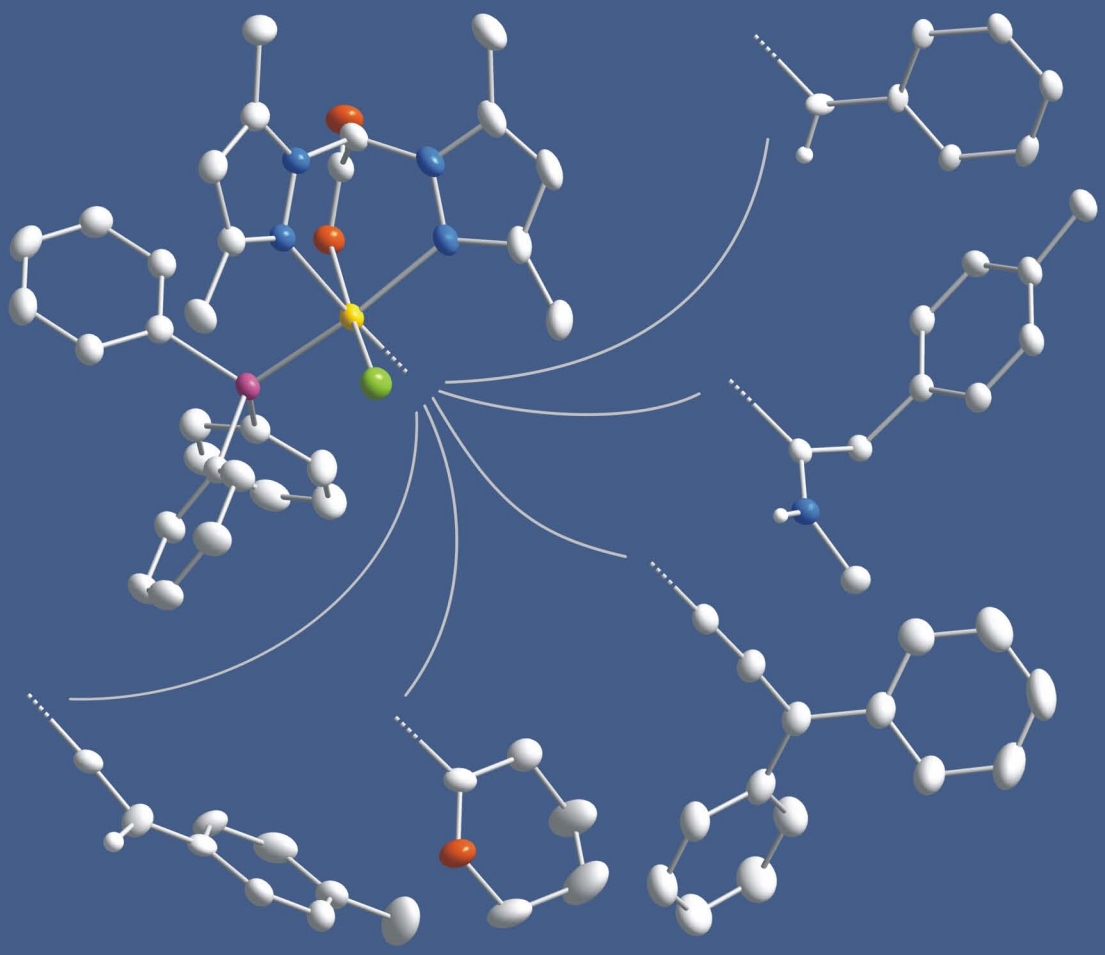
Carben-, Vinyliden- und Allenyliden-Komplexe des Ruthenium mit Heteroskorpionat-Liganden

Henning Kopf



Carben-, Vinyliden- und Allenyliden-Komplexe des Rutheniums mit Heteroskorpionat-Liganden

Henning Kopf

2008

Dissertation der Universität Konstanz

Tag der mündlichen Prüfung: 28. März 2008

Referenten: Prof. Dr. N. Burzlaff (Universität Erlangen-Nürnberg)
Prof. Dr. A. Marx

Alle Rechte liegen bei Henning Kopf und Prof. Dr. Nicolai Burzlaff.

Zuerst erschienen als Buch im Cuvillier-Verlag Göttingen.
ISBN-10: 3867277923
ISBN-13: 9783867277921

Die experimentellen Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit vom April 2002 bis August 2007 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Nicolai Burzlaff (seit Dezember 2004 Professor an der Universität Erlangen-Nürnberg) in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Helmut Fischer im Fachbereich Chemie der Universität Konstanz durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. Nicolai Burzlaff

und

Herrn Prof. Dr. Helmut Fischer

für den großen Freiraum bei der Bearbeitung des interessanten Themas, die vielen wertvollen Hinweise und die Überlassung eines Arbeitsplatzes.

Meinen Eltern

Die Naturwissenschaft braucht der Mensch zum Erkennen,
den Glauben zum Handeln.
(Max Planck)

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Parts of this work have already been published:

Kopf, H.; Pietraszuk, C.; Hübner, E.; Burzlaff, N. *Organometallics* **2006**, *25*, 2533–2546. [155]

Weitere Teile wurden nach der Doktorprüfung veröffentlicht:

Further parts have been published after doctoral examination:

Kopf, H.; Holzberger, B.; Pietraszuk, C., Hübner, E.; Burzlaff, N. *Organometallics* **2008**, *27*, 5894–5905. [156]

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Allgemeiner Teil **5**

2.1 Das Bindungsmodell der Metall-Carben-Bindung 5

2.1.1 Allgemeine Betrachtungen 5

2.1.2 Fischer-Carben-Komplexe 5

2.1.3 Schrock-Carben-Komplexe 6

2.1.4 NHC-Komplexe 7

2.1.5 Ruthenium-Cumulenyliden-Komplexe 7

2.2 Carben-Komplexe 9

2.2.1 Heteroatom-substituierte Carben-Komplexe aus Carbonyl-Komplexen 9

2.2.2 Reaktionen am Kohlenstoffatom C^1 von Alkyl-Komplexen 10

2.2.3 Umsetzung von Metall-Komplexen mit Carbenoiden 12

2.2.4 Additionsreaktionen an längere Cumulenyliden-Liganden 12

2.3 Vinyliden-Komplexe 13

2.3.1 Addition von Elektrophilen an Alkinyl-Komplexe 13

2.3.2 Direkte Aktivierung von terminalen Alkinen und oxidative Addition 14

2.3.3 Der 1,2-H-Shift bei der direkten Aktivierung terminaler Alkine 16

2.4 Allenyliden-Komplexe 18

2.4.1 Lewis-Säure-katalysierte Alkoholabspaltung aus Amino(vinyl)carben-Komplexen 18

2.4.2 Alkinyl-Orthoamid-Methode 18

2.4.3 Abspaltung von Wasser oder Alkoholen 19

2.5 Reaktivität von Vinyliden- und Allenyliden-Komplexen 21

2.5.1 Umsetzung mit Sauerstoff-Nukleophilen 21

2.5.1.1 Intermolekulare Addition von Sauerstoff-Nukleophilen 21

2.5.1.2 Spezialfälle O_2 und H_2O: Entstehung von Carbonyl-Komplexen 22

2.5.1.3 Intramolekulare Cyclisierung nach Umsetzung mit ω-Alkinolen 23

2.5.2 Umsetzung mit Stickstoff-Nukleophilen 24

2.5.3 Unterschiedliche Reaktivität des Allenyliden-Liganden mit Nukleophilen 25

2.5.4 Isomerisierung des Diphenylallenyliden-Liganden 27

2.6 Metathese von Olefinen 28

2.6.1 Der Chauvin-Mechanismus 28

2.6.2 Testreaktionen für die Metatheseaktivität 29

2.6.3 Aufbau und Eigenschaften von Ruthenium-Metathesekatalysatoren 30

2.7 Der κ^3-facial koordinierende tripodale Ligand „Tp“ 34

2.7.1 Allgemeine Betrachtungen 34

2.7.1.1 Der Cyclopentadienyl-Ligand 35

2.7.1.2 Der Hydridotris(pyrazol-1-yl)borat-Ligand 35

2.7.1.3 Der Bis(pyrazol-1-yl)acetato-Ligand 36

2.7.2 Aus der Chemie der Ruthenium-Tp-Komplexe 37

2.7.2.1 Vorstufen für die Synthese von Cumulenyliden-Komplexen 37

2.7.2.2 Benzyliden-Komplexe 37

2.7.2.3 Vinyliden-Komplexe 38

2.7.2.4 Cyclische Oxycarben-Komplexe 38

2.7.2.5 Aminocarben-Komplexe 39

2.7.2.6 Carbonyl-Komplexe 41

2.7.2.7 Allenyliden-Komplexe 42

2.7.3 Katalytische Reaktionen mit Tp-Komplexen 43

2.7.3.1 Olefin-Metathese 43

2.7.3.2 Dimerisierung von terminalen Alkinen 44

2.7.3.3 Synthese von Nitrilen 45

3 Motivation und Aufgabenstellung **47**

3.1 Motivation 47

3.2 Aufgabenstellung 48

4 Ergebnisse und Diskussion **49**

4.1 Isomerie in Komplexen mit Heteroskorpionat-Liganden 49

4.1.1 Der *trans*-Einfluss des tripodalen Liganden 49

4.1.2 Mögliche Isomere hinsichtlich der Position der Koordination 50

4.1.3 Isomerie hinsichtlich der Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung 51

4.2 Vorstufen für die Synthese von bpza-Cumulenyliden-Komplexen 53

4.3 Benzyliden-Komplexe 54

4.3.1 Vorbemerkung 54

4.3.2 Synthese der Benzyliden-Komplexe ausgehend von $[RuCl_2(=CHPh)(PCy_3)_2]$ 54

4.3.3 Röntgenstrukturanalysen der Benzyliden-Komplexe B1 und B2b 58

4.3.4 Synthese der Benzyliden-Komplexe ausgehend von $[RuCl_2(=CHPh)(PPh_3)_2]$ 60

4.3.5 Röntgenstrukturanalyse von $[Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PPh_3)]$ (B4a) 63

4.4 Vinyliden-Komplexe 65

4.4.1 Vorbemerkung 65

4.4.2 Synthese von aromatisch substituierten Vinyliden-Komplexen 65

4.4.3 Röntgenstrukturanalyse von $[Ru(bdmpza)Cl(=C=CHTol)(PPh_3)]$ (V2) 69

4.4.4 Synthese von aliphatisch substituierten Vinyliden-Komplexen 72

4.4.5 Bildung von Vinyliden-Komplexen: Aromat vs. Aliphat 75

4.4.6 Reaktivität des bpza-Komplexes und Reaktionszeiten 77

4.5 Cyclische Fischer-Carben-Komplexe 78

4.5.1 Vorbemerkung 78

4.5.2 Synthese von oxacyclischen Fischer-Carben-Komplexen 79

4.5.3 Röntgenstrukturanalyse von [Ru(bdmpza)Cl{=C(CH$_2$)$_4$O}(PPh$_3$)] (O2a) 83

4.5.4 Reaktivität der Vinyliden-Komplexe mit Methanol 85

4.6 Allenyliden-Komplexe 86

4.6.1 Vorbemerkung 86

4.6.2 Synthese der Allenyliden-Komplexe mit Phenylsubstituenten 87

4.6.3 Röntgenstrukturanalysen von [Ru(bdmpza)Cl(=C=C=CPh$_2$)(PPh$_3$)] (A1a und A1b) 91

4.6.4 Synthese der Allenyliden-Komplexe mit *para*-Tolylsubstituenten 93

4.6.5 Umsetzung des bpza-Komplexes [Ru(bpza)Cl(PPh$_3$)$_2$] mit Propargylalkohol 95

4.6.6 Die intensive Farbe der Allenyliden-Komplexe 96

4.6.7 Reaktivität des Allenyliden-Liganden aus theoretischer Sicht 98

4.7 Der Carbonyl-Komplex 100

4.7.1 Vorbemerkung 100

4.7.2 Entstehung und Synthese des Carbonyl-Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(CO)(PPh$_3$)] 100

4.7.3 Röntgenstrukturanalyse von [Ru(bdmpza)Cl(CO)(PPh$_3$)] (C1) 102

4.8 Aminocarben-Komplexe 104

4.8.1 Vorbemerkung 104

4.8.2 Synthese von Aminocarben-Komplexen ausgehend vom Vinyliden-Komplex V2 104

4.8.3 Röntgenstrukturanalyse von [Ru(bdmpza)Cl{=C(NHMe)(CH$_2$Tol)}(PPh$_3$)] 107

4.8.4 Experimente zur Ermittlung des Mechanismus der Amin-Addition 111

4.8.5 Synthese von Aminocarben-Komplexen ausgehend vom Allenyliden-Komplex A2 113

4.8.5.1 Umsetzungen mit Methylamin 113

4.8.5.2 Umsetzungen mit Ammoniak 117

4.8.6 Umsetzungen von V2, A2a und A2b mit Dimethylamin 118

4.9 Durch DFT-Rechnungen erhaltene Erkenntnisse 119

4.9.1 Orientierung und Rotation der Cumulenyliden-Liganden 119

4.9.1.1 Vorausgehende Beobachtungen 119

4.9.1.2 Orientierungen der Orbitale 120

4.9.1.3 Orientierungen der Cumulenyliden-Liganden 123
4.9.1.4 Berechnung der Rotationsbarriere des Vinyliden-Liganden im Komplex V2 125
4.9.2 Nukleophile Additionen an Vinyliden-Komplexe 127
4.9.2.1 Addition von Methylamin 127
4.9.2.2 Addition von Dimethylamin 134
4.9.2.3 Cyclisierung der Oxycarben-Komplexe 135
4.9.2.4 Addition von Methanol 137
4.10 Versuche zur Katalyse mit den neuen Komplexen 138
4.10.1 Olefin-Metathese 138
4.10.2 Synthese von Nitrilen 140
4.11 Diskussion 142
4.11.1 Isomerie 142
4.11.2 Spektroskopische Gemeinsamkeiten und Unterschiede 144
4.11.3 Nur wenige Komplexe mit dem bpza-Liganden 146
4.11.4 Vergleich der tripodalen Ligand-Klassen Cp, Tp und bpza 146
5 Experimenteller Teil 149
5.1 Allgemeines 149
5.1.1 Arbeitstechniken 149
5.1.2 Analytische und spektroskopische Verfahren 149
5.1.3 Ausgangsverbindungen 152
5.2 Synthese der Vorstufen 153
5.2.1 Propargylalkohole zur Synthese der Allenyliden-Komplexe 153
5.2.2 Kaliumsalze der Liganden 154
5.2.3 Amin-Lösungen 154
5.2.4 $[Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)_2]$ in größeren Mengen 154
5.2.5 $[RuCl_2(=CHPh)(PPh_3)_2]$ 155

5.3 Benzyliden-Komplexe 156

5.3.1 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Benzyliden-Komplexe 156

5.3.2 [Ru(bpza)Cl(=CHPh)(PCy_3)] (B1) 156

5.3.3 [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PCy_3)] (B2) 157

5.3.4 [Ru(bpza)Cl(=CHPh)(PPh_3)] (B3) 158

5.3.5 [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PPh_3)] (B4) 159

5.4 Vinyliden-Komplexe 160

5.4.1 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Vinyliden-Komplexe 160

5.4.2 [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)(=C=CHPh)] (V1) 160

5.4.3 [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)(=C=CHTol)] (V2) 161

5.4.4 [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)(=C=CH(C_3H_7))] (V3) 162

5.4.5 [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)(=C=CH(C_4H_9))] (V4) 164

5.5 Oxacyclische Fischer-Carben-Komplexe 165

5.5.1 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der cyclischen Oxycarben-Komplexe 165

5.5.2 [Ru(bdmpza)Cl(=C(CH_2)$_3$O)(PPh_3)] (O1) 165

5.5.3 [Ru(bdmpza)Cl(=C(CH_2)$_4$O)(PPh_3)] (O2) 166

5.6 Allenyliden-Komplexe 168

5.6.1 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Allenyliden-Komplexe 168

5.6.2 [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)(=C=C=CPh_2] (A1) 168

5.6.3 [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)(=C=C=$CTol_2$)] (A2) 170

5.7 Der Carbonyl-Komplex 172

5.8 Aminocarben-Komplexe 173

5.8.1 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Aminocarben-Komplexe 173

5.8.2 [Ru(bdmpza)Cl{=C(NH_2)CH_2Tol}(PPh_3)] (N1) 173

5.8.3 [Ru(bdmpza)Cl{=C(NHMe)CH_2Tol}(PPh_3)] (N2) 174

5.8.4 [Ru(bdmpza)Cl{=C(NHMe)CH=CTol$_2$}(PPh$_3$)] (N3a, Carben *trans* Pyrazol) 175

5.8.5 [Ru(bdmpza)Cl{=C(NHMe)CH=CTol$_2$}(PPh$_3$)] (N3b, Carben *trans* Carboxylat) 176

5.9 Versuche zur Katalyse 177

5.9.1 Olefin-Metathese 177

5.9.2 Nitril-Synthese 177

5.10 Quantenmechanische Berechnungen 178

5.11 Kristallographie 179

6 Zusammenfassung 183

7 Literatur 193

8 Verbindungsübersicht 205

Dank 211

Verwendete Abkürzungen

In der folgenden Liste sind nur weniger geläufige Abkürzungen erläutert. Grundlegende Abkürzungen in der Chemie, wie beispielsweise R.T. für Raumtemperatur oder ^{t}Bu für eine tertiäre Butylgruppe, werden als bekannt vorausgesetzt.

bdmpza	3,5-Bis(dimethylpyrazol-1-yl)acetato
bpza	Bispyrazol-1-ylacetato
COD	1,4-Cyclooktadien
Cp	Cyclopentadienyl (Cp* = Pentamethyl-Cp)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
dippe	1,2-Bis(diisopropylphosphino)ethan
DME	1,2-Dimethoxyethan
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
DPVP	Diphenylvinylphosphan
FAB	Fast Atom Bombardment
IMes	1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-yliden
ind	Phenylindenyliden
MLCT	Metal-Ligand-Charge-Transfer
NBO	Natural Bond Orbital
NBOH	3-Nitrobenzylalkohol
NHC	*N*-heterocyclisches Carben
PNP	*N*,*N*-Bis[2-(diphenylphosphino)ethyl]-*n*-propylamin
RCM	Ring Closing Metathesis (Ringschlussmetathese)
ROM	Ring Opening Metathesis (Ringöffnungsmetathese)
ROMP	Ring Opening Metathesis Polymerization (Ringöffnungsmetathese-Polymerisation)
TEBA	Benzyltriethylammoniumchlorid
Tol	Tolyl – in dieser Arbeit steht Tol stets für *para*-Tolyl
Tp	Hydridotris(pyrazol-1-yl)borato
triphos	1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan
VE	Valenzelektronen

1 Einleitung

Eine der erstaunlichsten Reaktionen in der Chemie ist die Olefin-Metathese. Im Gegensatz zur Steuererklärung, die Friedrich Merz träumte auf einem Bierdeckel unterbringen zu können, gelingt dies mit der schematischen Darstellung dieser Reaktion. Rolf Saalfrank erklärte den Ablauf der Olefin-Metathese auf diesem geringen Raum [1], nachdem im Jahr 2005 Yves Chauvin, Richard Schrock und Robert Grubbs gemeinsam den Nobelpreis für Chemie erhalten hatten. Bereits 1971 hatte Chauvin den Mechanismus der Metathesereaktion erkannt [2]. Fast 20 Jahre später veröffentlichte dann Schrock den ersten in der Ringschlussmetathese effektiven (1990) [3] und Grubbs den ersten luftstabilen Metathesekatalysator (1992) [4].
Allgemein versteht man unter Olefin-Metathese den wechselseitigen Austausch der CR_2-Einheiten zweier Olefine in einer Gleichgewichtsreaktion (Abb. 1-1).

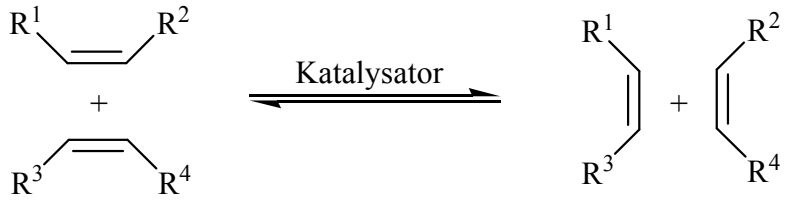


Abb. 1-1. Prinzip der Metathesereaktion.

Die Olefin-Metathese kommt heutzutage in vielen Bereichen der chemischen Synthese und Produktion zum Einsatz. So stellt die Ausbildung einer Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen noch immer eine große Herausforderung dar. Neben der Konformationsstabilität sind C-C-Doppelbindungen gut funktionalisierbar. Zu ihnen gelangt man oft nur durch Eliminierungsreaktionen aus Molekülen, deren Atome über Einfachbindungen miteinander verknüpft sind [5]. Bei Polymerisationen ausgehend von Olefinen entstehen auf vielen Wegen Produkte, die ein gesättigtes Gerüst haben [6], was die weitere Funktionalisierung sehr schwierig macht. Viele dieser Reaktionen erfordern drastische Reaktionsbedingungen [7]. Zwar müssen für eine Metathese-Reaktion bereits Doppelbindungen vorliegen, und es wird eine Triebkraft benötigt, welche die Gleichgewichtsreaktion zum gewünschten Produkt hin treibt. Dafür verläuft die Olefin-Metathese aber bei geeignetem Katalysator unter milden Bedingungen und sehr selektiv.

Die Entwicklung der Metathesereaktion trieb zunächst die Polyolefinchemie voran. Durch Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation (ROMP) kann beispielsweise recht einfach aus Cyclopenten ein Polymer erhalten werden, das gummiartige Eigenschaften aufweist (Abb. 1-2) [8].

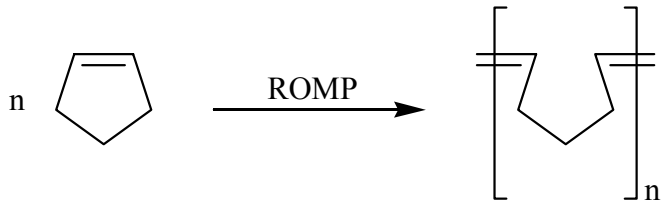


Abb. 1-2. Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation (ROMP) von Penten.

Nachdem sich ein eigenständiges Forschungsgebiet zur Olefin-Metathese gebildet hatte, gelang es immer besser, die Katalysatoren auf die Anwendungen anzupassen und effektiver zu gestalten. Nicht jeder Katalysator eignet sich für jede Metathesereaktion, sei es, dass er einfach nicht ausreichend schnell katalysiert oder dass er nicht selektiv oder stabil genug ist. Der „Grubbs-Katalysator erster Generation“ [9] wurde in zahlreichen Einsatzgebieten durch andere Katalysatoren, die in vielen Eigenschaften besser sind, abgelöst. Gleichwohl erfreut er sich weiterhin großer Beliebtheit, weil er vielseitig eingesetzt werden kann und kommerziell zu erschwinglichen Preisen erhältlich ist. Ein Beispiel ist sein Einsatz bei der Naturstoffsynthese von (–)-Halosalin [10], bei der eine Dominoreaktion zweier Metathesereaktionen vorliegt (Abb. 1-3). Die erste ist die Ringöffnungs-Metathese (ROM) des Fünfrings, bei der bereits einer der beiden Sechsringe gebildet wird. Der zweite Sechsring entsteht durch eine Ringschluss-Metathese (RCM) zwischen den dann enger benachbarten endständigen Doppelbindungen.

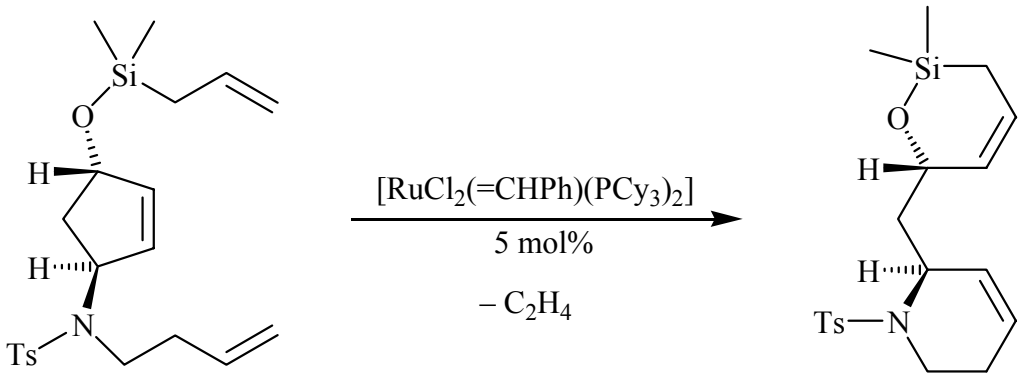


Abb. 1-3. ROM/RCM-Domino-Metathesereaktion bei der Synthese des Naturstoffs (–)-Halosalin.

Besonders Katalysatoren mit Ruthenium als Zentralmetall haben sich als geeignet für die Olefin-Metathese erwiesen [11]. Neben hoher katalytischer Aktivität weisen sie eine geringere Empfind-

lichkeit gegenüber Sauerstoff und Wasser auf als beispielsweise die Molybdän-Komplexe von Schrock (siehe Kap. 2.2.2).

Dass die Metathese-Erklärung im Gegensatz zur Steuererklärung auf einen Bierdeckel passt, heißt aber noch lange nicht, dass damit alles gesagt wäre. Zahlreiche Faktoren, darunter Lösungsmittel, Substrate, Additive und Reaktionsbedingungen, beeinflussen die Metathesereaktion. Im Zentrum stehen aber stets die Katalysatoren. Da es sich dabei um Übergangsmetallkomplexe handelt, sind die Katalysatoren auch der für diese Arbeit interessanteste Teil der Metathesereaktion, weshalb ihre Beschaffenheit in Kapitel 2.6 näher beleuchtet wird. In den meisten Metathesepräkatalysatoren, so auch den bereits genannten von Grubbs und Schrock, ist einer der Liganden ein Carben-Ligand, aber auch Vinyliden- und Allenyliden-Komplexe wurden erfolgreich in Olefin-Metathesereaktionen eingesetzt [12, 13].

2 Allgemeiner Teil

2.1 Das Bindungsmodell der Metall-Carben-Bindung

2.1.1 Allgemeine Betrachtungen

Bei der Bindung zwischen dem Zentralmetall und dem Carben-Liganden handelt es sich um eine formale Doppelbindung (die als eine der beiden Doppelbindungen in den Metathese-Katalysecyclus eingeht). Für das Carben-Kohlenstoffatom werden abhängig vom Komplex Reaktivitäten von nukleophil bis elektrophil gefunden.

Ein Carben-Fragment ist ein Kohlenstoffatom mit zwei Substituenten und zwei Valenzelektronen, die keine Bindung eingehen. Dieses Teilchen ist extrem reaktiv und kann an Übergangsmetallen stabilisiert werden. Dabei kommt es zur Ausbildung einer σ- und einer mehr oder minder stark polarisierten π-Bindung. Das Carben-Fragment weist ein sp^2- und ein p_z-Orbital auf. In einem Singulett-Carben besetzen beide Elektronen das sp^2-Orbital und das p_z-Orbital bleibt unbesetzt. In einem Triplett-Carben befindet sich in jedem dieser Orbitale ein Elektron mit parallelem Spin. Der energetische Unterschied zwischen den beiden Orbitalen steigt, wenn Substituenten mit Heteroatomen Elektronendichte zu sich ziehen, wodurch der Singulett-Zustand energetisch günstiger wird. Carben-Liganden haben σ-Donor- und π-Akzeptor-Eigenschaften.

Die Reaktivität eines Carben-Komplexes als Nukleophil oder Elektrophil und die jeweilige Ausprägung davon hängt wesentlich vom Zentralmetall, dessen Oxidationsstufe und den koordinierten Liganden ab. Obwohl der Übergang in der Reaktivität fließend ist, wird zwischen zwei Klassen von Carben-Komplexen unterschieden.

2.1.2 Fischer-Carben-Komplexe

Die „Fischer-Carben-Komplexe“ [14] setzen sich formal aus Komplexfragmenten später Übergangsmetalle in niedriger Oxidationsstufe und Singulett-Carbenen zusammen. Sie sind Heteroatom-stabilisiert. Durch Wechselwirkung des doppelt besetzten sp^2-Orbitals des Carben-Fragments mit einem leeren d-Orbital des Metalls kommt es zur Ausbildung einer σ-Bindung (Abb. 2-1a). Zusätzliche Stabilisierung erfährt der Komplex durch eine „Rückbindung“ des

Metallzentrums zum Carben-Liganden, bei der ein doppelt besetztes d-Orbital mit dem leeren p_z-Orbital wechselwirkt (Abb. 2-1b). Für weitere Elektronendichte und somit Stabilisierung sorgen Heteroatomsubstituenten oder im erweiterten Sinne auch Arylgruppen am Carben-Kohlenstoffatom (Abb. 2-1c).

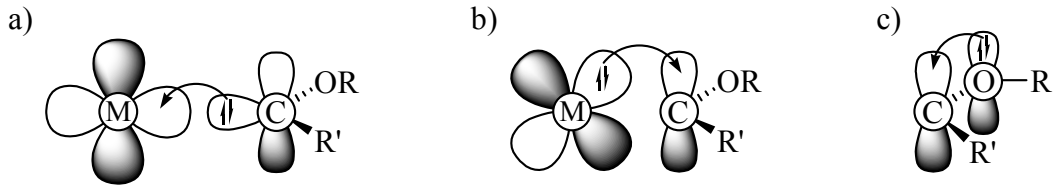


Abb. 2-1. Bindungsverhältnisse in Fischer-Carben-Komplexen.

Da das Zentralmetall zahlreiche π-Akzeptoren koordiniert, fällt die Rückbindung schwach aus. Die Bindungsordnung zwischen dem Heteroatom und dem Carben-Kohlenstoffatom erhöht sich im Rahmen der Stabilisierung, wodurch der Doppelbindungscharakter der Carben-Bindung abnimmt. Das so positivierte Carben-Kohlenstoffatom reagiert als Elektrophil (Abb. 2-2).

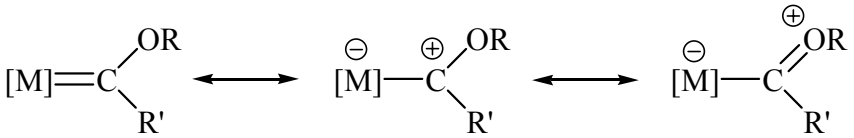


Abb. 2-2. Mesomere Grenzstrukturen eines Fischer-Carben-Komplexes.

2.1.3 Schrock-Carben-Komplexe

„Schrock-Carben-Komplexen“ [15] lassen sich als aus einem Triplett-Carben und einem frühen Übergangsmetall mit zwei ungepaarten Elektronen gebildet betrachten. Es kommt wiederum formal zur Ausbildung einer σ- und einer π-Bindung mit den beiden Orbitalen des Carben-Fragments (Abb. 2-3a).

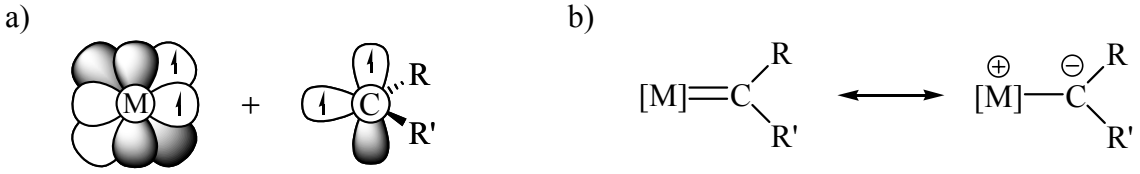


Abb. 2-3. Bindungsverhältnisse und mesomere Grenzstrukturen in Schrock-Carben-Komplexen.

Fehlende Stabilisierung des Carben-Fragments und keine π-Akzeptorliganden am Zentralmetall ermöglichen eine gute Rückbindung und somit hohe Elektronendichte am Carben-Kohlen-

stoffatom, wodurch dieses als Nukleophil reagiert. Der Doppelbindungscharakter ist hier stärker ausgeprägt als bei den Fischer-Carben-Komplexen (Abb. 2-3b).

2.1.4 NHC-Komplexe

Bislang nicht erwähnt wurde eine weitere Klasse von Carben-Komplexen, nämlich solche mit *N*-heterocyclischen Carben-Liganden (Abkürzung: NHC). Das Carben-Kohlenstoffatom ist dabei durch Wechselwirkung mit den π-Elektronen zweier Stickstoffatome stabilisiert. Alle drei Atome sind in der Regel Teil eines Fünfringes. Die ersten dieser Carben-Komplexe wurden 1968 von Wanzlick [16] und Öfele [17] veröffentlicht. Im Laufe vieler Jahre wurden *N*-heterocyclische Carben-Komplexe von zahlreichen Metallen hergestellt [z. B. 18]. Zu neuer Aufmerksamkeit verhalf den NHC-Liganden 1991 Arduengo durch die erstmalige Isolierung eines freien *N*-heterocyclischen Carbens [19]. Die Untersuchungen von Öfele zeigen, dass NHC-Liganden aufgrund ihrer Eigenschaften gute σ-Donoren und schlechte π-Akzeptoren sind und viel eher mit Phosphan- als mit Schrock-Carben-Liganden verglichen werden müssen [20]. Die Art und Weise der Koordination verdeutlicht Abb. 2-4, worin **I** und **II** die σ-Donoreigenschaft zeigen. Die Darstellung **III** mit einer Carben-Bindung ist zwar verbreitet, gibt die Gegebenheiten aber nicht korrekt wieder. Herrmann brachte NHC-Liganden erstmals und sehr erfolgreich in einem Katalysator zum Einsatz [21].

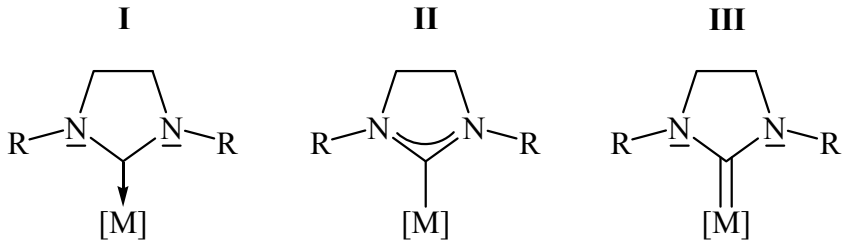


Abb. 2-4. Art und Weise der Koordination eines NHC-Liganden.

2.1.5 Ruthenium-Cumulenyliden-Komplexe

Bei einem Carben-Komplex liegt formal eine Doppelbindung zwischen dem Zentralmetall und dem Carben-Kohlenstoffatom vor. Dieses trägt seinerseits zwei Substituenten. Durch schrittweise Insertionen weiterer (=C)-Einheiten leiten sich Vinyliden- und Allenyliden-Komplexe sowie höhere Homologe ab (Abb. 2-5). Allgemein ist die Rede von Cumulenyliden-Liganden oder Metallacumulen-Komplexen vom Typ $[M](=C)_nR^1R^2$. Der einfachste Fall, n=1, ist der Carben-Komplex, und genau genommen ist ein Carben- kein Cumulenyliden-Ligand. Aufgrund der

chemischen Gemeinsamkeiten von Komplexen dieses Typs mit n=1 und n>1 umfasst der Begriff „Cumulenyliden“ in dieser Arbeit aber auch Carben-Liganden und -Komplexe.

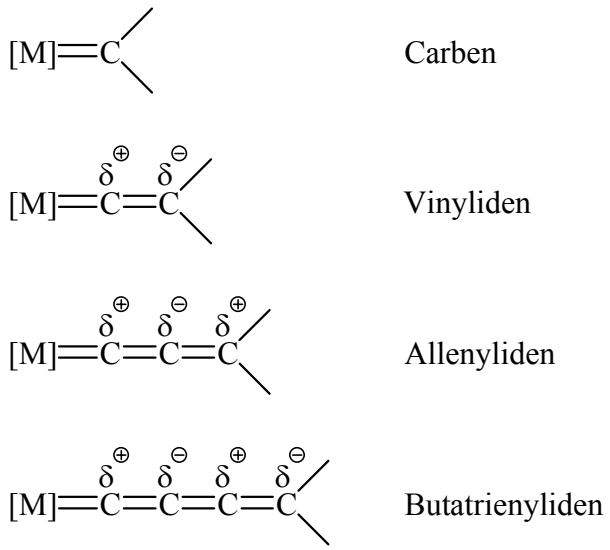


Abb. 2-5. Cumulenyliden-Liganden.

Allgemein besitzen Cumulenyliden-Liganden σ-Donor- und π-Akzeptoreigenschaften. Die Elektronendichten an den Kohlenstoffatomen der kumulierten Kette alternieren ab dem Vinyliden-Liganden. Ungeradzahlige Kohlenstoffatome sind darin elektrophil, geradzahlige nukleophil (Abb. 2-5). Während die Rotation um eine klassische Doppelbindung zumindest bei Raumtemperatur nicht stattfindet, was auch für C-C-Doppelbindungen in einer Cumulenyliden-Ligandkette gilt, wurde für die Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung in Cumulenyliden-Komplexen eine bei Raumtemperatur schnelle Rotation gefunden (siehe Kap. 4.1.3).

Die Synthesen und Untersuchungen von Ruthenium-Komplexen mit Cumulenyliden-Liganden sind zahlreich [22–33, 155]. Auf einige historisch oder für diese Arbeit relevante Komplexe wird in den folgenden Kapiteln näher eingegangen.

2.2 Carben-Komplexe

Zur Synthese von Carben-Komplexen werden zahlreiche Reaktionswege standardmäßig beschritten. Da sie von den Cumulenyliden-Liganden als erste entdeckt wurden, liegen hier die meisten Publikationen vor. Die daraus erwachsene Bedeutung führte dazu, dass den verschiedenen Syntheserouten schon ganze Bücher gewidmet wurden [8, 34].

2.2.1 Heteroatom-substituierte Carben-Komplexe aus Carbonyl-Komplexen

An einem Carbonyl-Liganden eines Metallkomplexes findet ein nukleophiler Angriff statt. Die weitere Umsetzung mit einem Elektrophil liefert dann den Carben-Komplex (Abb. 2-6).

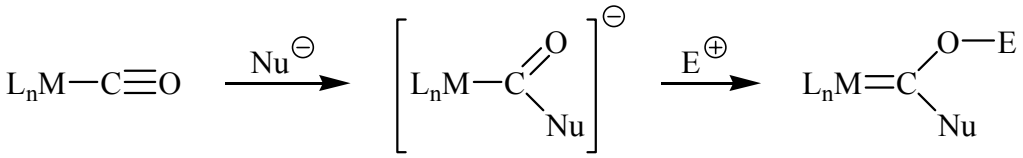


Abb. 2-6. Umwandlung eines Carbonyl- in einen Carben-Liganden.

Der erste Carben-Komplex von E. O. Fischer [35] und Maasböl wurde so durch Umsetzung von Wolframhexacarbonyl mit Phenyllithium als Nukleophil gezielt synthetisiert (Abb. 2-7) [14]. Diazomethan diente als Methylierungsreagenz.

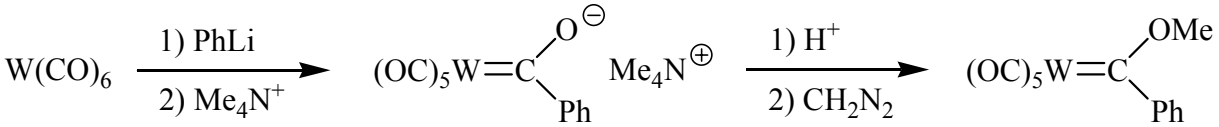


Abb. 2-7. Synthese des ersten Carben-Komplexes.

Der analoge Chrom-Komplex [36] reagiert rasch mit nukleophilen primären Aminen [37] und bestätigt somit die oben genannten elektronischen Verhältnisse. Bei der Reaktion bleibt der Carben-Komplex erhalten und am Carben-Liganden kommt es zur Substitution der Methoxygruppe (Abb. 2-8).

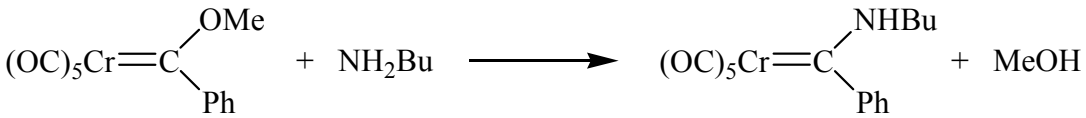


Abb. 2-8. Reaktion des Fischer-Carben-Komplexes mit einem Stickstoff-Nukleophil.

2.2.2 Reaktionen am Kohlenstoffatom C^1 von Alkyl-Komplexen

Bei diesen Reaktionen wird ein α-ständiges Wasserstoffatom formal als Hydridion oder Proton durch Umsetzung mit Elektrophilen beziehungsweise Nukleophilen von einem Alkyl-Liganden entfernt (Abb. 2-9).

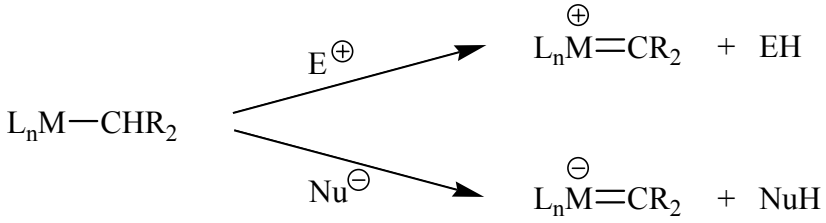


Abb. 2-9. Umwandlung von Alkyl- in Carben-Liganden.

Von Schrock stammt die erste Synthese für nukleophile Carben-Komplexe (Abb. 2-10) [15]. Durch Angriff zweier Moleküle Neopentyllithium entsteht nach Abspaltung von Neopentan und Lithiumchlorid ein Tantal-Alkyliden-Komplex (Schrock-Carben-Komplex).

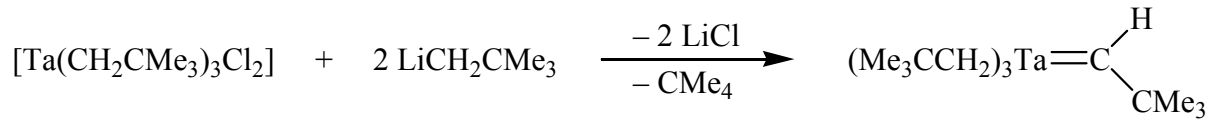


Abb. 2-10. Synthese des ersten Schrock-Carben-Komplexes.

Auf einem analogen Weg konnte Schrock den ersten effizienten Metathesekatalysator synthetisieren (Abb. 2-11) [3]. Im ersten Schritt wird mit einem Grignard-Reagenz ein Alkyl-Komplex erzeugt, aus dem durch Umsetzung mit drei Äquivalenten Trifluormethansulfonsäure in 1,2-Dimethoxyethan (DME) der Carben-Komplex. Der zweite Alkyl-Ligand wird wie oben als Alkan abgespalten. Zur Synthese des ersten kommerziell erhältlichen Schrock-Metathesekatalysators (R = Me) wird mit Lithium-*tert*.-butanolat umgesetzt. Mittlerweile ist der aktivere Katalysator ($R = CF_3$) im Handel.

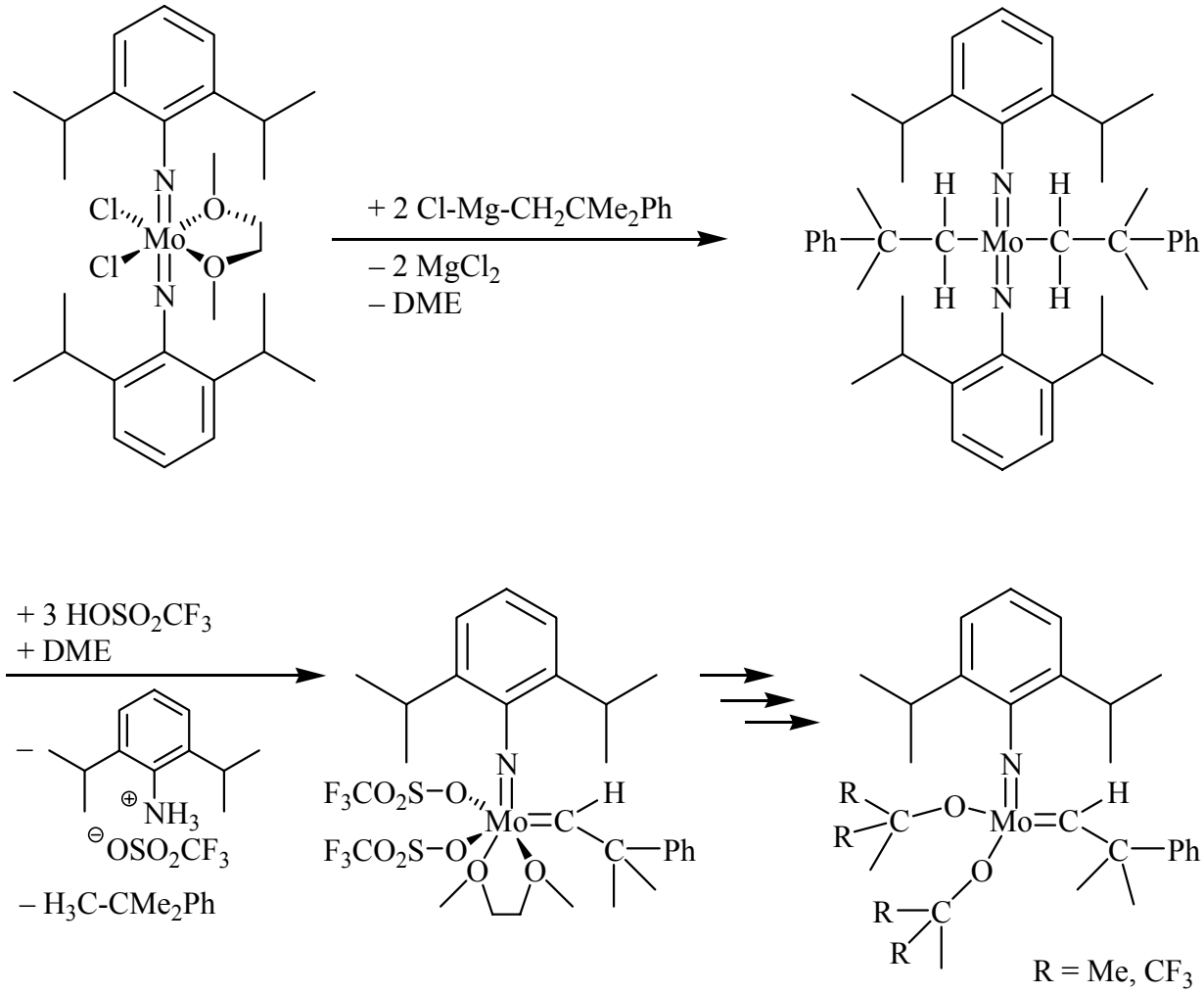


Abb. 2-11. Synthese der beiden kommerziell erhältlichen Schrock-Metathesekatalysatoren.

Die Nukleophilie des Carben-Kohlenstoffatoms hat sich bereits für den ersten Schrock-Carben-Komplex gezeigt. Bei der Umsetzung mit Ketonen zersetzt sich der Komplex und es entsteht eine über Sauerstoffatome verbrückte, polymere Tantalverbindung vom Typ $[Ta(Me_3CCH_2)_3(O)]_n$. Das organische Abspaltungsprodukt enthält ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-Isomeren des gebildeten Olefins (Abb. 2-12) [38].

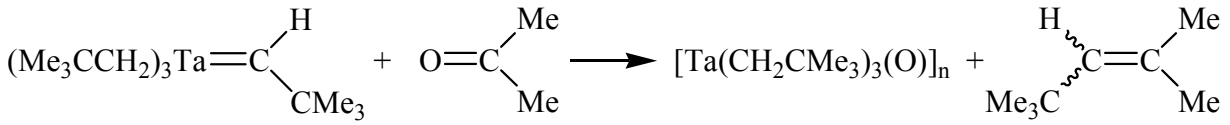


Abb. 2-12. Reaktion des Schrock-Carben-Komplexes mit einem Elektrophil.

2.2.3 Umsetzung von Metall-Komplexen mit Carbenoiden

Diazoalkane stellen eine mögliche Carben-Quelle dar. Bei der Addition des Carben-Fragments an das Zentralmetall des Komplexes wird Stickstoff freigesetzt (Abb. 2-13).

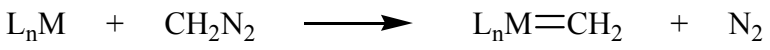


Abb. 2-13. Carben-Komplexe ausgehend von Diazoalkanen.

Die Umsetzung von Dichlorotris(triphenylphosphan)ruthenium(II) mit Phenyldiazomethan und nachfolgend mit Tricyclohexylphosphan brachte den heute kommerziell erhältlichen „Grubbs-Katalysator erster Generation“ $[RuCl_2(PCy_3)_2(=CHPh)]$ hervor (Abb. 2-14) [9].

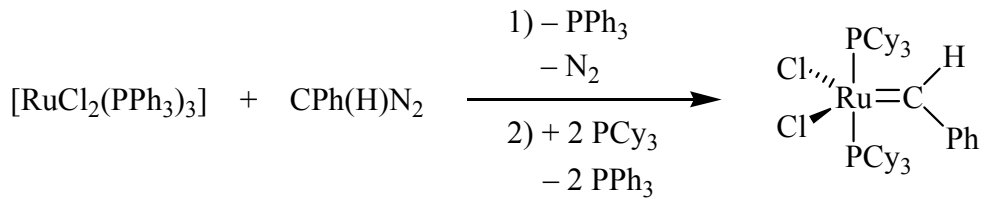


Abb. 2-14. Synthese des „Grubbs-Katalysators erster Generation“.

Der zweite Schritt, die Reaktion mit Tricyclohexylphosphan, dient der Stabilisierung des Benzyliden-Komplexes und verbessert die Katalysator-Eigenschaften.
Die vorherige Synthese des ersten von Grubbs *et al.* entwickelten metatheseaktiven Ruthenium-Katalysators gelang ausgehend von Diphenylcyclopropen (Abb. 2-15) [4]. Die Ringöffnung des gespannten Cyclopropenrings verläuft Ru(II)-induziert.

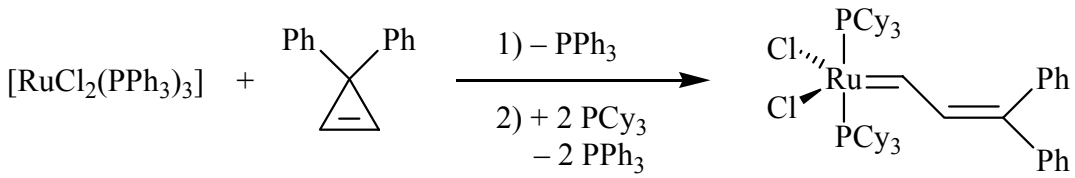


Abb. 2-15. Synthese des ersten metatheseaktiven Ruthenium-Katalysators.

2.2.4 Additionsreaktionen an längere Cumulenyliden-Liganden

Auch durch Additionsreaktionen von Nukleophilen oder Elektrophilen an Cumulenyliden-Liganden kann man zu Carben-Komplexen gelangen. Diese Reaktionen werden in Kapitel 2.5 im Kontext der jeweiligen Cumulenyliden-Komplexe besprochen.

2.3 Vinyliden-Komplexe

Seit 1972 sind Komplexe vom Typ [M]=C=CR^1R^2 bekannt [39]. Zahlreiche Syntheserouten sind veröffentlicht worden [40], wobei die Addition von Elektrophilen an Alkinyl-Komplexe und die direkte Aktivierung terminaler Alkine wohl die wichtigsten sein dürften. Der erste Vinyliden-Komplex $[Mo(Cp)Cl\{=C=C(CN)_2\}(PPh_3)_2]$, synthetisiert von King und Saran, entstand jedoch aus dem koordinierten 1-Chlor-2,2-dicyanovinyl-Liganden durch Wanderung des Chloratoms an das Zentralmetall [39].

2.3.1 Addition von Elektrophilen an Alkinyl-Komplexe

In Alkinyl-Komplexen ist das α-Kohlenstoffatom elektrophil und das β-Kohlenstoffatom nukleophil. Der elektrophile Angriff eines Protons oder eines Carbokations an das β-Kohlenstoffatom führt zum entsprechenden Vinyliden-Komplex und ist für viele Vinyliden-Komplexe der gebräuchlichste Syntheseweg. Die Alkylierung der Alkinyl-Komplexe ermöglicht die Einführung zahlreicher Substituenten (Abb. 2-16).

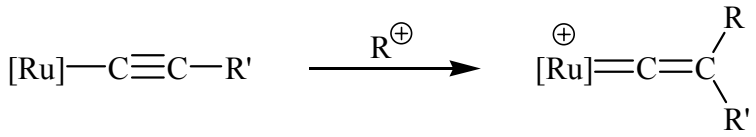


Abb. 2-16. Addition von Elektrophilen an Alkinyl-Komplexe.

Für den Komplex $[Ru(Cp)(–C{\equiv}CR)(PPh_3)_2]$ sind in Abb. 2-17 einige (immer noch allgemeine) Beispiele mit Halogenen, Halogeniden, Carbokationen und Diazoverbindungen gezeigt [40].

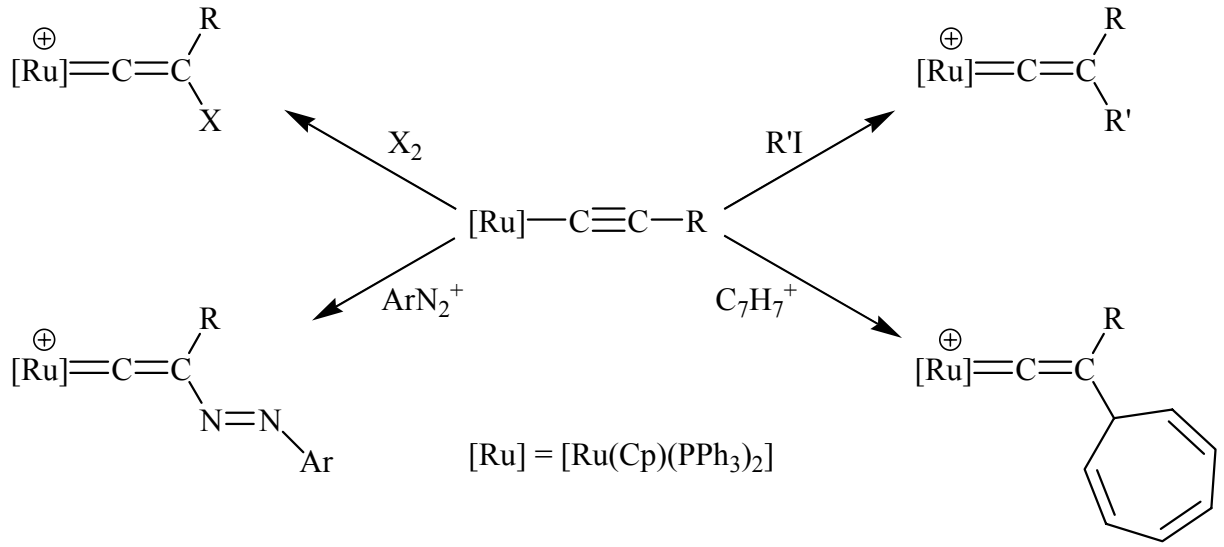


Abb. 2-17. Synthesen von Vinyliden-Komplexen ausgehend von Alkinyl-Komplexen.

2.3.2 Direkte Aktivierung von terminalen Alkinen und oxidative Addition

Auch die direkte Aktivierung von terminalen Alkinen ist eine gute Möglichkeit zur Synthese von Vinyliden-Komplexen [40, 41]. Sie verläuft über die η^2-Koordination des Alkins. Hinsichtlich der Ladung unveränderte Vinyliden-Komplexe erhält man nach Dissoziation von einzähnigen Liganden oder Lösungsmittelmolekülen sowie durch teilweise Dissoziation mehrzähniger hemilabiler Liganden [42].

Für die Bildung des Vinyliden-Komplexes ausgehend vom η^2-Alkin-Komplex gibt es mehrere mögliche Mechanismen [43]. Zum einen kann das Alkin unter Bildung eines Hydrido- und eines Alkinyl-Liganden oxidativ an das Metall addieren. Die anschließende Umlagerung zum Vinyliden-Komplex kann durch einen 1,3-H-Shift oder über einen basenkatalysierten Protonentransfer erfolgen (Abb. 2-18).

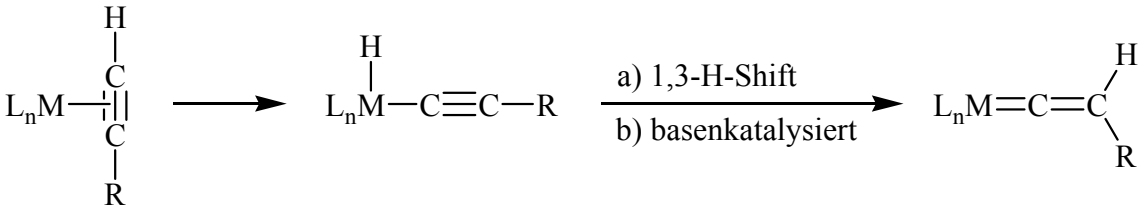


Abb. 2-18. Oxidative Addition des Alkins bei der Vinyliden-Komplexsynthese.

Die Beispiele an Ruthenium-Komplexen für diesen Weg sind rar. Für den elektronenreichen Komplex [RuCl(Cp*)(dippe)] (dippe = 1,2-Bis(diisopropylphosphino)ethan) wird nach Umsetzung mit HC≡CPh und $Na[BPh_4]$ in MeOH der metastabile Hydrido-Alkinyl-Komplex $[Ru(Cp^*)(–C{\equiv}CPh)H(dippe)][BPh_4]$ gefunden (Abb. 2-19) [44]. Allerdings ist die Reihenfolge

der Zugabe entscheidend: wird Phenylacetylen vor Natriumtetraphenylborat zugegeben, entsteht der Vinyliden-Komplex direkt (a). Nur bei umgekehrter Zugabe kann der Hydrido-Komplex isoliert werden. Lösen in Aceton oder Dichlormethan reicht jedoch zur Isomerisierung zum Vinyliden-Komplex aus (b).

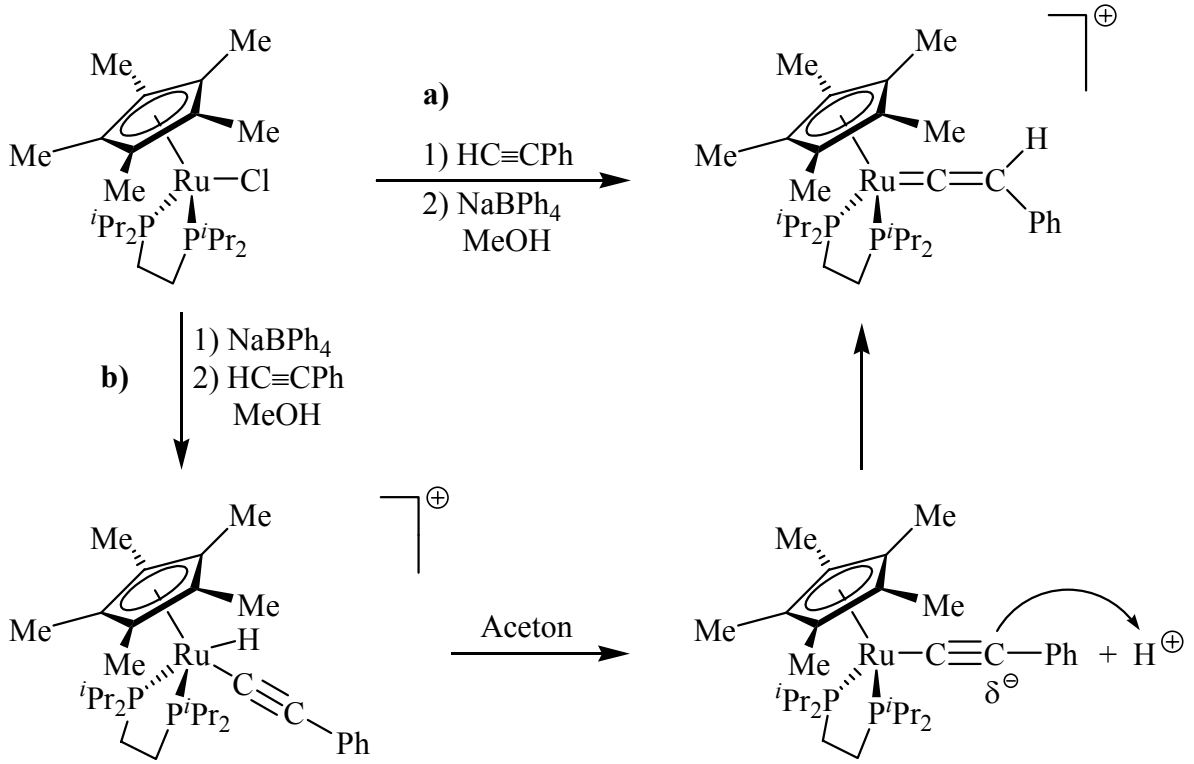


Abb. 2-19. Unterschiedliche Reaktionsverläufe bei der Synthese von [Ru(Cp*)(=C=CHPh)(dippe)].

Für Komplexe mit den Zentralmetallen Cobalt, Rhodium und Iridium ist die Beobachtung des Alkinyl-Hydrido-Komplexes jedoch nicht ungewöhnlich [45, 46]. Während die Isomerisierung über den 1,3-H-Shift für den Cobalt-Komplex $[Co(–C{\equiv}CPh)H(PPh_3)][BPh_4]$ belegt scheint, weil die Umlagerung sogar in Festphase stattfindet [45], wird die basenkatalysierte Umlagerung für den oben bereits angeführten Ruthenium-Komplex $[Ru(Cp^*)(–C{\equiv}CPh)H(dippe)][BPh_4]$ angenommen. In Gegenwart starker Säuren bleibt die Isomerisierung in Aceton aus [47].

2.3.3 Der 1,2-H-Shift bei der direkten Aktivierung terminaler Alkine

Der zweite Mechanismus der Reaktion vom η^2-Alkin- zum Vinyliden-Komplex ist der direkte 1,2-H-Shift. Die Umlagerung (Abb. 2-20) verläuft konzertiert.

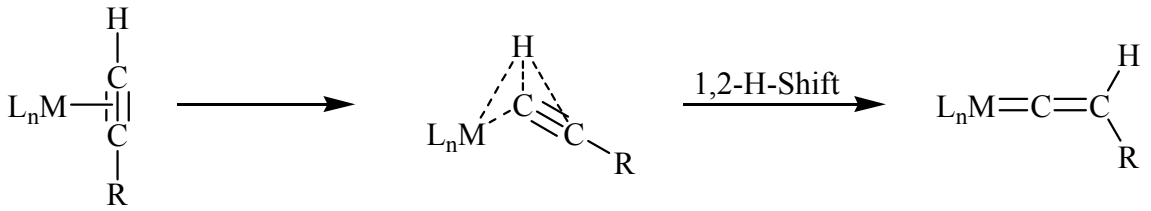


Abb. 2-20. Direkter 1,2-H-Shift bei der Vinyliden-Komplexsynthese.

Insbesondere bei d^6-Systemen, zu denen die Ruthenium(II)-Komplexe zählen, wird die Umlagerung über den direkten 1,2-H-Shift bevorzugt [48]. Die Bildung des Alkinyl-Hydrido-Komplexes ist hier energetisch ungünstig [49]. Allerdings ist in d^6-Systemen schon die η^2-Koordination des Alkins ungünstig, weil es zur Wechselwirkung zweier besetzter Orbitale kommt. Das $\pi_{orthogonal}$-Orbital des Alkins und das d_π-Orbital des Metallzentrums überlappen, was diese Anordnung destabilisiert. Beim Isomerisierungsprodukt hingegen kommt es zur Ausbildung der Rückbindung vom d_π-Orbital in das niedrig liegende π^*-Orbital des Vinyliden-Liganden [50].

Die Synthese der Vinyliden-Komplexe auf diesem Weg ändert nichts an der Ladung des Komplexes, weshalb das Abtrennen eines Chloro-Liganden in einem vorangehenden Schritt nicht mehr zu neutralen Vinyliden-Komplexen führen kann. Die Dissoziation eines Phosphan-Liganden scheint daher vielversprechend, wie die Synthese des Ruthenium(II)-Komplexes [RuCl(Cp*)(=C=CHPh)(PPh_3)] in Benzol ausgehend vom Bis(triphenylphosphan)-Komplex belegt (Abb. 2-21) [51]. Mit dem sterisch weniger anspruchsvollen und elektronenärmeren Cp-Liganden im analogen Komplex kann so kein neutraler Vinyliden-Komplex erhalten werden [51].

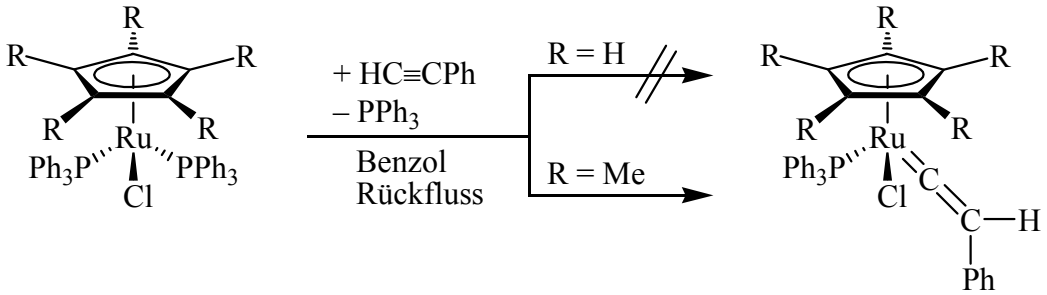


Abb. 2-21. Unterschiedliche Reaktivität bei der Synthese von Cp-Vinyliden-Komplexen.

Für den Komplex [RuCl(Tp)(=C=CHPh)(PPh_3)], der anstelle eines Cp*- einen Tp-Liganden trägt, wird berichtet, dass er den Vinyliden-Liganden leicht gegen andere Liganden, unter ande-

rem PPh_3, austauscht [52]. Schon Rühren in Lösung mit einem Überschuss an neuem Liganden genügt. Die Reaktionsschritte bei der Synthese des Vinyliden-Komplexes (Dissoziation von L – η^2-Koordination des Alkins – 1,2-H-Shift zum Vinyliden-Liganden) sind alle reversibel (Abb. 2-22). Wenn nun keine deutlichen thermodynamischen Unterschiede zwischen den Produkten vorliegen, stellt sich ein Gleichgewicht ein, das durch Überschüsse der Reaktionspartner beeinflusst werden kann.

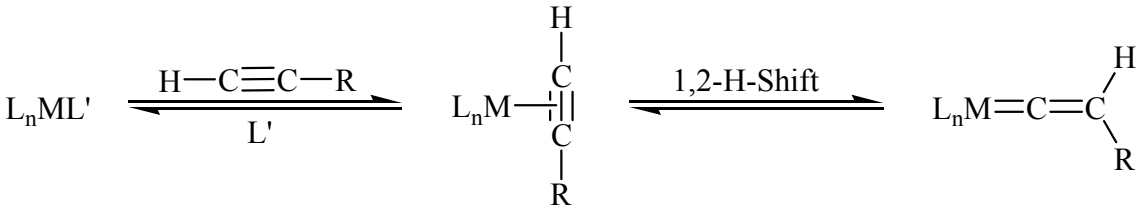


Abb. 2-22. Reversibilität der Vinyliden-Komplexsynthese bei 1,2-H-Shift.

2.4 Allenyliden-Komplexe

Die ersten Allenyliden-Komplexe wurden unabhängig voneinander zeitgleich im Jahr 1976 von E. O. Fischer [53] und Berke [54] synthetisiert. Seither wurden zahlreiche Synthesewege für Allenyliden-Komplexe entwickelt [55].

2.4.1 Lewis-Säure-katalysierte Alkoholabspaltung aus Amino(vinyl)carben-Komplexen

Die Synthese von E. O. Fischer geht von einem Alkinyl(alkoxy)carben-Komplex aus [53]. Durch Lewis-Säure unterstützte Ethanolabspaltung entsteht daraus der Allenyliden-Komplex. (Abb. 2-23).

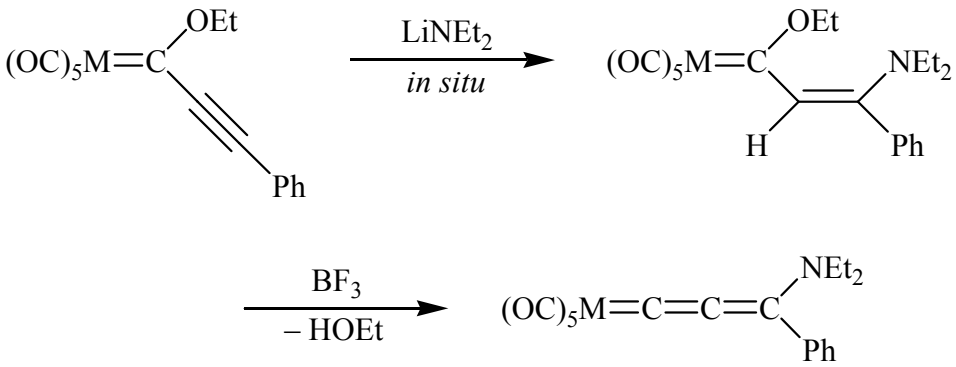


Abb. 2-23. Synthese von Allenyliden-Komplexen durch Alkoholabspaltung.

2.4.2 Alkinyl-Orthoamid-Methode

Dieser Weg führte erstmals zu di-Heteroatom-substituierten Allenyliden-Komplexen [56]. Ebenfalls unter Lewis-Säure-Katalyse reagiert der Alkinyl-Ligand der Chrom- und Wolfram-Carbonyl-Komplexe, der drei Alkylaminosubstituenten trägt, unter Abspaltung eines dieser Substituenten zum Allenyliden-Komplex (Abb. 2-24).

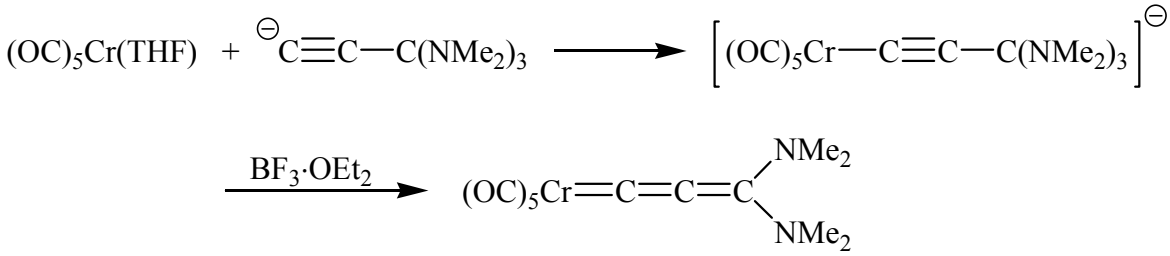


Abb. 2-24. Synthese von Allenyliden-Komplexen über Alkinyl-Orthoamide.

2.4.3 Abspaltung von Wasser oder Alkoholen

Bei diesem Syntheseweg, der für Ruthenium-Komplexe der wichtigste ist, wird Wasser oder ein Alkohol abgespalten. Die Abspaltung geht von Vinyliden-Komplexen aus und erfolgt oft spontan. Zu ihnen gelangt man beispielsweise durch Umsetzung von Alkinyl-Komplexen mit Lithiumorganylen und anschließende Reaktion mit Salzsäure [54] oder durch Umsetzung mit Propargylalkoholen. In vielen Fällen gelingt es, den Hydroxyvinyliden-Komplex nachzuweisen oder sogar zu isolieren. Die Wasserabspaltung kann durch Erwärmung oder Säure-Katalyse beschleunigt werden (Abb. 2-25).

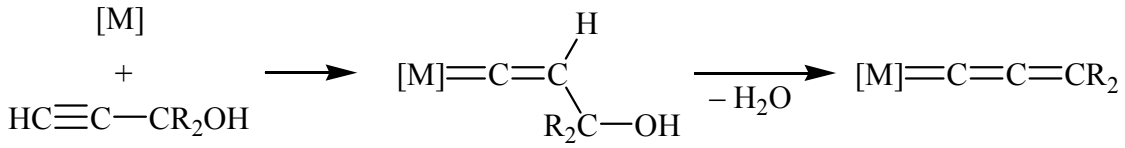


Abb. 2-25. Synthese von Allenyliden-Komplexen ausgehend von Propargylalkoholen.

Der Grund für die bisweilen recht hohe Stabilität des Hydroxyvinyliden-Liganden ist die elektronische Situation am Metallfragment. Der Vinyliden-Ligand ist ein starker Akzeptor, weshalb er durch gute Donor-Liganden am Zentralmetall stabilisiert wird [55]. Aber auch die Substitution des Propargylalkohols spielt eine Rolle. Die Umsetzung von [RuCl(Cp*)(dippe)] mit $HC{\equiv}CCR^1R^2OH$ in Anwesenheit von $Na[BPh_4]$ liefert für $R^1 = R^2 = H$ einen Vinyliden-Komplex, der sehr stabil gegenüber Dehydratisierung ist. Ist $R^1 = R^2 = Me$, kann der Vinyliden-Komplex ebenfalls isoliert werden, aber die Wasserabspaltung findet in Lösung leicht statt. Mit $R^1 = Me$ und $R^2 = Ph$ führt die Reaktion direkt zum Allenyliden-Komplex (Abb. 2-26) [57].

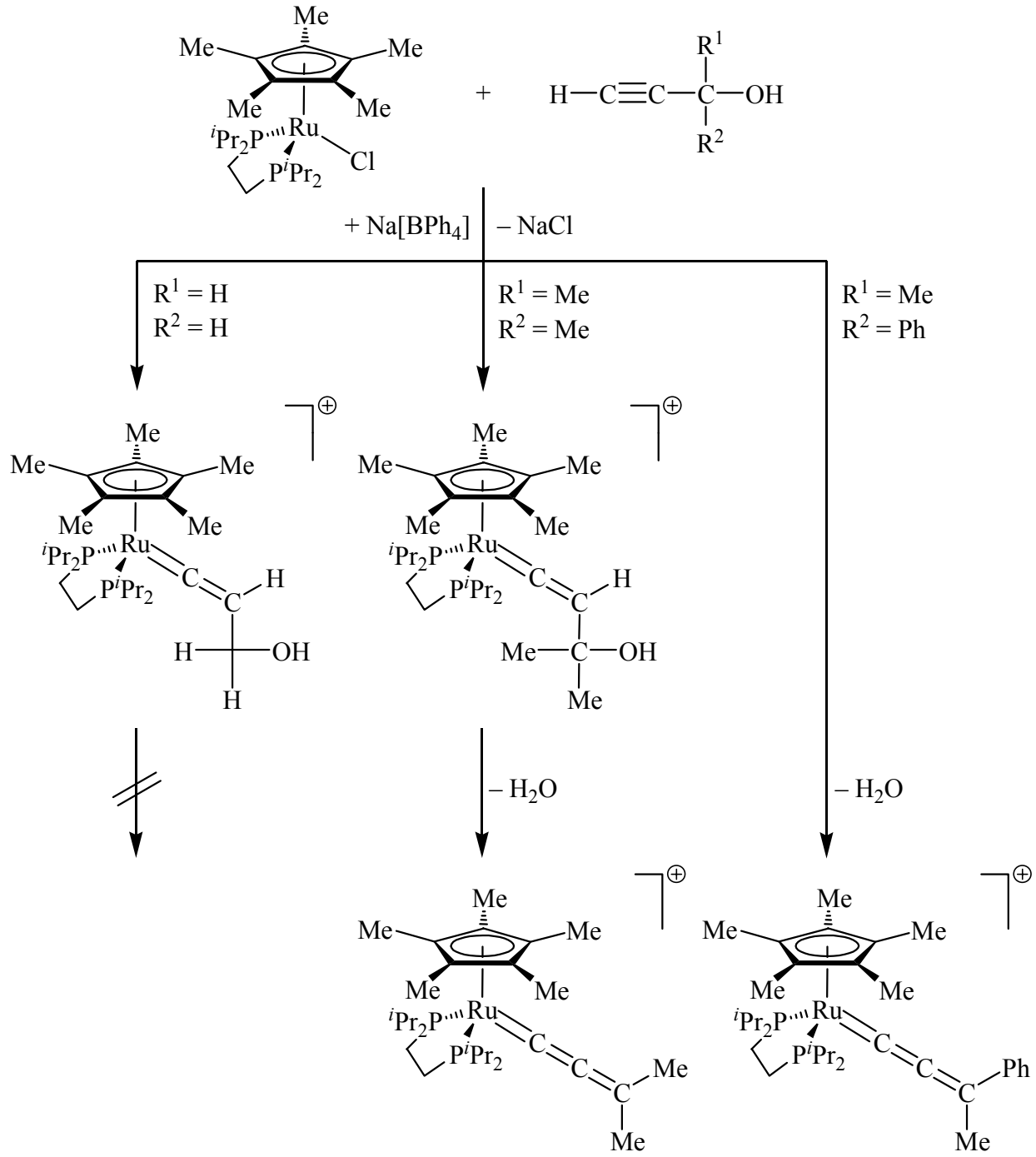


Abb. 2-26. Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs vom Substitutionsmuster des Propargylalkohols.

2.5 Reaktivität von Vinyliden- und Allenyliden-Komplexen

2.5.1 Umsetzung mit Sauerstoff-Nukleophilen

An Cumulenyliden-Komplexe wie Vinyliden- und Allenyliden-Komplexe mit positiviertem α-Kohlenstoffatom können Nukleophile addiert werden. Die Addition kann intra- und intermolekular (Abb. 2-27) erfolgen. Das Produkt dieser Reaktion ist ein Carben-Komplex. Der Allenyliden-Ligand weist ein zweites elektrophiles Kohlenstoffatom in γ-Position auf. Die Unterschiede in der Reaktivität werden in Kapitel 2.5.3 gesondert aufgegriffen.

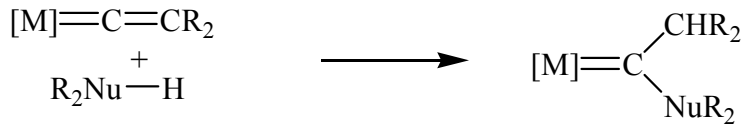


Abb. 2-27. Addition von Nukleophilen an Cumulenyliden-Komplexe.

2.5.1.1 Intermolekulare Addition von Sauerstoff-Nukleophilen

Die nukleophile Addition von Alkoholen an das positivierte α-Kohlenstoffatom von isolierten Vinyliden-Komplexen wurde erstmalig für den Eisen-Komplex $[Fe(Cp)(CO)(=C=CH_2)(PPh_3)][BF_4]$ berichtet (Abb. 2-28) [58].

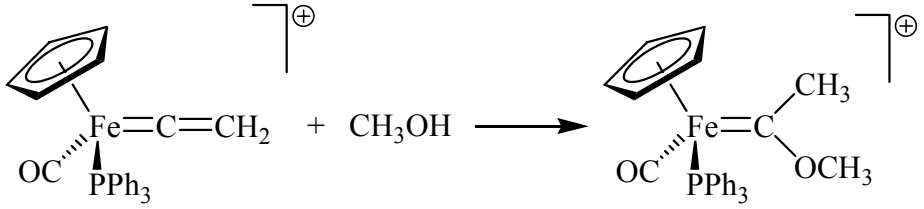


Abb. 2-28. Addition von Methanol an einen Vinyliden-Komplex.

Für den neutralen Ruthenium-Vinyliden-Komplex $[RuCl_2(=C=CHPh)(PNP)]$ (PNP = $^{n}PrN(CH_2CH_2PPh_2)_2$) [59] und den kationischen Ruthenium-Allenyliden-Komplex $[Ru(Cp)(=C=C=CPh_2)(CO)(P^{i}Pr_3)][BF_4]$ [60] wird beispielsweise die Addition von Wasser und Alkoholen zu heteroatomstabilisierten Carben-Komplexen gefunden. Sogar Aceton reagiert mit dem Allenyliden-Liganden [61]. In zahlreichen Fällen wird die Addition von Alkoholen an Cumulenyliden-Liganden beobachtet [30, 62–66], in anderen kann keine Reaktion dokumentiert werden

[62, 67]. Bruce und Swincer haben bereits 1980 über feine Unterschiede im Substitutionsmuster hinsichtlich der Reaktivität an einem Ruthenium-Cp-Komplex berichtet (Abb. 2-29) [62].

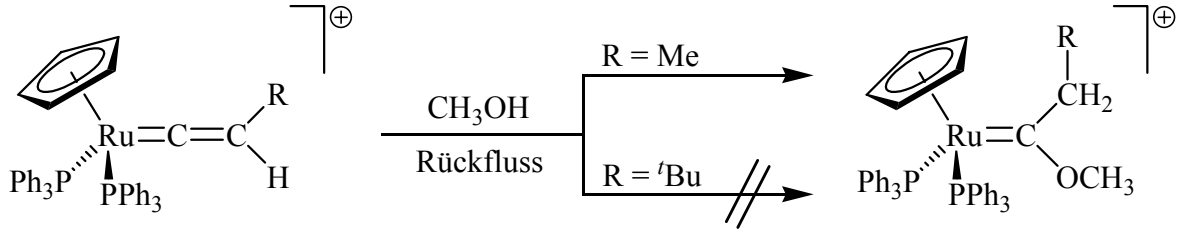


Abb. 2-29. Umsetzung von $[Ru(Cp)(=C=CHR)(PPh_3)_2][PF_6]$ (R = Me, ^{t}Bu) mit Methanol.

Im hier gezeigten Beispiel unterscheiden sich nur die Substituenten am Vinyliden-Liganden, aber auch die Beschaffenheit des restlichen Komplexes spielt eine große Rolle.

2.5.1.2 Spezialfälle O_2 und H_2O: Entstehung von Carbonyl-Komplexen

Auch molekularer Sauerstoff (Abb. 2-30a) [31, 32, 68] und Wasser (Abb. 2-30b) [27, 59, 69] können mit dem α-Kohlenstoffatom eines Vinyliden-Liganden reagieren. Dabei werden Carbonyl-Komplexe gebildet.

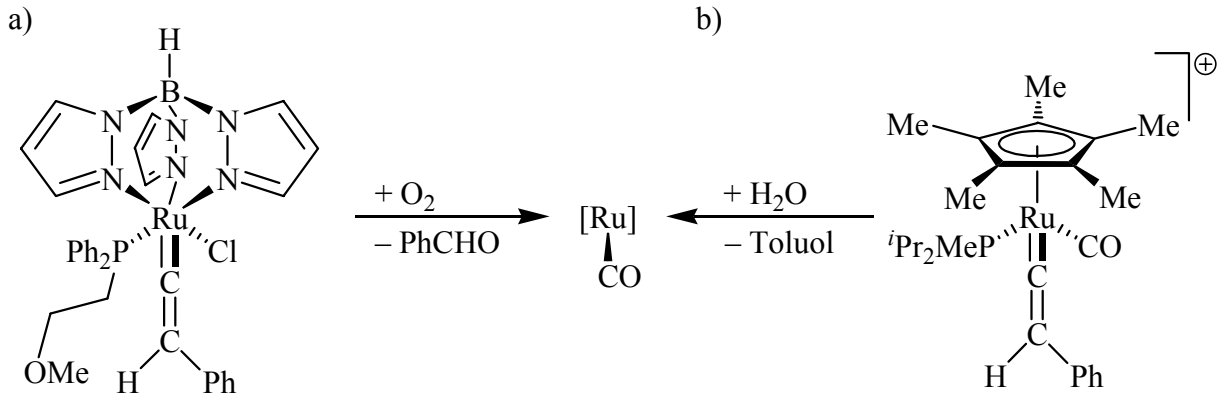


Abb. 2-30. Addition von O_2 (a) und H_2O (b) an Vinyliden-Liganden.

Bei der Addition von Sauerstoff kommt es zur Abspaltung des entsprechenden Aldehyds. Gelingt die Umsetzung mit Wasser, werden die Valenzen des ehemaligen β-Kohlenstoffatoms mit Wasserstoffatomen gesättigt. In den Beispielen entstehen so Benzaldehyd oder Toluol. Diese können NMR-spektroskopisch in einem Produktgemisch nachgewiesen werden. Im Falle von Wasser kann der Zusatz von Säure die Addition unterstützen, da der zweite Schritt der Reaktion, die Protonierung des β-Kohlenstoffatoms, beschleunigt wird.

2.5.1.3 Intramolekulare Cyclisierung nach Umsetzung mit ω-Alkinolen

Einen Sonderfall stellt die Reaktion von Komplexen mit terminalen Alkinolen dar. Der Verlauf der Reaktion führt zunächst zur Bildung eines Vinyliden-Komplexes, dessen nukleophile endständige Alkoholfunktionalität dann intramolekular mit dem positivierten α-Kohlenstoffatom zu einem cyclischen Carben-Liganden reagiert (Abb. 2-31) [63, 69–74].

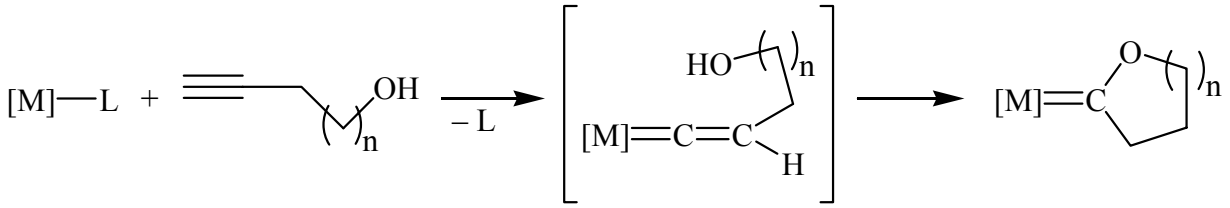


Abb. 2-31. Intramolekulare Addition an Vinyliden-Liganden mit endständiger Alkoholfunktionalität.

Der intermediäre Vinyliden-Komplex kann im Falle des Komplexes [Ru(Cp)(=C=CHCH$_2$OH)-(DPVP)$_2$][PF$_6$] (DPVP = Diphenylvinylphosphan) nachgewiesen werden [69]. Diese Reaktion wurde bereits 1970 an Platin-Komplexen beobachtet [75]. Bei Chrom- und Wolfram-Carbonyl-Komplexen beschleunigt Triethylamin als Base die Cyclisierung massiv [76]. Diese Reaktion kann auch dann stattfinden, wenn die Addition von Methanol (sogar unter Rückflussbedingungen) nicht beobachtet werden kann (Abb. 2-32), wie das Beispiel von Leung zeigt [71].

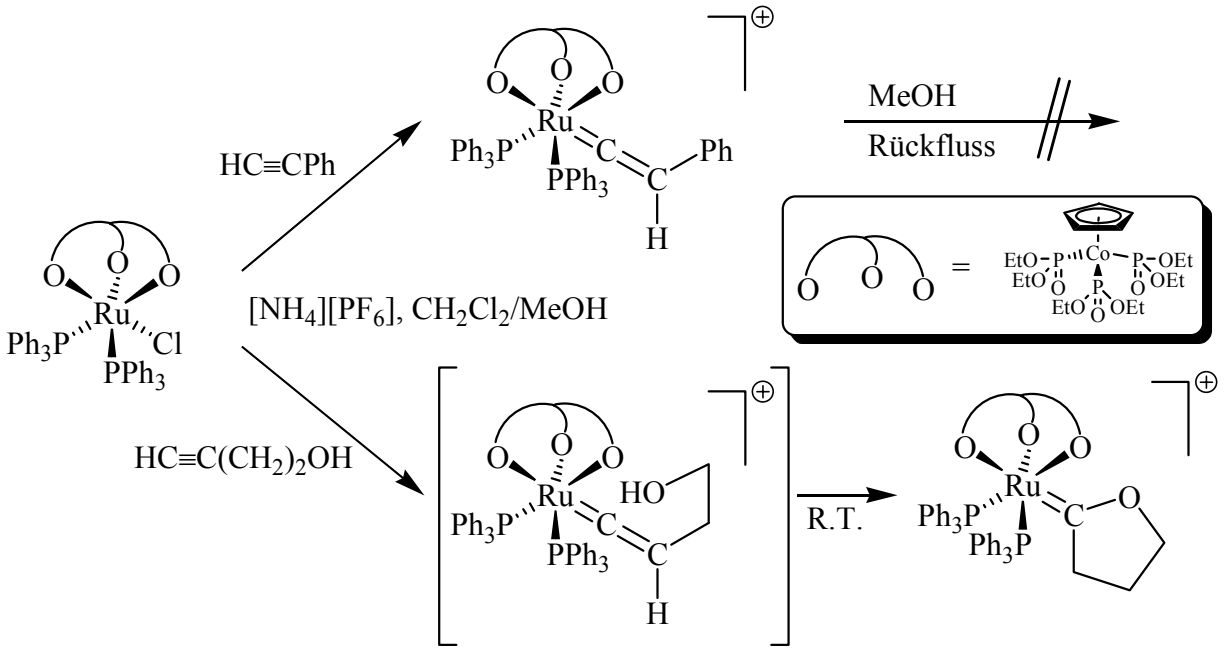


Abb. 2-32. Synthese des cyclischen Oxycarben-Komplexes auf intramolekularem Weg.

2.5.2 Umsetzung mit Stickstoff-Nukleophilen

Neben Sauerstoff-Nukleophilen werden gerne auch Amine für Additionsreaktionen an Vinyliden- und Allenyliden-Komplexe eingesetzt. Die Reaktion insbesondere mit primären Aminen findet leicht statt. Über zahlreiche Beispiele mit Ruthenium wurde berichtet [64, 77–81].

Für die Addition sind mehrere Mechanismen denkbar. Der direkte nukleophile Angriff des Amins an das α-Kohlenstoffatom wird verbreitet als Standardweg angenommen (Abb. 2-33a) [58, 82, 83]. Für den sich an die Addition anschließenden Schritt sind eine vorübergehende Deprotonierung oder ein konzertierter Verlauf denkbar. Auch ein komplett konzertierter Mechanismus mit einem viergliedrigen Übergangszustand wäre möglich (Abb. 2-33b). Angesichts des Metallzentrums, das leicht Ladungen stabilisieren und sogar ein Wasserstoffatom vorübergehend abstrahieren kann (Abb. 2-33c), ist der konzertierte Mechanismus aber weniger wahrscheinlich. Auch die Wasserstoffabstraktion mit anschließendem H-Shift dürfte bei vielen Komplexen vernachlässigt werden können.

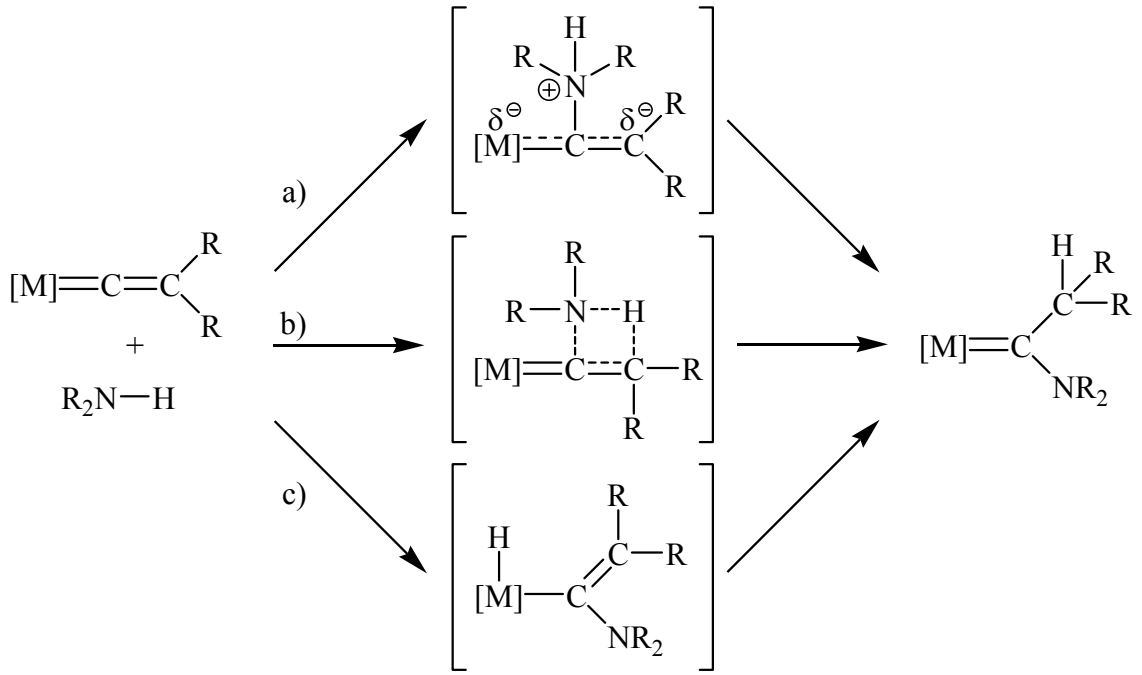


Abb. 2-33. Direkte Amin-Addition (a, b) und Weg über einen Hydrido-Komplex (c).

Einen weiteren Mechanismus hat Bianchini aufbauend auf der Beobachtung, dass zwei Äquivalente des Amins benötigt werden, um das Produkt zu erhalten, eingeführt [78]. Wie in Abb. 2-34 gezeigt, findet bei der Reaktion des Komplexes $[RuCl_2(=C=CHPh)(PNP)]$ (PNP = $^{n}PrN(CH_2CH_2PPh_2)_2$) mit Methylamin im ersten Schritt die Substitution eines Chloro-Liganden durch ein Amin statt. Das koordinierte Amin reagiert dann metallvermittelt mit dem α-Kohlenstoffatom des Vinyliden-Liganden, während das Chlorid wieder angelagert wird.

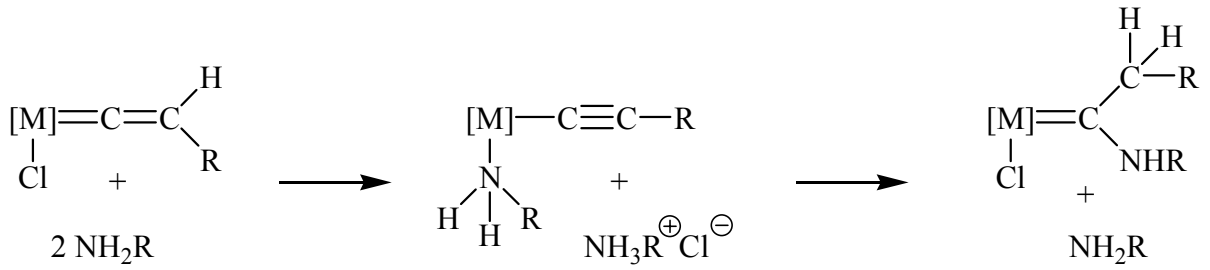


Abb. 2-34. Amin-Additionsmechanismus an [RuCl$_2$(=C=CHPh)(PNP)] nach Bianchini.

Ebenfalls intramolekular, aber aufgrund sterischer Unmöglichkeit nicht über diesen Weg, addiert die Aminogruppe des funktionalisierten Phosphan-Liganden der Komplexe [RuCp(=C=CHR)-(PPh$_2$NHR')$_2$][CF$_3$SO$_3$] (R = Ph, *p*-Tol, ^{n}Bu; R' = Ph, ^{n}Pr) an die Vinyliden-Einheit [80]. Der Vinyliden-Komplex tritt hier nur intermediär auf und wurde nicht isoliert. Hier ist davon auszugehen, dass eine direkte Addition stattfindet (siehe auch Kap. 2.7.2.5).

2.5.3 Unterschiedliche Reaktivität des Allenyliden-Liganden mit Nukleophilen

Der Allenyliden-Ligand weist elektrophile Kohlenstoffatome in den Positionen α und γ auf, während das β-Kohlenstoffatom als Nukleophil reagiert. Die Reaktion mit einem Nukleophil HNu, wie beispielsweise Wasser, Alkoholen oder Aminen, kann daher zu Vinylcarben-, Alkinyl- und Vinyliden-Komplexen führen (Abb. 2-35).

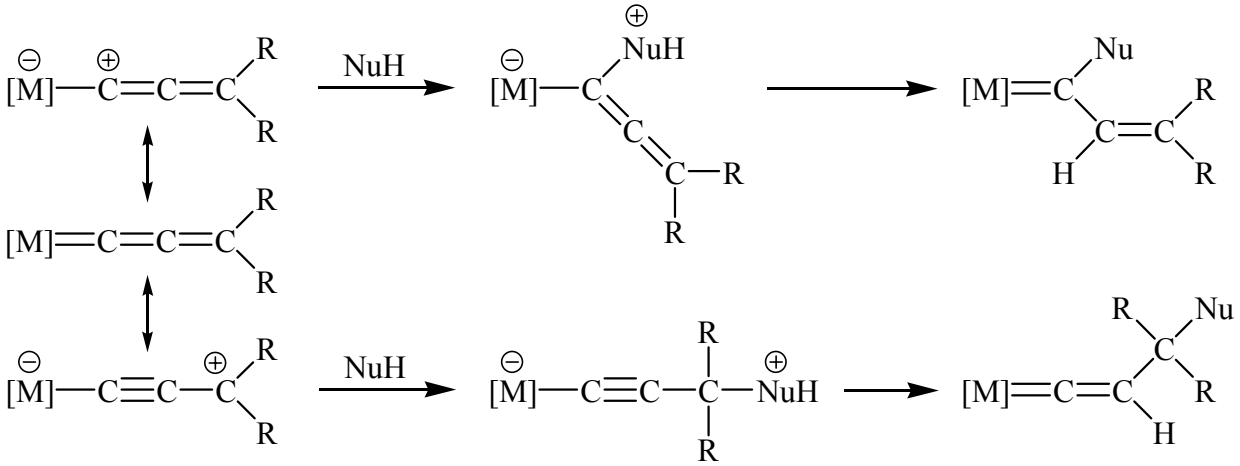


Abb. 2-35. Reaktivität des Allenyliden-Liganden hinsichtlich der Positionen α und γ.

Der Komplex [Ru(Cp)(=C=C=CPh$_2$)(CO)(P^{i}Pr$_3$)][BF$_4$] spaltet bei seiner Entstehung aus dem Hydroxyvinyliden-Komplex in Dichlormethan Wasser ab. Mit einem großen Überschuss an Wasser in THF oder gelöst in Alkoholen reagiert er jedoch zum Carben-Komplex [60].

Die Reaktivitäten sind bisweilen von minimalen Unterschieden im Substitutionsmuster oder dem Reaktionspartner abhängig. Wie ein Beispiel von Gimeno zeigt (Abb. 2-36) [65], reagiert der Allenyliden-Komplex im Falle eines Bis(diphenylphosphino)methan-Liganden nicht mit Methanol, und zwar auch dann nicht, wenn man am Rückfluss erhitzt (a). Koordinieren ein Triphenylphosphan- und ein deutlich kleinerer Carbonyl-Ligand, der zudem ein π-Akzeptor ist, findet die Addition von Methanol bereits bei Raumtemperatur binnen fünf Minuten statt. Angriffspunkt des Nukleophils ist in diesem Fall das α-Kohlenstoffatom (b). Setzt man den kationischen Komplex gelöst in THF mit Natriummethanolat um, kommt es durch den Angriff in γ-Position des Allenyliden-Liganden zur sofortigen Bildung eines Alkinyl-Komplexes (c). Die Bildung von Alkinyl-Komplexen wird oft ausgehend von Nukleophilsalzen wie Methanolat beobachtet, während die Carben-Komplexe eher bei Wasserstoff-substituierten Nukleophilen (NuH) gebildet werden.

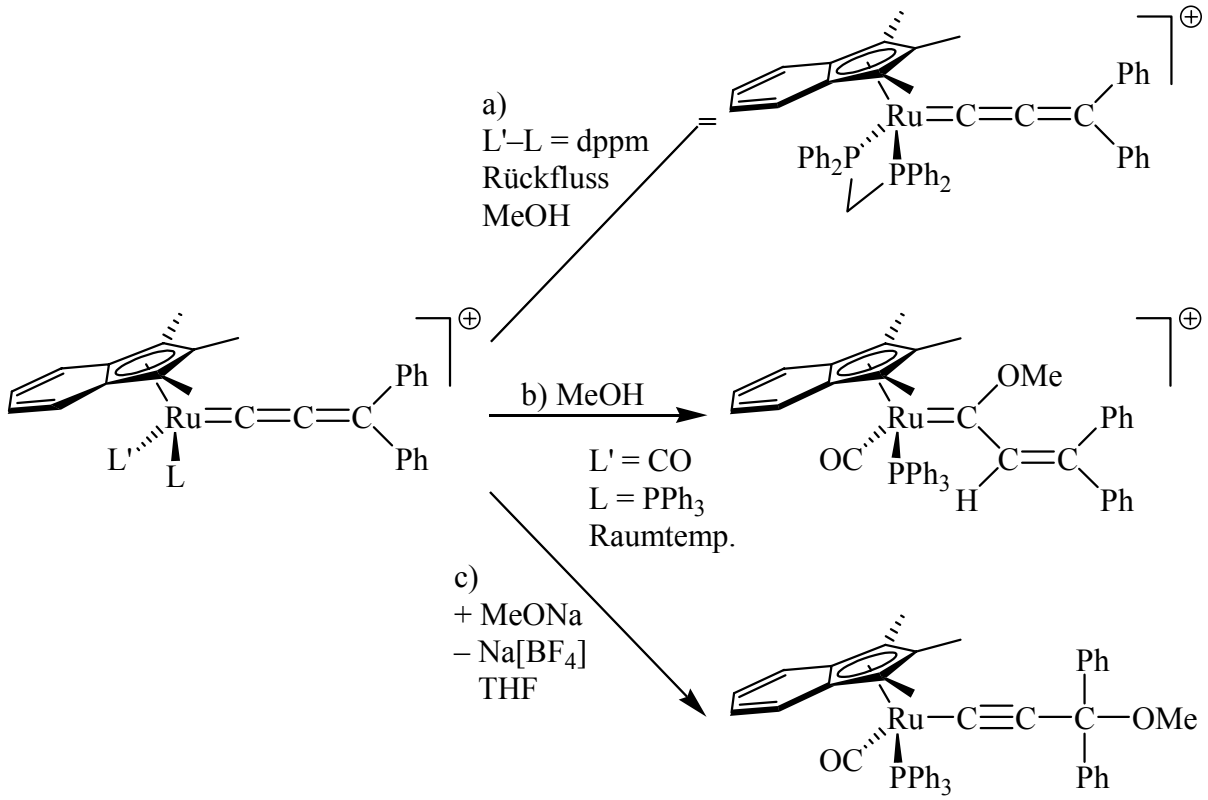


Abb. 2-36. Umsetzungen von $[Ru(\eta^5\text{-}1,2,3\text{-}Me_3C_9H_4)(=C=C=CPh_2)(L')(L)][BF_4]$.

2.5.4 Isomerisierung des Diphenylallenyliden-Liganden

Eine weitere Reaktion des Diphenylallenyliden-Liganden kann die Umlagerung zum Phenylindenyliden-Liganden sein. Während die Umsetzung von $[RuCl(Tp)(PPh_3)_2]$ mit 1,1-Diphenylpropargylalkohol in THF unter Rückfluss den entsprechenden Allenyliden-Komplex ergibt [84], wird bei gleichen Bedingungen mit $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ ein Phenylindenyliden-Komplex erhalten [85], dessen Entstehung mit der Umlagerung eines intermediär vorliegenden Allenyliden-Liganden erklärt werden kann (Abb. 2-37). Die Weiterreaktion wurde zunächst nicht erkannt [86].

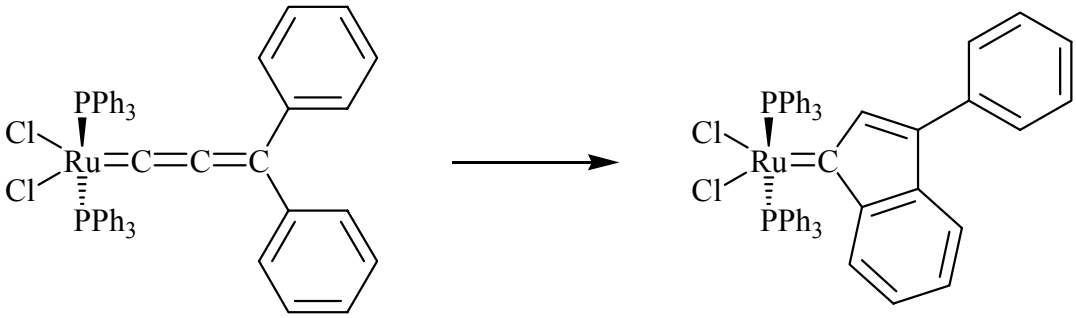


Abb. 2-37. Umlagerung zum Phenylindenyliden-Liganden.

Eine weitere Abstufung in der Reaktionsführung wird für den analogen Komplex $[RuCl_2(PR_3)_4]$ gefunden. Ist R = Ph, entsteht bei der Reaktion obiger Phenylindenyliden-Komplex. Für R = Cy ist der entsprechende Allenyliden-Komplex das Produkt [87].

2.6 Metathese von Olefinen

Die Bedeutung der Olefin-Metathese für die chemische Synthese in Labor und Industrie wurde bereits im Kapitel 1 herausgestellt. Die meist von Übergangsmetallkomplexen katalysierte Reaktion ist seit langem bekannt und immer noch Gegenstand aktueller Forschung. Das allgemeine Prinzip des wechselseitigen Austauschs der CR_2-Einheiten zweier Olefine in einer Gleichgewichtsreaktion sei erneut dargestellt (Abb. 2-38).

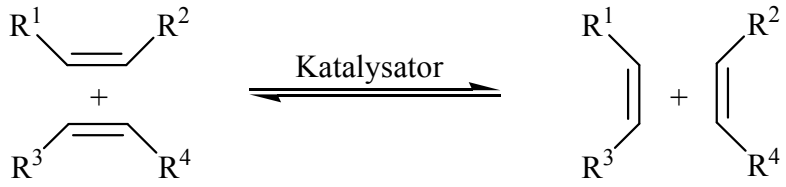


Abb. 2-38. Prinzip der Metathesereaktion.

2.6.1 Der Chauvin-Mechanismus

Für die Metathesereaktion von Olefinen wurde von Chauvin ein Mechanismus vorgeschlagen, bei dem zwischenzeitlich ein Metallacyclobutan vorliegt (Abb. 2-39) [2].

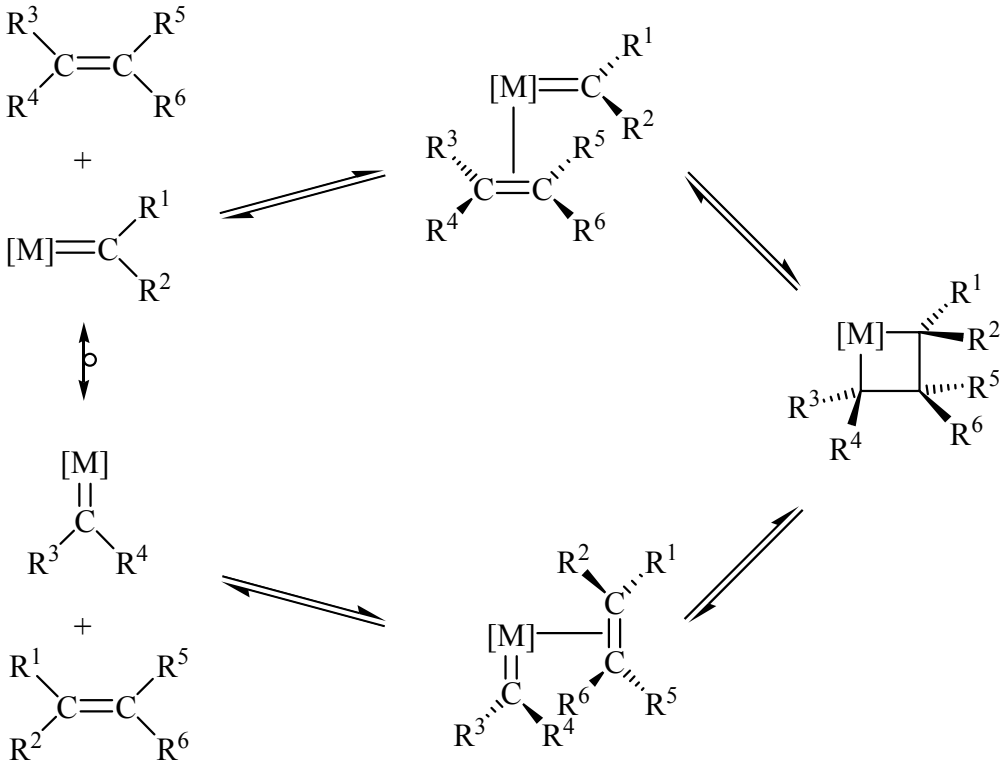


Abb. 2-39. Mechanismus der Olefin-Metathese nach Chauvin.

An den Katalysator koordiniert eine Alkeneinheit. Eine formale [2+2]-Cycloaddition führt zum Metallacyclobutan, das durch die entsprechende Cycloreversion in einen Carben-Komplex und ein Olefin gespalten wird. Die Metathesereaktion ist grundsätzlich reversibel. Triebkräfte der Reaktion können beispielsweise der Abbau von Ringspannung, der Gewinn an Entropie oder das Entweichen gasförmiger Produkte sein. Da das Substrat auf vier Weisen an das Metall koordinieren und die Carben-Bindung in vielen Fällen leicht rotieren kann, sind zahlreiche Produkte und Isomere möglich.

Neben Alkenen können auch Alkine in Metathesereaktionen eingesetzt werden. So wurde von Fürstner erstmals eine Dreifachbindung in einen Makrocyclus mit Alkin-Metathese effizient eingeführt [88]. Beim Mechanismus wird weitestgehende Analogie angenommen [89].

2.6.2 Testreaktionen für die Metatheseaktivität

Für die Bestimmung der Metatheseaktivität sind zwei Testreaktionen verbreitet. Zum einen ist dies die Ringschlussmetathese (RCM) von Diethyldiallylmalonat (Abb. 2-40a) und zum anderen die Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (ROMP) von Norbornen (Abb. 2-40b) [90].

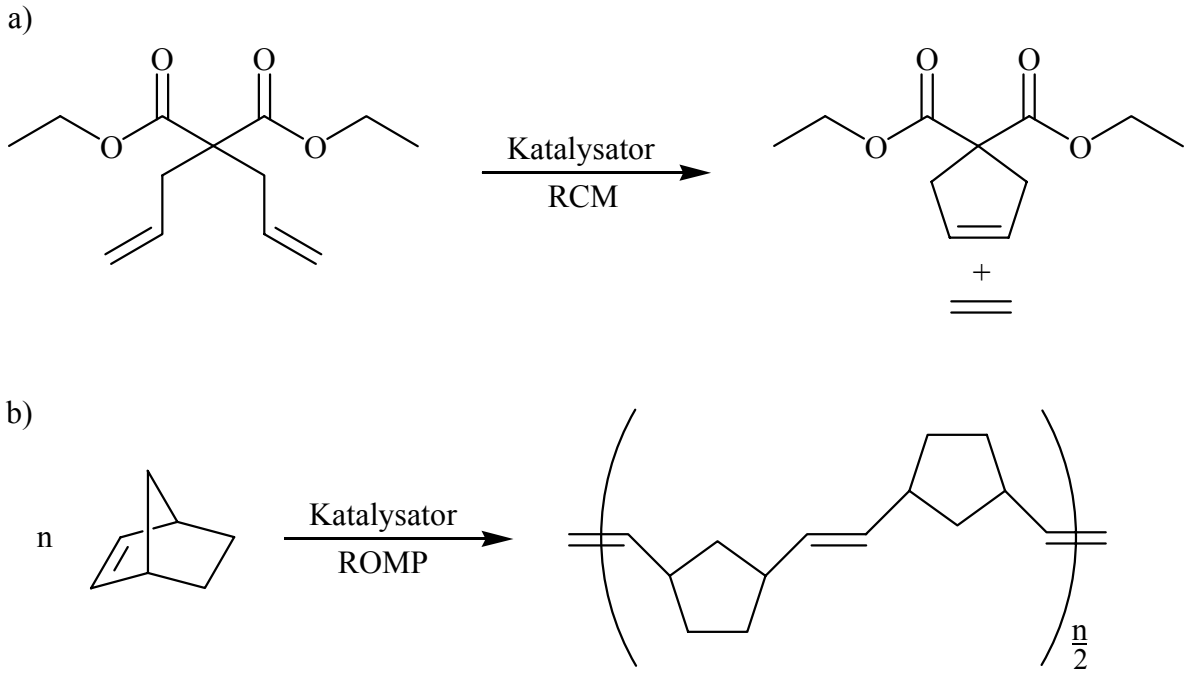


Abb. 2-40. Verbreitete Testreaktionen zur Bestimmung der Metatheseaktivität.

2.6.3 Aufbau und Eigenschaften von Ruthenium-Metathesekatalysatoren

Der erste von Grubbs eingeführte Ruthenium-Metathesekatalysator, $[RuCl_2(PCy_3)_2(=CH-CH=CPh_2)]$ (Kap. 2.2.3, Abb. 2-15) [4], der als „Grubbs-Katalysator erster Generation“ bekannt gewordene Benzyliden-Komplex $[RuCl_2(PCy_3)_2(=CHPh)]$ (Abb. 2-14) [9] sowie der NHC-substituierte „Grubbs-Katalysator zweiter Generation“, $[RuCl_2(IMes)(PCy_3)(=CHPh)]$ (IMes = 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-yliden) (siehe unten: **II** in Abb. 2-43) [91], sind pentakoordinierte Ruthenium(II)-Komplexe mit 16 Valenzelektronen. Im Laufe des Katalysecyclus wird zunächst ein Phosphan-Ligand abgespalten und durch ein Olefin ersetzt (Abb. 2-41). Kinetischen Untersuchungen zufolge ist der Anteil dieses dissoziativen Mechanismus jedenfalls größer als 95% [92]. Es liegen vier- und fünffach koordinierte Ruthenium-Komplexe mit 14 und 16 Valenzelektronen vor. Diese Komplexe sind empfindlich gegenüber weiteren Liganden oder Oxidation, da sechsfach koordinierte Ruthenium-Komplexe mit 18 Valenzelektronen erreicht werden können und meist stabiler sind.

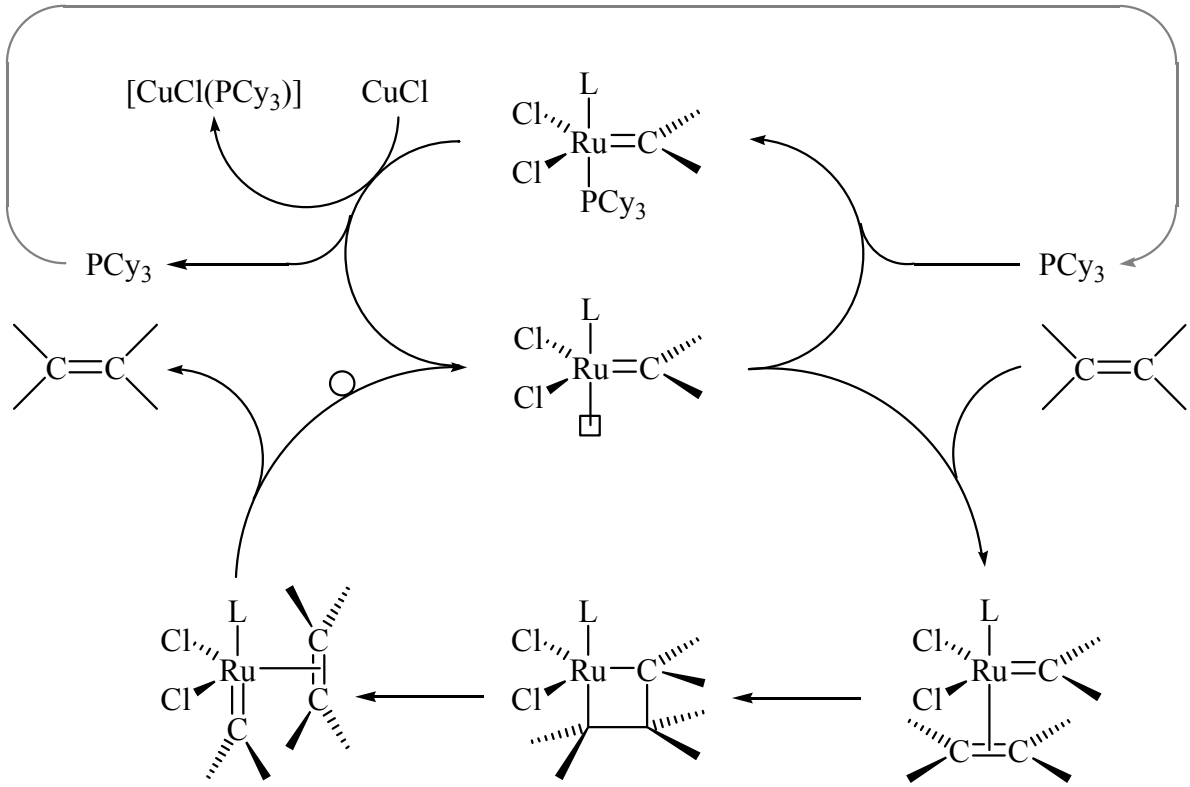


Abb. 2-41. Dissoziativer Metathesecyclus mit allgemeinem Olefin.

In Abb. 2-41 ist der dissoziative Weg der Metathesereaktion gezeigt, das heißt, es wird zuerst ein Phosphan abgespalten und dann das Olefin koordiniert. Im Verlauf der Reaktion wurden nicht mehr als 5% freien Phosphans gefunden, was gleichbedeutend damit ist, dass nur ein kleiner Anteil des Katalysators aktiv war. Nach Durchlaufen eines Katalysecyclus konkurriert freies

Phosphan mit Substrat um die Anlagerung an den Komplex, was in Abb. 2-41 im oberen Teil hervorgehoben wird. Es muss also von Vorteil sein, wenn das Phosphan leicht vom Katalysator abgespalten wird. Sterisch anspruchsvolle und elektronendonierende Phosphan-Liganden zeigten sich hier als besonders geeignet [92]. Es wurde jedoch gezeigt, dass die Aktivierungsbarriere für die Phosphan-Dissoziation invers zur Katalyseaktivität verläuft [93]. Der Zusatz von Abfangreagenzien wie Kupfer(I)chlorid [92, 94], die stabile Phosphan-Komplexe bilden, entzieht dem Reaktionsgemisch das Phosphan, wodurch hauptsächlich die reaktive Katalysatorspezies vorliegt [92]. Für die Halogenid-Liganden wurde gefunden, dass Katalysatoren mit Chloro-Liganden wesentlich besser sind als solche mit Iodo-Liganden [93]. Die Ausrichtung des Carben-Liganden und des Olefins sind für die Metatheseaktivität ausschlaggebend [95]. In Abb. 2-42 ist gezeigt, dass nur eines von vier Konformeren zum nächsten Schritt im Metathesecyclus führt. Wie von Straub erläutert und quantenmechanisch berechnet [95], stabilisiert ein NHC-Ligand wie im „Grubbs-Katalysator zweiter Generation“ die aktive Konformation besonders gut, da die Rückbindung zum Akzeptororbital des Carben-Liganden zunimmt.

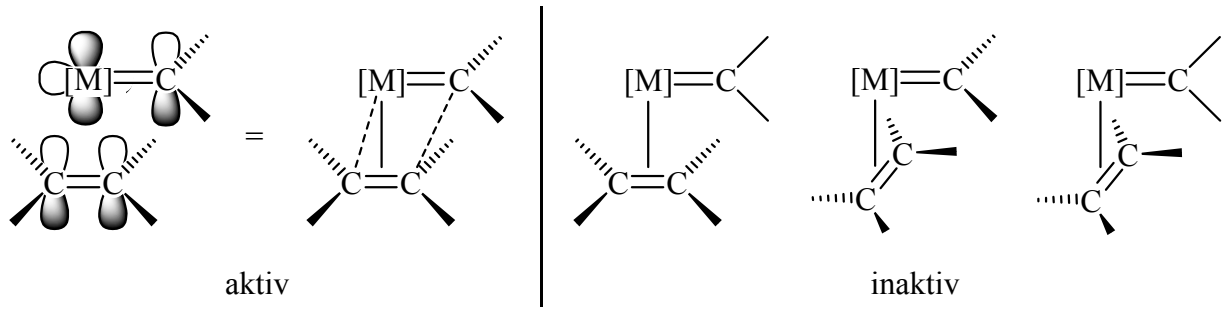


Abb. 2-42. Aktive und inaktive Konformere vor der Bildung des Metallacyclobutans.

Neben zahlreichen Untersuchungen zur optimalen Ligandzusammenstellung in Ruthenium-Metathesekatalysatoren [4, 9, 92, 95–99] wurden auch Versuche unternommen, den Katalysator ohne Aktivitätsverlust zu stabilisieren. Zum einen geht es dabei um die Stabilisierung während der Katalyse. Wenn das Produkt abgespalten wurde und noch kein neues Substrat koordiniert hat, ist der 14-Valenzeletronen-Komplex mit nur vier Liganden besonders reaktiv. Zwar koordiniert meist freies Phosphan an den Komplex, doch kommen Phosphan-Abfangreagenzien gerne zur Steigerung der Reaktivität zum Einsatz. Zur Stabilisierung schienen insbesondere bidentate hemilabile Liganden interessant zu sein, da sie die Koordinationsstelle für das Olefin leicht freigeben, sich jedoch durch die zweite, feste Koordination nicht entfernen können. Beispiele sind nicht nur für Benzyliden- [100] sondern auch für Tp-Vinyliden-Komplexe in der Alkin-Dimerisierung bekannt geworden [29, 31]. Eine Entdeckung von Hoveyda hat sich aber so bewährt, dass sich die Forschung mehr auf dieses Gebiet konzentriert. Der von ihm entwickelte

Katalysator (**III** in Abb. 2-43) ist abgeleitet vom „Grubbs-Katalysator erster Generation“ (**I**) und unterscheidet sich primär dadurch von diesem, dass der Benzyliden-Ligand an der Phenylgruppe in *ortho*-Position eine Ether-Funktion trägt [101]. Das Sauerstoffatom koordiniert anstelle eines Tricyclohexylphosphan-Liganden. Die Synthese des hierzu analogen, vom „Grubbs-Katalysator zweiter Generation“ (**II**) abgeleiteten Komplexes mit NHC-Ligand, ließ nicht lange auf sich warten. Während Hoveyda im Grubbs-Katalysator den Benzyliden-Liganden austauschte [102], gelangen Blechert *et al.* an Hoveydas erstem Komplex (**III**) die Substitution des verbliebenen Tricyclohexylphosphan- durch den NHC-Liganden [103]. Der so genannte „Hoveyda-Grubbs-Katalysator“ (**IV** in Abb. 2-43) ist nicht nur sehr effektiv und stabil, sondern kann wie schon Hoveydas erster Komplex gut zurückgewonnen werden.

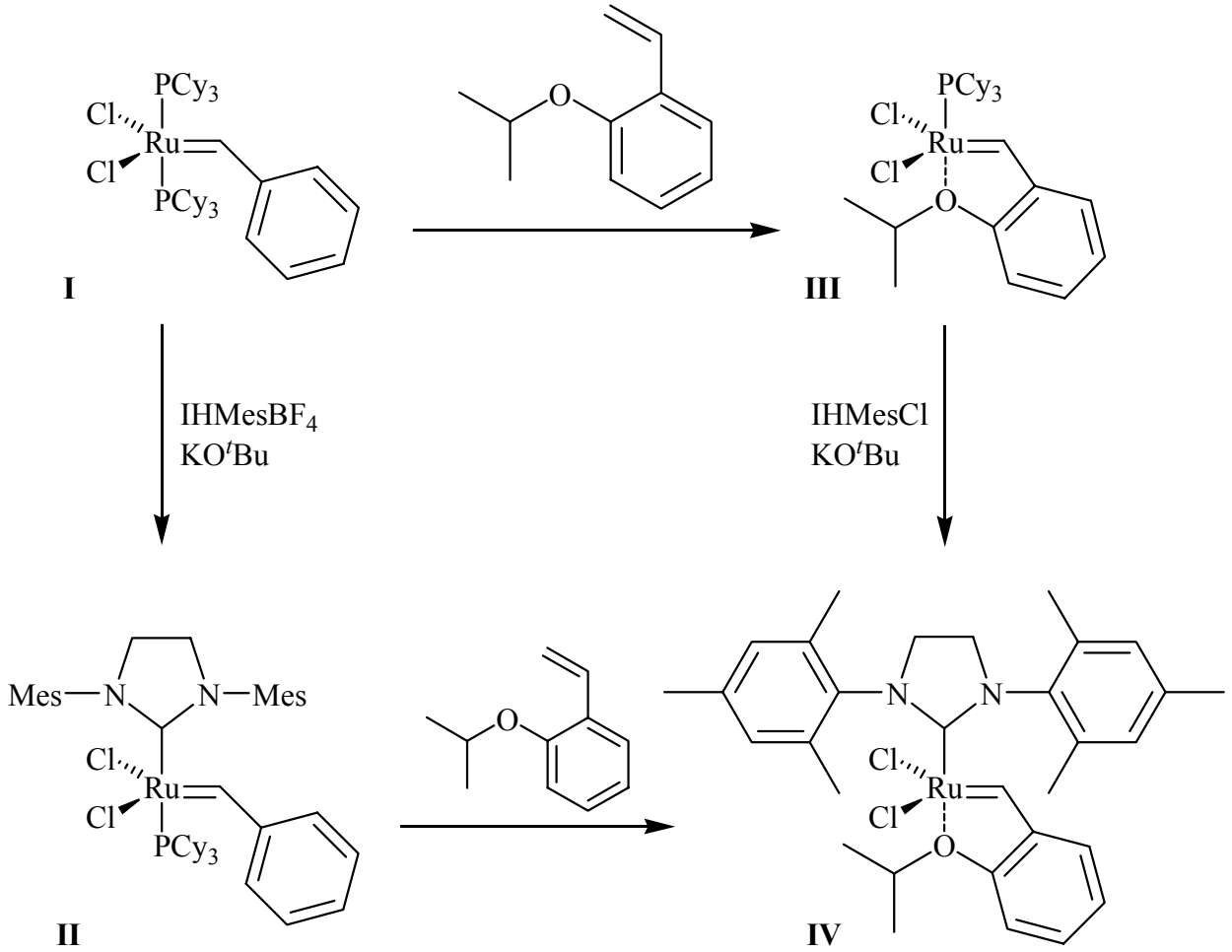


Abb. 2-43. Syntheserouten zum „Hoveyda-Grubbs-Katalysator“ (IV).

Der in diesem Zusammenhang relevante Effekt wurde bereits für einen modifizierten „Grubbs-Katalysator zweiter Generation“ gefunden [104]. In dem Komplex war der Carben-Ligand an ein Polymer gebunden. In einem ersten Metathesecyclus wird der Katalysator freigesetzt. Bei einem immobilisierten „Hoveyda-Grubbs-Katalysator“, wie ihn Blechert vorgestellt hat [105], verbleibt

auch der Ether-Ligand an der Festphase und konkurriert nicht mit dem Substrat. Wenn der Katalysator kein Substrat mehr vorfindet, kehrt er in einem Metathese-Schritt an die Festphase zurück und wird dort durch den Ether-Liganden wieder stabilisiert.

2.7 Der κ^3-facial koordinierende tripodale Ligand „Tp“

2.7.1 Allgemeine Betrachtungen

Der wohl bekannteste facial koordinierende tripodale Ligand dürfte der Hydridotris(pyrazol-1-yl)borato-Ligand sein, den der kürzlich verstorbene Swiatoslaw Trofimenko 1967 veröffentlichte [106]. Der auch als Skorpionat-Ligand bezeichnete Ligand wird meist als $\{\kappa^3\text{-HB(pz)}_3\}$ oder Tp abgekürzt. Eine weite Chemie von Ruthenium-Komplexen mit Tp-Liganden ist bekannt [29, 30–33, 52, 84, 107–109].

In vielen Fällen wird der Tp-Ligand mit dem Cyclopentadienyl-Liganden (Cp) verglichen. Cp ist bereits seit der Synthese von Ferrocen 1951 [110] als Ligand bekannt und durch die Chemie von (Halb-) Sandwich-Komplexen noch verbreiteter als Tp.

Im Jahr 1999 kam ein neuer tripodaler Ligand hinzu, als Otero den Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)acetato-Liganden (bdmpza) beschrieb [111]. Der entsprechende Bis(pyrazol-1-yl)acetato-Ligand (bpza) ohne Methylsubstituenten an den Pyrazolringen wurde kurze Zeit später von Burzlaff eingeführt [112]. Hier spricht man gerne von Heteroskorpionat-Liganden, da die koordinierenden Gruppen dieser Liganden unterschiedlich sind (und somit genau genommen jetzt erst skorpionähnlich geworden sind). Auch die Bezeichnungen *N*,*N*,*O*-tripodaler Ligand oder „*N*,*N*,*O*-Heteroskorpionat-Ligand“ finden Verwendung.

2.7.1.1 Der Cyclopentadienyl-Ligand

Das aromatische, einfach negativ geladene π-System des C_5H_5-Moleküls koordiniert facial an drei Ecken des Koordinationsoktaeders.

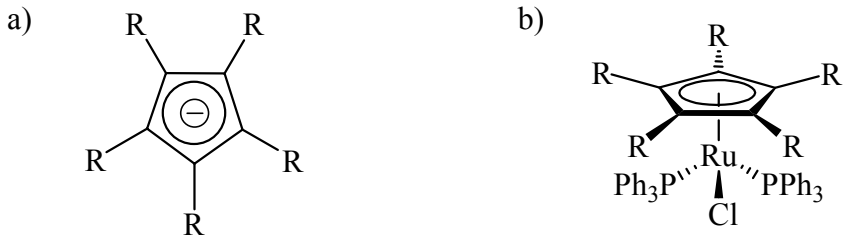


Abb. 2-44. Der Cyclopentadienyl-Ligand (Cp) und ein Ruthenium-Beispielkomplex.

Der Cp-Ligand liegt vor, wenn in Abb. 2-44a R = H ist. Sterisch anspruchsvoller und ebenfalls weit verbreitet ist der Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand (R = Me in Abb. 2-44a, Cp*). Abb. 2-44b zeigt als Beispiel den Komplex $[RuCl(Cp)(PPh_3)_2]$ (R = H) [113].

2.7.1.2 Der Hydridotris(pyrazol-1-yl)borat-Ligand

Drei Pyrazolringe sind jeweils über eines der Stickstoffatome an ein Boratom geknüpft. Zudem ist ein Wasserstoffatom an das Boratom gebunden, wodurch dieses formal eine negative Ladung erhält (Abb. 2-45a, R = H). Angesichts dreier Pyrazolsubstituenten kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die negative Ladung partiell in die Ringe hinein delokalisiert wird.

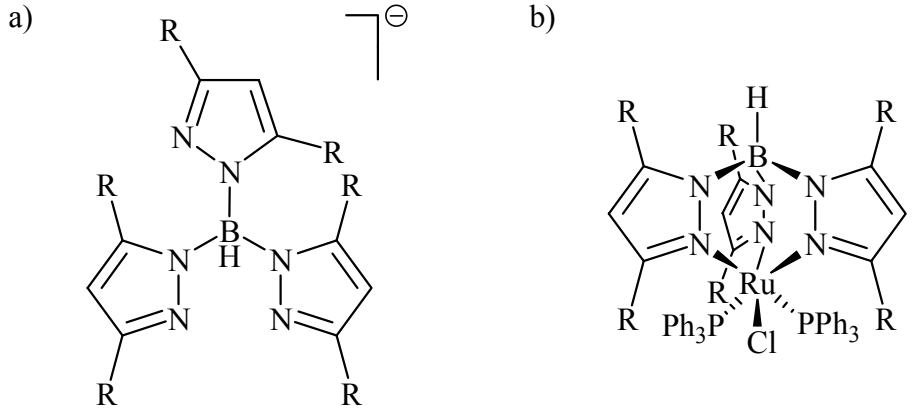


Abb. 2-45. Der Hydridotris(pyrazol-1-yl)borat-Ligand (Tp) und ein Ruthenium-Beispielkomplex.

Substitutionen insbesondere in den Positionen 3 und 5 der Pyrazolringe sind verbreitet (Tp^{Me_2}, (Abb. 2-45a, R = Me). Wenn alle Pyrazol-Donorgruppen wie im Komplex $[RuCl(Tp)(PPh_3)_2]$ (Abb. 2-45b, R = H) [114] gleich substituiert sind, liegt C_3-Symmetrie vor.

2.7.1.3 Der Bis(pyrazol-1-yl)acetato-Ligand

Nur zwei Pyrazolringe sind jeweils über eines der Stickstoffatome an ein Kohlenstoffatom gebunden. Anstelle eines dritten Pyrazolrings ist eine Carboxylatgruppe an das Kohlenstoffatom geknüpft. Die vierte Bindung sättigt ein Wasserstoffatom ab. Die negative Ladung der deprotonierten Carbonsäure ist auf dieser Gruppe lokalisiert.

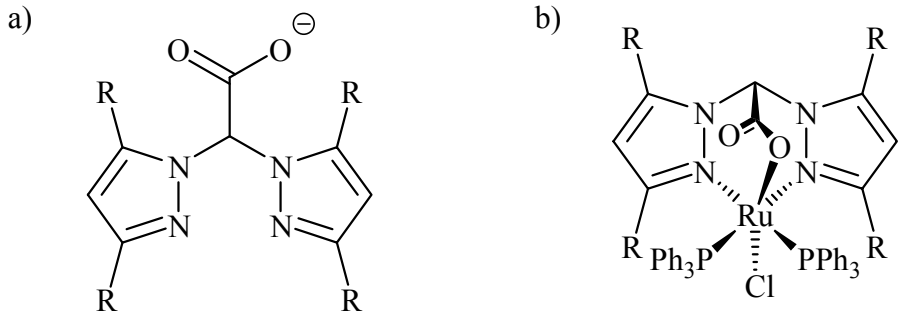


Abb. 2-46. Der Bis(pyrazol-1-yl)acetato-Ligand (bpza) und ein Ruthenium-Beispielkomplex.

Hier sind Substituenten in 3- und 5- Position der Pyrazolringe die Regel, insbesondere Methylgruppen (Abb. 2-46a, bpza: R = H, bdmpza: R = Me). In diesen Liganden liegt C_S-Symmetrie vor. Der Ersatz eines Pyrazolrings durch die Carboxylatgruppe sollte sich in sterischen und elektronischen Einflüssen bemerkbar machen. Zudem geht die Spiegelsymmetrie bei drei unterschiedlichen weiteren Liganden im Komplex, beispielsweise durch die Substitution eines PPh_3-Liganden, verloren. Gezeigt ist der zu den Cp- und Tp-Komplexen analoge bpza- beziehungsweise bdmpza-Komplex (Abb. 2-46b, R = H, Me) [115].

2.7.2 Aus der Chemie der Ruthenium-Tp-Komplexe

2.7.2.1 Vorstufen für die Synthese von Cumulenyliden-Komplexen

Als Ausgangsstufe für „Ruthenium“ wird üblicherweise Ruthenium(III)chlorid mit nicht exakter Anzahl an Kristallwassermolekülen verwendet. Daraus ist leicht der Ruthenium(II)-Komplex $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ darstellbar [116]. Aus diesem erhält man mit dem Kaliumsalz des Tp-Liganden direkt den Tp-Komplex $[RuCl(Tp)(PPh_3)_2]$ (Abb. 2-47) [114].

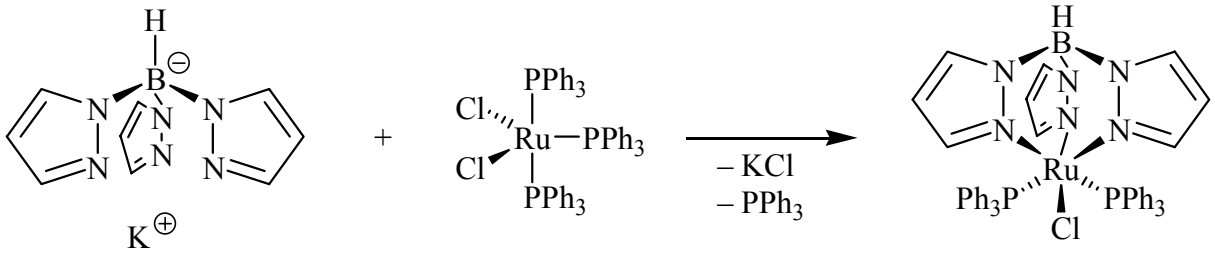


Abb. 2-47. Synthese von $[RuCl(Tp)(PPh_3)_2]$.

Der entstehende Komplex ist ein sechsfach koordiniertes 18-Valenzelektronensystem. Alternativ zu den beiden Triphenylphosphan-Liganden kommen häufig andere Liganden zum Einsatz. Als sehr verbreiteter Nicht-Phosphan-Ligand sei 1,4-Cyclooktadien (COD) genannt. Der analoge Komplex [RuCl(Tp)(COD)] wurde von Kirchner *et al.* eingeführt [117].

2.7.2.2 Benzyliden-Komplexe

Um den „Grubbs-Katalysator erster Generation“ hinsichtlich der Selektivität als Katalysator und der Stabilität zu verbessern, hat Sanford den Komplex $[RuCl_2(=CHPh)(PCy_3)_2]$ mit dem Kaliumsalz des Tp-Liganden zur Reaktion gebracht (Abb. 2-48) [90].

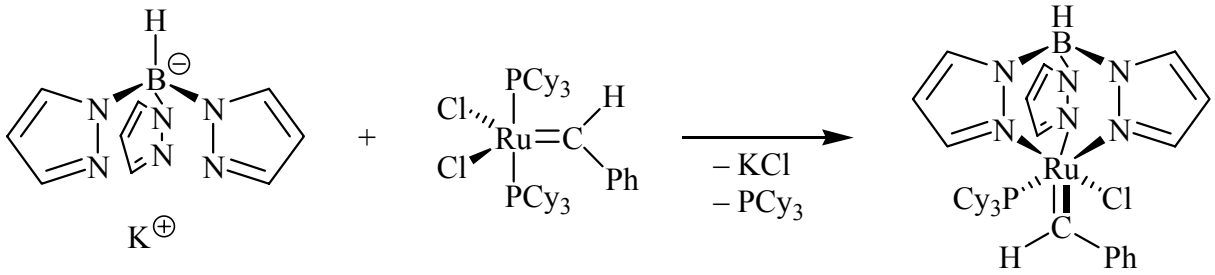


Abb. 2-48. Synthese des vom „Grubbs-Katalysator erster Generation“ abgeleiteten Tp-Komplexes.

Die Synthese von $[RuCl(Tp)(=CHPh)(PCy_3)]$ verläuft glatt innerhalb einer Stunde bei Raumtemperatur [90]. Sehr gute Stabilität gegenüber Sauerstoff als Feststoff und sogar in Lösung wird

gefunden. Die Zugabe von $Ag[BF_4]$ oder $Ag[SbF_6]$ führt zum erwarteten Niederschlag von Silberchlorid. Ohne Gegenwart koordinierender Lösungsmittel war eine Klärung des dabei entstandenen Produktgemisches jedoch nicht möglich. Bei vorherigem Zusatz von Wasser, Pyridin oder Acetonitril können jedoch die entsprechenden kationischen Komplexe $[Ru(Tp)(=CHPh)(PCy_3)(L)]^+$ (L = H_2O, Pyridin, MeCN) isoliert und im Fall von Wasser auch kristallisiert werden [90].

2.7.2.3 Vinyliden-Komplexe

Über die Fähigkeit terminaler Alkine, in einer Gleichgewichtsreaktion Phosphan-Liganden aus Ruthenium(II)-Komplexen verdrängen zu können, was nach einer Umlagerung zu Vinyliden-Komplexen führt, wurde bereits berichtet (Kap. 2.3.1). Von Kirchner *et al.* wurde diese Reaktion ausgehend vom Bisphosphan-Komplex $[RuCl(Tp)(PPh_3)_2]$ [114] mit Phenylacetylen gefunden [108].

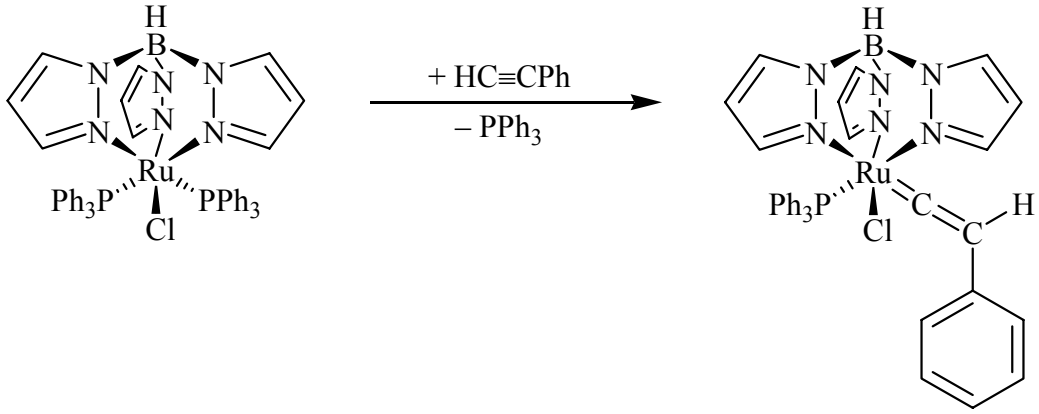


Abb. 2-49. Synthese des Tp-Vinyliden-Komplexes $[RuCl(Tp)(=C=CHPh)(PPh_3)]$.

In Gegenwart eines vierfachen Überschusses der Alkine Phenylacetylen und *para*-Tolylacetylen läuft die Synthese in 36 Stunden bei Raumtemperatur in THF ab [84, 108] und ist damit schneller als die des analogen Cp*-Komplexes $[RuCl(Cp^*)(=C=CHPh)(PPh_3)]$. Mit dem Cp-Liganden konnten auf diese Weise keine neutralen Vinyliden-Komplexe erhalten werden [51].

2.7.2.4 Cyclische Oxycarben-Komplexe

Die zur Synthese der Vinyliden-Komplexe analoge Umsetzung des Bisphosphan-Komplexes mit ω-Alkinolen zu cyclischen Oxycarben-Komplexen mit Tp-Liganden wurde ebenfalls von Kirchner veröffentlicht (Abb. 2-50) [74].

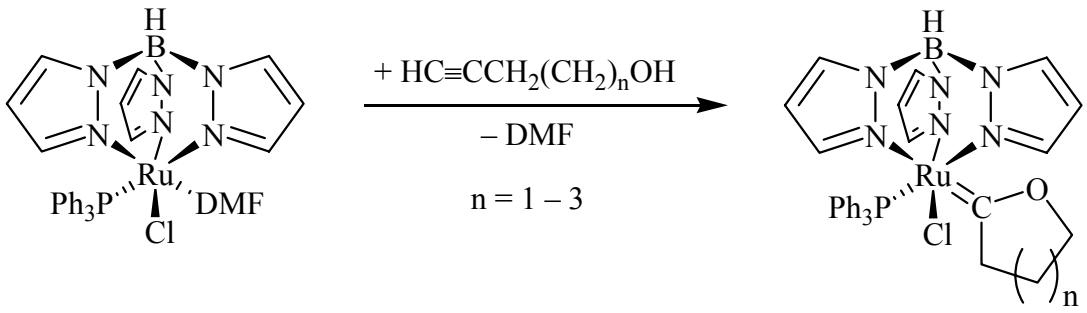


Abb. 2-50. Synthese der Tp-Oxycarben-Komplexe durch intramolekulare Cyclisierung.

Zunächst wurde der COD-Komplex mit dem Phosphan in DMF umgesetzt. Der so entstandene Phosphan-DMF-Komplex reagiert mit terminalen Alkinolen bei Raumtemperatur zu oxacyclischen Fischer-Carben-Komplexen ab. Von Beobachtungen intermediärer Vinyliden-Komplexe wurde nicht berichtet.

2.7.2.5 Aminocarben-Komplexe

Beispiele für die Addition einer Amino-Funktion an Vinyliden- oder Allenyliden-Liganden eines Tp-Komplexes wurden wiederum Kirchner *et al.* geliefert. In diesen speziellen Fällen handelt es sich um die intramolekulare Addition einer Aminogruppe, die an den Phosphan-Liganden geknüpft ist (Abb. 2-51) [80]. Die linke Seite der Grafik (Abb. 2-51) zeigt die Addition an den Vinyliden-Liganden, der intermediär bei der Umsetzung mit Phenylacetylen entsteht und sofort mit der Amino-Funktion reagiert. Die gleiche Reaktion mit 1-Hexin führt zu dem stabilen Vinyliden-Komplex [Ru(Tp)(=C=CH^{n}Bu)(PPh$_2$NHPh)][SbF$_6$], in dem kein Angriff der Aminogruppe beobachtet wird [80]. Auch bei der Addition an einen Allenyliden-Liganden (Abb. 2-51 rechte Seite) wird abhängig von den Substituenten eine unterschiedliche Reaktivität beobachtet. Hier kann der Allenyliden-Komplex in beiden Beispielen isoliert werden. Ist die Aminogruppe Phenyl-substituiert, so findet keine Addition zum Aminocarben-Komplex statt. Im gezeigten Beispiel, in dem ein *n*-Propylsubstituent an das Stickstoffatom gebunden ist, entsteht bei längerem Erwärmen der Aminocarben-Komplex [80].

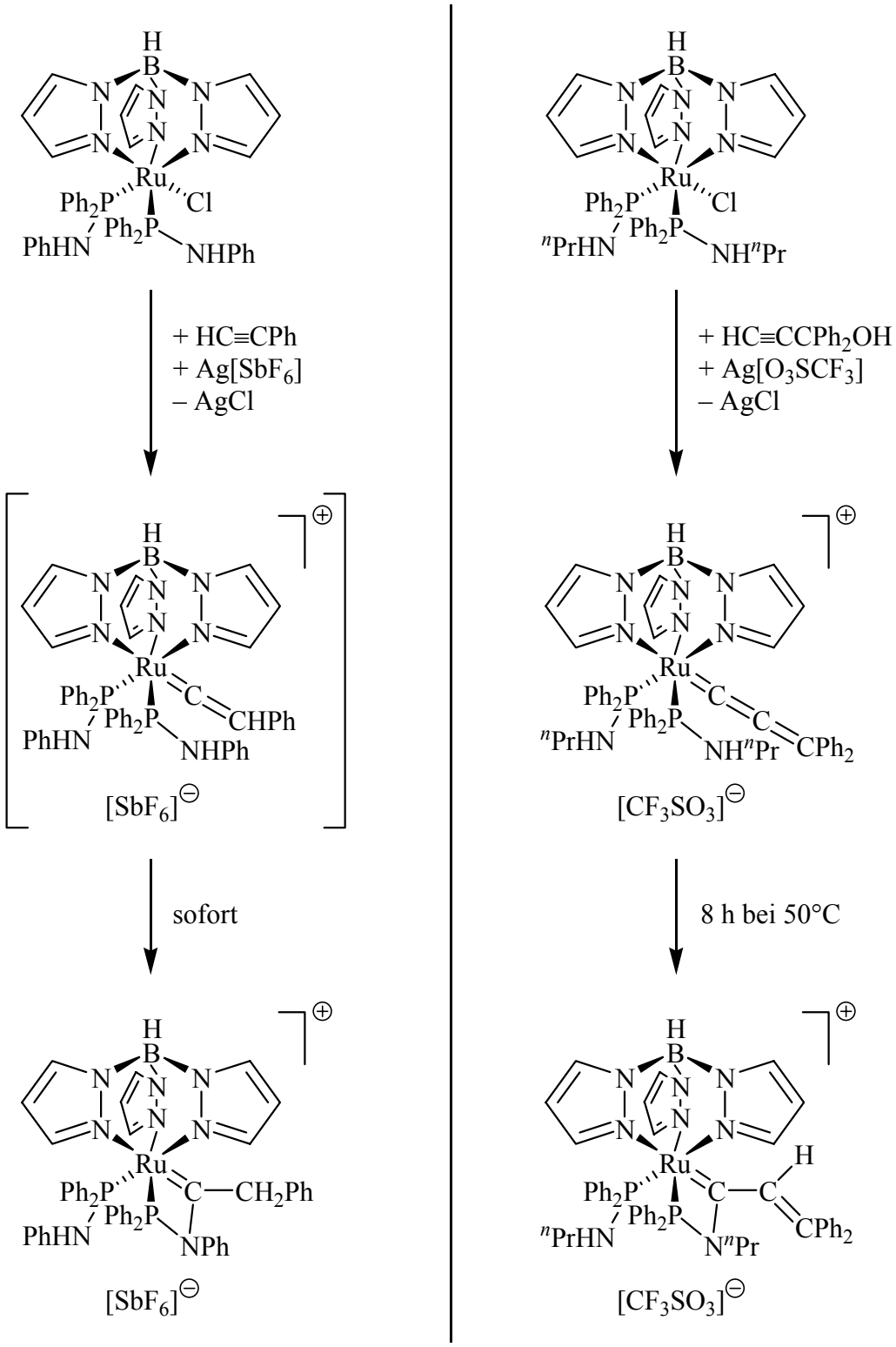


Abb. 2-51. Addition der Amino-Funktion an Tp-Vinyliden- und Allenyliden-Komplexe.

2.7.2.6 Carbonyl-Komplexe

Hinsichtlich der Reaktivität von Vinyliden-Liganden wurde bereits für einen Tp-Komplex berichtet (Kap. 2.5.1.2), dass molekularer Sauerstoff addieren und einen Carbonyl-Komplex bilden kann (Abb. 2-52d) [32]. Zu ganz ähnlichen Tp-Komplexen gelangt man aber auch, indem man in einen bereits existierenden Carbonyl-Komplex nach bekanntem Muster den tripodalen Liganden einführt (Abb. 2-52a) [107].

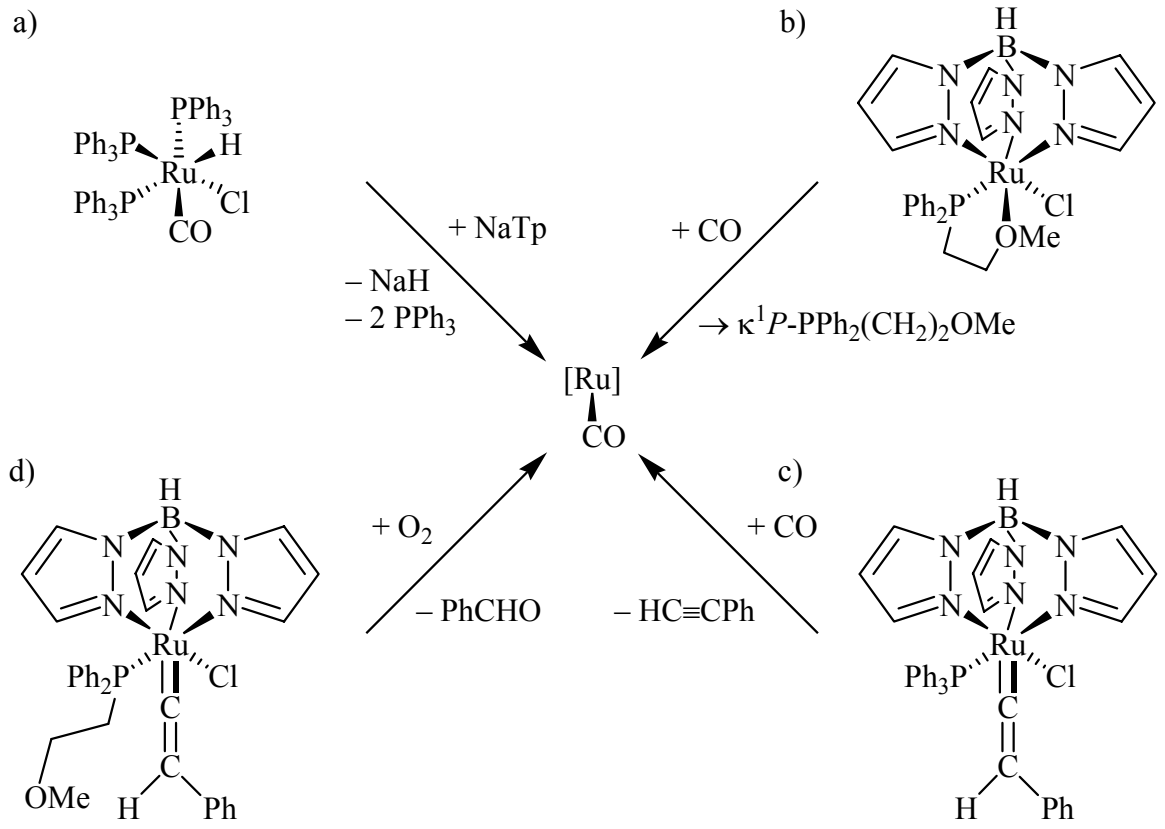


Abb. 2-52. Einige Routen zur Synthese von Tp-Carbonyl-Komplexen.

Es besteht auch die Möglichkeit, einen anderen Liganden durch Einleiten von gasförmigem Kohlenstoffmonoxid zu substituieren (Abb. 2-52b) [31]. Im dritten Beispiel (Abb. 2-52c) findet die gleiche Reaktion statt, allerdings wird hier ein Vinyliden-Ligand verdrängt [52], was die Reversibilität der Vinyliden-Komplexbildung (Kap. 2.3.1.3) verdeutlicht.

Bei der von Werner berichteten analogen Synthese des Dicarbonyl-Komplexes $[RuCl_2(CO)_2(\kappa^1P\text{-}P^iPr_2(CH_2)_2OMe)_2]$ dissoziieren gleich zwei hemilabile Liganden partiell [24].

2.7.2.7 Allenyliden-Komplexe

Die den ersten neutralen Tp-Allenyliden-Ruthenium-Komplexe wurden von Hill *et al.* veröffentlicht (Abb. 2-53) [84].

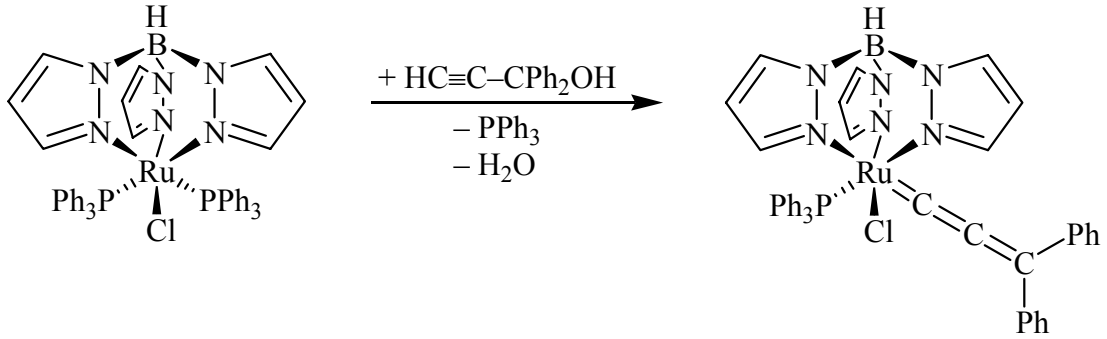


Abb. 2-53. Synthese des Allenyliden-Komplexes [RuCl(Tp)(=C=C=CPh$_2$)(PPh$_3$)].

Bei den gewählten Reaktionsbedingungen, die Ausgangsverbindungen in THF unter Rückflussbedingungen zu erhitzen, wird direkt die Bildung des farblich sehr intensiven, violetten Allenyliden-Komplexes beobachtet. Ein Vinyliden-Intermediat wurde hier nicht gefunden. Wird der Chloro-Ligand mit Ag[PF$_6$] aus dem Reaktionsgemisch entfernt, entsteht der analoge kationische Komplex [Ru(Tp)(=C=C=CPh$_2$)(PPh$_3$)$_2$][PF$_6$]. Das Ruthenium-Zentrum bleibt dabei sechsfach koordiniert.

2.7.3 Katalytische Reaktionen mit Tp-Komplexen

2.7.3.1 Olefin-Metathese

Nach Zusatz von Säuren (HCl) oder Lewis-Säuren ($AlCl_3$) sowie einem Phosphan-Abfangreagenz (CuCl) zeigt der Komplex [RuCl(Tp)(=CHPh)(PCy_3)] Metatheseaktivität bei der RCM von Diethyldiallylmalonat [90]. Der analoge neutrale Vinyliden-Komplex [RuCl(Tp)-(PPh_3)(=C=CHPh)] wurde erfolgreich auf die ROMP von Norbornen getestet [12]. In dem in der Tp-Chemie gerne herangezogenen Vergleich zur Chemie der Cp-Liganden weist der entsprechende Cp*-Komplex [RuCl(Cp*)(PPh_3)(=C=CHPh)] zwar noch Metatheseaktivität auf, jedoch wesentlich geringere als die Tp-Spezies. Für den kationischen Cp-Komplex [Ru(Cp)-(PPh_3)(=C=CHPh)][PF_6] wird keine Aktivität mehr gefunden [12].

Die tripodalen Liganden (Cp, Tp, bpza) können in Ruthenium-Metathesekatalysatoren die drei im Katalysecyclus unveränderten Liganden ersetzen. Dies sind in aktiven Katalysatoren wie den „Grubbs-Katalysatoren“ zwei Chloro-Liganden und ein Phosphan- oder NHC-Ligand (L in Abb. 2-54).

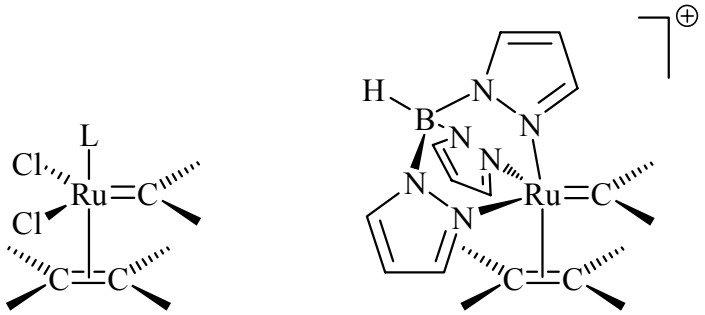
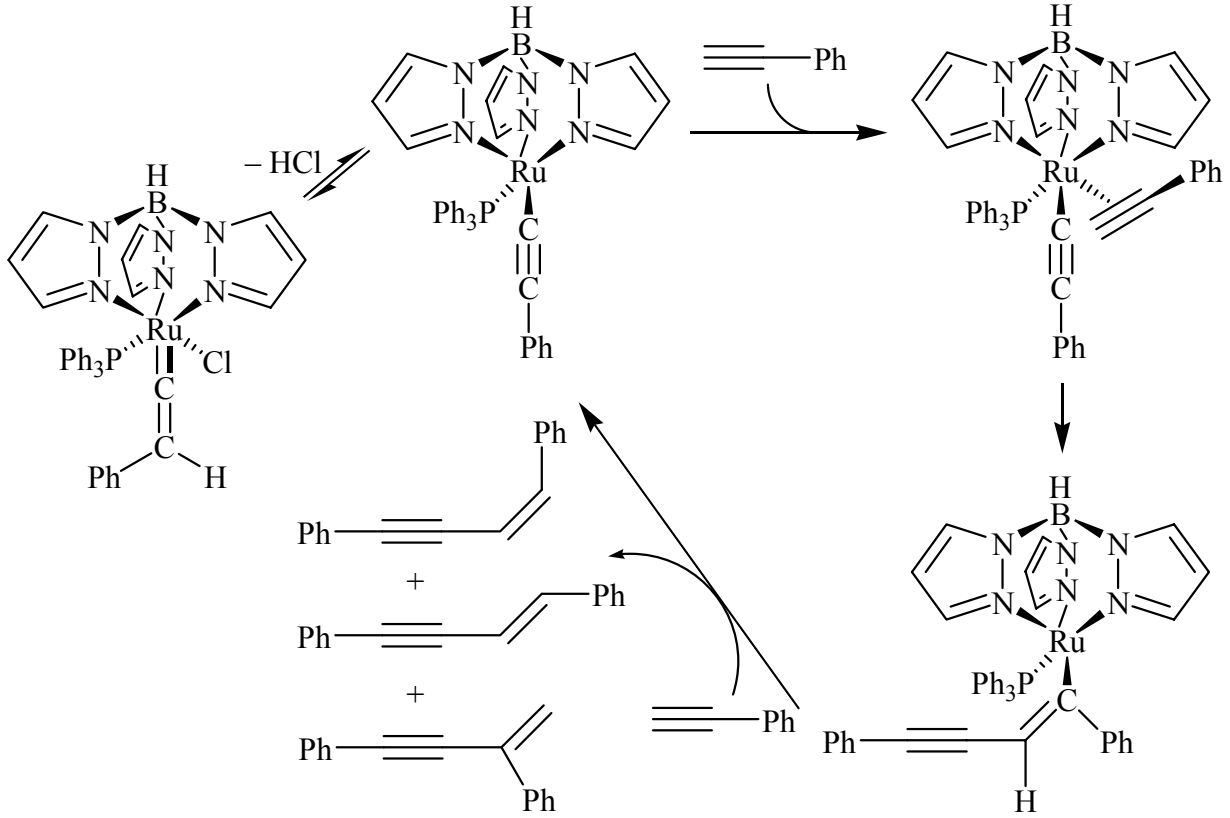


Abb. 2-54. Liganden-Vergleich von Ruthenium-Metathesekatalysatoren.

Da die genannten tripodalen Liganden nur einfach negativ geladen sind, muss der Ruthenium(II)-Komplex nun entweder positiv geladen sein oder einen weiteren negativ geladenen Liganden tragen. In letzterem Fall wird der Katalysecyclus aber ein Wechselspiel von fünf- und sechsfach koordinierten 16- und 18-Valenzelektronensystemen sein. Da der tripodale Ligand facial gebunden ist, kann sich die Geometrie weniger stark verändern, um die ideale Konformation für die Metathesereaktion einzunehmen. Die genannten Beispiele mit dem Tp-Liganden zeigen jedoch, dass es dennoch auch hier Katalyseaktivität gibt.

2.7.3.2 Dimerisierung von terminalen Alkinen

Kirchners Vinyliden-Komplex [RuCl(Tp)(=C=CHPh)(PPh_3)] weist katalytische Aktivität bezüglich der Dimerisierung von Alkinen auf (Abb. 2-55) [108]. Genau genommen wurde diese Reaktivität vor dem Komplex entdeckt, denn es wurden [RuCl(Tp)(PPh_3)$_2$] und Phenylacetylen im Überschuss zur Reaktion gebracht. Im Gegensatz zur Katalyseaktivität, die nur in aprotischen Lösungsmitteln beobachtet wird, ist die Bildung des Vinyliden-Komplexes unabhängig vom Lösungsmittel. Die Aktivität scheint stark abhängig von der Temperatur zu sein.


– HCl
Ph
Ph
Ph

2.7.3.3 Synthese von Nitrilen

Der neutrale Vinyliden-Komplex [RuCl(Tp)(=C=CHPh)(PPh_3)] [108] ist auch ein Intermediat bei der katalysierten Reaktion von terminalen Alkinen mit Hydrazinen zu Nitrilen (Abb. 2-56) [118]. Beginnt man die Reaktion mit dem Vinyliden-Komplex, steht nach der Abspaltung des Carben-Liganden nur terminales Alkin als neuer Ligand zur Verfügung. Geht man wie bei der Vinyliden-Komplexsynthese vom Bistriphenylphosphan-Komplex aus, konkurriert dabei freigesetztes Phosphan mit dem Alkin um die Koordination.

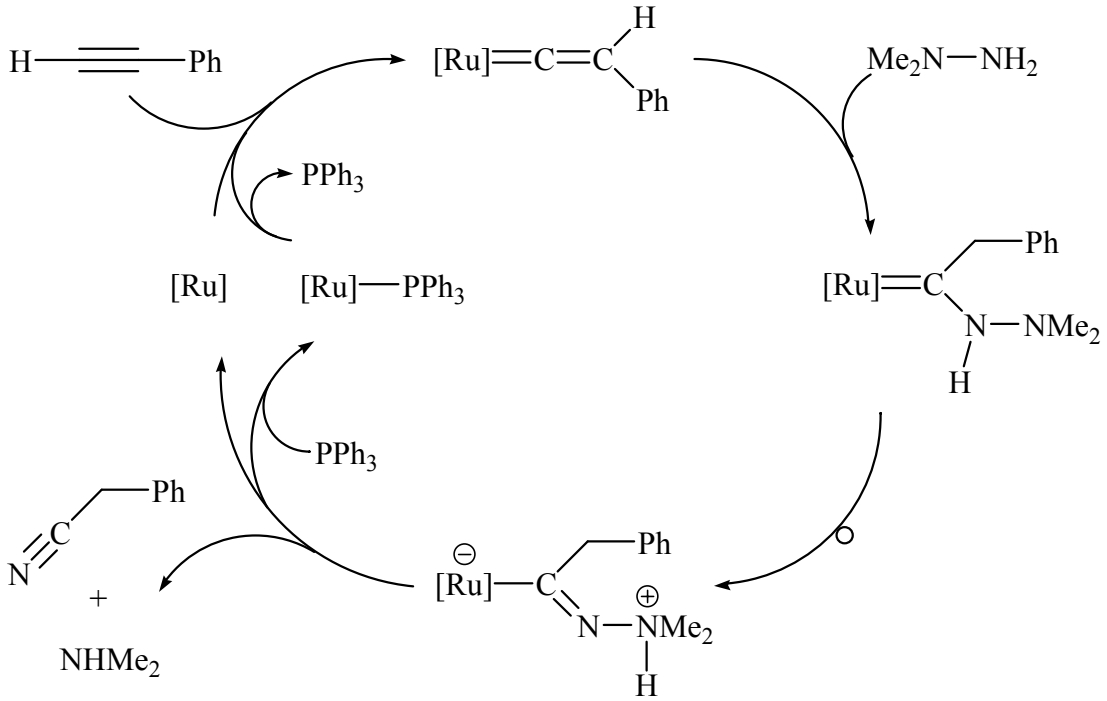


Abb. 2-56. Katalysierte Umsetzung von Hydrazinen mit terminalen Alkinen zu Nitrilen.

3 Motivation und Aufgabenstellung

3.1 Motivation

Wie die vorgestellte Chemie mit dem Tp-Liganden gezeigt hat, führt die Arbeit mit tripodalen Liganden am Ruthenium zu interessanten Komplexen und sogar zu Katalysatoren für die Olefin-Metathese und für weitere C-C-Verknüpfungsreaktionen. Die Bis(pyrazol-1-yl)acetato-Liganden (bpza) bieten durch ihre Synthesewege die Möglichkeit zu mannigfaltiger Modifikation. So wurden zum Beispiel Bis(3,5-*tert*.-butylpyrazol-1-yl)acetat [119], Bis(campherpyrazol-1-yl)acetat [120] und Bis(menthylpyrazol-1-yl)acetat [121] dargestellt. Letztere gehen auf Edukte aus dem „chiral pool“ zurück und führen ein prochirales Zentrum in die Komplexe ein. Das die drei Donorgruppen verknüpfende Atom ist in bpza-Liganden ein Kohlenstoffatom, welches ein substituierbares Wasserstoffatom trägt. Dies ermöglicht die Einführung eines Substituenten, über den der Ligand beziehungsweise der Komplex an Trägermaterialien gebunden werden kann [122]. Offensichtliche Vorteile sind also die Einführung chiraler Information [120] und die Möglichkeit zur Festphasenfixierung der Komplexe über den bpza-Liganden [122]. Diese beiden Eigenschaften sind für Katalysatoren besonders interessant. Anstelle der Carboxylatgruppe wurden auch zahlreiche andere Donorgruppen eingeführt. Eine gute Übersicht dazu liefert Otero [123]. Zudem sind bpza-Liganden robust und nicht wie Tp-Liganden hydrolyseempfindlich. Die Carboxylatgruppe im koordinierten Liganden weist einen anderen *trans*-Einfluss auf als die beiden Pyrazoldonoren und könnte durch Protonierung möglicherweise labilisiert und aktiviert werden.

Vergleiche von Cp-, Tp- und bpza-Liganden gibt es bereits in der Literatur. Für den Titan-Komplex [Ti(bdmpza)Cl_3] (bdmpza = Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)acetat) wurde gefunden, dass die Ethylenpolymerisation besser verläuft als mit dem analogen Cp-Komplex [124]. Für Carbonyl-Komplexe von Gruppe-VII-Metallen wurde festgestellt, dass bpza und bdmpza weniger gut elektronendonierend sind als Tp^{Me_2}, Tp, Cp und Cp* [112]. Für den Wolfram-Alkinylcarbin-Komplex [W(bdmpza)(≡C–C≡CR)$(CO)_2$] (R = $SiMe_3$, Ph) hingegen wurde gefunden, dass die Donoreigenschaften von bdmpza zwischen denen von Cp (am schwächsten) und Tp (am stärksten in dieser Reihe) anzusiedeln sind. Es ist aber bekannt, dass diese Eigenschaft auch vom Metall abhängig sein kann, an das die Liganden koordiniert sind [125].

Wenn die neuen bpza-Liganden auch nicht so verbreitet sein mögen, wurden doch zahlreiche Komplexe beispielsweise mit Mangan [112, 121], Rhenium [112, 121, 126], Titan [124, 127], Hafnium, Zirconium [128], Niob [111, 129, 130], Tantal [130], Eisen [119, 131], Zink [119, 132] und Wolfram [133] synthetisiert. Auch dass die Liganden gut an Ruthenium koordinieren, ist mehrfach dokumentiert [115, 120, 121, 134].

3.2 Aufgabenstellung

Die Synthese und Analyse von neutralen Ruthenium-Cumulenyliden-Komplexen mit bpza- und bdmpza-Liganden stand im Mittelpunkt dieser Arbeit. Dabei lag das Augenmerk auf Carben-, Vinyliden- und Allenyliden-Komplexen mit Ruthenium in der Oxidationsstufe II. Die bereits bekannte Tatsache, dass sich mehrere Isomere bilden können, wenn die weiteren Liganden unterschiedlich sind, sollte besondere Beachtung finden.

Vergleiche mit den zum großen Teil bereits bekannten analogen Tp-Komplexen hinsichtlich der Darstellung sollten dokumentiert werden. Dabei sollte gegebenenfalls zwischen mehreren Isomeren der bpza-Komplexe unterschieden werden. Die Darstellung und die Eigenschaften der Isomere untereinander zu vergleichen, ergibt sich natürlich schon aus der Idee.

Der Hauptfokus dieser Arbeit lag auf der Darstellung und Analyse verschiedener Metallacumulene. Die Prüfung auf deren Tauglichkeit als Katalysatoren in der Olefin-Metathese war in Kooperation mit Dr. Cezary Pietraszuk möglich.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Isomerie in Komplexen mit Heteroskorpionat-Liganden

4.1.1 Der *trans*-Einfluss des tripodalen Liganden

Der Tp-Ligand koordiniert mit drei Pyrazolringen an das Zentralmetall. In einem oktaedrischen Komplex befindet sich jeweils *trans*-ständig zu einem Pyrazolring ein weiterer Ligand, wobei keine Bevorzugung einer Position vorliegen kann. Unterschiedliche Bindungslängen zwischen dem Zentralmetall und den koordinierenden Pyrazol-Stickstoffatomen sind daher auf den jeweiligen Einfluss des *trans*-ständigen Liganden zurückzuführen.

Bei *N,N,O*-Heteroskorpionat-Liganden wie den bpza-Liganden koordinieren aber zwei Pyrazoldonoren und eine Carboxylatgruppe an das Metall. Anstelle einer C_3-Drehachse weist dieser nur noch eine Spiegelebene auf. Bei der Bildung eines oktaedrischen Komplexes mit drei weiteren Liganden sollte, sofern diese unterschiedlich sind, eine Bevorzugung hinsichtlich der Positionen der Koordination zu beobachten sein. Bei gleichen Liganden hingegen sind unterschiedliche Bindungslängen zwischen ihnen und dem Zentralmetall zu erwarten, abhängig davon, ob sie *trans* zu einem Pyrazolring oder *trans* zur Carboxylatgruppe koordiniert sind.

Beim bpza-Ruthenium-Komplex mit zwei Triphenylphosphan- und einem Chloro-Liganden wurden bereits zwei Isomere beobachtet. Eine Umwandlung des symmetrischen in das asymmetrische Isomer und zurück ist hierbei möglich und kontrollierbar (Abb. 4-1) [115].

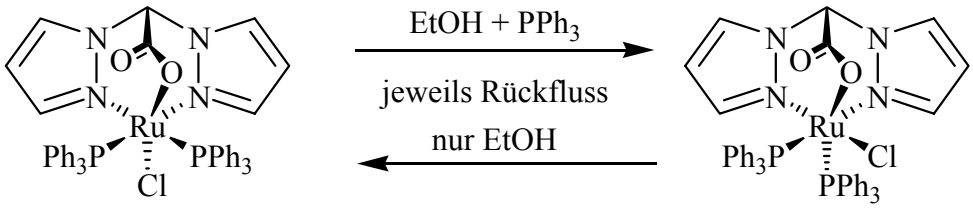


Abb. 4-1. Unterschiedliche Isomere des Komplexes [Ru(bpza)Cl(PPh_3)$_2$].

Die Isomerisierung erfolgt über die vorübergehende Abspaltung eines Phosphan- oder eines Chloro-Liganden. Die Beobachtung, dass die Isomerisierung in Ethanol deutlich schneller vonstatten geht als in THF, deutet darauf hin, dass die Dissoziation des Chloro-Liganden vorliegt

oder zumindest überwiegt. Dieses Ergebnis wird durch die Beobachtung gestützt, dass bei der Reaktion von [Ru(bpza)Cl(PPh_3)$_2$] mit Thalliumacetat keine Reaktion beobachtet werden kann [135]. Die Koordination des Triphenylphosphan-Liganden, der von dem zweizähnigen Acetato-Liganden zunächst verdrängt werden sollte, ist hier offensichtlich sehr stabil. Dazu im Gegensatz steht die leichte Dissoziation eines Triphenylphosphan-Liganden aus dem analogen bdmpza-Komplex [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)$_2$] [135]. Die Methylgruppe in Position 3 der Pyrazolringe ragt weit in die Koordinationssphäre der einzähnigen Liganden hinein, was eine Labilisierung der Phosphan-Koordination zur Folge hat. Die beiden Komplexe [Ru(bpza)Cl(PPh_3)$_2$] und [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)$_2$] sind sich elektronisch sehr ähnlich [155], weshalb die unterschiedliche Reaktivität hauptsächlich auf die sterischen Unterschiede zurückgeführt wird. Von dem bdmpza-Komplex [115] wird übrigens stets nur das symmetrische Isomer isoliert.

4.1.2 Mögliche Isomere hinsichtlich der Position der Koordination

Komplexe wie [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)$_2$] [115] enthalten eine Spiegelebene, wenn die beiden Phosphan-Liganden *trans* zu den Pyrazolgruppen des bdmpza-Liganden koordiniert sind. Bei der Substitution eines Phosphan-Liganden durch einen Liganden L geht die Spiegelebene verloren. Dies führt dazu, dass verschiedene Stereoisomere möglich und die Atome im bdmpza-Liganden nicht mehr chemisch äquivalent sind, was zur Verdoppelung der NMR-Resonanzen der Pyrazolringe führt. In Abb. 4-2 sind die drei Isomere, zu denen jeweils noch ein Enantiomer gehört, gezeigt.

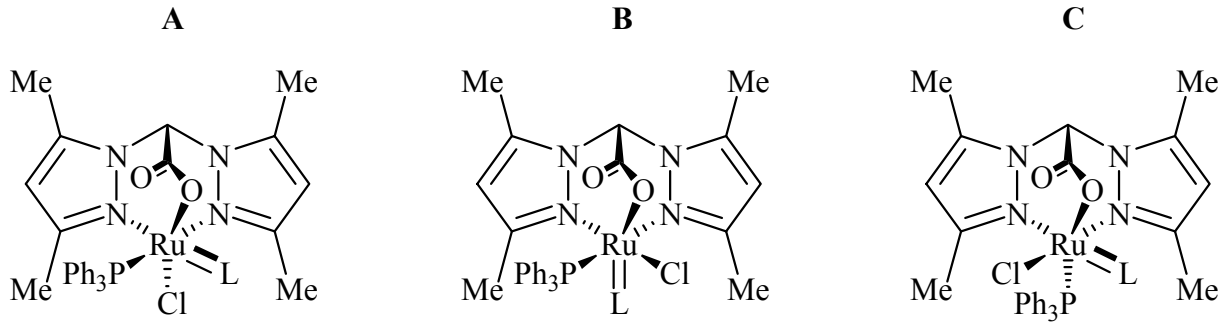


Abb. 4-2. Mögliche Stereoisomere bezüglich der Position der Koordination.

Durch den *trans*-Einfluss der Pyrazol-Akzeptor-Liganden wird das Phosphan wohl bevorzugt *trans* dazu und nicht *trans* zur Carboxylatgruppe koordinieren, es sei denn, dass der Ligand L durch seine Eigenschaften die Koordination bestimmt. Das Enantiomerenpaar C hier wird somit unwahrscheinlich. Dies erleichtert die Bezeichnung von spektroskopischen Daten, da sich stets nur eine Pyrazolgruppe des bdmpza-Liganden in Nachbarschaft zum Phosphan-Liganden befin-

det. Sie wird in dieser Arbeit mit einem Apostroph gekennzeichnet (Abb. 4-3). Für den Bisphosphan-Komplex mit bpza-Liganden wurde aber auch dasjenige Isomer gefunden, bei dem ein Phosphan-Ligand *trans* zur Carboxylatgruppe koordiniert.

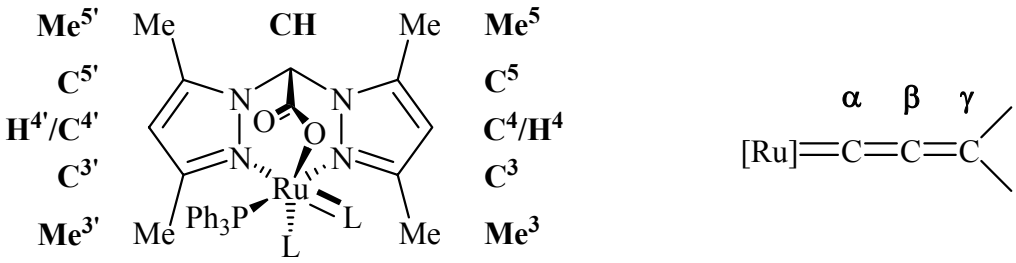


Abb. 4-3. Benennung der wichtigsten Positionen des bdmpza-Liganden und einer Cumulenyliden-Kette.

In den Röntgenstrukturanalysen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, trägt stets das Stickstoffatom, das *trans* zum Phosphan-Liganden koordiniert ist, die Nummer 21 (N21). Die Nummerierung der Cumulenyliden-Liganden beginnt bei C31.

4.1.3 Isomerie hinsichtlich der Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung

Cumulenyliden-Komplexe besitzen eine formale Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung. Eine Besonderheit dieser Doppelbindung ist, dass um sie eine schnelle Rotation stattfinden kann. Ohne Rotation wären bei ungleicher Substitution des Cumulenyliden-Liganden bis zu vier Rotationsisomere (0°, 90°, 180°, 270°) denkbar. Diese resultieren aus den Wechselwirkungen von zwei energetisch ungleichen zueinander senkrecht stehenden Metall-d-Orbitalen mit dem Akzeptororbital im Liganden. Berücksichtigt man sterische Einflüsse und Überlegungen zur Geometrie der Molekülorbitale, sind meistens nur noch zwei Rotationsisomere (0° und 180°) von Bedeutung (Abb. 4-4). Abhängig von der Höhe der Rotationsbarriere kann man die einzelnen Rotamere bei einer gegebenen Temperatur beobachten oder nicht.

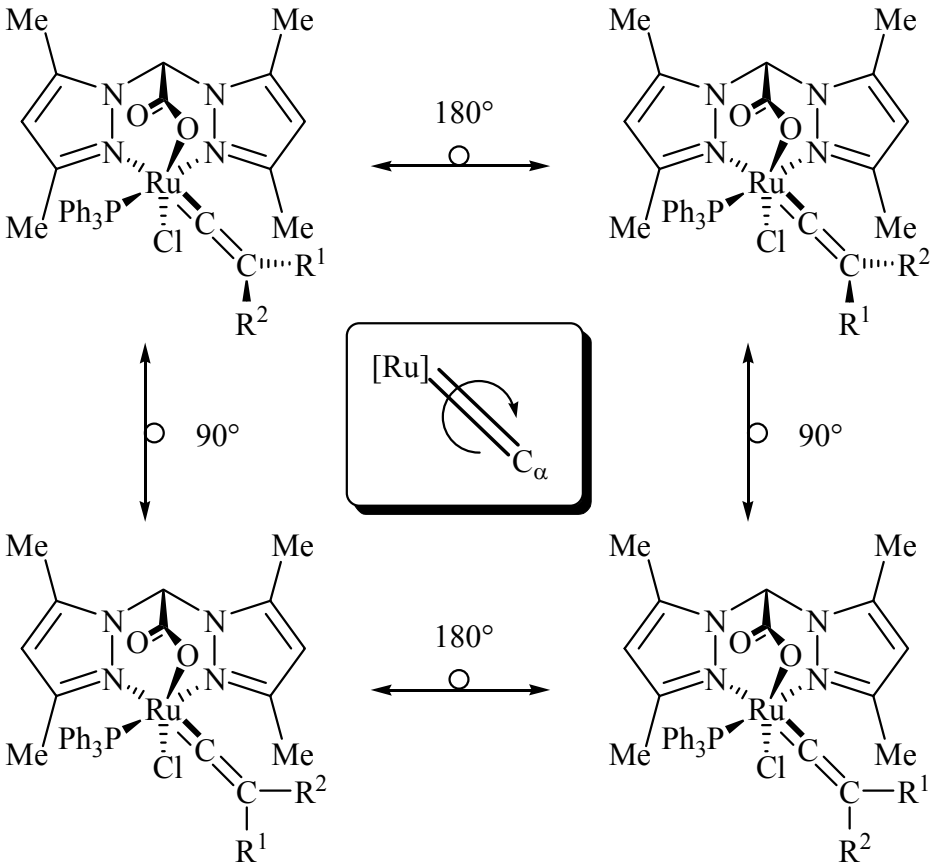


Abb. 4-4. Rotationsisomere bezüglich der Drehung um die Ru-C_α-Bindung.

In zahlreichen Veröffentlichungen wurde mit Rechnungen und dynamischen NMR-Untersuchungen belegt, dass die Rotation um die Metall-Cumulenyliden-Doppelbindung bei Raumtemperatur schnell ist. Das Auftreten von Koaleszenz bei tieferen Temperaturen unterstützt dies [72, 82, 95, 97, 136, 137].

4.2 Vorstufen für die Synthese von bpza-Cumulenyliden-Komplexen

Die Vorstufen für die Synthesen von Cumulenyliden-Komplexen mit bpza- und bdmpza-Liganden werden auf sehr ähnliche Art und Weise erhalten wie bei Tp-Komplexen. Die Bisphosphan-Komplexe entstehen leicht bei der Umsetzung von $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ mit dem Kaliumsalz eines bpza-Liganden (Abb. 4-5) [115].

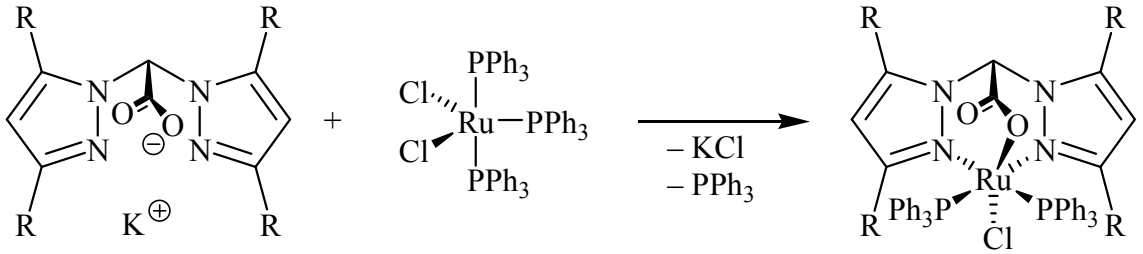


Abb. 4-5. Synthese der Komplexe $[Ru(bpza)Cl(PPh_3)_2]$ (R = H) und $[Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)_2]$ (R = Me).

Da diese Liganden als freie Säuren synthetisiert werden, müssen die Kaliumsalze in vorangehenden Schritten durch Reaktionen mit Kalium-*tert*.-butanolat hergestellt werden. Die Salze können isoliert und mit einem Dichloro-Komplex zur Reaktion gebracht werden. Die gesamte Synthese (Abb. 4-5) von $[Ru(bpza)Cl(PPh_3)_2]$ beziehungsweise dem bdmpza-Analogon lässt sich aber auch als Eintopfreaktion in zwei Schritten ohne Isolierung der Salze K[bpza] und K[bdmpza] durchführen. Der entstehende Komplex ist stabil gegenüber Wasser, das zum Entfernen von überschüssigen Kaliumsalzen eingesetzt wird.

4.3 Benzyliden-Komplexe

4.3.1 Vorbemerkung

Potentielle neue Metathese-Katalysatoren können beispielsweise vom „Grubbs-Katalysator erster Generation“ abgeleitet werden. Auf diese Weise synthetisierte Sanford den Ruthenium-Benzyliden-Komplex mit einem Tp-Liganden (Abb. 4-6) [90]. Das Produkt ist ein grüner, luft-stabiler Komplex.

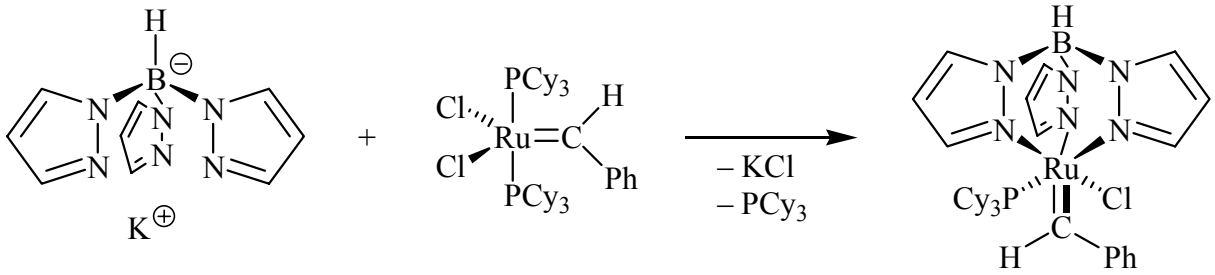


Abb. 4-6. Darstellung des vom „Grubbs-Katalysator erster Generation“ abgeleiteten Tp-Komplexes.

4.3.2 Synthese der Benzyliden-Komplexe ausgehend von $[RuCl_2(=CHPh)(PCy_3)_2]$

Die analoge Reaktion mit K[bdmpza] beziehungsweise K[bpza] liefert die ebenfalls grünen und gegenüber Wasser sowie Sauerstoff äußerst stabilen Komplexe $[Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PCy_3)]$ (**B2**) [138] und $[Ru(bpza)Cl(=CHPh)(PCy_3)]$ (**B1**, Abb. 4-7).

Im ^{1}H-NMR-Spektrum der Benzyliden-Komplexe ist für das Wasserstoffatom am α-Kohlenstoffatom eine große Tieffeldverschiebung zu erwarten. So wird das Signal für den Komplex $[RuCl(Tp)(=CHPh)(PCy_3)]$ bei 20.01 ppm gefunden [90]. Eine Resonanz im ^{1}H-NMR-Spektrum von **B1** bei 20.09 ppm kann somit dem H_α zugeordnet werden. Bei beiden Substanzen liegt dieses Signal als Dublett vor. Es resultiert aus der Kopplung mit dem Phosphorkern des Phosphan-Liganden. Die $^3J_{HP}$-Kopplungen betragen 9.5 Hz für $[RuCl(Tp)(=CHPh)(PCy_3)]$ und 8.0 Hz für $[Ru(bpza)Cl(=CHPh)(PCy_3)]$ (**B1**).

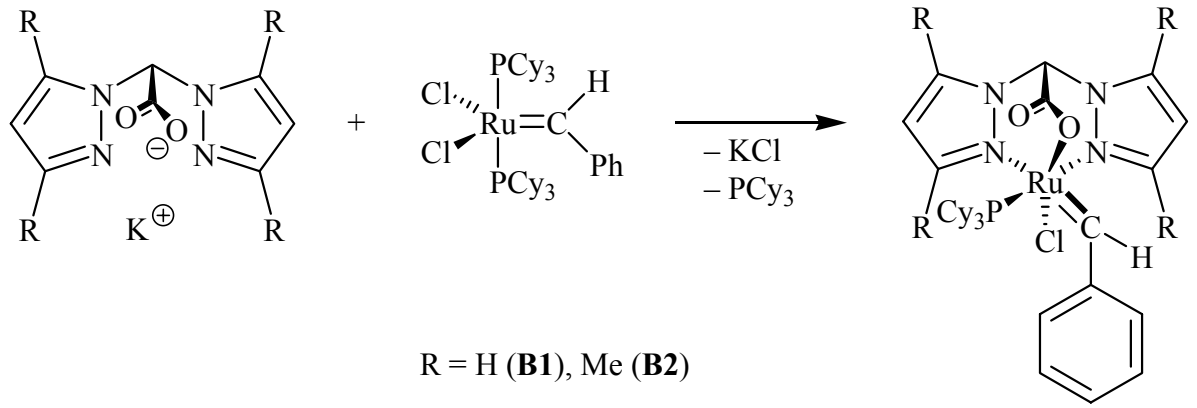


Abb. 4-7. Synthese der vom „Grubbs-Katalysator erster Generation“ abgeleiteten bpza-Komplexe.

Das Signal des C_α ist ebenfalls extrem zu tiefem Feld verschoben und wird im Spektrum von **B1** bei 328.3 ppm gefunden. Beim Tp-Komplex werden 333.7 ppm ($^2J_{CP}$ = 19.3 Hz) gemessen. Die erwartete Dublett-Aufspaltung aufgrund der $^2J_{CP}$-Kopplung wird für **B1** jedoch nicht beobachtet, da das Signal insgesamt sehr schwach und verrauscht ist. Während die ^{1}H-NMR-Signale des Tricyclohexylphosphan-Liganden aufgrund zahlreicher Kopplungen untereinander und mit dem Phosphorkern angesichts der ähnlichen chemischen Verschiebung ununterscheidbar überlagert sind, wird der Phenylsubstituent des Carben-Liganden gut aufgelöst.

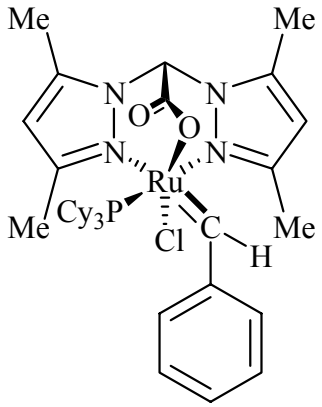
Das ^{31}P-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett-Signal bei 26.6 ppm. Dieser Wert befindet sich im gleichen Bereich wie der, den Sanford für den Tp-Komplex berichtet (33.6 ppm) [90]. Allerdings deutet dies darauf hin, dass der Phosphan-Ligand im bpza-Komplex weniger Elektronendichte abgibt.

Nach der Synthese von [RuCl(Tp)(=CHPh)(PCy_3)] wird das entstehende Kaliumchlorid ausgefällt und abfiltriert [90]. Angesichts der hohen Stabilität von **B1** kann diese Vorgehensweise verändert werden. Ein größerer Überschuss K[bpza] und eine längere Reaktionszeit stellen dabei sicher, dass [$RuCl_2$(=CHPh)(PCy_3)$_2$] vollständig abreagiert. Das spätere Abtrennen von KCl und überschüssigem K[bpza] gelingt gut säulenchromatographisch an Kieselgel. Das so aufgearbeitete Produkt lässt die Bestätigung der Verbindung durch eine Elementaranalyse zu.

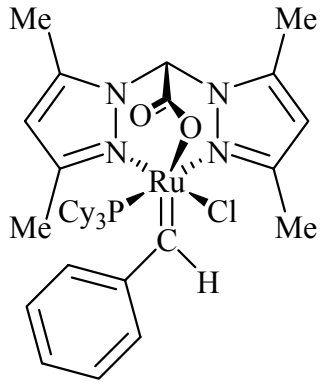
Der Komplex [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PCy_3)] (**B2**) kann auf die gleiche Weise erhalten werden. Bei der säulenchromatographischen Reinigung isoliert man hier jedoch zwei grüne Banden. Die getrennte Aufarbeitung ergibt zwei Benzyliden-Komplexe, die sich NMR-spektroskopisch unterscheiden, aber ähnlich sind. Für die Pyrazolgruppen des bdmpza-Liganden werden getrennte Signalsätze gefunden. Dies ist angesichts einer fehlenden Spiegelebene im Molekül, wie sie im Komplex [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)$_2$] [115] vorhanden ist, nicht verwunderlich.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum muss für H_{α} wieder ein Dublett bei sehr tiefem Feld vorhanden sein. Gefunden werden Werte von 20.47 (**B2a**) und 20.45 ppm (**B2b**) mit ^{31}P-Kopplungen von $^{3}J_{HP}$ = 11.60 Hz beziehungsweise $^{3}J_{HP}$ = 8.80 Hz. Im ^{13}C-NMR-Spektrum liegen die Resonanzen des α-Kohlenstoffatoms bei 326.4 und 325.7 ppm, wobei für das zweite Isomer (**B2b**) die Aufspaltung durch die Kopplung mit dem Phosphorkern aufgelöst wird. Sie beträgt 15.7 Hz. Diese Werte sind denen des bpza- und des Tp-Komplexes ähnlich. In den ^{31}P-NMR-Spektren sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Während für **B2a**, ähnlich wie für **B1**, ein Wert von 25.6 ppm gefunden wird (**B1**: 26.6 ppm), zeigt das Spektrum von **B2b** das Signal bei 19.7 ppm.

Wie alle in dieser Arbeit vorgestellten Substanzen wurden auch die beiden Isomere von [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PCy_3)] (**B2**) mit zweidimensionalen NMR-Experimenten analysiert. Durch die Auswertungen der HMQC- und HMBC-NMR-Spektren lässt sich die Konnektivität der Wasserstoffatome an die Kohlenstoffatome sowie der Kohlenstoffatome untereinander weitestgehend klären. Über Heteroatome hinweg sind Kopplungen bei diesen Experimenten aber nur in Ausnahmefällen zu erkennen. Die Gruppen, die als solche durch die Kopplungen über Bindungen identifiziert werden, sind bei beiden Isomeren gleich. Durch ROESY-NMR-Experimente wird dann jeweils die die räumliche Anordnung der Gruppen zueinander aufgeklärt. Es wird beobachtet, dass sich der Phosphan-Ligand stets nur zu einer Methylgruppe des bdmpza-Liganden in räumlicher Nähe befindet ($Me^{3'}$). Würde der Phosphan-Ligand *trans* zur Carboxylatgruppe des bdmpza-Liganden koordinieren, müsste man erwarten, dass er symmetrisch zu beiden Methylgruppen des bdmpza-Liganden eine Raumkopplung erzeugt. Bei räumlicher Nähe zu nur einer dieser Methylgruppen koordiniert er folglich *trans* zu dem Pyrazolring, zu dessen Methylgruppe (Me^{3}) er keine Raumkopplung aufweist. Die Koordination *trans* zu einem Pyrazolring scheint auch angesichts der elektronischen Eigenschaften von Phosphan-, Pyrazol- und Carboxylat-Liganden sinnvoll zu sein. Aus diesen Beobachtungen kann gefolgert werden, dass die beiden gefundenen Substanzen wirklich Koordinationsisomere sind und den Typen A und B (Abb. 4-8) zugeordnet werden können. Die Kreuzsignale im ROESY-NMR-Spektrum, die von der Kopplung von Protonen des Benzyliden-Liganden mit denen der Methylgruppe Me^{3} des bdmpza-Liganden herrühren, ermöglichen die endgültige Zuordnung der Isomere zu den Typen A (Cumulenyliden *trans* Pyrazol, Abb. 4-8a) und B (Cumulenyliden *trans* Carboxylat, b).



Isomerentyp A
B2a



Isomerentyp B
B2b

Abb. 4-8. Die beiden Isomere A und B des Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PCy_3)] (B2a und B2b).

Die komplette NMR-Analyse der Substanzen ermöglicht die Zuordnung der Signale zu den Atomen. Dadurch fallen aber auch schlecht erklärbare Besonderheiten auf. Im Bereich von circa 0.8 bis 2.1 ppm befindet sich wie beim bpza-Komplex [Ru(bpza)Cl(=CHPh)(PCy_3)] (**B1**) ein breiter verschwommener Bereich der Tricyclohexylphosphan-Resonanzen, aus denen hier die Signale der vier Methylgruppen des bdmpza-Liganden scharf herausstechen. Für **B2a** werden diesen Methylgruppensignalen 1.42, 2.51, 2.56 und 3.05 ppm zugewiesen, während die entsprechenden Signale für **B2b** bei 1.26, 1.45, 2.52 und 2.60 ppm liegen. Die 2D-NMR-Analyse zeigt, dass das Signal bei 3.05 ppm im Spektrum von **B2a** von der gleichen Methylgruppe hervorgerufen wird wie die Resonanz bei 1.26 ppm im Falle von **B2b**. Interessanterweise ist dies die Methylgruppe, die dem Tricyclohexylphosphan-Liganden benachbart ist. Tauschen der Benzyliden- und der Chloro-Ligand ihre Plätze, verändert sich die chemische Verschiebung der Methylgruppe um 1.79 ppm zu hohem Feld hin. Die anderen drei Werte resultieren gemäß ihrer Ähnlichkeit von den gleichen Methylgruppen. Insbesondere die dem Ruthenium-Zentrum abgewandten Methylgruppen des bdmpza-Liganden in den Positionen 5 und 5’ unterscheiden sich nur marginal, und zwar sowohl zwischen den verschiedenen Cumulenyliden-Komplexen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, als auch zwischen den unterschiedlichen Isomeren davon. Im weiteren Text werden sie daher kaum noch gesondert erwähnt.

4.3.3 Röntgenstrukturanalysen der Benzyliden-Komplexe B1 und B2b

Von den Komplexen [Ru(bpza)Cl(=CHPh)(PCy_3)] (**B1**) und [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PCy_3)] (Benzyliden *trans* Carboxylat, **B2b**) wurden Einkristalle erhalten. Im Falle von **B1** zeigte sich, dass in dem sehr kleinen Kristall zahlreiche Lösungsmittelmoleküle stark fehlgeordnet mitkristallisiert sind, weshalb eine vollständige Verfeinerung nicht möglich war. Die Analyse des Benzyliden-Komplexes ist jedoch gelungen (Tabelle und Abb. 4-9).

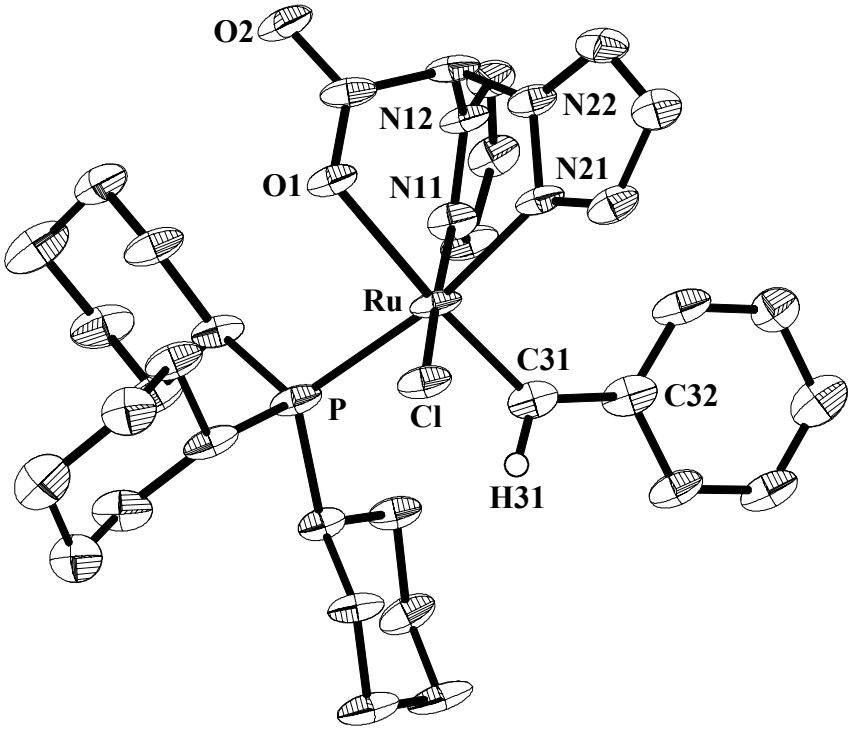


Abb. 4-9. Röntgenstrukturanalyse von [Ru(bpza)Cl(=CHPh)(PCy_3)] (B1).

Der Benzyliden-Ligand koordiniert *trans* zur Carboxylatgruppe. Es liegt somit ein Isomer vom Typ B vor. Die Ru-C_α-Bindung ist 1.859(10) Å lang. Dieser Wert liegt zwischen dem, der für den neutralen, aber nur fünffach koordinierten Komplex [$RuCl_2$(=CHPh-*p*-Cl)(PCy_3)$_2$] (1.839(3) Å) [9] und dem, der für den kationischen sechsfach koordinierten Tp-Komplex [Ru(Tp)(=CHPh)(H_2O)(PCy_3)][BF_4] (1.878(4) Å) [90] gefunden wird. Sowohl im Tp-Komplex als auch in **B1** liegt eine Koordination eines Tricyclohexylphosphan-Liganden *trans* zu einem Pyrazol-Liganden vor. Die Bindungslänge d(Ru-N21) beträgt 2.113(10) Å in **B1** und ist vergleichbar mit der im Tp-Komplex (2.129(3) Å). Die entsprechenden Ru-P-Bindungen sind nahezu gleich mit 2.387(4) in **B1** und 2.3822(13) Å im Tp-Komplex.

	[Ru(bpza)Cl(=CHPh)(PCy_3)] (**B1**)	[Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PCy_3)] (**B2b**)
	Bindungslängen [Å]	
Ru-O1	2.223(6)	2.200(3)
Ru-N11	2.072(9)	2.110(3)
Ru-N21	2.113(10)	2.125(3)
Ru-C31	1.859(10)	1.882(4)
Ru-P	2.387(4)	2.4089(15)
Ru-Cl	2.424(3)	2.4102(14)
C31-C32	1.469(17)	1.478(6)
	Bindungswinkel [°]	
O1-Ru-C31	174.7(4)	175.41(14)
O1-Ru-Cl	90.64(19)	87.20(8)
O1-Ru-N11	86.1(3)	87.12(11)
N21-Ru-C31	95.5(4)	93.25(15)
N21-Ru-P	169.7(2)	169.67(9)
N21-Ru-N11	85.3(4)	84.42(12)
C31-Ru-Cl	88.0(3)	90.42(14)
C31-Ru-P	94.5(4)	96.05(13)
C31-Ru-N11	94.7(4)	94.85(16)
Cl-Ru-P	90.71(11)	86.21(4)
Cl-Ru-N11	172.6(3)	171.98(8)
Ru-C31-C32	133.4(9)	132.7(3)

Tabelle zu Abb. 4-9 und Abb. 4-10. Ausgewählte Daten der Röntgenstrukturanalysen von B1 und B2b.

Von [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PCy_3)] (**B2**) konnte ebenfalls ein Kristall erhalten werden, der sich zur Röntgendiffraktometrie eignete [138]. In **B2** ist der Benzyliden-Ligand *trans* zur Carboxylatgruppe koordiniert ist (Tabelle und Abb. 4-10). Es handelt sich daher um das Isomer vom Typ B (**B2b**). Die Ru-C_α-Bindungslänge beträgt 1.882(4) Å und ist ein wenig länger als die im kationischen Tp-Komplex [Ru(Tp)(=CHPh)(H_2O)(PCy_3)][BF_4] (1.878(4) Å) [90] und im analogen bpza-Komplex [Ru(bpza)Cl(=CHPh)(PCy_3)] (**B1**, 1.859(10) Å). Ebenfalls gleich im Tp-Komplex, in **B1** und im Komplex [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PCy_3)] (**B2b**) ist die Koordination eines Tricyclohexylphosphan-Liganden *trans* zu einem Pyrazol-Liganden. Der Wert für die Länge der Bindung Ru-N21 beträgt 2.110(3) Å in **B2b** und ist somit etwa ebenso groß wie im Tp-Komplex (2.129(3) Å) und in **B1** (d(Ru-N21) = 2.113(10) Å). Die entsprechenden Werte für die Ru-P-Bindungen sind mit 2.4089(15) (**B2b**), 2.3822(13) (Tp-Komplex) und 2.387(4) Å (**B1**) ähnlich.

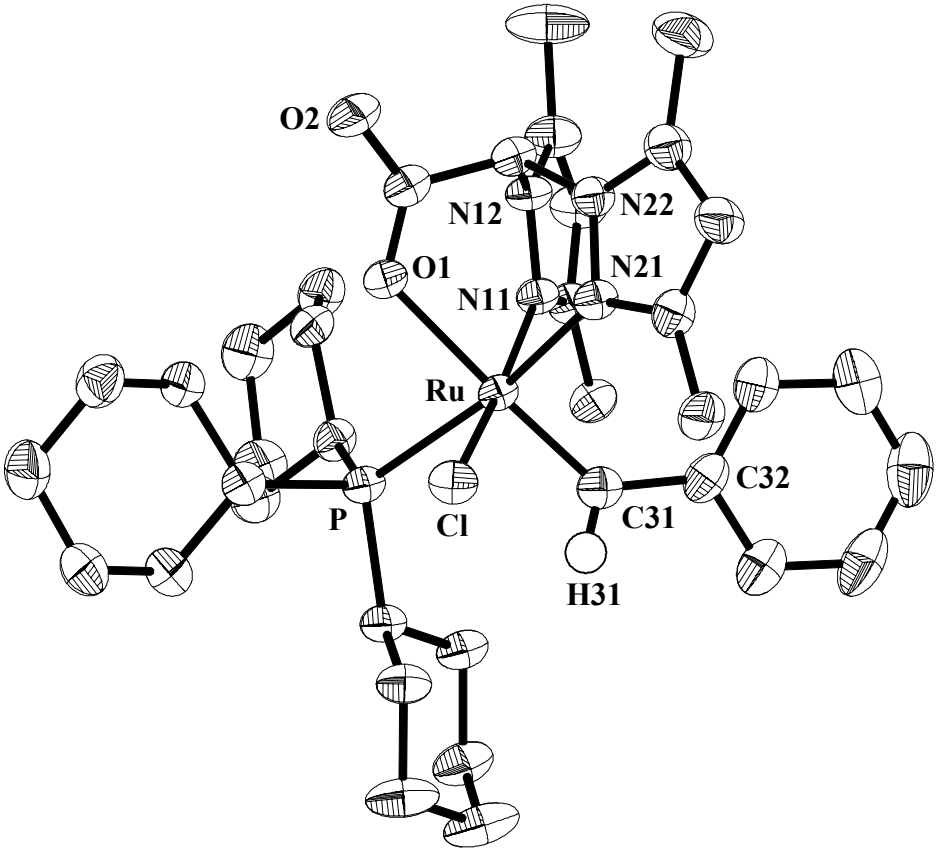


Abb. 4-10. Röntgenstrukturanalyse von [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PCy_3)] (B2b) und ausgewählte Daten.

Die Koordination des Benzyliden-Liganden *trans* zur Carboxylatgruppe des bpza-Liganden im Komplex [Ru(bpza)Cl(=CHPh)(PCy_3)] (**B1**) sei noch einmal kurz aufgegriffen. In Lösung werden in den ^{31}P-NMR-Spektren für **B1** und **B2a** nahezu gleiche Werte detektiert. Zu vergleichen sind aber die Spektren von **B1** und dem Isomer vom Typ B des Komplexes [Ru(bdmpza)Cl-(=CHPh)(PCy_3)] (**B2b**). Die Differenz der chemischen Verschiebung beträgt hier gute 6 ppm. Ein Unterschied von 5 ppm wurde aber bereits für die beiden Bisphosphan-Komplexe [Ru(bpza)Cl-(PPh_3)$_2$] und [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)$_2$] berichtet [115], wobei in beiden Fällen die bdmpza-Spezies die ^{31}P-NMR-Resonanzen beim höheren Feld zeigen.

4.3.4 Synthese der Benzyliden-Komplexe ausgehend von [$RuCl_2$(=CHPh)(PPh_3)$_2$]

Obige Synthesen gehen vom Tricyclohexylphosphan-Komplex [$RuCl_2$(=CHPh)(PCy_3)$_2$], dem „Grubbs-Katalysator erster Generation“, aus, der seinerseits aus dem in Lösung relativ instabilen Triphenylphosphan-Komplex [$RuCl_2$(=CHPh)(PPh_3)$_2$] durch Reaktion mit PCy_3 erhalten wird. Zur Synthese des Triphenylphosphan-Komplexes wird der leicht darzustellende Komplex [$RuCl_2$(PPh_3)$_3$] mit einer Phenyldiazomethan-Lösung umgesetzt [9]. Aktivität im Bereich der Metathese wäre aber erst für einen Komplex mit tripodalem Liganden zu erwarten, aus dem

durch Hilfsreagenzien der Phosphan-Ligand entfernt wurde. Folglich erscheint es sinnvoll, die zu **B1** und **B2** analogen Komplexe mit Triphenylphosphan-Liganden zu synthetisieren. Ein Problem könnte dabei die Aufarbeitung des Komplexes $[RuCl_2(=CHPh)(PPh_3)_2]$ darstellen. Entsprechend einer optimierten Vorschrift [139] wurde zunächst die Aufreinigung durch Fällen mit Methanol anstelle von Pentan durchgeführt und die Ausbeuteverluste in Kauf genommen, um saubereres Produkt zu erlangen.

Die Komplexe $[Ru(bpza)Cl(=CHPh)(PPh_3)]$ (**B3**) und $[Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PPh_3)]$ (**B4**) können auf die gleiche Weise erhalten werden wie zuvor die entsprechenden Tricyclohexylphosphan-Komplexe. Auch die hohe Stabilität gegenüber Wasser und Sauerstoff wird beobachtet, weshalb die säulenchromatographische Reinigung beziehungsweise Trennung an Kieselgel ebenfalls gut durchgeführt werden kann. Angesichts dessen kann auf die aufwendige und verlustreiche Reinigung des Edukt-Komplexes $[RuCl_2(=CHPh)(PPh_3)_2]$ verzichtet werden. Nach dessen Synthese genügt die Abtrennung der hochreaktiven Reste der Phenyldiazomethan-Lösung durch Waschen mit *n*-Pentan. Der feste Rückstand wird direkt in Dichlormethan mit dem Kaliumsalz des Liganden zur Reaktion gebracht (Abb. 4-11).

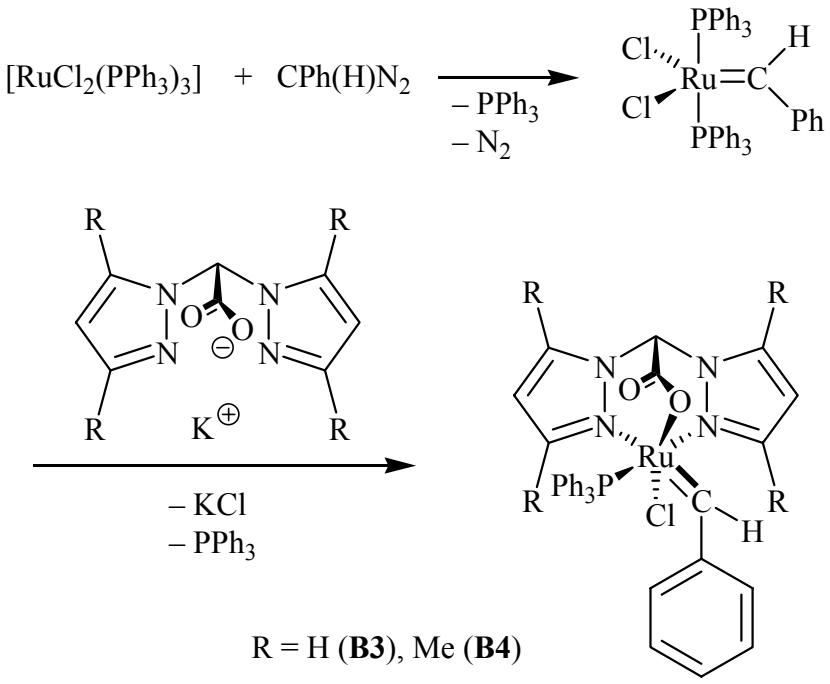


Abb. 4-11. Synthese der Benzyliden-Komplexe mit PPh_3-Liganden.

Die säulenchromatographische Trennung kann mit Lösungsmitteln technischen Reinheitsgrades an Luft durchgeführt werden. Der Komplex **B3** wird wie der analoge Tp-Komplex [RuCl-(Tp)(=CHPh)(PPh_3)], der bpza-Komplex [Ru(bpza)Cl(=CHPh)(PCy_3)] (**B1**) sowie die beiden Isomere des bdmpza-Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PCy_3)] (**B2a** und **B2b**) als grünes Pulver isoliert.

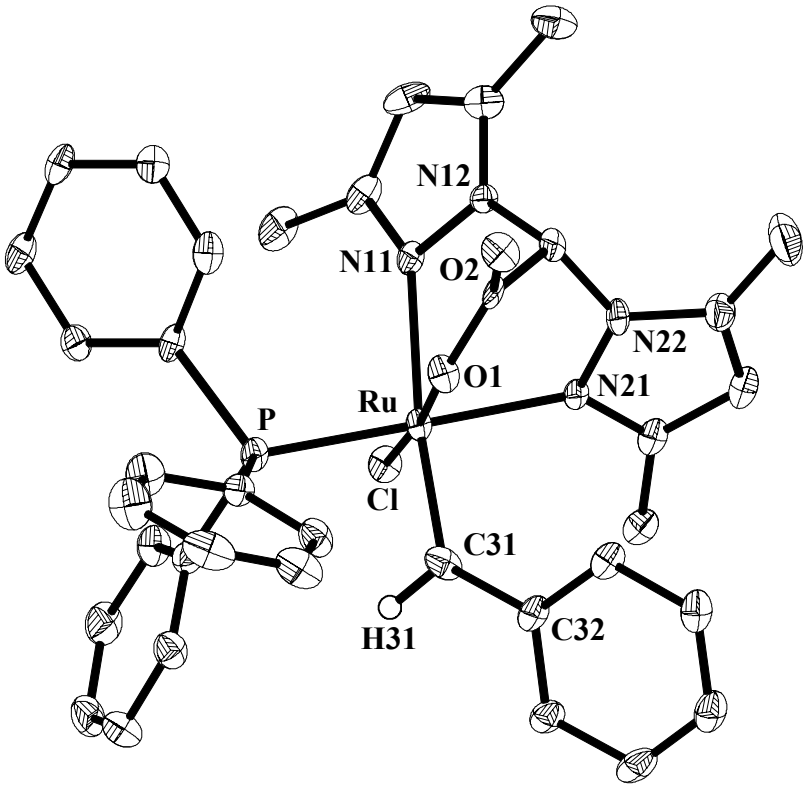
Das erwartete, charakteristische ^{1}H-NMR-Signal bei tiefem Feld wird bei 18.27 ppm mit einer ^{31}P-Kopplung von 12.0 Hz gefunden. Im ^{13}C-NMR-Spektrum liegt die Resonanz des α-Kohlenstoffatoms bei 337.8 ppm. Die Kopplung kann wiederum nicht aufgelöst werden. Das ^{31}P-NMR-Signal wird bei 39.6 ppm beobachtet und liegt somit um 13 ppm bei tieferem Feld als bei **B1**. Der Unterschied der beiden Komplexe ist aber der Phosphan-Ligand, dessen in **B1** gesättigte Sechsringe einen größeren +I-Effekt aufweisen als die aromatischen in **B3**. Zudem entfällt bei Cyclohexylsubstituenten der –M-Effekt der Phenylsubstituenten. Für den „Grubbs-Katalysator erster Generation“ und den analogen Triphenylphosphan-Komplex wird allerdings die umgekehrte Reihenfolge gefunden. Im Komplex [$RuCl_2$(=CHPh)(PPh_3)$_2$] liegt das ^{31}P-NMR-Signal bei 30.6 ppm und somit bei höherem Feld als im Komplex [$RuCl_2$(=CHPh)(PCy_3)$_2$] (36.6 ppm) [22].

Für den Komplex [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PPh_3)] werden zwei Isomere gefunden (**B4a** und **B4b**), die den Isomerentypen A und B zugeordnet werden können. Die NMR-spektroskopischen Daten sind vergleichbar. Während im ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektrum die Signale von H_α und C_α bei den Werten 19.25 ($^3J_{HP}$ = 15.5 Hz) und 331.7 ppm für **B4a** beziehungsweise 18.38 ($^3J_{HP}$ = 12.0 Hz) und 335.8 ppm für **B4b** beobachtet werden, liegen die ^{31}P-NMR-Werte bei 38.1 und 33.0 ppm. Die Phosphor-Signale werden in den Tricyclohexylphosphan-Komplexen **B1**, **B2a** und **B2b** jeweils bei circa 13 ppm höherem Feld detektiert als in den Triphenylphosphan-Komplexen **B3**, **B4a** und **B4b**.

Zu betonen ist, dass sich die Resonanz der Methylgruppe in direkter Nachbarschaft zum Phosphan-Liganden bei den Isomeren A und B des Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PPh_3)] (**B4a** und **B4b**) um 1.77 ppm in ihrer Lage unterscheidet. Fast der gleiche Wert wurde schon für den analogen Tricyclohexylphosphan-substituierten Komplex **B2** gefunden. Die kleinere chemische Verschiebung (0.38 ppm) ist auch hier für das Isomer B mit dem Benzyliden-Ligand *trans*-ständig zur Carboxylatgruppe zu beobachten. Sowohl bei **B2b** als auch bei **B4b** sind die ^{13}C-NMR-Signale des Phosphan-Liganden auffällig verbreitert. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass die Rotation des Phosphan-Liganden in Isomeren vom Typ B eingeschränkt ist und dadurch eine bessere Abschirmung der Methylgruppe in Position 3’ erreicht wird.

4.3.5 Röntgenstrukturanalyse von [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PPh$_3$)] (B4a)

Der wohl wichtigste Unterschied der Struktur des Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PPh$_3$)] (**B4a**) im Kristall zu den oben bereits gezeigten ist, dass der Benzyliden-Ligand *trans* zu einer Pyrazolgruppe koordiniert ist, also ein Isomer vom Typ A auskristallisiert ist (Tabelle und Abb. 4-12). Somit sind die Isomere A und B für bdmpza-Komplexe nicht nur NMR-spektroskopisch, sondern auch durch Röntgenstrukturanalysen belegt.



Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°] (fortgesetzt)	
Ru-O1	2.079(3)	O1-Ru-N11	84.50(15)
Ru-N11	2.270(4)	N21-Ru-C31	92.8(2)
Ru-N21	2.156(4)	N21-Ru-P	174.07(11)
Ru-C31	1.896(5)	N21-Ru-N11	79.74(16)
Ru-P	2.3099(15)	C31-Ru-Cl	89.66(16)
Ru-Cl	2.4062(13)	C31-Ru-P	86.86(18)
C31-C32	1.476(7)	C31-Ru-N11	172.4(2)
Bindungswinkel [°]		Cl-Ru-P	93.10(5)
O1-Ru-C31	96.81(19)	Cl-Ru-N11	89.15(11)
O1-Ru-Cl	173.50(10)	Ru-C31-C32	130.1(4)

Abb. 4-12. Röntgenstrukturanalyse von [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PPh$_3$)] (B4a) und ausgewählte Daten.

Die Länge der Ru-C_α-Bindung beträgt 1.896(5) Å und ist somit der entsprechenden Bindung im Isomer vom Typ B des Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PCy_3)] (**B2b**, 1.882(4) Å) und im verwandten Tp-Komplex (1.878(4) Å) [90] sehr ähnlich. In einem PPh_3-substituierten Komplex mit dem Benzyliden-Liganden *trans*-ständig zum Pyrazol liegt also eine etwas längere Carben-Doppelbindung vor als im PCy_3-substituierten Komplex mit dem Benzyliden-Liganden *trans*-ständig zum Carboxylat. Befinden sich ein PCy_3-Ligand und ein zum Benzyliden-Ligand *trans*-koordinierter Pyrazolring im Komplex, wird der kürzeste Wert für die Ru-C_α-Bindung gemessen. Allerdings sind sich die Werte recht ähnlich, und die negative Ladung des tripodalen Liganden ist im Falle von Tp teilweise in den Pyrazolringen delokalisiert. In diesen drei Komplexen liegen zwei weitere gleichartige Koordinationen vor. Jeweils ein Pyrazolring ist über ein Stickstoffatom *trans* zu einem Phosphan-Ligand koordiniert. Die Längen der Bindungen zwischen dem Ruthenium-Zentrum und dem Stickstoffatom betragen für [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PPh_3)] (**B4a**), [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PCy_3)] (**B2b**) und den Tp-Komplex von Sanford, [Ru(Tp)(=CHPh)-(H_2O)(PCy_3)][BF_4], 2.156(4), 2.125(3) und 2.129(3) Å. Das heißt, dass diese Bindung im Triphenylphosphan-Komplex länger ist als in den Tricyclohexylphosphan-Komplexen, in denen sie innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang ist. Die Situation der zugehörigen Ruthenium-Phosphor-Bindung verhält sich genau umgekehrt. Ermittelt wurden hier Werte von 2.3099(15), 2.4089(15) und 2.3822(13) Å für **B4a**, **B2b** und den Tp-Komplex. Die Bindungen zum sterisch anspruchsvolleren und besser donierenden Phosphan sind deutlich länger. Gleich ist den Komplexen der Benzyliden-Ligand. Im Komplex [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PPh_3)] (**B4a**) und dem Tp-Analogon koordiniert ein Pyrazolring *trans* zum Benzyliden-Ligand mit Werten von 2.270(4) und 2.200(4) Å für d(Ru-N_{trans}). Diese Bindungen sind deutlich länger als die oben bereits angeführten Ru-N-Bindungen, zu denen ein Phosphan-Ligand *trans*-ständig ist. Koordiniert ein Chloro-Ligand *trans* zu einem Pyrazolring, werden im Falle von **B2b** 2.110(3) Å für d(Ru-N_{trans}) gemessen, was ebenfalls deutlich kürzer ist als beim *trans*-ständigen Benzyliden-Ligand. Einen ähnlichen Vergleich kann man zwischen den beiden bdmpza-Komplexen und deren Carboxylatgruppe ziehen. In [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PCy_3)] (**B2b**) koordiniert der Benzyliden-Ligand *trans*-ständig und in **B4a** der Chloro-Ligand. Entsprechend ist die Ruthenium-Sauerstoff-Bindung im ersten Fall mit 2.200(3) Å merklich länger als im zweiten mit 2.079(3) Å.

4.4 Vinyliden-Komplexe

4.4.1 Vorbemerkung

Neutrale Vinyliden-Ruthenium(II)-Komplexe mit dem tripodalen Liganden Tp wurden bereits von Kirchner [108] und Hill [84] dargestellt. Beide gingen vom Komplex $[RuCl(Tp)(PPh_3)_2]$ aus. Jeweils mit einem mehrfachen Überschuss an Phenylacetylen [108] oder *para*-Tolylacetylen [84] wurde 36 Stunden lang bei Raumtemperatur in THF gerührt (Abb. 4-13).

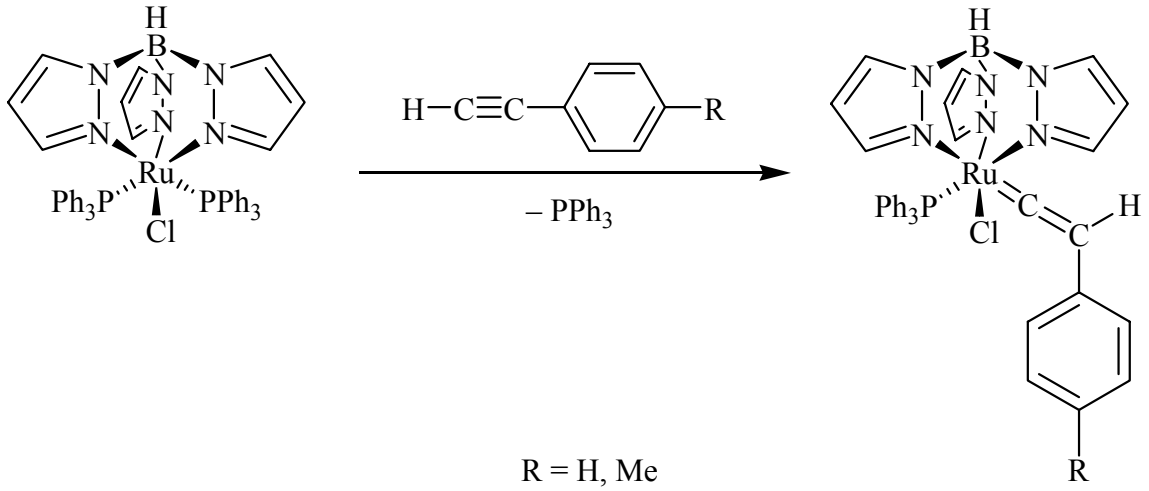


Abb. 4-13. Darstellung der Komplexe $[RuCl(Tp)(=C=CHPh)(PPh_3)]$ und $[RuCl(Tp)(=C=CHTol)(PPh_3)]$.

Angesichts der Ähnlichkeit der Tp- mit den bpza-Komplexen liegt es nahe, die Synthese von entsprechenden Vinyliden-Verbindungen auch ausgehend von $[Ru(bpza)Cl(PPh_3)_2]$ und $[Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)_2]$ [115] anzugehen und unter gleichen Bedingungen durchzuführen.
Die Abkürzung „Tol“ für Tolyl steht in der gesamten Arbeit für *para*-Tolyl, abgekürzt *p*-Tol.

4.4.2 Synthese von aromatisch substituierten Vinyliden-Komplexen

Bei gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Umsetzung des Tp-Komplexes wird $[Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)_2]$ in THF mit Phenylacetylen bei Raumtemperatur umgesetzt. Im Laufe der Reaktion verfärbt sich die zunächst gelbe Suspension orange und der Niederschlag löst sich.
Der Verlauf der Reaktion kann IR-spektroskopisch gut verfolgt werden. Im Spektrum des Edukt-Komplexes findet sich bei 1672 cm^{-1} (THF) eine intensive Bande, die der asymmetrischen

Carboxylat-Schwingung zugeordnet wird [115]. Im IR-Spektrum des Produkts liegt diese Bande bei 1679 cm^{-1}. Nach nur vier Stunden ist die Reaktion gemäß Abb. 4-14 abgeschlossen.

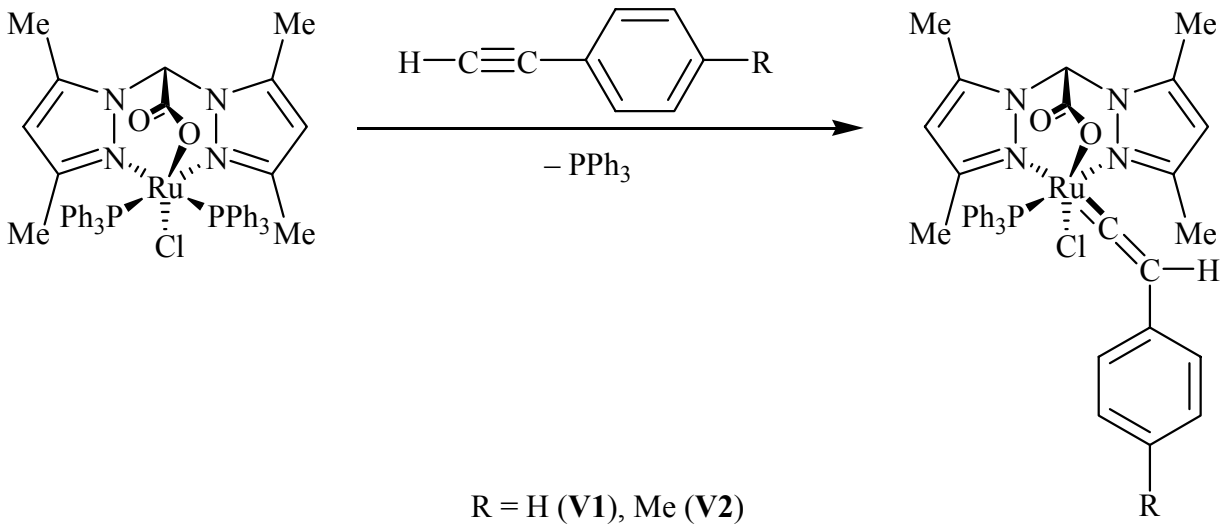


Abb. 4-14. Darstellung der aromatisch substituierten Vinyliden-Komplexe V1 und V2.

Die Analyse mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie ist auch bei Vinyliden-Komplexen, die von terminalen Alkinen abgeleitet werden, vereinfacht. Sofern keine anderen Signale den Bereich überlagern, gibt es für die Vinyliden-Liganden ein charakteristisches Signal im Bereich zwischen 3 und 5 ppm. In diesem Bereich findet sich die Resonanz des an das β-Kohlenstoffatom gebundenen Protons. Für die Komplexe [RuCl(Tp)(=C=CHR)(PPh_3)] werden entsprechende Signale für R = Phenyl bei 4.98 ppm ($^4J_{HP}$ = 3.9 Hz) [108] und für R = *para*-Tolyl bei 4.89 ppm ($^4J_{HP}$ = 4.0 Hz) [84] gefunden. Im Spektrum von [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHPh)(PPh_3)] (**V1**) sind in diesem Bereich jedoch zwei Dubletts zu erkennen, ein intensives bei 4.93 ppm und ein schwaches bei 4.37 ppm. Die Aufspaltungen betragen 4.9 und 4.0 Hz. Im Bereich aliphatischer Signale werden auch mehr Resonanzen gefunden als zunächst erwartet. Berücksichtigt man das Intensitätsverhältnis, das für die β-Protonen gefunden wird, kann von zwei Signalsätzen ausgegangen werden. Offensichtlich gibt es ein Haupt- und ein Nebenprodukt, die NMR-spektroskopisch sehr ähnlich zu sein scheinen. Es besteht wie bei den Benzyliden-Komplexen natürlich wieder die Möglichkeit, dass sich zwei Isomere gebildet haben, die sich in der Koordination der Liganden an das Zentralmetall unterscheiden.

Die den Methylgruppen des bdmpza-Liganden in den Positionen 3 und 3' zuzuordnenden Resonanzen des intensiveren Signalsatzes liegen bei 1.87 und 2.40 ppm. Bei dem nur ungefähr ein Fünftel so intensiven Satz belaufen sich die entsprechenden Werte auf 1.59 und 2.46 ppm. Im Gegensatz zu den Isomeren der Benzyliden-Komplexe [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PR_3)], **B2a** und **B2b** (R = Cy) beziehungsweise **B4a** und **B4b** (R = Ph), können diese Signale direkt in dieser

Reihenfolge verglichen werden. Der erste Wert wird von der Resonanz der Protonen derjenigen Methylgruppe hervorgerufen, die dem Phosphan-Liganden benachbart ist. Das schwächere Signal ist um rund 0.3 ppm zu höherem Feld verschoben, jedoch ist dies nicht vergleichbar mit dem Effekt bei den Benzyliden-Komplexen.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum wird neben einem exponierten Signal für die α-Position des Vinyliden-Liganden auch eine Resonanz für das β-Kohlenstoffatom zu finden sein. Für den Tp-Phenyl-Vinyliden-Komplex [RuCl(Tp)(=C=CHPh)(PPh_3)] betragen diese Werte 368.9 (C_α) und 144.0 (C_β) ppm mit Kopplungen von 18.8 und 1.7 Hz [108]. Für den analogen Tolyl-Vinyliden-Komplex [RuCl(Tp)(=C=CHTol)(PPh_3)] werden 370.0 ppm ($^2J_{CP}$ = 19.4 Hz) für das α-Kohlenstoffatom und 112.0 ppm ohne Phosphor-Kopplung für das C_β berichtet [84]. Die Werte für C_α sind inklusive ihrer Kopplungen sehr ähnlich, die für das β-Kohlenstoffatom weichen um immerhin 32 ppm voneinander ab. Die entsprechenden Resonanzen des intensiven Signalsatzes des bdmpza-Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHPh)(PPh_3)] (**V1**) zeigen sich bei 362.5 und 115.3 ppm mit Kopplungen von 24.0 und 4.4 Hz, die des schwächeren bei 369.3 ($^2J_{CP}$ = 24.0 Hz) und 113.1 ppm (keine Kopplung). Diese Daten ähneln einander und dem Tolyl-substituierten Tp-Komplex [RuCl(Tp)(=C=CHTol)(PPh_3)].

Die ^{31}P-NMR-Resonanzen werden zu 37.5 und 32.3 ppm für die beiden Signalsätze von **V1** bestimmt, während die Signale der Tp-Komplexe bei 37.5 (Ph) und 37.6 (Tol) ppm gefunden werden. Zumindest die intensiven Resonanzen von **V1** zeigen große Ähnlichkeit mit denen der bekannten Tp-Verbindungen.

Welche Auswirkungen der Übergang vom Phenyl- zum *para*-Tolyl-Vinyliden-Liganden auf die NMR-Resonanz des β-Kohlenstoffatoms im bdmpza-Komplex hat, sollte durch dessen Synthese geklärt werden. Bei der Reaktion von [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)$_2$] mit *para*-Tolylacetylen verfärbt sich die gelbe Suspension wiederum binnen vier Stunden unter Lösung des Niederschlags orange. Im IR-Spektrum kann ebenfalls die Verschiebung der Bande um 7 Wellenzahlen zu 1679 cm^{-1} beobachtet werden.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHTol)(PPh_3)] (**V2**) enthält zwei Signalsätze im Verhältnis 10:1. Die Daten für die beiden Methylgruppen Me$^{3'}$ und Me^3 des bdmpza-Liganden sowie für das β-Wasserstoffatom des Vinyliden-Liganden lauten für den intensiven und den schwachen Signalsatz 1.89 und 1.59, 2.40 und 2.45 sowie 4.89 ($^4J_{HP}$ = 4.9 Hz) und 4.27 ($^4J_{HP}$ = 4.3 Hz) ppm. Die Ähnlichkeit mit **V1** ist offensichtlich sehr groß. Die Resonanz der Methylgruppe Me$^{3'}$ verschiebt sich erneut um 0.3 ppm zu höherem Feld, und die Signale des β-Protons haben fast die identische Lage.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum können vom schwachen Signalsatz lediglich die Resonanzen des Triphenylphosphan-Liganden gefunden werden. Die Werte für das α- und das β-Kohlenstoffatom des Hauptprodukts betragen 364.2 und 115.1 ppm, und die zugehörigen Kopplungen belaufen sich auf 24.4 und 3.1 Hz. Auch diese Werte decken sich fast genau mit den für [Ru(bdmpza)Cl-(=C=CHPh)(PPh_3)] (**V1**) gefundenen. Die Einführung der Methylgruppe in den aromatischen Substituenten zeigt hier also keine Auswirkungen.

Das ^{31}P-NMR-Spektrum bestätigt die große Ähnlichkeit der Komplexe. Die beiden Isomere können hier gut unterschieden werden. Der Wert des intensiven Signals beträgt 37.5, der des schwachen 32.6 ppm.

Die geringe Intensität des zweiten Isomers von [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHTol)(PPh_3)] (**V2**) ist eine gute Voraussetzung für die Analyse des Hauptisomers mit zweidimensionalen NMR-Experimenten. Einige Kreuzsignale sind hervorzuheben. Im HMQC-NMR-Spektrum bestätigt ein Kreuzsignal zwischen 4.89 und 115.1 ppm die korrekte Zuordnung der Kohlenstoffresonanz des C_β. Kreuzsignale im ROESY-NMR-Spektrum (alle in ppm) zwischen 1.89 ($Me^{3'}$) und 7.73 (*o*-PPh_3), 2.40 (Me^3) und 6.63 (*o*-Tol) sowie 4.89 (H_β) und 7.73 (*o*-PPh_3) sind so zu deuten, dass der Phosphan-Ligand zu der einen und der Vinyliden-Ligand zu der anderen Methylgruppe in 3-Position des bdmpza-Liganden benachbart ist. Zudem gibt es ein schwaches Signal zwischen 4.89 (H_β) und 2.40 (Me^3), aber kein Kreuzsignal zwischen 1.89 ($Me^{3'}$) und 6.63 (*o*-Tol). Daraus kann geschlossen werden, dass es sich beim Hauptisomer des Komplexes [Ru(bdmpza)Cl-(=C=CHTol)(PPh_3)] (**V2**) um ein Isomer vom Typ A handelt. Analoge Analysen ergeben das gleiche Ergebnis für [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHPh)(PPh_3)] (**V1**). Die fast identischen chemischen Verschiebungen in den ^{31}P-NMR-Spektren von **V1**, **V2** und dem Tp-Komplex [RuCl(Tp)-(=C=CHTol)(PPh_3)], bei dem der Vinyliden-Ligand zwangsläufig *trans* zu einem Pyrazolring koordiniert ist, haben bereits angedeutet, dass das Hauptisomer von **V1** und **V2** jeweils vom Typ A ist.

Es steht aber weiterhin zur Diskussion, was sich hinter dem schwächeren Signalsatz verbirgt. Möglich wäre, dass es sich um ein Rotationsisomer bezüglich der Drehung des Vinyliden-Liganden um die Ru-C_α-Doppelbindung handelt. Ob diese Rotation in Lösung bei Raumtemperatur nicht oder sehr schnell stattfindet, kann aufgrund der vorliegenden Daten nicht beantwortet werden, weshalb ein Tieftemperatur-NMR-Experiment in CD_2Cl_2 durchgeführt wurde. Die Signale des Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHTol)(PPh_3)] (**V2**) im ^{1}H-NMR-Spektrum bei 183 K unterscheiden sich kaum von denen bei Raumtemperatur. Insbesondere das Signal des β-Protons bleibt fast identisch. Die geringen Unterschiede sind auf unzureichende Tuning-,

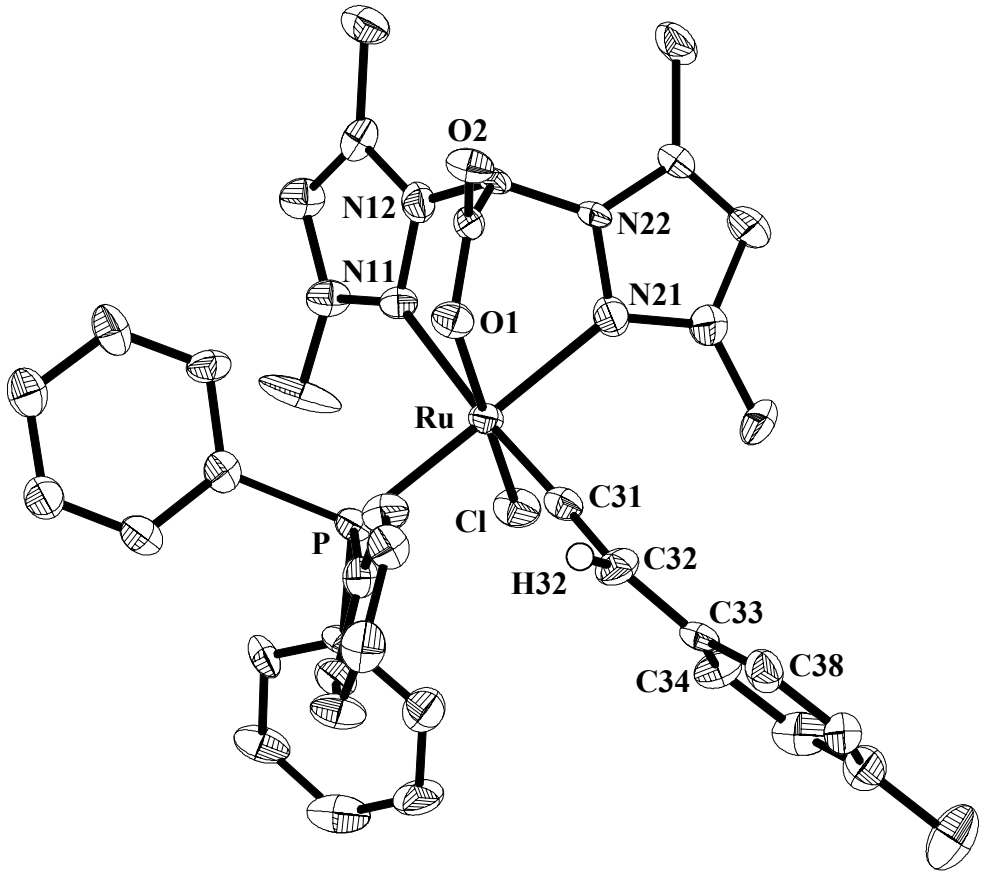
Matching- und Shimming-Parameter zurückzuführen, da sie gleichermaßen die Substanz- und die Lösungsmittelsignale betreffen. Hochtemperatur-NMR-Experimente werden durch die mäßige Stabilität des Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHTol)(PPh_3)] (**V2**) in Lösung behindert. Daher wurde das Hochtemperatur-Experiment so durchgeführt, dass sofort zur maximal möglichen Temperatur geheizt wurde. Wenn Rotationsisomere vorliegen, sollten sich die beiden Dubletts aufeinander zu bewegen beziehungsweise zu einem werden. Im Falle einer Umlagerung durch vorübergehende Dissoziation eines Liganden müssten die Signale, so sie nicht ganz verschwinden, ihre Lage behalten. In das auf 393 K vorgeheizte NMR-Gerät wurde eine in 1,1,2,2-Tetrachlorethan gelöste Probe von **V2** eingeführt. Nach zehn Minuten Wartezeit und wenigen Minuten für Tuning, Matching und Shimming wurde ein Protonen-NMR-Spektrum aufgenommen. Das Dublett bei 4.93 ppm verschwand fast, dafür entstand ein scharfes Singulett bei 4.62 ppm. Bei 4.41 ppm wurde ein breites Signal detektiert. Beim Abkühlen der Probe auf 298 K blieb das Spektrum aber unverändert. Es musste eine Reaktion stattgefunden haben, die jedoch keinen Einfluss auf die chemischen Verschiebungen der Signale von **V2** hatte. Wenn auch nur noch in Spuren des Vinyliden-Komplexes **V2** in der Probe vorhanden waren, zeigten diese aber die gleichen Signale wie bei Raumtemperatur und wie bei 183 K. Nach diesen Beobachtungen, dass die Signallagen über 210 K unverändert bleiben, und den bereits erwähnten Befunden hinsichtlich der Isomerie bei den bdmpza-Benzyliden-Komplexen, kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den Isomeren der Vinyliden-Komplexe um Koordinationsisomere (Konfigurationsisomere) und nicht um Rotationsisomere (Konformationsisomere) handelt.

4.4.3 Röntgenstrukturanalyse von [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHTol)(PPh_3)] (V2)

Von [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHTol)(PPh_3)] (**V2**) konnte ein Einkristall erhalten und röntgenkristallographisch analysiert werden (Tabelle und Abb. 4-15).

Der Komplex weist im Festkörper ziemlich genau eine oktaedrische Koordination am Ruthenium-Zentrum auf. Die Ru-C_α-Doppelbindung (Ru-C31) ist 1.821(13) Å lang. Vergleichbare Werte werden für die analogen Tp- und Cp*-Komplexe [RuCl(Tp)(=C=CHPh)(PPh_3)] [108] und [RuCl(Cp*)(=C=CHPh)(PPh_3)] [51] mit 1.801(4) Å und 1.80(1) Å gefunden. Der Winkel Ru-C31-C32 beträgt 176.7(11)°. Die Vinyliden-Einheit ist also fast linear. Sehr ähnliche Werte werden für genannte Vergleichskomplexe berichtet (Ru-C_α-C_β = 176.1(1)° (Tp) und 176(1)° (Cp*)). Wie beim Tp-Komplex ist die C_α-C_β-Doppelbindung ein wenig länger, als man es für eine Doppelbindung zwischen einem sp- und einem sp^2-hybridisierten Kohlenstoffatom erwarten würde. Für den Tp-Komplex werden 1.315(6) Å und für [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHTol)(PPh_3)] (**V2**) 1.348(6) Å

gefunden. Der Torsionswinkel C31-C32-C33-C34 beträgt –18(2)°. Eine Konjugation des π-Systems der Vinyliden-Einheit mit dem des Tolylsubstituenten kann bei diesem Wert angenommen werden.



Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Ru-O1	2.104(9)	O1-Ru-C31	95.4(5)
Ru-N11	2.257(10)	O1-Ru-Cl	170.9(2)
Ru-N21	2.176(10)	O1-Ru-N11	82.5(3)
Ru-C31	1.821(13)	N21-Ru-C31	93.6(5)
Ru-P	2.338(3)	N21-Ru-P	176.4(3)
Ru-Cl	2.396(3)	N21-Ru-N11	82.6(4)
C31-C32	1.347(18)	C31-Ru-Cl	93.2(4)
C32-H32	0.93(12)	C31-Ru-P	84.9(4)
C32-C33	1.474(18)	C31-Ru-N11	175.8(5)
Torsionswinkel [°]		Cl-Ru-N11	88.7(3)
P-Ru-C32-C33	114.4(11)	C33-C32-H32	133(7)
C31-C32-C33-C34	–18(2)	Ru-C31-C32	176.7(11)

Abb. 4-15. Röntgenstrukturanalyse von [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHTol)(PPh_3)] (V2) und ausgewählte Daten.

Um im Vergleich der Liganden Cp*, Tp und bdmpza ein Maß für den sterischen Anspruch in der Koordinationssphäre zu erhalten, kann man die Winkel zwischen den drei einzähnigen Liganden addieren (Abb. 4-16). Diese sollten zusammenrücken, wenn der tripodale Ligand sperrig ist.

a) b)

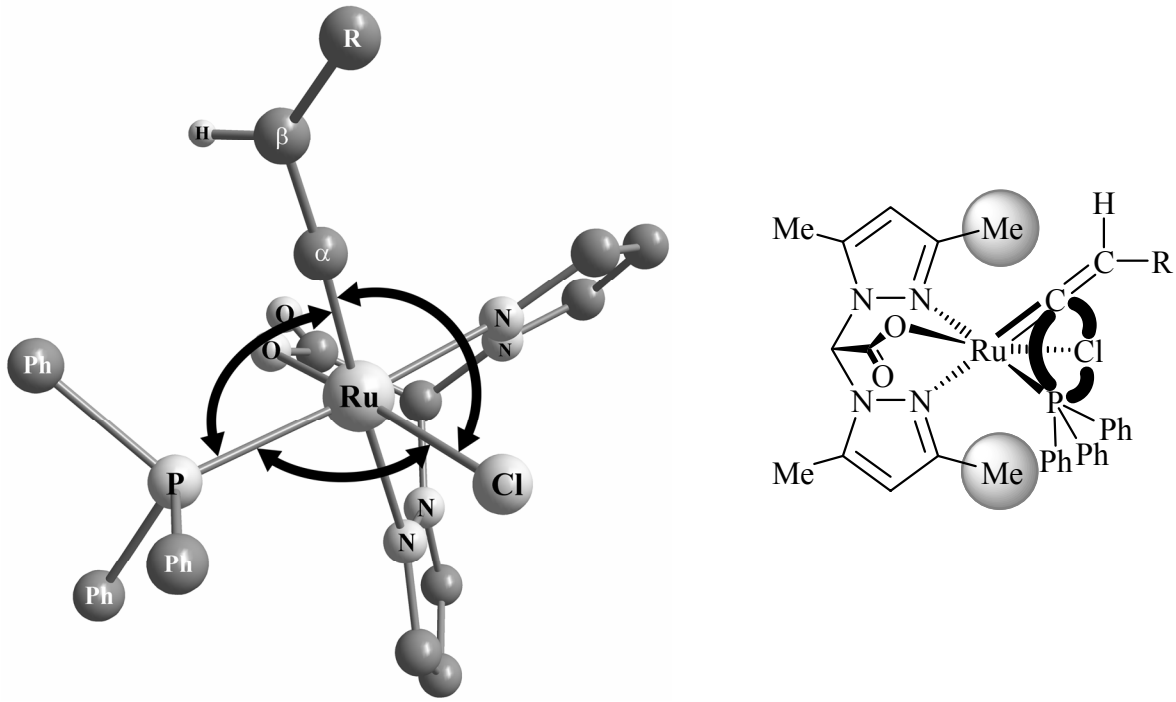


Abb. 4-16. Visualisierungen zur Bestimmung des Platzbedarfs tripodaler Liganden.

Aus Abb. 4-16b wird verständlich, dass die „anderen“ Liganden am Ruthenium zusammenrücken, wenn ein Ligand, der facial drei Koordinationsstellen des Oktaeders belegt, auf der dem Ruthenium zugewandten Seite sterisch anspruchsvoll ist. Die Summe der Winkel P-Ru-Cl, Cl-Ru-C_α und C_α-Ru-P ($\angle_{facial}$) beträgt 92.61(12)° + 93.2(4)° + 84.9(4)° = 270.7° für [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHTol)(PPh_3)] (**V2**). Für [RuCl(Cp*)(=C=CHPh)(PPh_3)] sind es 278.2° und für [RuCl(Tp)(=C=CHPh)(PPh_3)] 282.3°. Der Phosphan-, der Chloro- und der Vinyliden-Ligand haben offensichtlich im bdmpza-Komplex **V2** am wenigsten Platz. Ein Vergleich zwischen diesen und den analogen Winkelsummen in den Ausgangskomplexen, die mit zwei Triphenylphosphan-Liganden substituiert sind, ist in Tabelle 4-1 zusammengestellt.

L	[RuCl(L)(PPh_3)$_2$]		[RuCl(L)(=C=CHR)(PPh_3)]			Differenz
Cp*	278.1	[140]	278.2	(R = Ph)	[51]	–0.1
Tp	286.9	[114]	282.32	(R = Ph)	[108]	4.6
bdmpza	289.07	[115]	270.7	(R = Tol)	**V2**	18.4

Tabelle 4-1. Vergleich der facialen Winkelsummen.

Die Differenzen lassen sich mit den erforderlichen Synthesebedingungen und -dauern in Verbindung bringen. Zur Synthese des Cp*-Vinyliden-Komplexes muss unter Rückfluss erhitzt werden, während die Umsetzungen zur Tp- und zur bdmpza-Spezies bereits bei Raumtemperatur verlaufen. Für die Reaktionszeit werden für den Tp-Komplex 36 Stunden angegeben. Die bdmpza-Vinyliden-Komplexe **V1** und **V2** entstehen binnen vier Stunden. Die sterische Entspannung ist hier mit 18.4° auch am größten.

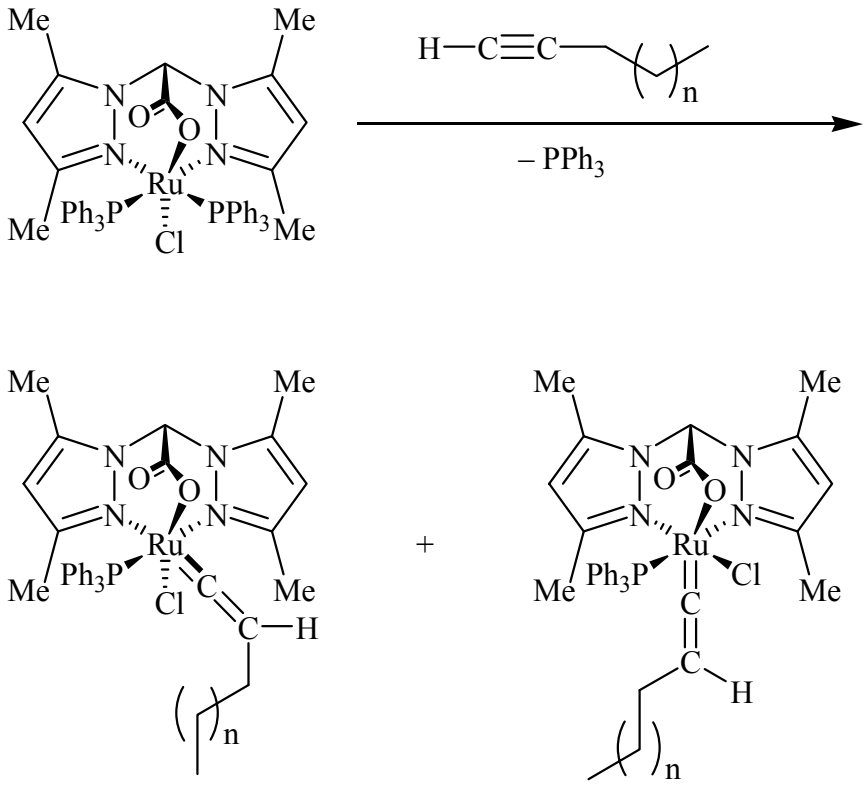
Die Synthesen von [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHPh)(PPh_3)] (**V1**) und [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHTol)-(PPh_3)] (**V2**) lassen sich hinsichtlich aller Faktoren bis auf den Faktor Zeit optimieren, indem bei geringen Lösungsmittelmengen große Stoffmengen umgesetzt werden und der Überschuss des Alkins auf zwei Äquivalente reduziert wird. Die Reaktion dauert dann bis zu mehreren Tagen. Die Konzentration des Produkts ist aber so hoch, dass es ausfällt. Man kann das Reaktionsgemisch dann noch im Vakuum einengen und anschließend über eine Schutzgasfritte abtrennen. Die so erhaltenen Substanzproben enthalten nur Isomer A.

Die Vinyliden-Komplexe **V1** und **V2** sind insbesondere in Lösung weniger stabil als die Benzyliden-Komplexe **B1** – **B4**. Schon nach kurzer Zeit an Luft verfärben sich Lösungen der Substanzen von orange nach grün. Wie die Röntgenstrukturanalyse gezeigt hat, stabilisiert sich der Vinyliden-Ligand auch durch seinen eigenen aromatischen Substituenten. Die Synthese von Vinyliden-Komplexen mit aliphatischen Substituenten sollte interessante Vergleiche erlauben, da diese Stabilisierung dann nicht möglich ist.

4.4.4 Synthese von aliphatisch substituierten Vinyliden-Komplexen

Als Reaktionsbedingungen für die Umsetzung von [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)$_2$] mit 1-Pentin wurden sehr ähnliche gewählt wie bei den Synthesen von [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHR)(PPh_3)] mit R = Ph (**V1**) und R = Tol (**V2**). Mit einem fünffachen Alkinüberschuss wird bei Raumtemperatur gerührt. Durch geringere Lösungsmittelmengen ist allerdings die Konzentration, resultierend aus den Erfahrungen mit den aromatisch substituierten Vinyliden-Komplexen, insgesamt höher. Die Reaktion wird mittels IR-Spektroskopie verfolgt und nach dem Abschluss der Reaktion wird wie üblich aufgearbeitet. Am Ende der Reaktion liegt bei diesen Konzentrationsverhältnissen ein Niederschlag vor. So extrem hoch wie bei der sich über Tage erstreckenden Synthese großer Mengen von **V2** ist die Konzentration aber nicht, weshalb hier nach vier Stunden aufgearbeitet

werden kann. Das NMR-Spektrum des Produkts [Ru(bdmpza)Cl(=C=CH^{n}Pr)(PPh$_3$)] (**V3**) zeigt ein ähnliches Bild hinsichtlich der Signalsätze wie bei den aromatischen Vinyliden-Komplexen. Auch mit 1-Hexin wird diese Syntheseroute verfolgt. Bei gleichen Bedingungen liegt jedoch am Ende der Reaktion wegen der langen Alkylkette am Vinyliden-Liganden eine Lösung vor. Abfiltrieren und Waschen mit Diethylether kommen daher hier nicht in Frage. Das Reaktionslösungsmittel THF wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen, um freigewordenes Triphenylphosphan und überschüssiges 1-Hexin zu beseitigen. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt zwei Signalsätze für [Ru(bdmpza)Cl(=C=CH^{n}Bu)(PPh$_3$)] (**V4**), jedoch in gleichem Verhältnis. Da die Waschlösung bei der Aufarbeitung von **V3** deutlich stärker gefärbt war als bei den anderen Vinyliden-Komplexen, wurde die Synthese von **V3** wiederholt und das Rohprodukt wie **V4** aufgearbeitet. Bei dieser Vorgehensweise, die der zur Synthese des Tp-Komplexes [RuCl(Tp)(=C=CHTol)(PPh$_3$)] [84] wieder stark ähnelt, können ebenfalls zwei Signalsätze in NMR-Spektren von [Ru(bdmpza)Cl(=C=CH^{n}Pr)(PPh$_3$)] (**V3**) detektiert werden, die in der Intensität ziemlich ähnlich sind (Abb. 4-17).



n = 1 (**V3a**), 2 (**V4a**) n = 1 (**V3b**), 2 (**V4b**)

Abb. 4-17. Darstellung der beiden Isomere der aliphatisch substituierten Vinyliden-Komplexe.

Das Signal des β-Wasserstoffatoms ist in den ^{1}H-NMR-Spektren der aliphatischen Vinyliden-Komplexe nicht nur durch den Phosphorkern, sondern auch durch die benachbarte Methy-

lengruppe aufgespalten. Ebenfalls verständlich ist die Lage bei höherem Feld. Die chemischen Verschiebungen betragen für **V3a**, **V3b**, **V4a** und **V4b** 3.85, 3.35, 3.85 und 3.30 ppm. Die Signale sind Dubletts von Tripletts mit den $^3J_{HH}$-Kopplungen 7.8, 7.6, 7.8 und 7.6 Hz sowie den $^4J_{HP}$-Kopplungen 4.6, 3.9, 4.6 und 4.0 Hz. Die Daten stimmen paarweise fast überein. Das gleiche Bild zeigt sich für die jeweils vier Resonanzen der Methylgruppen des bdmpza-Liganden, wobei hier wie bei den aromatisch substituierten Vinyliden-Komplexen bis auf die Methylgruppe $Me^{3'}$ keine Unterschiede zwischen den Isomeren vorliegen. Die Signale von $Me^{3'}$ liegen in Isomer B wieder um circa 0.3 ppm bei höheren Feld als bei Isomer A. Als absolute Werte seien nur die Isomere A aufgeführt: 1.87 (**V1**), 1.89 (**V2**), 1.81 (**V3a**) und 1.85 (**V4a**).

In den ^{13}C-NMR-Spektren werden die Resonanzen der α-Kohlenstoffatome der neuen Verbindungen bei 355.9 (**V3a**), 358.6 (**V3b**), 355.0 (**V4a**) und 359.2 ppm (**V4b**) gefunden. In allen Fällen erscheint das C_α als Dublett mit $^2J_{CP}$-Kopplungen von 24.5, 17.5, 26.2 und 17.4 Hz. Die chemische Verschiebung differiert zwar paarweise, aber nur gering. Die Kopplungen zeigen hier ein deutlicheres Bild. Die Vinyliden-Liganden in Isomeren vom Typ B scheinen einen geringeren Einfluss des Phosphorkerns zu erfahren. Betrachtet man die Daten der Resonanzen des β-Kohlenstoffatoms, muss diese Aussage wieder relativiert werden. In dieser Position liegt der geringe Unterschied in der Substitution und nicht im Isomerentyp (δ (ppm)/$^3J_{CP}$ (Hz) = 108.1/3.4, 108.5/3.2, 108.5/4.3 und 108.8/4.3).

Die Resonanzen in den ^{31}P-NMR-Spektren liegen bei 40.8 und 35.4 ppm für die beiden Isomere von [Ru(bdmpza)Cl(=C=CH^{n}Pr)(PPh$_3$)] (**V3a**, **b**) sowie 40.6 und 35.4 ppm für [Ru(bdmpza)Cl(=C=CH^{n}Bu)(PPh$_3$)] (**V4a**, **b**). Eine analoge Zuordnung zu den Phenyl- beziehungsweise *para*-Tolyl-substituierten Vinyliden-Komplexen **V1** und **V2** wäre sicher möglich. Das zuverlässigere Ergebnis der zweidimensionalen NMR-Analyse mit Hilfe von ^{31}P-^{1}H-HMBC-Experimenten ist, dass sowohl bei den aliphatisch als auch bei den aromatisch substituierten Vinyliden-Komplexen jeweils die Resonanz bei tieferem Feld dem Isomer A zugeordnet werden kann. Koordiniert der Vinyliden-Ligand *trans* zum Pyrazol, scheint der Phosphan-Ligand etwas mehr Elektronendichte abzugeben. Gleiches gilt für den Übergang von aromatischem zu aliphatischem Substituenten, was angesichts der im zweiten Fall fehlenden Konjugation zu einem elektronenreichen Cyclus verständlich ist.

Die Stabilität gegenüber Sauerstoff ist bei den aliphatisch substituierten Vinyliden-Komplexen tatsächlich geringer als bei den aromatisch substituierten. Während **V1** und **V2** als Feststoffe noch recht unempfindlich gegenüber Luft sind, empfiehlt es sich bei **V3** und **V4**, nicht viel Zeit verstreichen zu lassen, wenn man die Substanz Luft ausgesetzt hatte.

4.4.5 Bildung von Vinyliden-Komplexen: Aromat vs. Aliphat

Auffallendster Unterschied zwischen den aromatisch und aliphatisch substituierten Vinyliden-Komplexen dürfte das Isomerenverhältnis sein. Mit einem aromatischen Substituenten am Vinyliden-Liganden wird fast ausschließlich ein Isomer isoliert. Nimmt eine aliphatische Kette diesen Platz ein, werden zwei Isomere gefunden. Für den Reaktionsverlauf wird angenommen, dass zunächst eine Gleichgewichtsreaktion zwischen koordiniertem Phosphan und η^2-Alkin („side-on“) vorliegt. Dieser Komplex steht seinerseits in einem Gleichgewicht mit dem Vinyliden-Komplex, der durch einen 1,2-H-Shift gebildet wird. Die Dissoziation eines Triphenylphosphan-Liganden ist Voraussetzung, dass die Reaktion stattfindet. Danach konkurrieren Phosphan und Alkin um die freie Koordinationsstelle am Ruthenium. Diese muss jedoch nicht statisch der Ort des ehemaligen Liganden sein, da insbesondere der Chloro-Ligand die Koordinationsstelle wechseln könnte. Aus der η^2-Koordination des Alkins muss die Umlagerung zum Vinyliden-Liganden stattfinden (Abb. 4-18). Es könnte sich bei den aromatisch substituierten Vinyliden-Komplexen **V1** und **V2** nur um kinetische Produkte handeln, die bei der Synthese durch Übersättigung einen Niederschlag bilden, durch den sie als Feststoff stabilisiert werden. In diesem Fall sollte eine rasche Isomerisierung zu beobachten sein, wenn die Vinyliden-Komplexe gelöst werden. Dies ist jedoch nicht der Fall, denn Nachtmessungen und längere Experimente in Lösung lassen das Isomerenverhältnis unverändert. Die aromatisch substituierten Alkine unterscheiden sich von aliphatisch substituierten dadurch, dass die mit der Dreifachbindung in Konjugation stehenden aromatischen Gruppen ein insgesamt recht starres Gerüst bilden. Die aliphatische Kette hingegen ist fast beliebig flexibel.

Eine Beobachtung, die bei den Benzyliden-Komplexen gemacht wird, könnte einen Erklärungsansatz bieten. Dort wurde festgestellt, dass die Isomere vom Typ B auffällig verbreiterte ^{13}C-NMR-Signale hinsichtlich der Phosphan-Liganden und der dazu benachbarten Methylgruppe ($Me^{3'}$) des bdmpza-Liganden erzeugen. Als möglicher Grund wird die sterische Hinderung der Liganden im Isomer B angenommen. Eine solche Situation könnte nun zum Zeitpunkt der η^2-Koordination eines rigiden Arylalkins auch auftreten, allerdings ist der η^2-Alkin-Komplex vergleichsweise instabil. Wird das Alkin daher nicht stark genug gebunden und/oder dissoziiert umgehend wieder, kommt es nicht zum produktbildenden 1,2-H-Shift. Die sterische Situation bei der η^2-Koordination eines Alkylalkins dürfte deutlich weniger gespannt sein und lässt offensichtlich die Zeit für die Umlagerung zum Vinyliden-Liganden. Die η^2-Koordination eines Arylalkins scheint hingegen nicht oder nicht lange genug zustande zu kommen.

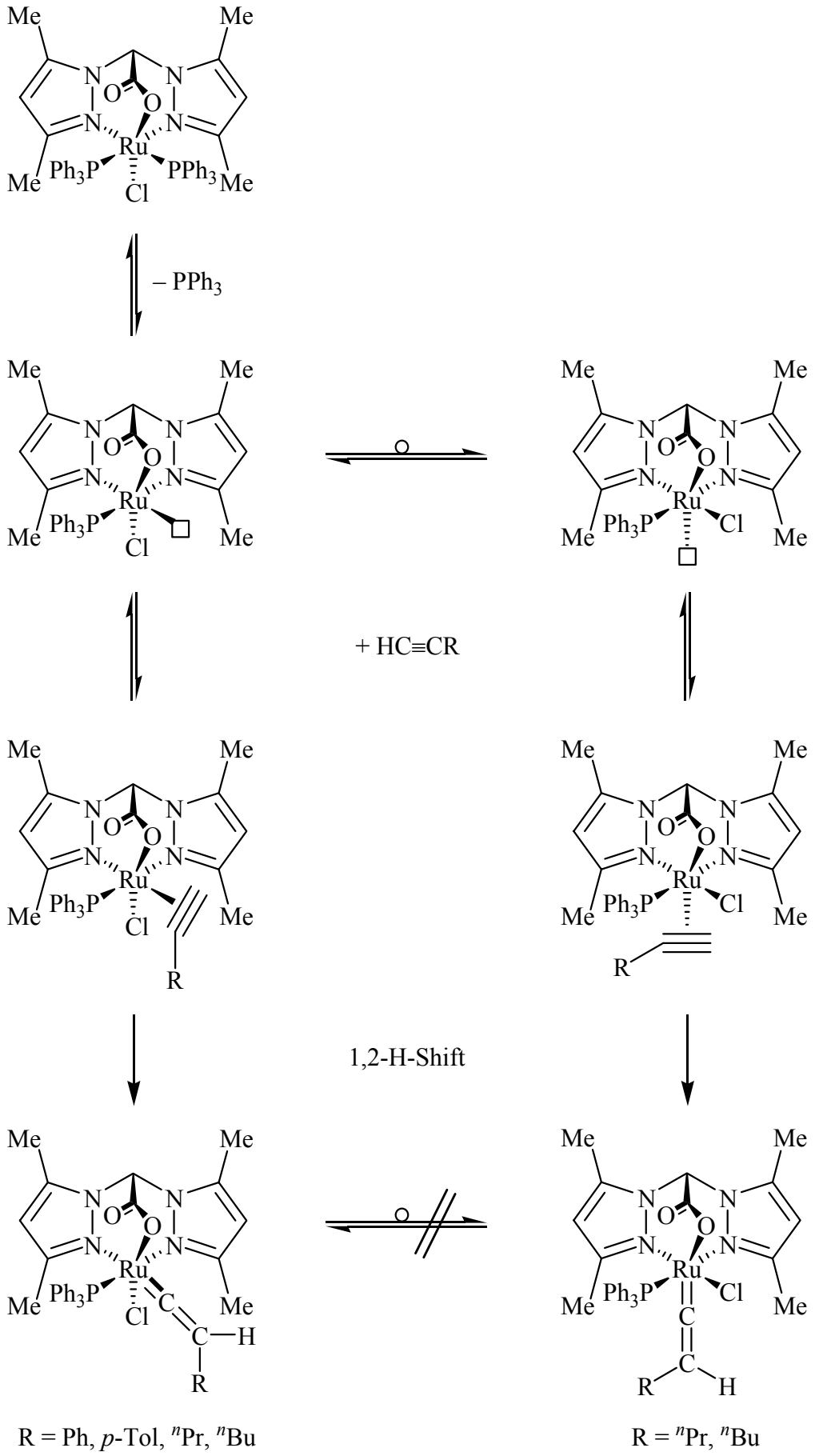


Abb. 4-18. Einzelne Reaktionsschritte bei der Bildung der Vinyliden-Komplexe V1 – V4.

Versuche, den η^2-Alkin-Komplex durch Abbruch der Reaktion zu isolieren, schlugen fehl. Dazu wurde zu einem Zeitpunkt, zu dem die IR-Reaktionskontrolle das Edukt [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)$_2$] und das Produkt [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHPh)(PPh_3)] (**V1**) anzeigt, das Lösungsmittel THF im Vakuum entfernt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum enthielt nur Signale von Edukt und Produkt.

4.4.6 Reaktivität des bpza-Komplexes und Reaktionszeiten

Den bpza-Komplex [Ru(bpza)Cl(PPh_3)$_2$] mit Phenylacetylen zur Reaktion zu bringen, drängt sich angesichts der Analogie zum bdmpza-Edukt auf. Es erfolgt allerdings auch im Verlauf von Tagen bei Raumtemperatur keine Reaktion. Auch das Erhitzen zum Rückfluss, das bei der Synthese des Cp*-Komplexes [RuCl(Cp*)(=C=CHPh)(PPh_3)] [51] zum Erfolg führt, hat keinerlei Auswirkung auf den Befund. Wie oben bereits festgestellt, ist die Voraussetzung für eine erfolgreiche Synthese die Dissoziation eines Phosphan-Liganden. Da sich die Komplexe [Ru(bpza)Cl(PPh_3)$_2$] und [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)$_2$] aus elektronischer Sicht nur unwesentlich unterscheiden [155], die Methylgruppen in 3-Position des Pyrazolrings aber in räumliche Nähe zu anderen Liganden am Zentralmetall rücken, könnte dies die Reaktivitäten erklären. Die gleiche Beobachtung wurde bereits bei der Umsetzung dieser beiden Bisphosphan-Komplexe mit Thalliumacetat gemacht [135]. Bei dieser Reaktion wird zusätzlich der Chloro-Ligand abgespalten und als unlösliches Thalliumchlorid der Reaktion entzogen. Trotzdem wird [Ru(bpza)Cl(PPh_3)$_2$] zurückisoliert. Der erste Schritt der Reaktion, die Abspaltung eines Triphenylphosphan-Liganden, ist offensichtlich in diesem Komplex sehr erschwert.

4.5 Cyclische Fischer-Carben-Komplexe

4.5.1 Vorbemerkung

Die erfolgreichen Umsetzungen des Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)$_2$] mit terminalen Alkinen, deren Substituenten wenig reaktiv sind, führen zu den Vinyliden-Komplexen **V1** – **V4**. Zwei Arten von funktionalisierten terminalen Alkinen, ω-Alkinole und Propargylalkohole, können vielversprechend in analogen Reaktionen eingesetzt werden. (Abb. 4-19). Dabei wären zumindest Vinyliden-Komplexe zu erwarten.

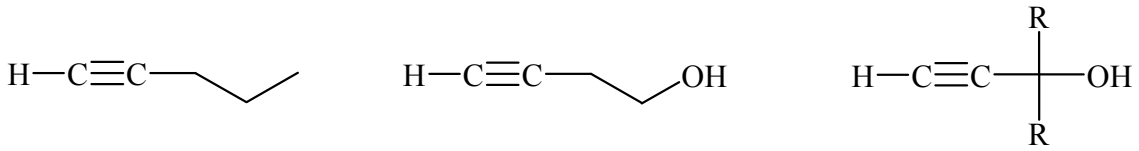


Abb. 4-19. Unterschiedlich funktionalisierte terminale Alkine.

Von Nelson *et al.* wurde der kationische Cp*-Komplex [Ru(Cp*)(DPVP)$_2$][PF_6] (DPVP = Diphenylvinylphosphan) mit 3-Butin-1-ol umgesetzt. Der erwartete Vinyliden-Komplex ließ sich als Intermediat NMR-spektroskopisch nachweisen, wurde jedoch nicht isoliert (Abb. 4-20). Die Reaktionsführung zum Nachweis des Vinyliden-Intermediats bestand darin, die Edukte bei Raumtemperatur in Dichlormethan für 15 Stunden zu rühren. Die intramolekulare Cyclisierung zum 2-Oxacyclopentyliden-Komplex wurde nach Erhitzen zum Rückfluss für weitere 28 Stunden erhalten [69].

Bruce konnte bei der Synthese des bis auf die Phosphan-Liganden gleichen Komplexes kein Vinyliden-Intermediat beobachten [141]. Allerdings wurde hier die Synthese von vornherein unter Rückflussbedingungen durchgeführt.

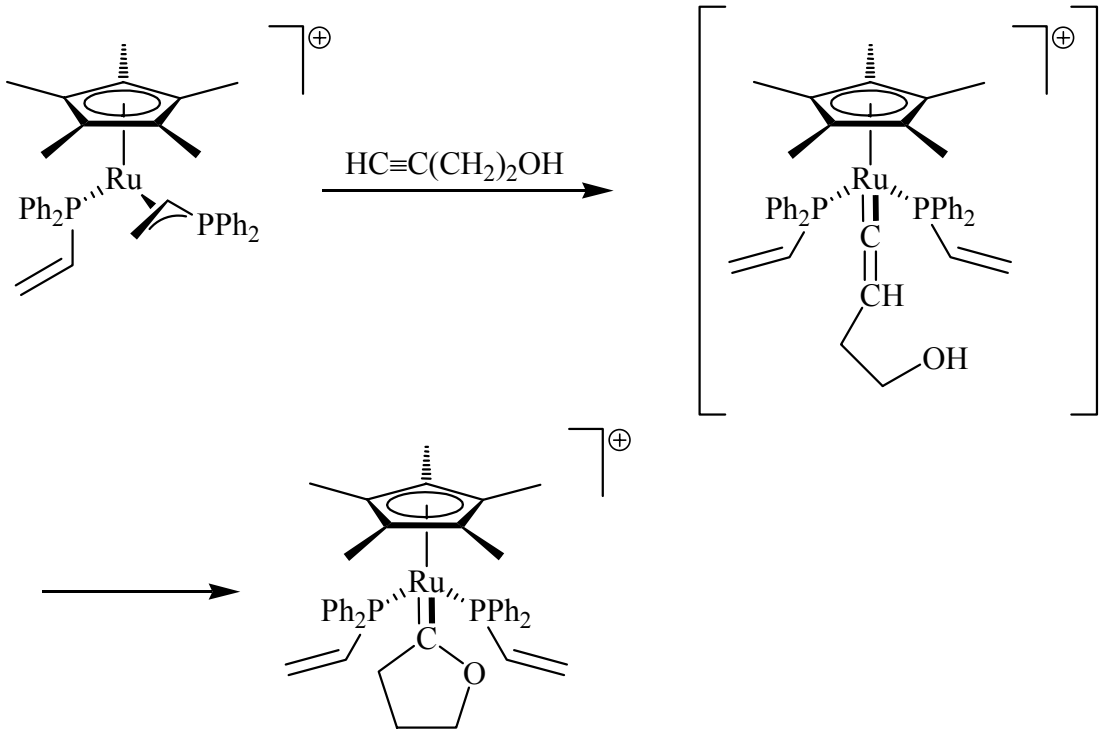
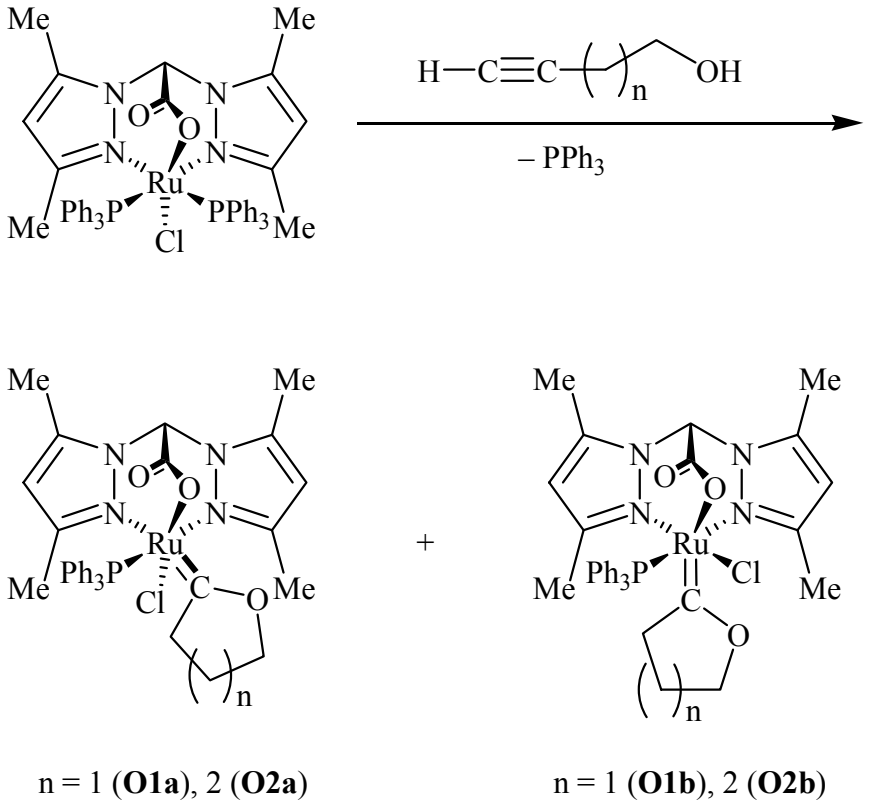


Abb. 4-20. Darstellung oxacyclischer Carben-Komplexe.

4.5.2 Synthese von oxacyclischen Fischer-Carben-Komplexen

Der Komplex [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)$_2$] wird mit 3-Butin-1-ol in THF bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Reaktion wird IR-spektroskopisch verfolgt, da erwartet werden kann, dass eine Verschiebung der Carboxylat-Schwingung wie bei den Synthesen der Vinyliden-Komplexe **V1** – **V4** zu beobachten ist. Nach 72 Stunden zeigt sich die vollständige Verschiebung von 1672 zu 1679 cm^{-1}, der Lage der Bande bei den Vinyliden-Komplexen. Die Reaktionsdauer ist deutlich länger als bei deren Synthese aus dem Bisphosphan-Komplex. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum ist ein wenig komplexer als das des Isomerengemischs des Vinyliden-Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(=C=CH^{n}Bu)(PPh_3)] (**V4a**, **V4b**). Signale mit zahlreichen Kopplungen erstrecken sich über einen Bereich von rund 1 bis 5 ppm. Die acht scharfen Singuletts zwischen circa 2.0 und 2.5 ppm deuten auf zwei Signalsätze hin. Ein aufgelöstes Dublett von Tripletts bei 3.3 oder 3.9 ppm kann nicht gefunden werden. Davon abgesehen, dass ein Gemisch aus Vinyliden- und Carben-Komplexen vorliegen könnte, wird aufgrund dieser Indizien ein Isomerengemisch des cyclischen Fischer-Carben-Komplexes [Ru(bdmpza)Cl{=C(CH$_2$)$_3$O}-(PPh_3)] (**O1**) angenommen (Abb. 4-21).



n = 1 (**O1a**), 2 (**O2a**) n = 1 (**O1b**), 2 (**O2b**)

Abb. 4-21. Synthese der oxacyclischen Carben-Komplexe O1 und O2.

Während die Isomere der aliphatisch substituierten Vinyliden-Komplexe über ihre Löslichkeit nicht getrennt werden konnten, ist eine Trennung der beiden Isomere **O1a** und **O1b** hier mit dem Lösungsmittel THF möglich.

Auf die gleiche Weise können mit 4-Pentin-1-ol zwei Produkte erhalten werden, die als die beiden Isomere des cyclischen Oxycarben-Komplexes [Ru(bdmpza)Cl{=C(CH$_2$)$_4$O}(PPh$_3$)] (**O2a** und **O2b**) aufgeklärt werden (Abb. 4-21).

Die isolierten Isomere lassen sich mit zweidimensionalen NMR-Experimenten analysieren. Selbst bei freier Rotation um die Ruthenium-Carben-Doppelbindung ist für jedes Wasserstoffatom eine andere Resonanz mit entsprechenden Kopplungen zu den Nachbarwasserstoffatomen und teilweise zum Phosphorkern zu erwarten.

Sechs Multiplett-Signale mit jeweils einem Integral von eins werden im ^{1}H-NMR-Spektrum des Isomers A des Komplexes [Ru(bdmpza)Cl{=C(CH$_2$)$_3$O}(PPh$_3$)] (**O1a**) gefunden. Die beiden Resonanzen bei 1.63 und 1.73 ppm sind den Protonen in Position 4 zuzuordnen. Die Signale von H^5, der ehemaligen β-Position des Vinyliden-Intermediats, werden bei 2.71 und 2.98 ppm gefunden. Die Resonanzen der dem Sauerstoffatom benachbarten Methylengruppe bei 3.86 und 4.66 ppm liegen sogar 0.8 ppm auseinander. (Für die Benennung der Positionen in diesem Kapi-

tel* siehe Tabelle 4-2.) Das Bild für **O1b** weicht davon deutlich ab. Als Signale für die beiden H^3-Atome werden dicht beieinander 4.31 und 4.41 ppm gefunden. Für die H^4-Protonen liegen die Resonanzen bei 1.55 und 1.76 ppm. Die Signale bei 1.47 und 2.75 ppm können in diesem Isomer den Protonen in Position 5 zugeordnet werden. Für die Komplexe mit sechsgliedrigem Ring, [Ru(bdmpza)Cl{=C(CH$_2$)$_4$O}(PPh$_3$)] (**O2a** und **O2b**), sehen die Daten ähnlich aus. Parallelen können eher zwischen den Isomeren eines Typs (A oder B) als zwischen den Isomeren eines Komplexes ausgemacht werden. Für die erst kürzlich veröffentlichten analogen Tp-Komplexe [RuCl(Tp){=C(CH$_2$)$_n$O}(PPh$_3$)] (n = 3, 4) [74] werden ebenfalls unterschiedliche Resonanzen für die Protonen einer Methylengruppe gefunden, aber sie wurden leider nicht zugeordnet. Um hier einen Vergleich zu ermöglichen, wurde die Zuordnung aufgrund der Ähnlichkeit durchgeführt. In Tabelle 4-2 sind die ^{1}H-NMR-Verschiebungen der oxacyclischen Carben-Liganden zusammengestellt.

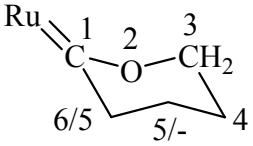
		Positionen (jeweils 1 × H)							
		3	3	4	4	5/–	5/–	6/5	6/5
Isomere A	**O1a**	3.86	4.66	1.63	1.73	–	–	2.71	2.98
	O2a	3.70	4.48	1.43	1.73	1.43	1.43	2.72	2.93
Isomere B	**O1b**	4.31	4.41	1.55	1.76	–	–	1.47	2.75
	O2b	4.09	4.09	1.64	1.64	1.24	1.34	2.02	2.69
Tp-Komplex	5-Ring†	4.47	4.78	1.72	1.96	–	–	3.11	3.43
	6-Ring†	4.33	4.33	1.67	1.67	1.67	1.67	2.66	3.56

Tabelle 4-2. Übersicht zu den ^{1}H-NMR-Verschiebungen im oxacyclischen Carben-Liganden.

In den ^{13}C-NMR-Spektren werden die Resonanzen der Ringkohlenstoffatome in einem weiten Bereich und durchwegs bei tieferem Feld gefunden als die Signale der Methylgruppen des bdmpza-Liganden. Die Signale des C^3-Atoms liegen bei rund 80 ppm für [Ru(bdmpza)Cl-{=C(CH$_2$)$_3$O}(PPh$_3$)] (**O1**) und 73 ppm für [Ru(bdmpza)Cl{=C(CH$_2$)$_4$O}(PPh$_3$)] (**O2**). Das dazu benachbarte C^4-Atom zeigt seine Resonanzen in allen vier Substanzen bei circa 22 ppm. Die

* Wie eingangs erwähnt (Kap. 4.1.2, Abb. 4-3), beziehen sich einzelne Elementsymbole stets auf den bdmpza-Liganden. Da in diesem Kapitel davon aber nur die Methylgruppen diskutiert werden, bezieht sich hier (Kap. 4.5.2) diese Abkürzung auf den Oxycarben-Ring. Im experimentellen Teil (Kap. 5.5) werden die NMR-Resonanzen als Ring-X^x markiert.

† [74] Die Werte wurden als Multiplett-Bereiche „von bis“ angegeben. Zwecks Vergleichs wurde der Mittelwert berechnet, wodurch die Information über die Multiplettbreite verloren geht. Das hier notierte Signal bei 1.67 ppm erstreckte sich beispielsweise über 0.56 ppm.

Signale des Kohlenstoffatoms, das an das Carben-Kohlenstoffatom geknüpft ist, sind im Sechsring-Liganden (**O2a**, **O2b**) ungefähr 6 ppm bei höherem Feld als im Fünfring-Liganden, wo sie bei 52.3 (**O1a**) beziehungsweise 51.3 ppm (**O1b**) gefunden werden. Verblieben sind bei **O2** noch die C^5-Atome, deren Resonanzen sich mit rund 18 ppm nur wenig von den C^4-Atomen unterscheiden. Die Signale der α-Kohlenstoffatome liegen bei circa 311 ppm für **O1** und 315 ppm für **O2** bei minimalen Unterschieden der beiden Isomere. Nur bei **O2b** konnte die ansonsten circa 15 Hz betragende Kopplung mit dem ^{31}P-Kern des Triphenylphosphan-Liganden nicht aufgelöst werden. Das Bild in den Tp-Komplexen [RuCl(Tp){=C(CH$_2$)$_n$O}(PPh$_3$)] (n = 3, 4) ist praktisch identisch [74].

Die oben zum Vergleich angeführten Resonanzen der vier Methylgruppen des bdmpza-Liganden liegen übrigens zwischen 10 und 16 ppm. Es gibt insgesamt nur minimale Unterschiede zwischen den verschiedenen Verbindungen und Isomeren. Zwischen 11 und 12 ppm finden sich die Resonanzen der beiden Methylgruppen in Position 5 der Pyrazolringe. Das Signal für Me^3 wird meist bei 14 ppm und das für $Me^{3'}$ bei 15 ppm beobachtet.

Die Resonanzen der ^{31}P-Kerne liegen bei 44.5, 38.3, 45.6 und 38.7 ppm für **O1a**, **O1b**, **O2a** und **O2b**. Die Gemeinsamkeiten der Isomerentypen überraschen nicht. Zwar finden sich die Signale der Isomere A wieder bei tieferem Feld als die der Komplexe vom Typ B. Allerdings liegen die Resonanzen der cyclischen Oxycarben-Komplexe insgesamt bei tieferem Feld als bei den bisher diskutierten Benzyliden- und Vinyliden-Komplexen. Zum Vergleich: für den Benzyliden-Komplex [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PPh$_3$)] (**B4**) werden 38.1 (Isomer A) und 33.0 ppm (Isomer B) berichtet, für den aliphatisch substituierten Vinyliden-Komplex [Ru(bdmpza)Cl(=C=CH^{n}Bu)-(PPh$_3$)] (**V4**) sind es 40.6 (A) und 35.4 (B) ppm. Die Phosphoratome sind in den oxacyclischen Carben-Komplexen weiter entschirmt als in den Benzyliden- oder Vinyliden-Komplexen, was angesichts des elektronegativen Sauerstoffatoms im hier vorliegenden Cumulenyliden-Liganden aber nicht verwunderlich ist.

Hinsichtlich der Lage der Protonen-Signale der Methylgruppe des bdmpza-Liganden, die sich in Nachbarschaft zum Triphenylphosphan-Liganden befindet, zeigt sich ein bereits bekanntes Bild. Die Werte der Resonanzen betragen für **O1a** und **O2a** 2.04 und 2.02 ppm, während für **O1b** und **O2b** 1.27 und 1.35 gefunden werden. Dieser deutliche Unterschied wird den sterischen Gegebenheiten in Isomeren vom Typ B zugeschrieben. Bei den Aryl-Vinyliden-Komplexsynthesen wird das Fehlen dieser Isomere ebenfalls mit dieser Beobachtung in Zusammenhang gebracht. Es sollte also erwartet werden, dass ein bereits in der Nähe des Zentralmetalls sterisch anspruchsvoller Ligand nicht in Komplexen vom Typ B gefunden wird. Bei den Benzyliden-Komplexen entstehen solche Komplexe trotzdem, weil der bdmpza-Ligand mit einem bereits existierenden

Benzyliden-Komplex umgesetzt wird. Bei den hier vorliegenden cyclischen Oxycarben-Komplexen wird als Reaktionsverlauf ein Vinyliden-Intermediat angenommen. Da das einen aliphatischen Substituenten hat, sind beide Isomere nach den Erfahrungen aus Kapitel 4.4.5 zu erwarten. Aufgrund des charakteristischen Dublett-NMR-Signals für das β-Wasserstoffatom sollte es möglich sein, einen intermediär auftretenden Vinyliden-Komplex NMR-spektroskopisch nachzuweisen. Dies gelingt jedoch nicht. Das Spektrum zeigt ausschließlich das Edukt $[Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)_2]$ und den oxacyclischen Carben-Komplex. Der Schritt der intramolekularen Cyclisierung scheint daher schnell zu verlaufen.

Die IR-Spektren von $[Ru(bdmpza)Cl\{=\overline{C(CH_2)_3O}\}(PPh_3)]$ (**O1**) und $[Ru(bdmpza)Cl\{=\overline{C(CH_2)_4O}\}(PPh_3)]$ (**O2**) sind hinsichtlich der Carboxylatgruppen-Bande nicht von denen der Vinyliden-Komplexe zu unterscheiden.

4.5.3 Röntgenstrukturanalyse von $[Ru(bdmpza)Cl\{=\overline{C(CH_2)_4O}\}(PPh_3)]$ (O2a)

Abgesehen von dem erst kürzlich veröffentlichten Tp-Komplex [74] sind die bisherigen oxacyclischen Fischer-Carben-Komplexe am Ruthenium kationischer Natur. Zumeist enthalten sie einen zweizähnigen oder zwei einzähnige Phosphan-Liganden. Dies macht die Absicherung der neuen Komplexe durch eine Röntgenstrukturanalyse wichtig. Vom Isomer A des Sechsring-Carben-Komplexes konnte ein für die Analyse geeigneter Kristall erhalten werden (Tabelle und Abb. 4-23).

Im Vergleich zu $[RuCl(\eta^6\text{-}C_6Me_6)\{=\overline{C(CH_2)_3O}\}(DPVP)][PF_6]$ (DPVP = Diphenylvinylphosphan) [72], bei dem der Ru-C_α-Abstand 1.958(7) Å beträgt, ist er in den Komplexen $[RuCl(Cp)\{=\overline{C(CH_2)_4O}\}(dppe)][PF_6]$ (dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan) [70], $[RuCl(Tp)\{=\overline{C(CH_2)_3O}\}(PPh_3)]$ [74] und **O2a** mit 1.92(1), 1.921(2) und 1.918(4) Å etwas kürzer. Allerdings sind diese Abstandswerte deutlich größer als beispielsweise im Vinyliden-Komplex **V2**, wo 1.821(13) Å gefunden werden. In Kapitel 2.1.2 wurde bereits beschrieben, dass Heteroatom-substituierte Carben-Komplexe durch die Grenzstrukturen **II** und **III** geprägt sind (Abb. 4-22).

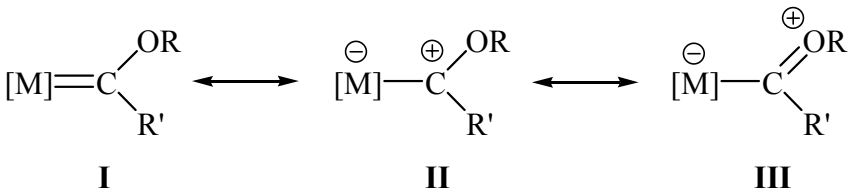
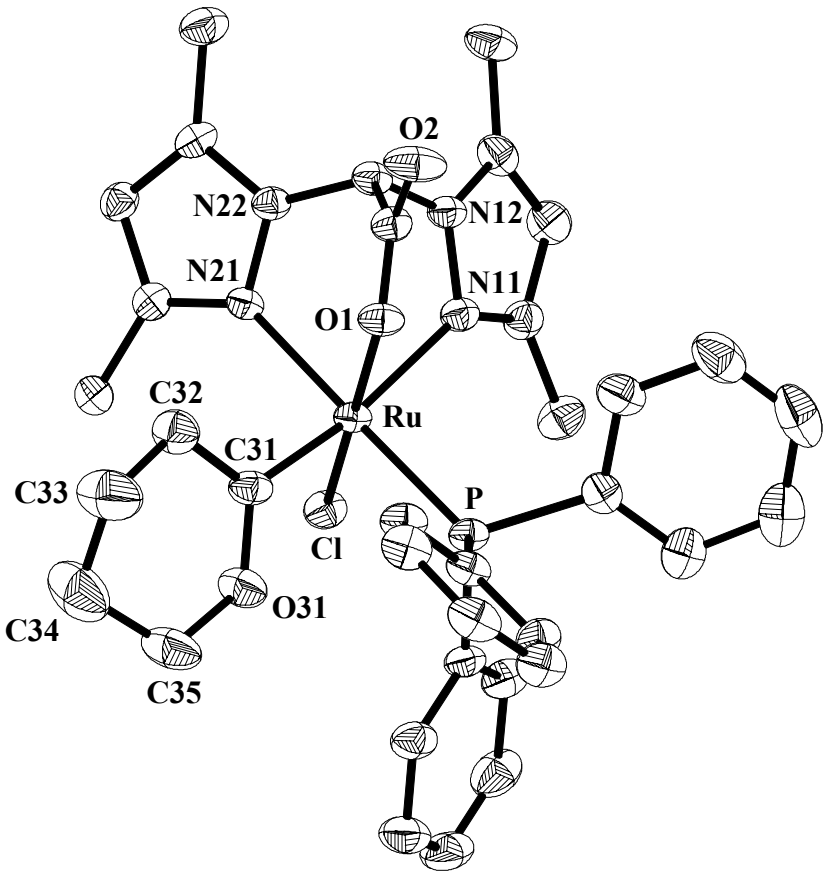


Abb. 4-22. Mesomere Grenzstrukturen eines Fischer-Carben-Komplexes.



Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°] (fortgesetzt)	
Ru-O1	2.115(2)	O1-Ru-N11	84.85(9)
Ru-N11	2.269(3)	N21-Ru-C31	172.50(12)
Ru-N21	2.156(3)	N21-Ru-P	97.88(7)
Ru-C31	1.918(4)	N21-Ru-N11	81.88(10)
Ru-P	2.3107(11)	C31-Ru-Cl	94.17(10)
Ru-Cl	2.3861(11)	C31-Ru-P	88.81(10)
C31-O31	1.323(4)	C31-Ru-N11	91.31(12)
C31-C32	1.516(5)	Cl-Ru-P	90.70(3)
Bindungswinkel [°]		Cl-Ru-N11	91.23(7)
O1-Ru-C31	91.70(12)	Ru-C31-O31	121.7(3)
O1-Ru-Cl	173.01(6)	Ru-C31-C32	120.9(2)

Abb. 4-23. Röntgenstrukturanalyse von [Ru(bdmpza)Cl{=C(CH$_2$)$_4$O}(PPh$_3$)] (O2a) und ausgewählte Daten.

Die Rotation um die Achse Ru-C$_\alpha$ sollte erleichtert sein, da sich die Position, in der bei Grenzform **I** maximaler Orbitalüberlapp zwischen Zentralmetall und Carben-Ligand vorliegt, nicht so stark vom energetischen Maximum im Laufe einer Umdrehung unterscheidet. In der Tat wird für die Ebene O31-C31-C32 relativ zur Achse N21-Ru-P im Festkörper eine Verdrehung um knapp 45° beobachtet. Weitere Bindungslängen der Oxycarben-Liganden des C$_6$Me$_6$-, des Cp- und des bdmpza-Komplexes sind untereinander vergleichbar. Der Abstand zwischen dem α- und dem

dazu benachbarten Kohlenstoffatom ist in allen drei Verbindungen recht ähnlich (1.495(9), 1.51(1) und 1.516(5) Å), was mit 1.308(8), 1.32(1) und 1.323(4) Å auch für den C_α-O-Abstand gilt.

4.5.4 Reaktivität der Vinyliden-Komplexe mit Methanol

Vinyliden-Liganden können allgemein am α-Kohlenstoffatom mit Nukleophilen reagieren. Die Ausprägung dieser Reaktivität hängt stark von Komplex und Nukleophil ab. Zum Vergleich wurde daher die Reaktivität der aliphatisch und aromatisch substituierten Vinyliden-Komplexe [Ru(bdmpza)Cl(=C=CH^{n}Pr)(PPh$_3$)] (**V3**) und [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHTol)(PPh$_3$)] (**V2**) mit Methanol untersucht. Dazu wurde die Verbindung in absolutiertem Methanol gelöst und bei Raumtemperatur beziehungsweise unter Rückflussbedingungen gerührt. Wie schon für den Komplex [RuL(=C=CHPh)(PPh$_3$)$_2$][PF$_6$] (L ist seinerseits ein Komplex: [CoCp{P(O)(OEt$_2$)$_3$}], Kap. 2.5.1.3, Abb. 2-32) beobachtetet wurde [71], konnte für keinen der beiden bdmpza-Komplexe eine intermolekulare Addition von MeOH gefunden werden.

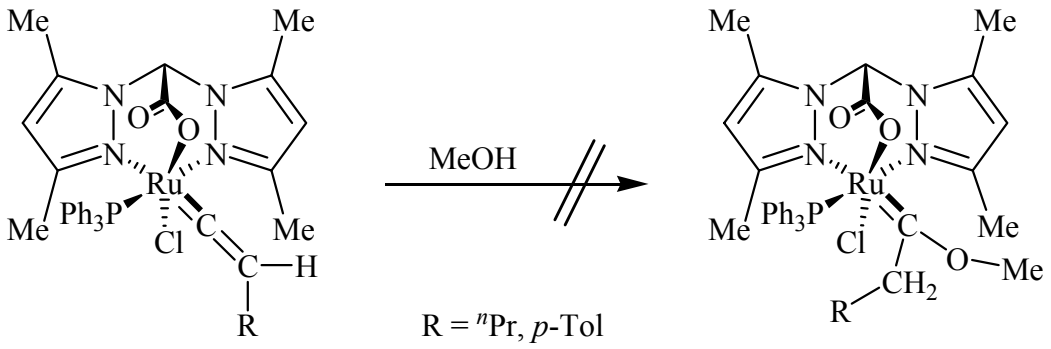


Abb. 4-24. Umsetzungen der Vinyliden-Komplexe V2 (R = Tol) und V3 (R = ^{n}Pr) mit Methanol.

4.6 Allenyliden-Komplexe

4.6.1 Vorbemerkung

Die Reaktion von [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)$_2$] mit gleichartig substituierten Propargylalkoholen sollte zumindest zur intermediären Bildung von Vinyliden-Komplexen führen. Aus diesen können nach Wasserabspaltung Allenyliden-Komplexe entstehen, wie von Hill *et. al* für den analogen Tp-Komplex [RuCl(Tp)(PPh_3)$_2$] bereits berichtet wurde (Abb. 4-25) [84].

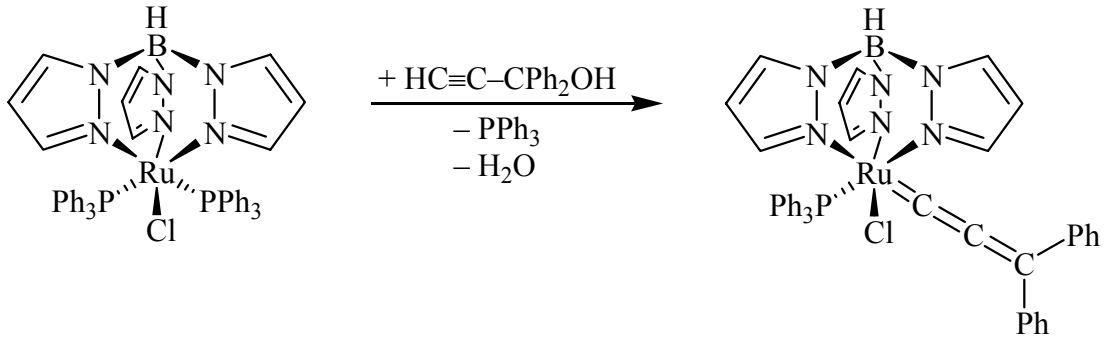


Abb. 4-25. Synthese des Allenyliden-Komplexes [RuCl(Tp)(=C=C=CPh$_2$)(PPh$_3$)].

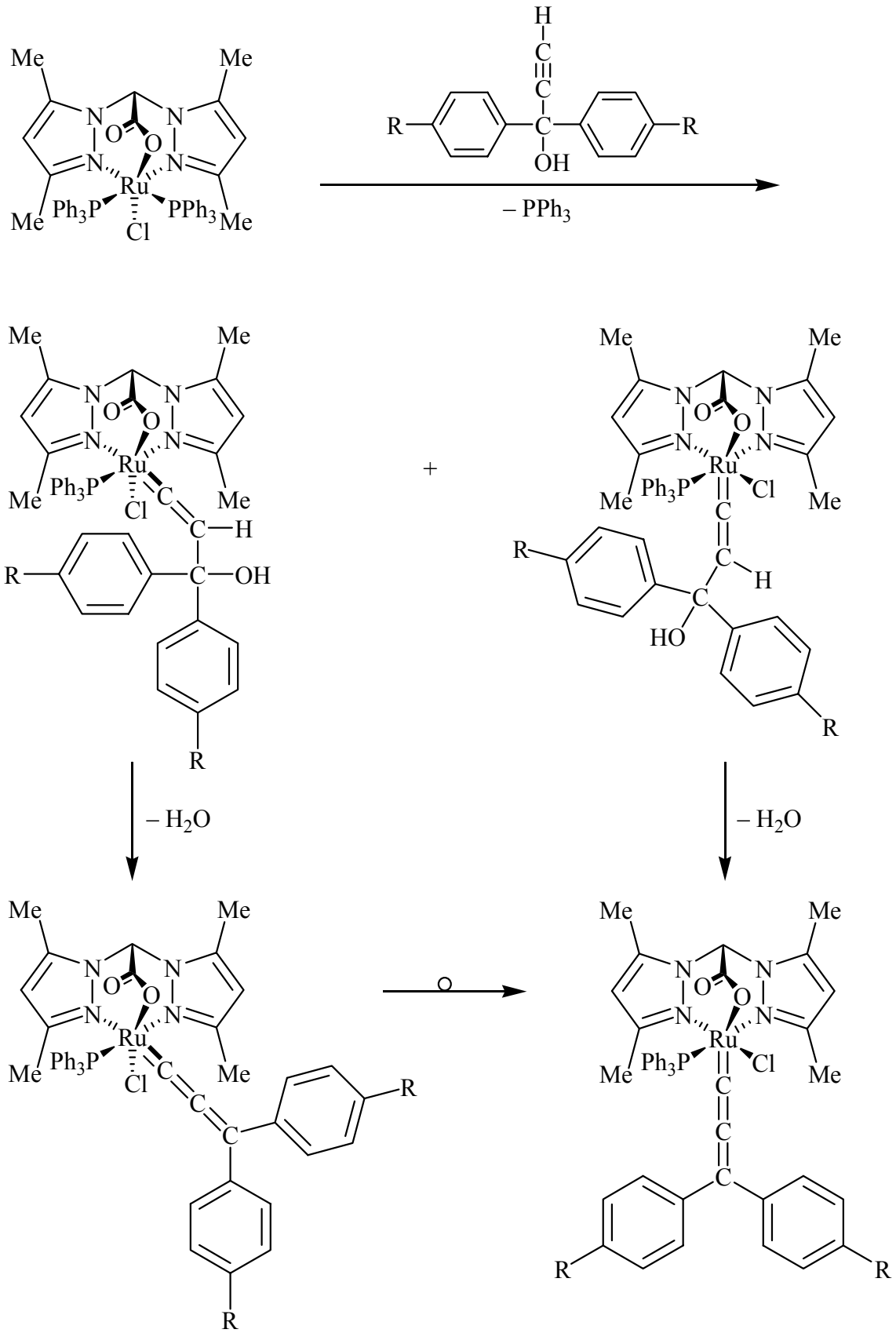
Von Werner *et al.* wurde beobachtet, dass nach Umsetzung des Komplexes [RuCl(Cp*){κ^2-P^{i}Pr$_2$-(CH$_2$COOMe)}] mit 1,1-Diphenylprop-2-in-1-ol und anschließender säulenchromatischer Aufarbeitung über basischem Aluminiumoxid ein Vinyliden-Komplex isoliert werden kann. Kommt saures Aluminiumoxid zum Einsatz oder wird der Vinyliden-Komplex damit in Kontakt gebracht, findet die Wasserabspaltung zum Allenyliden-Komplex statt [23].

Die Verwendung gleicher Substituenten am Propargylalkohol hat mehrere Gründe. Zum ersten ist die Darstellung preiswert, da symmetrisch substituierte Ketone, aus denen die Propargylalkohole synthetisiert werden, meist preisgünstiger sind als solche mit unterschiedlichen Substituenten. Zum zweiten ist der Allenyliden-Ligand dann rotationssymmetrisch zur Cumulenyliden-Achse. Dies vereinfacht die Analytik deutlich.

4.6.2 Synthese der Allenyliden-Komplexe mit Phenylsubstituenten

Zunächst wird [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)$_2$] mit fünf Äquivalenten 1,1-Diphenylprop-2-in-1-ol unter Bedingungen umgesetzt, wie sie ursprünglich zur Synthese der Vinyliden-Komplexe **V1** – **V4** gewählt wurden. Dazu wird bei Raumtemperatur gerührt und nicht zum Rückfluss erhitzt. Da erneut ein Vinyliden-Komplex als Intermediat erwartet wird, erfolgt die Reaktionskontrolle durch IR-Spektroskopie. Von der bereits bekannten Verschiebung der Carboxylatgruppen-Bande abgesehen, ist bei dieser Umsetzung eine massive Farbänderung zu beobachten. Nach 24 Stunden ist die Lösung tief violett gefärbt. Dies deutet an, dass es sich nicht mehr um einen Vinyliden-Komplex handelt, da der orange gefärbt sein sollte. Eine intensive violette Farbe wird hingegen auch für den Tp-Allenyliden-Komplex [RuCl(Tp)(=C=C=CPh_2)(PPh_3)] berichtet [84]. Wie schon für die cyclischen Oxycarben-Komplexe **O1** und **O2** beobachtet, gibt es auch bei diesem Produkt keinen Unterschied zu den Vinyliden-Komplexen **V1** – **V4** hinsichtlich der Lage der Carboxylatgruppen-Schwingung im IR-Spektrum.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt zahlreiche Signale unterschiedlicher Intensität. Zwei Dubletts zwischen 4 und 5 ppm deuten auf Vinyliden-Komplexe hin. Integriert man über diese und andere Signale, wird sofort klar, dass es sich um mehr als zwei Substanzen handelt. Nach Entfernen des Lösungsmittels THF im Vakuum unter leichtem Erwärmen (circa 35 °C) zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum die charakteristischen Signale der Vinyliden-Liganden nicht mehr. Die Erwärmung reicht somit für die Wasserabspaltung aus dem intermediären Vinyliden- zum Allenyliden-Komplex [Ru(bdmpza)Cl(=C=C=CPh_2)(PPh_3)] (**A1**) aus. Eine optimierte Synthesevorschrift für die Allenyliden-Komplexe sieht daher das Erhitzen zum Rückfluss vor und kommt mit nur zwei Äquivalenten Propargylalkohol aus. Ein Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel, Dichlormethan) zeigt zwei Produkte, ein rotes und ein violettes. Die säulenchromatographische Trennung kann an Luft mit Lösungsmitteln technischen Reinheitsgrades über Kieselgel erreicht werden. Mit einem Dichlormethan-Aceton-Gemisch gelingt die Gewinnung gut. Da sich in keinem ^{1}H-NMR-Spektrum der aufgetrennten Substanzen ein für Vinyliden-Liganden charakteristisches β-Protonen-Signal zeigt, wird die Bildung zweier Koordinationsisomere des Allenyliden-Komplexes **A1** angenommen (Abb. 4-26).



R = H (**A1**), Me (**A2**)

Abb. 4-26. Synthese jeweils zweier Isomere der Allenyliden-Komplexe A1 (R = H) und A2 (R = Me).

Bei den Synthesen erhält man stets das violette und das rote Produkt in unterschiedlichen Mengenverhältnissen. Das violette Isomer (**A1a**) entsteht immer und sofort. Der Anteil an rotem Isomer (**A1b**) ist zu Beginn gering und wächst besonders unter Rückflussbedingungen. Dies deutet auf ein kinetisches und ein thermodynamisches Produkt hin. Es gelingt jedoch auch nach Tagen unter Rückflussbedingungen in Toluol nicht, das violette komplett in das rote Isomer umzuwandeln. Maximal scheint eine 1:1-Mischung zu entstehen, was zunächst auf ein Gleichgewicht hindeutet. Das rote Isomer ins violette oder in eine Mischung umzuwandeln, gelang hingegen in keinem der Versuche. Damit kann es sich aber nicht um ein Gleichgewicht handeln.

Für das violette Isomer (**A1a**) werden im ^{1}H-NMR-Spektrum drei Gruppen von Signalen detektiert. Bei hohem Feld finden sich die Resonanzen der vier Methylgruppen des bdmpza-Liganden bei 1.92, 2.19, 2.47 und 2.55 ppm in der üblichen Reihenfolge $Me^{3'}$, Me^{3}, Me^{5} und $Me^{5'}$. Zwischen 5.8 und 6.8 ppm werden die Resonanzen der drei einzelnen Protonen des bdmpza-Liganden und bei noch tieferem Feld die der fünf Phenylringe beobachtet. Ein ganz ähnliches Bild zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum des roten Isomers (**A1b**). Wie schon von den anderen bdmpza-Cumulenyliden-Komplexen her bekannt, findet sich das Signal der Methylgruppe in Nachbarschaft zum Triphenylphosphan-Liganden ($Me^{3'}$) im Isomer vom Typ B bei höherem Feld (1.36 ppm), während sich die Resonanzen der anderen drei Methylgruppen nur in der zweiten Nachkommastelle von **A1a** unterscheiden.

Anstelle zweier Koordinationsisomere könnten auch ein Allenyliden- und ein Indenyliden-Komplex vorliegen. Diese Umlagerung (Abb. 4-27) wurde bereits in Kapitel 2.5.4 beschrieben.

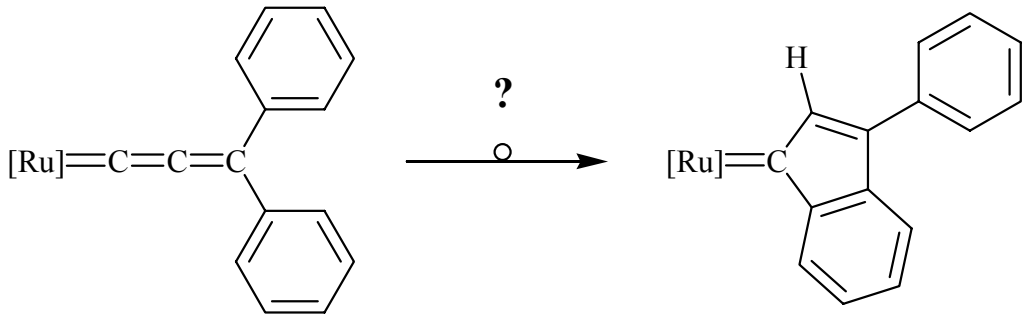


Abb. 4-27. Mögliche Umlagerung vom Allenyliden- zum Indenyliden-Liganden.

Ein für den Indenyliden-Komplex charakteristisches ^{1}H-NMR-Signal ist das des Protons in Position 5 am Fünfring (Abb. 4-27). Dieses Signal ist im Bereich aromatischer Protonen zu erwarten und gegebenenfalls durch den Phosphorkern aufgespalten, was die Identifikation zusätzlich erschwert. Für den Komplex $[RuCl_2(ind)(PR_3)_2]$ (ind = Phenylindenyliden) wird bei der Substitution des Triphenylphosphan- gegen einen Tricyclohexylphosphan-Liganden für dieses Proton eine Verschiebung um 1.01 ppm zu höherem Feld berichtet (R = Ph: 6.38, R = Cy:

7.39 ppm) [85]. ^{1}H-NMR-spektroskopisch ist aufgrund der möglichen Überlagerung mit den restlichen aromatischen Resonanzen keine sichere Klärung möglich.

In den ^{13}C-NMR-Spektren von **A1a** und **A1b** werden Singuletts für einen Allenyliden-Liganden bei 227.4 und 239.7 ppm detektiert, die jeweils dem β-Kohlenstoffatom zuzuordnen sind. Es ist unwahrscheinlich, dass die Kohlenstoffresonanzen eines Indenyliden-Liganden identisch sind mit denen seines eigenen Phenylsubstituenten in Position 4. Bei einem rotierenden Allenyliden-Liganden hingegen ist nur ein Signalsatz für die beiden Phenylgruppen zu erwarten. Zur Klärung werden zweidimensionale NMR-Experimente eingesetzt. Die komplette Analyse der HMQC- und HMBC-NMR-Spektren ergibt eindeutig *einen* Phenylsubstituenten. Ein schnell rotierender Allenyliden-Ligand ist daher das Plausibelste. Jeweils ein Kreuzsignal in den HMBC-NMR-Spektren zwischen den Signalen bei 7.57 und 142.1 (**A1a**) beziehungsweise 7.69 und 149.2 ppm (**A1b**) belegen das γ-Kohlenstoffatom des Allenyliden-Liganden. Die genannten ^{1}H-NMR-Resonanzen können den *ortho*-Wasserstoffatomen der Phenylgruppen zugeordnet werden und weisen über drei Bindungen auf das C_{γ}. Die *ipso*-Kohlenstoffatome der Phenylgruppen, über Kreuzsignale mit den *meta*-Wasserstoffatomen belegbar, zeigen Resonanzen von 146.1 und 147.0 ppm. Die Resonanzen der α-Kohlenstoffatome werden bei 305.5 (**A1a**) und 314.7 ppm (**A1b**) als Dubletts mit $^{2}J_{CP}$-Kopplungen von 26.4 und 19.1 Hz detektiert. Im analogen Tp-Komplex [RuCl(Tp)(=C=C=CPh$_2$)(PPh$_3$)] lauten die entsprechenden Werte 313.6 ppm und 22.7 Hz. Dort werden für C_{β} 230.6 und für C_{γ} 146.3 ppm berichtet [84].

Die ^{31}P-NMR-Spektren der beiden Isomere des Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(=C=C=CPh$_2$)(PPh$_3$)] (**A1**) zeigen Signale bei 37.3 (**A1a**) und 32.3 (**A1b**) ppm. Diese Werte sind nahezu identisch mit denen der analogen aromatisch substituierten Vinyliden-Komplexe [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHR)-(PPh$_3$)] (**V1**: R = Ph, **V2**: R = Tol), bei denen das nicht fassbare Isomer vom Typ B gut in den Phosphor-NMR-Spektren detektierbar ist.

4.6.3 Röntgenstrukturanalysen von [Ru(bdmpza)Cl(=C=C=CPh$_2$)(PPh$_3$)] (A1a und A1b)

Aus den zweidimensionalen NMR-Analysen von **A1a** und **A1b** kann abgeleitet werden, dass es sich um Allenyliden-Komplexe und nicht um Phenylindenyliden-Komplexe handelt. Abb. 4-28 und Abb. 4-29 (Datentabelle auf Seite 93) zeigen die Kristallstrukturen der beiden Isomere des Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(=C=C=CPh$_2$)(PPh$_3$)] (**A1**).

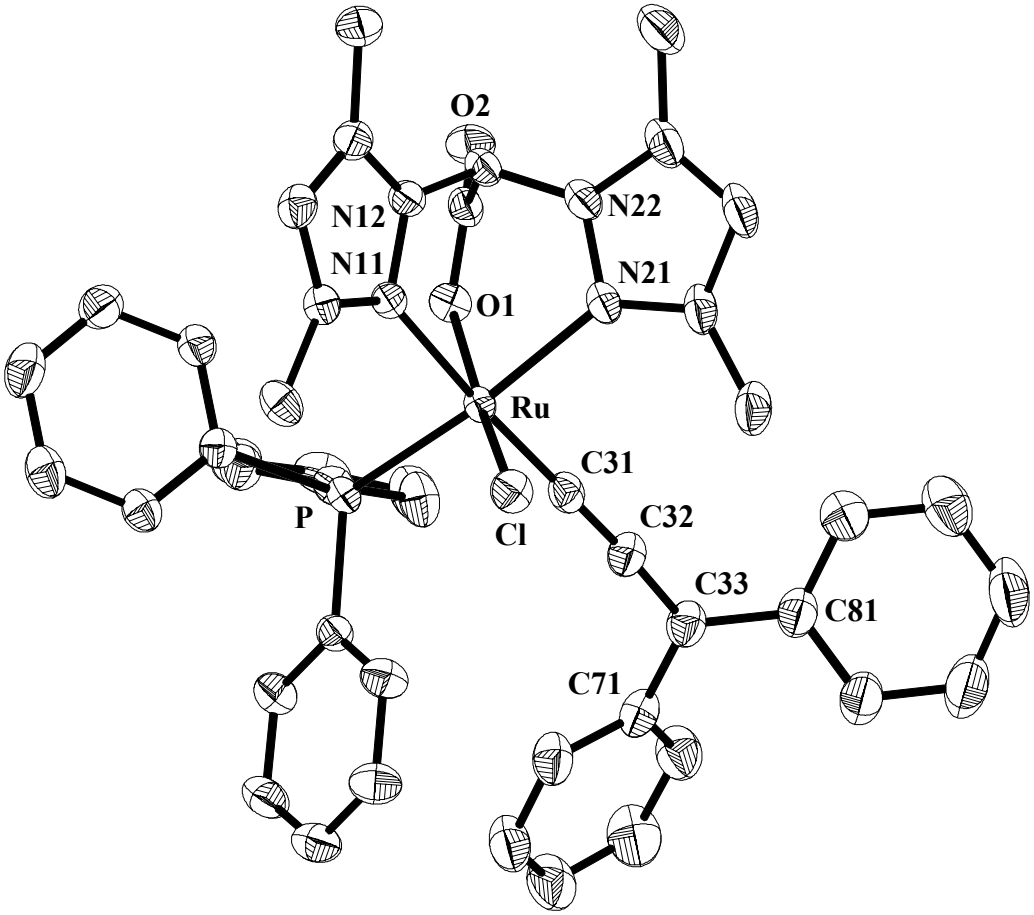


Abb. 4-28. Röntgenstrukturanalyse von [Ru(bdmpza)Cl(=C=C=CPh$_2$)(PPh$_3$)] (Allenyliden *trans* N, A1a).

Sowohl bei **A1a** als auch bei **A1b** handelt es sich um Koordinationsisomere vom Typ A beziehungsweise B des Allenyliden-Komplexes. Im Typ-A-Isomer, bei dem der Allenyliden-Ligand *trans* zu einem Pyrazolring koordiniert, beträgt der Ru-C$_\alpha$-Abstand 1.886(5) Å. Ein ähnlicher Wert wird mit 1.889(3) Å für den kationischen, aber ebenfalls oktaedrisch koordinierten Tp-Komplex [Ru(Tp)(=C=C=CPh$_2$)(PPh$_3$)$_2$][PF$_6$] gefunden [84]. Die kumulierte Kette ist nahezu linear, denn die Winkel Ru-C31-C32 und C31-C32-C33 betragen 175.9(4) und 176.3(6)°. Die Phenylgruppen des Allenyliden-Liganden sind parallel jeweils um circa 30° aus der Ebene herausgedreht, die sich über π-Konjugation von einem d-Orbital des Ruthenium-Zentrums bis über die beiden *ipso*-Kohlenstoffatome der aromatischen Ringe erstreckt.

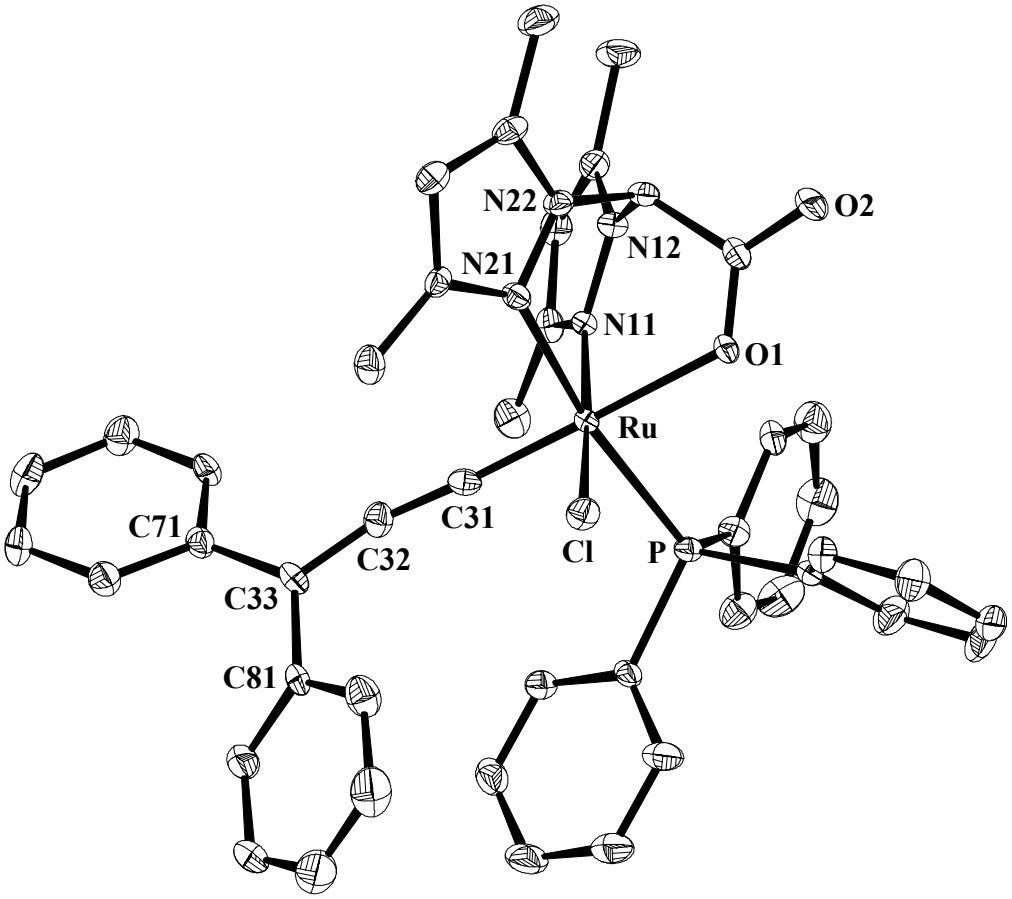


Abb. 4-29. Röntgenstrukturanalyse von [Ru(bdmpza)Cl(=C=C=CPh$_2$)(PPh$_3$)] (Allenyliden *trans* O, A1b).

Die Struktur von **A1b**, dem Isomer, bei dem der Allenyliden-Ligand *trans* zur Carboxylatgruppe des bdmpza-Liganden angeordnet ist, liefert andere Werte. Der Abstand Ru-C$_\alpha$ (Ru-C31) ist hier mit 1.862(5) Å ein wenig kürzer. Zum Vergleich: im fünffach koordinierten Komplex [RuCl$_2$(=C=C=CPh$_2$)(PCy$_3$)$_2$] beträgt er nur 1.794(11) Å [87]. Deutlich kürzer als im Isomer A von [Ru(bdmpza)Cl(=C=C=CPh$_2$)(PPh$_3$)] (**A1**) ist der Abstand Ru-N11 im Isomer B. N11 ist das koordinierende Stickstoffatom des dem Triphenylphosphan-Liganden benachbarten Pyrazolrings. Zu ihm *trans*-ständig ist im Isomer A der Allenyliden- und im Isomer B der Chloro-Ligand. Die Werte der Abstände lauten d(Ru-N11) = 2.198(4) Å für **A1a** und d(Ru-N11) = 2.096(4) Å für **A1b**. Zusammen mit dem kürzeren Ru-C$_\alpha$-Abstand ergibt sich ein klares Bild, da sowohl Pyrazol- als auch Allenyliden-Liganden π-Akzeptoreigenschaften aufweisen, während die Carboxylatgruppe Donoreigenschaften besitzt. Trotzdem ist aber auch die Bindung zur Carboxylatgruppe länger, falls der Allenyliden- anstelle des Chloro-Liganden *trans* zur ihr koordiniert. Die Abstandswerte lauten 2.090(3) und 2.151(3) Å für **A1a** und **A1b**. Ähnliches wurde bereits bei den unterschiedlichen Isomerentypen der Benzyliden-Komplexe [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PPh$_3$)] (**B4a**) und [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PCy$_3$)] (**B2b**), sogar noch ausgeprägter, beobachtet (Kap. 4.3.5). Allerdings tragen diese Komplexe unterschiedliche Phosphan-Liganden. Die Allenyliden-

Kette ist in **A1b** merklich gewinkelt. Die Winkel Ru-C31-C32 und C31-C32-C33 belaufen sich auf 175.0(4) und 166.3(5)°. Die Phenylgruppen sind etwas weniger aus der konjugierten Ebene herausgedreht als im Isomer A.

	A1a (Allenyliden *trans* Pyrazol)	**A1b** (Allenyliden *trans* Carboxylat)
	Bindungslängen [Å]	
Ru-O1	2.090(3)	2.151(3)
Ru-N11	2.198(4)	2.096(4)
Ru-N21	2.189(4)	2.148(4)
Ru-C31	1.886(5)	1.862(5)
Ru-P	2.3348(16)	2.3603(18)
Ru-Cl	2.4158(17)	2.4228(18)
C31-C32	1.266(7)	1.263(6)
C32-C33	1.362(7)	1.360(6)
	Bindungswinkel [°]	
O1-Ru-C31	98.60(17)	178.33(17)
O1-Ru-Cl	168.19(10)	91.33(10)
O1-Ru-N11	84.24(14)	86.57(14)
N21-Ru-C31	92.48(18)	93.65(18)
N21-Ru-P	170.55(12)	170.50(11)
N21-Ru-N11	83.87(15)	83.97(15)
C31-Ru-Cl	91.24(15)	87.52(14)
C31-Ru-P	88.14(15)	95.31(15)
C31-Ru-N11	175.22(17)	94.41(17)
Cl-Ru-P	90.70(3)	88.64(6)
Cl-Ru-N11	85.52(11)	172.40(11)
Ru-C31-C32	175.9(4)	175.0(4)
C31-C32-C33	176.3(6)	166.5(5)

Tabelle zu Abb. 4-28 und Abb. 4-29. Ausgewählte Daten der Röntgenstrukturanalysen von A1a und A1b.

4.6.4 Synthese der Allenyliden-Komplexe mit *para*-Tolylsubstituenten

In gleicher Weise wie bei der Synthese von [Ru(bdmpza)Cl(=C=C=CPh$_2$)(PPh$_3$)] (**A1**) wird [Ru(bdmpza)Cl(PPh$_3$)$_2$] mit 1,1-Di(4-methylphenyl)prop-2-in-1-ol umgesetzt (Abb. 4-30, Details siehe Abb. 4-26). Es wird erneut die Änderung der Farbe zu einem intensiven Violett beobachtet. Säulenchromatographisch können die beiden Isomere von [Ru(bdmpza)Cl(=C=C=CTol$_2$)(PPh$_3$)] (**A2a** und **A2b**) leichter getrennt werden als die von [Ru(bdmpza)Cl(=C=C=CPh$_2$)(PPh$_3$)] (**A1**).
Die IR-Spektren beider Produkte sehen sich sehr ähnlich. Wird Dichlormethan als Lösungsmittel eingesetzt, wird die zur Allenyliden-Kette gehörende Bande bei 1919 und 1918 cm^{-1} (**A2a** und **A2b**) detektiert. Für **A1a** und **A1b** liegt diese Bande ebenfalls bei 1918 cm^{-1}. Die Schwingung des Allenyliden-Liganden des Tp-Komplexes [RuCl(Tp)(=C=C=CPh$_2$)(PPh$_3$)] in Nujol wird bei 1914 cm^{-1} beobachtet [84].

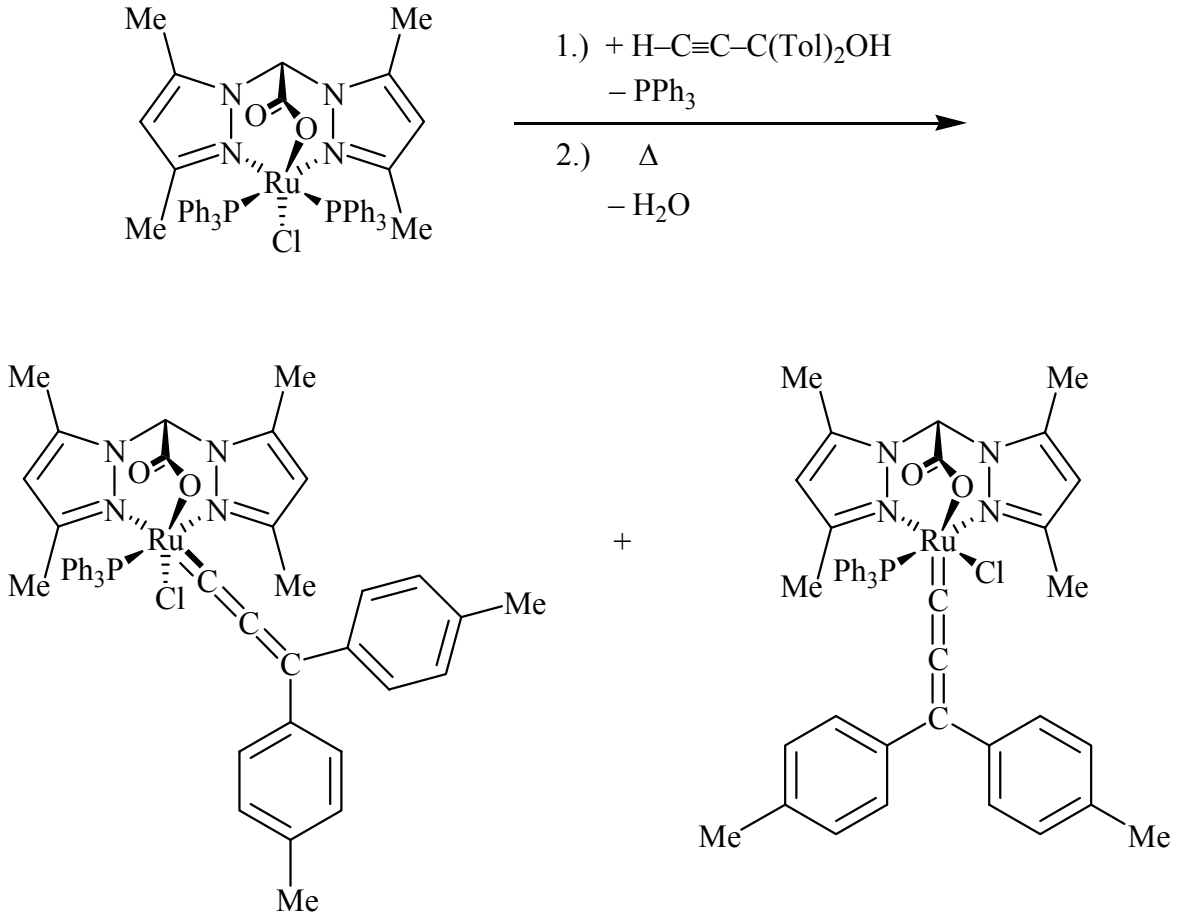


Abb. 4-30. Synthese zweier Isomere des Allenyliden-Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(=C=C=CTol$_2$)(PPh$_3$)] (A2).

In den ^{1}H-NMR-Spektren wird im Bereich der Methylgruppen ein weiteres Signal mit doppelter Intensität beobachtet. Die Resonanzen der Methylgruppen der *para*-Tolylsubstituenten erzeugen also nur ein Singulett, was wiederum für eine schnelle Rotation spricht. Für **A2a** wird es bei 2.19 und für **A2b** bei 2.18 ppm detektiert. Den gleichen Schluss lässt das typische AB-System eines *para*-substituierten Aromaten zu, das zur Hälfte separiert von den zahlreichen breiten Signalen des Triphenylphosphan-Liganden vorliegt. Bei 6.98 (**A2a**) und 7.01 ppm (**A2b**) wird jeweils ein Dublett gefunden, das eine Aufspaltung von 7.9 Hz und ein Integral von vier aufweist. Die Resonanzen der Methylgruppen des bdmpza-Liganden stimmen mit den bisherigen Ergebnissen überein. Genannt seien daher mit 1.84 und 1.35 ppm nur die beiden Signale von Me$^{3'}$.

Die α- und β-Kohlenstoffatome zeigen Resonanzen im ^{13}C-NMR-Spektrum bei 299.0 ($^2J_{CP}$ = 26.1 Hz) und 311.0 ($^2J_{CP}$ = 18.8 Hz) beziehungsweise 220.0 und 232.8 ppm. Die Zuordnung von Signalen zu den Atomen C_γ und *ipso*-C der Tolylgruppen ist aufgrund der ähnlichen Lage wiederum nur über HMBC-NMR-Experimente möglich. Für **A2a** und **A2b** werden Werte von 142.5 und 150.0 (C_γ) beziehungsweise 144.0 und 144.5 ppm (*ipso*-C) detektiert. Diese Daten sind fast identisch mit denen der beiden Isomere von [Ru(bdmpza)Cl(=C=C=CPh$_2$)(PPh$_3$)] (**A1**). Das gilt auch für die ^{31}P-NMR-Spektren mit Signalen bei 38.1 und 33.7 ppm. Die zweidimensionale

NMR-Analyse lässt den Schluss zu, dass auch hier keine Umlagerung zu einer Indenyliden-Spezies stattgefunden hat.

4.6.5 Umsetzung des bpza-Komplexes [Ru(bpza)Cl(PPh_3)$_2$] mit Propargylalkohol

In Kapitel 4.4.6 wird berichtet, dass der Bis(triphenylphosphan)-bpza-Komplex nicht mit den terminalen Alkinen reagiert. Im bpza-Liganden sind die 3- und 5-Positionen der Pyrazolringe unsubstituiert. Die Bildung der Vinyliden-Liganden ist beim angenommenen 1,2-H-Shift ein intramolekularer Gleichgewichtsprozess. Angesichts des Reaktionsverlaufs wäre es möglich, dass zwar ein Vinyliden-bpza-Komplex entstehen würde, dieser aber aufgrund der ungünstigen Gleichgewichtslage nicht mehr nachweisbar wäre. Andererseits könnten die beiden Phosphan-Liganden im bdmpza-Komplex [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)$_2$] durch den sterischen Anspruch der beiden Methylgruppen in Position 3 labilisiert werden. Deswegen sollte eine höhere Reaktivität als beispielsweise im analogen Tp-Komplex vorliegen. Für den Komplex [Ru(bpza)Cl(PPh_3)$_2$] wird angenommen, dass er hinsichtlich der Phosphan-Abspaltung einfach zu stabil ist, um die Reaktion mit Phenylacetylen einzugehen. Der Schlüsselschritt und Unterschied zur Vinyliden-Komplexsynthese ist im Falle des Allenyliden-Komplexes die Abspaltung eines Moleküls H_2O aus dem intermediär gebildeten Vinyliden-Liganden, der in den hier gezeigten Komplexen teilweise schon bei Raumtemperatur stattfindet. Dieser Schritt ist zudem für die bdmpza-Komplexe **A1** und **A2** irreversibel. Die Umsetzung von [Ru(bpza)Cl(PPh_3)$_2$] mit 1,1-Diphenylprop-2-in-1-ol (Abb. 4-31) unter den gleichen Bedingungen wie für die bdmpza-Allenyliden-Komplexe sollte Aufschluss darüber geben, ob die Reaktion zum Vinyliden-Komplex und somit die vorangehende Phosphan-Abspaltung im bpza-Komplex überhaupt möglich ist. Bei Raumtemperatur kann keine Reaktion beobachtet werden. Auch durch stundenlanges Erhitzen zum Rückfluss wird kein Allenyliden-Komplex erhalten.

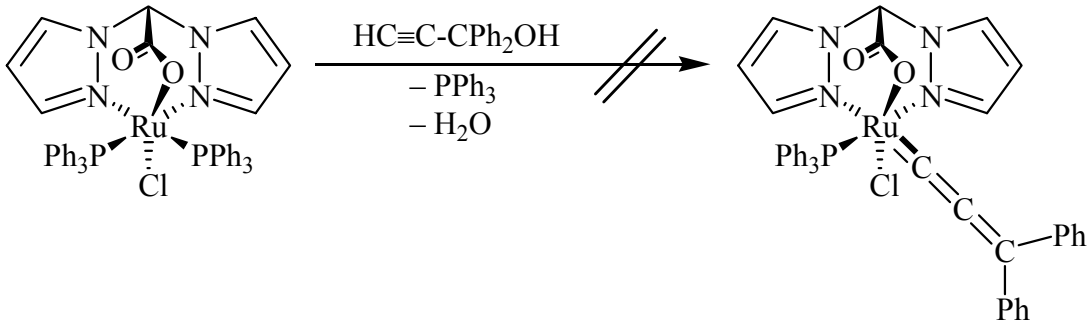


Abb. 4-31. Reaktionsverlauf der Umsetzung von [Ru(bpza)Cl(PPh_3)$_2$] mit Propargylalkohol.

Wird die Zeit unter Rückflussbedingungen auf Tage verlängert, fällt eine rötliche Substanz aus. Diese ist jedoch auch in anderen Lösungsmitteln als THF schwer- oder unlöslich. Die von wenig Substanz erhaltenen ^{1}H-NMR-Spektren konnten nicht gedeutet werden. Zudem sind die Bedingungen nicht mehr vergleichbar mit den bisherigen Allenyliden-Komplexsynthesen. Da sich die bpza- und bdmpza-Komplexe [Ru(bpza)Cl(PPh_3)$_2$] und [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)$_2$] in ihren elektronischen Eigenschaften nicht wesentlich unterscheiden [155], muss der enorme Reaktivitätsunterschied der zugehörigen Ruthenium-Komplexe im Wesentlichen von den sterischen Unterschieden, maßgeblich geprägt durch die Methylgruppen in Position 3 des tripodalen Liganden, verursacht werden.

4.6.6 Die intensive Farbe der Allenyliden-Komplexe

Bei den Isomeren von [Ru(bdmpza)Cl(=C=C=CPh_2)(PPh_3)] (**A1**) und [Ru(bdmpza)Cl-(=C=C=CTol_2)(PPh_3)] (**A2**) wurde mehrfach auf die intensiven Farben hingewiesen. Zudem gibt es hier im Gegensatz zu den bisherigen Beobachtungen einen deutlichen Unterschied zwischen den Isomeren vom Typ A und denen vom Typ B. Die längstwelligen Banden (λ_{max}) in den UV/Vis-Spektren liegen in Dichlormethan bei 520 (**A1a**), 495 (**A1b**), 533 (**A2a**) und 507 nm (**A2b**). Ähnlich intensive Farben von Ruthenium-Allenyliden-Komplexen sind bekannt und werden MLCT-Übergängen zugeschrieben (MLCT = Metal-Ligand-Charge-Transfer) [26, 142]. In diesem Fall sollte ein solvatochromer Effekt auftreten und die Farbe der gelösten Substanz müsste sich abhängig von der Polarität des Lösungsmittels verändern. UV/Vis-Spektren der Komplexe in Toluol zeigen jedoch keine merklichen Veränderungen. Die entsprechenden Werte lauten 519, 498, 531 und 509 nm.

Zur Klärung des Sachverhalts wurden in der Arbeitsgruppe DFT-Rechnungen durchgeführt. Ausgehend von den Geometrien der Kristallstrukturen von **A1a** und **A1b** wurden von Dipl.-Chem. Eike Hübner Geometrieoptimierungen durchgeführt und die Elektronendichten der Molekülorbitale berechnet. Die Abb. 4-32 zeigt Konturbilder jeweils von LUMO (a und b), HOMO (c und d) und HOMO–1 (e und f) der beiden Isomere. Wie gut zu erkennen ist, erstreckt sich das LUMO in beiden Isomeren hauptsächlich über das Metallzentrum und den Allenyliden-Liganden. Gleiches gilt im Falle von **A1a** auch für das HOMO–1 und bei **A1b** für das HOMO. Das HOMO von **A1a** und das HOMO–1 von **A1b** sind überwiegend am Ruthenium-Zentrum und dem Chloro-Liganden lokalisiert. Diese Konstellation macht einen MLCT-Übergang äußerst wahrscheinlich, auch wenn kein solvatochromer Effekt beim Übergang von Dichlormethan auf Toluol aufgetreten ist.

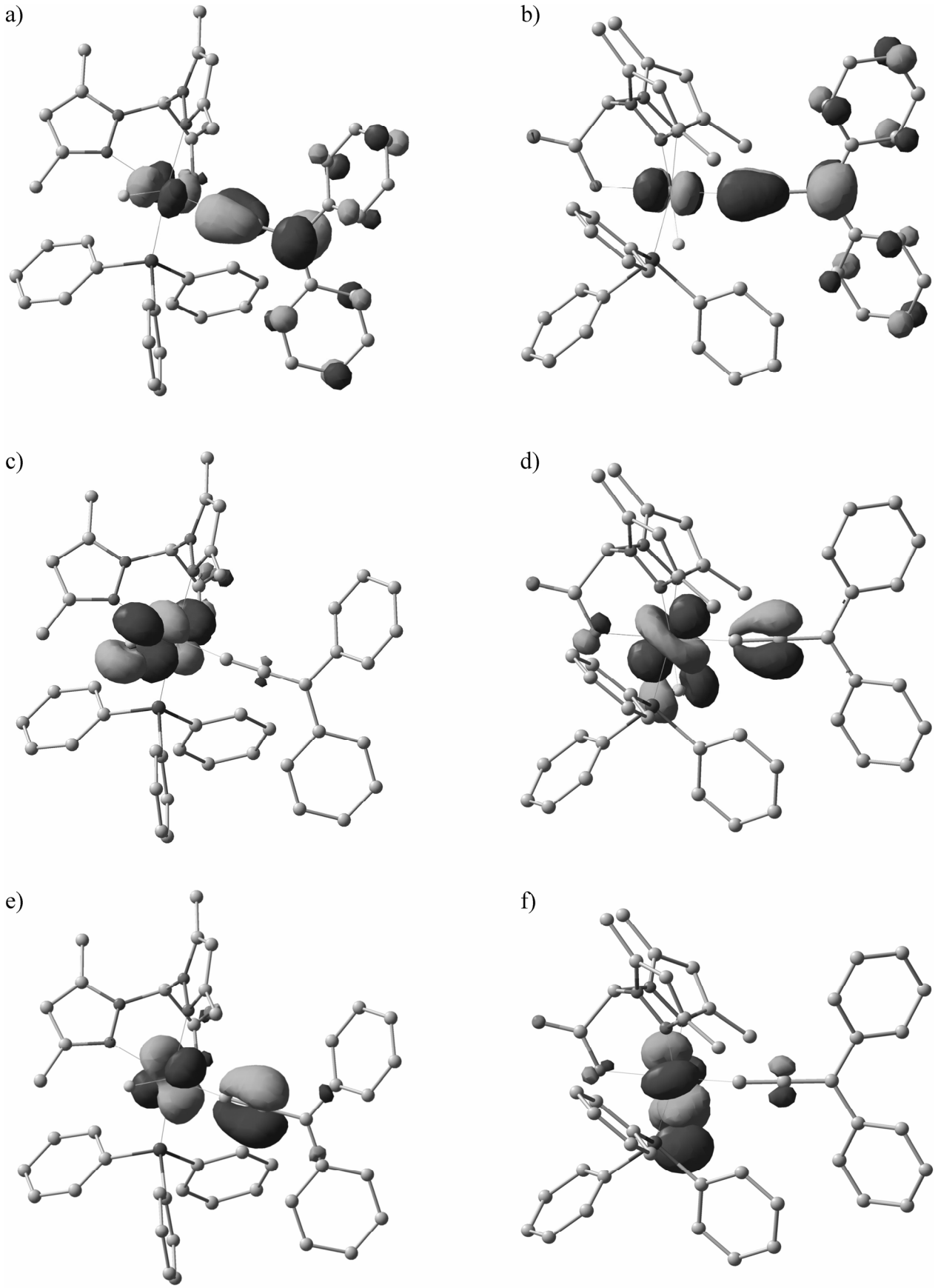


Abb. 4-32. Berechnete Molekülorbitale von A1a und A1b (a, b: LUMO; c, d: HOMO; e, f: HOMO–1).

Die optimierten Geometrien stimmen gut mit den Daten aus den Röntgenstrukturanalysen überein. Die Rechnungen ergeben zudem einen minimalen energetischen Unterschied zwischen den beiden Isomeren des Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(=C=C=CPh$_2$)(PPh$_3$)] (**A1**), was die Experimente bereits nahelegen. Die berechneten Energieunterschiede bei 0 K betragen in der Gasphase –9.89, in Benzol –5.36 und in 1,2-Dichlorethan +4.49 kJ·mol^{-1}, wobei negative Werte eine größere Stabilität des Isomers A gegenüber dem Isomer B bedeuten und umgekehrt.

4.6.7 Reaktivität des Allenyliden-Liganden aus theoretischer Sicht

Der Allenyliden-Ligand kann von Nukleophilen in α- und in γ-Position angegriffen werden, so dass daraus Carben- beziehungsweise Vinyliden- oder Alkinyl-Komplexe entstehen. Aus zahlreichen Beispielen von Ruthenium-Allenyliden-Komplexen ist bekannt, dass diese mit protischen Nukleophilen zu den Carben-Spezies reagieren, während mit anionischen Nukleophilen meist Alkinyl-Komplexe entstehen (Kap. 2.5.3). Von Peruzzini *et al.* wurde beobachtet, dass der Aminocarben-Rhenium-Komplex [Re{=C(NH$_2$)CH=CPh$_2$}(CO)$_2$(triphos)][OSO$_2$CF$_3$] (triphos = κ^3*P*-MeC(CH$_2$PPh$_2$)$_3$) bei der Umsetzung von [Re(=C=C=CPh$_2$)(CO)$_2$(triphos)][OSO$_2$CF$_3$] mit Ammoniak nicht direkt durch einen Angriff am C$_\alpha$ entsteht [143]. Vielmehr führt die Reaktion am γ-Kohlenstoffatom des Allenyliden-Komplexes zum Alkinyl-Komplex [Re{–C≡C–C(NH$_3$)-Ph$_2$}(CO)$_2$(triphos)][OSO$_2$CF$_3$], der sich oberhalb von 0 °C schnell in den Aminocarben-Komplex umlagert. Inwiefern es sich bei dieser Umlagerung sogar um den Standardweg handelt, wurde bislang nicht untersucht. Im Folgenden wird der Fragestellung nachgegangen, wodurch die unterschiedliche Reaktivität an ein und demselben Komplex hervorgerufen wird. Dazu wird ein Blick auf die Verteilung der Partialladungen der Atome (NBO-Methode [144]) und der Orbitalkoeffizienten (AOMix-Methode [145]) geworfen. Letztere stehen für die Größe des Anteils des Molekülorbitals am jeweiligen Atom. Auf der Grundlage dieser Daten sollte unter Anwendung des HSAB-Prinzips [146] ein weiches Nukleophil mit protischem Wasserstoffatom, wie etwa MeOH oder NH$_2$Me, bevorzugt mit dem Atom des Allenyliden-Liganden reagieren, das den größeren Orbitalkoeffizienten trägt. Umgekehrt sollte ein hartes anionisches Nukleophil wie MeO$^-$ an dem Atom mit der größeren positiven Partialladung angreifen. Inwiefern diese Selektion durch sterische Gegebenheiten beeinflusst wird und ob das Intermediat nach einem γ-Angriff nicht in das α-Produkt umlagert, wird von dieser Überlegung nicht berücksichtigt und bleibt unklar.

Aus der Verteilung der Partialladungen und der Orbitalkoeffizienten des LUMOs für die beiden Isomere von [Ru(bdmpza)Cl(=C=C=CPh$_2$)(PPh$_3$)] (**A1**, Abb. 4-33) folgt, dass jeweils die deutlich größere positive Ladung am C_α lokalisiert ist, während der Orbitalkoeffizient am C_γ größer ist. Demnach sollte ein Nukleophil wie Methylamin am γ-Kohlenstoffatom angreifen. Eine Umlagerung zum α-Produkt kann danach noch stattfinden.

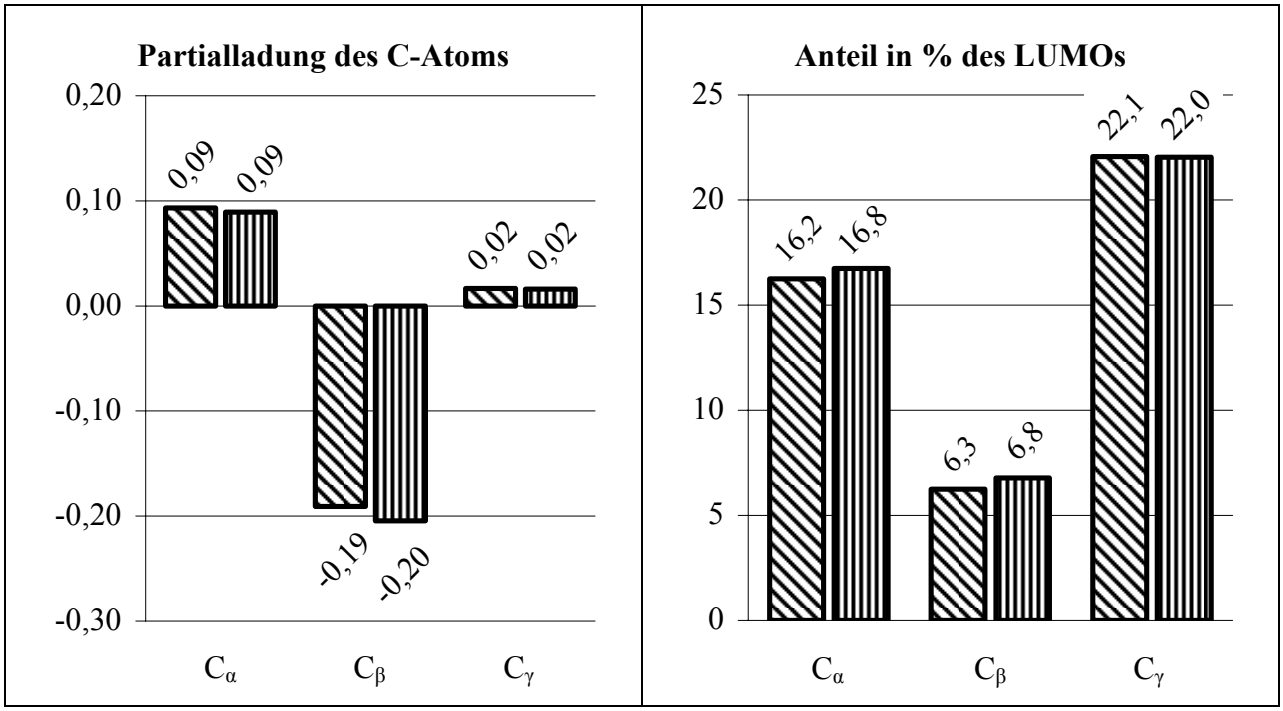


Abb. 4-33. Partialladungen und Orbitalkoeffizienten des LUMOs von A1a (▨) und A1b (▥).

4.7 Der Carbonyl-Komplex

4.7.1 Vorbemerkung

Lösungen der Vinyliden-Komplexe an Luft verfärben sich grünlich. Eine Reaktion mit Sauerstoff oder Feuchtigkeit ist daher anzunehmen. Im Laufe der Kristallzucht der Vinyliden-Komplexe **V1** – **V4**, bei der die Ansätze bisweilen wochenlang teils aeroben Bedingungen ausgesetzt waren, konnte neben Kristallen des Vinyliden-Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHTol)(PPh_3)] (**V2**) ein weiterer Kristall aus einer Probe von [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHPh)(PPh_3)] (**V1**) erhalten werden. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass es sich hierbei um den Carbonyl-Komplex [Ru(bdmpza)Cl(CO)(PPh_3)] (**C1**) handelt.

4.7.2 Entstehung und Synthese des Carbonyl-Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(CO)(PPh_3)]

Reaktionen von Vinyliden-Komplexen mit molekularem Sauerstoff oder Wasser zu Carbonyl-Komplexen sind nicht unbekannt [27, 31, 32, 59, 68, 69]. Es stellt sich jedoch die Frage, ob im Falle von [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHPh)(PPh_3)] (**V1**) die Reaktion mit O_2 *oder* beziehungsweise *und* mit H_2O möglich ist. Die Reaktion mit Wasser lässt sich leicht überprüfen, indem ein fünffacher Überschuss an sauerstofffreiem H_2O mit einer Lösung von [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHPh)-(PPh_3)] (**V1**) gerührt wird. Die Reaktionskontrolle ist leicht möglich, da der Komplex [Ru(bdmpza)Cl(CO)(PPh_3)] (**C1**) eine intensive Carbonyl-Bande bei 1964 cm^{-1} (THF) im IR-Spektrum aufweist. Nach 24 Stunden kann noch kein Carbonyl-Komplex detektiert werden. Danach kurz der Luft ausgesetzt entsteht **C1** binnen drei Stunden. Der Vergleichsversuch, bei dem durch eine Lösung von **V1** technische Luft geleitet wird, führt vorübergehend auch zur Carbonyl-Bande im IR-Spektrum. Allerdings verfärbt sich die Lösung nach und nach grün und ein Niederschlag entsteht. Analyseversuche hiervon schlugen fehl. Ansätze mit weniger O_2 und längeren Reaktionszeiten zeigen später im ^{1}H-NMR-Spektrum Hinweise auf Benzaldehyd, welches gemäß der Reaktion in Abb. 4-34b entstehen soll und bereits bei analogen Reaktionen detektiert wurde [31]. Da der Bereich aromatischer Resonanzen angesichts eines Triphenylphosphan-Liganden intensive Signale zeigt, ist ein scharfes Singulett bei 9.94 ppm, dem Aldehyd-Proton zugeordnet, wichtigstes Indiz für die Entstehung von Benzaldehyd. Ein Versuch zur Addition von Wasser zum Carbonyl-Komplex, bei dem sich Toluol bilden sollte, wurde

mittels Säurekatalyse unternommen. In $CDCl_3$ wurde dazu [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHPh)(PPh_3)] (**V1**) mit einem dreißigfachen Überschuss an Wasser und einem dreifachen Überschuss an HCl unter Sauerstoffausschluss mehrere Tage gerührt. Nach wenigen Tagen konnte zwar der Carbonyl-Komplex **C1**, nicht aber Toluol nachgewiesen werden (Abb. 4-34d). Die im Laufe der Reaktion NMR-spektroskopisch detektierten Signale, ein Singulett bei 13.31 und ein AB-System bei 4.48 und 3.53 ppm (J_{AB} = 14.4 Hz), könnten auf den intermediär gebildeten Hydroxy-Carben-Komplex hinweisen.

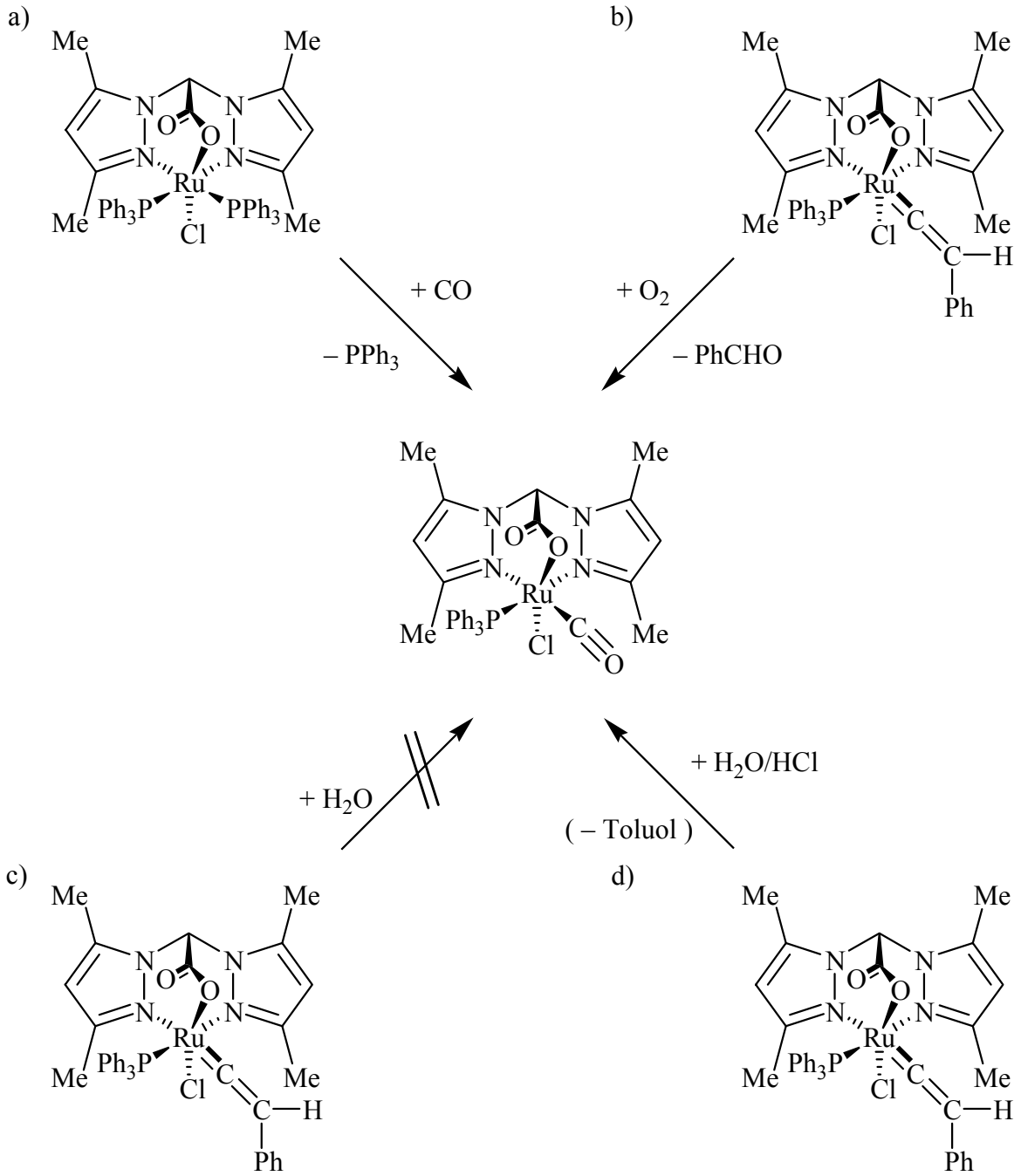


Abb. 4-34. Entstehung des Carbonyl-Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(CO)(PPh_3)] (C1).

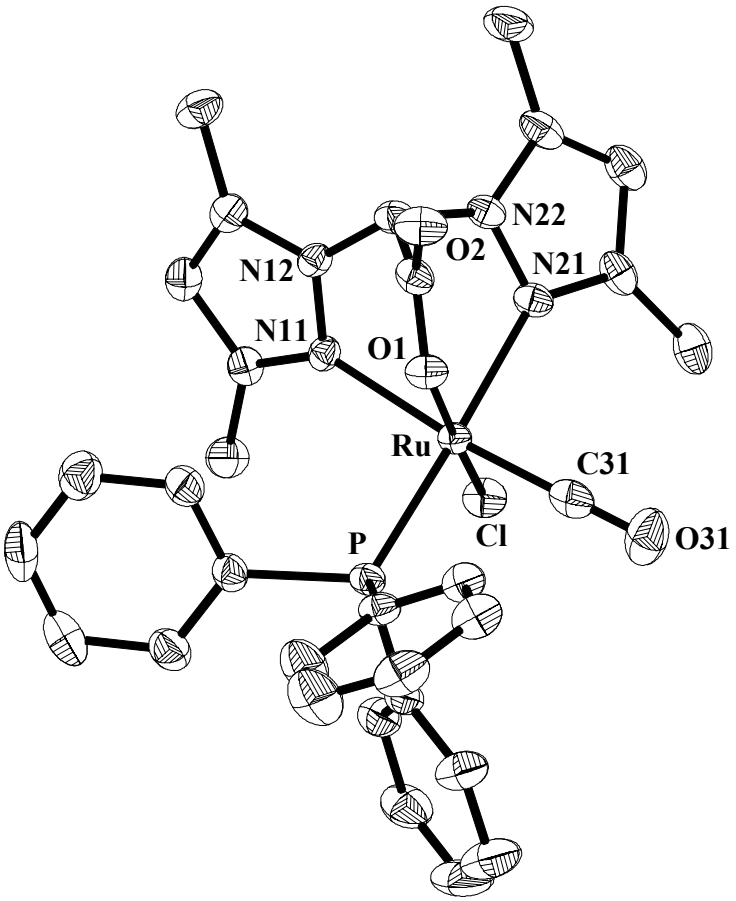
Die direkte Synthese von **C1** ausgehend von [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)$_2$] und gasförmigem Kohlenmonoxid gelingt innerhalb einiger Stunden (Abb. 4-34a).

Von **C1** wird ausschließlich ein Isomer gefunden, das vom Typ A ist. Der Carbonyl-Ligand substituiert also einen Phosphan-Liganden und ist somit *trans* zu einem Pyrazolring koordiniert. Das IR-Spektrum weist für die Absorption des Carbonyl-Liganden eine intensive Bande bei 1969 cm^{-1} (CH_2Cl_2) auf. Im ^{1}H-NMR-Spektrum beobachtet man die Resonanzen der vier Methylgruppen des bdmpza-Liganden bei 1.91, 2.42, 2.47 und 2.68 ppm. Sie sind in der Reihenfolge $Me^{3'}$, Me^5, $Me^{5'}$ und Me^3 zuzuordnen. Das ist deutlich verschieden im Vergleich zu den bisher hier diskutierten Komplexen. Die Methylgruppe in Nachbarschaft zur Carbonylgruppe findet sich somit um rund 0.3 bis 0.6 ppm bei tieferem Feld. Das Signal des ^{31}P-Kerns bei 41.7 ppm deutet im Vergleich zu den Benzyliden- und Vinyliden-Komplexen auf eine geringere Elektronendichte am Phosphoratom hin. Dieser Wert ist aber dem des analogen Tp-Komplexes [RuCl(Tp)(CO)-(PPh_3)] [52], bei dem er 42.4 ppm beträgt, sehr ähnlich. Ein Blick auf das ^{13}C-NMR-Spektrum verrät, dass noch ein Signal bei deutlich anderer Lage beobachtet wird als von den bisher genannten Komplexen gewohnt. Die Resonanz bei tiefstem Feld liegt bei 202.6 ppm und ist sauber aufgespalten mit einer $^2J_{CP}$-Kopplungskonstanten von 19.8 Hz. Dieser Wert ist für Carbonyl-Komplexe zwar nicht überraschend [z. B. 31, 32], zeigt jedoch, dass trotz des elektronegativen Sauerstoffatoms deutlich mehr Elektronendichte am Kohlenstoffkern vorliegt. Die Lage des Signals der Methylgruppe Me^3 im ^{13}C-NMR-Spektrum erfährt im Vergleich keine Änderung.

4.7.3 Röntgenstrukturanalyse von [Ru(bdmpza)Cl(CO)(PPh_3)] (C1)

Aus einer Dichlormethan-Lösung konnte ein Kristall von **C1** erhalten werden (Tabelle und Abb. 4-35). Die Längen der Bindungen Ru-C31 und C31-O31 betragen 1.821(5) und 1.151(6) Å. Der Vergleich mit den beiden ebenfalls neutralen Tp-Ruthenium-Komplexen [RuCl(Tp)(CO)(PPh_3)] [52] und [RuCl(Tp)(CO)(P^iPrPh_2)] [32], die sich nur im Phosphan-Liganden unterscheiden, liefert ähnliche Daten. Die Ru-C-Abstände betragen hier 1.848(6) und 1.863(4) Å und sind ein wenig länger als in **C1**, während die C-O-Abstände mit 1.137(8) und 1.102(4) Å kürzer sind als in [Ru(bdmpza)Cl(CO)(PPh_3)] (**C1**). Letztgenanntes Wertepaar bestätigt ein weiterer Tp-Komplex, [RuCl(Tp)(CO){κ^1*P*-PPh_2(CH_2CH_2OMe)}] [31], mit 1.868(2) und 1.099(2) Å. Die identische Länge von 1.821 Å für die Ruthenium-Kohlenstoff-Bindung, allerdings mit einer Standardabweichung von 13, wurde bereits für den Vinyliden-Komplex [Ru(bdmpza)Cl-(=C=CHTol)(PPh_3)] (**V2**) gefunden. In **C1** scheint der Doppelbindungscharakter vom Rutheni-

um-Zentrum zum Carbonyl-Liganden etwas ausgeprägter zu sein als in den genannten Tp-Komplexen. Die Ru-C31-O31-Einheit ist linear (178.0(4)°).



Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°] (fortgesetzt)	
Ru-O1	2.096(3)	O1-Ru-N11	86.20(13)
Ru-N11	2.184(4)	N21-Ru-C31	91.84(18)
Ru-N21	2.158(4)	N21-Ru-P	173.88(10)
Ru-C31	1.821(5)	N21-Ru-N11	82.78(14)
Ru-P	2.3266(13)	C31-Ru-Cl	88.83(15)
Ru-Cl	2.3964(13)	C31-Ru-P	88.46(14)
C31-O31	1.151(6)	C31-Ru-N11	174.47(17)
Bindungswinkel [°]		Cl-Ru-P	96.59(5)
O1-Ru-C31	94.70(17)	Cl-Ru-N11	89.88(10)
O1-Ru-Cl	174.48(9)	Ru-C31-O31	178.0(4)

Abb. 4-35. Röntgenstrukturanalyse von [Ru(bdmpza)Cl(CO)(PPh_3)] (C1) und ausgewählte Daten.

4.8 Aminocarben-Komplexe

4.8.1 Vorbemerkung

Neben Sauerstoff-Nukleophilen können auch Stickstoff-Nukleophile an Vinyliden- und Allenyliden-α-Kohlenstoffatome addieren (Kap. 2.5.2). Während die intramolekulare Addition von ω-Alkinolen gelingt, findet jedoch die Addition von Methanol nicht statt. Insbesondere primäre Amine eignen sich gut für Additionen an Cumulenyliden-Komplexe. So läuft die Reaktion in Abb. 4-36 bei Raumtemperatur binnen einer Stunde vollständig ab [77].

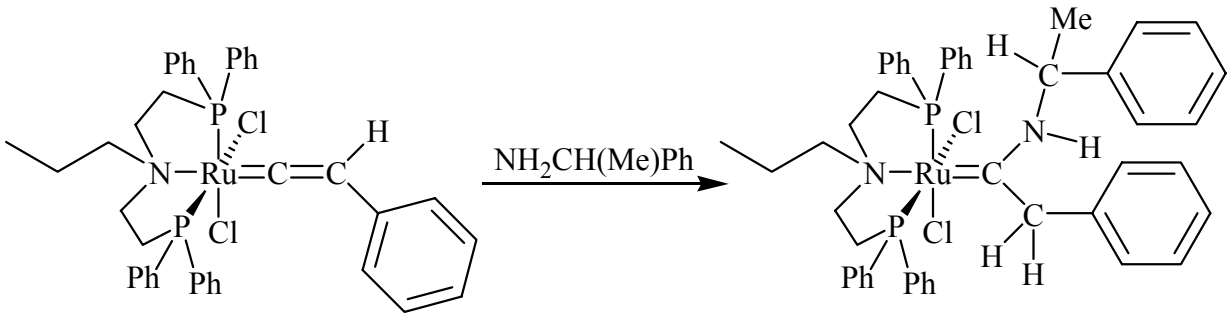


Abb. 4-36. Umsetzung von Vinyliden-Komplexen mit primären Aminen.

Als Test bietet sich die Reaktion des Tolyl-substituierten Vinyliden-Komplex [Ru(bdmpza)Cl-(=C=CHTol)(PPh_3)] (**V2**) mit Methylamin an, da die NMR-spektroskopischen Untersuchungen daran schon im Rohspektrum Schlüsse zulassen sollten. Der *para*-Methyl-substituierte Aromat wird im ^{1}H-NMR-Spektrum nicht nur wenig von den Resonanzen des Triphenylphosphan-Liganden überdeckt, sondern zeigt mit der Methylgruppe ein intensives Singulett in einem sonst wenig belegten Bereich. Methylamin ist bei Raumtemperatur zwar ein Gas, lässt sich aber gut als Lösung in THF handhaben. Die Methylamin-Lösung in THF wurde regelmäßig frisch bereitet, da sich ihre Konzentration im Lauf der Zeit verändert.

4.8.2 Synthese von Aminocarben-Komplexen ausgehend vom Vinyliden-Komplex V2

Zu einer Suspension von [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHTol)(PPh_3)] (**V2**) in THF wird ein Überschuss an Methylamin-Lösung in THF getropft. Die Farbe ändert sich mit dem Zutropfen von orange nach gelb und der Feststoff geht in Lösung. Nach nur einer Minute werden das Lösungsmittel und

überschüssiges Methylamin entfernt und ein ^{1}H-NMR-Spektrum gemessen. Die Synthese von [Ru(bdmpza)Cl{=C(NHMe)(CH_2Tol)}] (**N2**) gelingt glatt, wenn man **V2** mit mindestens zwei Äquivalenten Methylamin umsetzt und eine Viertelstunde bei Raumtemperatur rührt, bevor man das Lösungsmittel im Vakuum entfernt (Abb. 4-37).

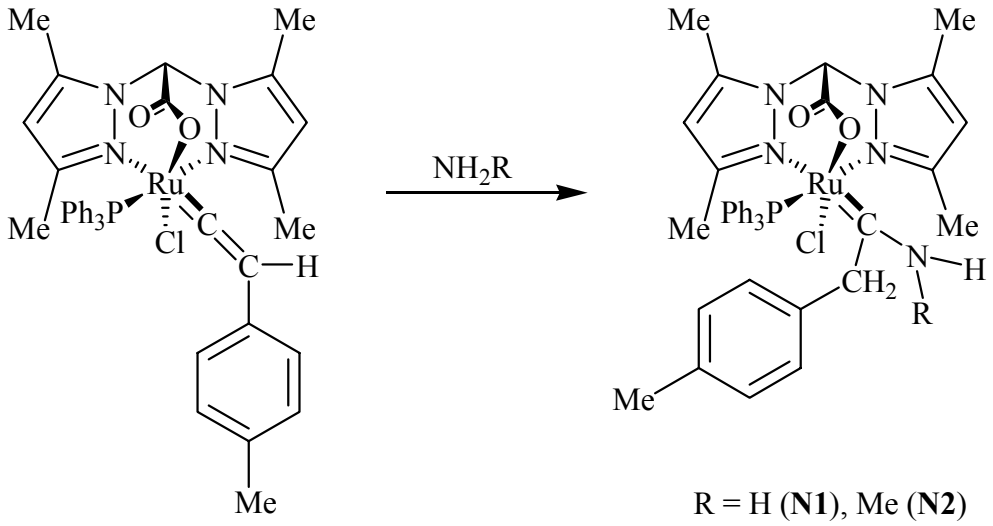


Abb. 4-37. Umsetzung des Vinyliden-Komplexes V2 zu den Amino-Komplexen N1 und N2.

Auch die analoge Reaktion mit einer Lösung von Ammoniak in THF gelingt. [Ru(bdmpza)-Cl{=C(NH_2)(CH_2Tol)}] (**N1**) lässt sich zudem durch direktes Einleiten von NH_3-Gas in eine Suspension von [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHTol)(PPh_3)] (**V2**) in THF synthetisieren. Wie viele Äquivalente Ammoniak sich dann in der Reaktionslösung befinden, kann aber nicht abgeschätzt werden.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des NH_2-substituierten Carben-Komplexes **N1** zeigt für die vier Methylgruppen des bdmpza-Liganden und die des Tolylsubstituenten kaum eine Änderung gegenüber dem Vinyliden-Komplex **V2**. Die Resonanzen der Protonen in *ortho*- und *meta*-Position des Tolylsubstituenten verschieben sich um circa 0.3 ppm zu tieferem Feld und werden als Dubletts bei 6.94 und 7.17 ppm (beide $^3J_{HH}$ = 7.60 Hz) detektiert. Die zwei Protonen am β-Kohlenstoffatom der ehemaligen Vinyliden-Kette sind chemisch nicht äquivalent und koppeln miteinander. Ein AB-System bestehend aus zwei Dubletts ist die Folge. Die beobachtete Verschiebung zu höherem Feld ist nicht verwunderlich, da es sich jetzt um ein sp^3-Kohlenstoffatom handelt. Die Werte der chemischen Verschiebungen betragen 3.88 und 4.21 ppm mit recht großen Kopplungskonstanten J_{AB} von 19.6 und 18.8 Hz. Die Daten des H_β-Atoms von **V2** lauten zum Vergleich 4.89 ppm und 4.9 Hz. Bei den Kopplungskonstanten handelt es sich im Vinyliden-Komplex um eine Kopplung über vier Bindungen mit dem Phosphoratom, während bei **N1** eine Kopplung geminaler Protonen vorliegt. Die Signale im Komplex [Ru(bdmpza)Cl{=C(NH_2)(CH_2Tol)}] (**N1**)

weisen keine Kopplungen mit dem Phosphoratom mehr auf. Dessen Signal im ^{31}P-NMR-Spektrum wird bei 50.4 ppm detektiert. Es liegt damit um 5 bis 6 ppm bei tieferem Feld als die Signale der cyclischen Oxycarben-Komplexe **O1a** und **O2a**.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum wird bei 53.0 ppm ein Singulett detektiert, das über das HMQC-NMR-Experiment direkt der CH_2-Gruppe des Carben-Liganden zugeordnet werden kann. Ebenfalls bei höherem Feld als im Vinyliden-Komplex zeigt sich das Signal des α-Kohlenstoffatoms. Das um 14.6 Hz aufgespaltene Dublett hat eine chemische Verschiebung von 271.2 ppm. Der Vergleich mit den entsprechenden Werten von [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHTol)(PPh_3)] (**V2**, 369.3 ppm), [Ru(bdmpza)Cl{=C(CH_2)$_3$O}(PPh_3)] (**O1a**, 311.9 ppm) und [Ru(bdmpza)Cl(CO)(PPh_3)] (**C1**, 202.6 ppm) verdeutlicht den Einfluss der Aminogruppe auf die elektronische Situation des α-Kohlenstoffatoms. Durch das Stickstoffatom, einen sehr guten π-Donor, ist das daran gebundene C_α-Atom weniger entschirmt als im Vinyliden-Komplex. Auch der Oxycarben-Komplex weist ein elektronenärmeres α-Kohlenstoffatom auf als [Ru(bdmpza)Cl{=C(NH_2)(CH_2Tol)}] (**N1**).

Bei 8.05 und 8.74 ppm werden breite Signale mit einem Integral von eins im ^{1}H-NMR-Spektrum detektiert. Da die beiden Protonen an der Aminogruppe aber in dem chiralen Komplex chemisch nicht äquivalent sind, werden getrennte Signale erwartet. Für den in der Vorbemerkung gezeigten Bisphosphan-Komplex [$RuCl_2${=C(NHCHMePh)(CH_2Ph)}(PNP)] (PNP = ^{n}PrN($CH_2CH_2PPh_2$)$_2$) (Abb. 4-36) werden ähnliche Werte für die chemischen Verschiebungen berichtet [77]. Im ^{1}H-NMR-Spektrum zeigen sich die Signale der CH_2-Gruppe bei 4.48 und 4.80 ppm, jeweils mit einer Kopplung von 16.8 Hz. Deutlich abweichend ist nur die Resonanz des Protons der Aminogruppe. Es wird bei 11.13 ppm mit einer Kopplung von 9.6 Hz detektiert. Die Kohlenstoffatome C_α und C_β weisen ^{13}C-NMR-Verschiebungen von 255.3 und 58.6 ppm auf, liegen im Bisphosphan-Komplex aber als Tripletts vor. Die beiden ^{31}P-Verschiebungen sind hier mit 48.0 und 50.3 ppm recht ähnlich und bei leicht höherem Feld als die von **N1** (53.0 ppm).

Aus der Analyse der zweidimensionalen NMR-Spektren folgt, dass **N1** ebenso wie der Vinyliden-Komplex **V2** nur als Isomer vom Typ A vorliegt. Vergleiche wurden daher nur mit den entsprechenden oxacyclischen Carben-Komplexen vom gleichen Typ angestellt.

Der Methylaminocarben-Komplex [Ru(bdmpza)Cl{=C(NHMe)(CH_2Tol)}] (**N2**) unterscheidet sich von **N1** nur durch den Methylsubstituenten am Stickstoffatom der Aminogruppe. Die komplette Zuordnung der chemischen Verschiebungen erfolgt mit Hilfe der zweidimensionalen NMR-Spektren und ergibt eindeutig, dass das Signal bei 1.69 ppm im ^{1}H-NMR-Spektrum von **N2** der Methylgruppe des bdmpza-Liganden (Me^3) in räumlicher Nähe zum Aminocarben-Liganden zuzuordnen ist. Ähnliche Folgerungen wurden bereits bei den Benzyliden-Komplexen

B2a und **B4a** getroffen, bei den cyclischen Oxycarben-Komplexen **O1a** und **O2a** aber nicht bestätigt. Das Singulett der Methylgruppe des Tolylsubstituenten hat mit 2.17 ppm eine zu den Komplexen [Ru(bdmpza)Cl{=C(NH_2)(CH_2Tol)}] (**N1**) und [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHTol)(PPh_3)] (**V2**) vergleichbare Lage. Ein Dublett bei 3.16 ppm mit einer $^3J_{HH}$-Kopplungskonstanten von 3.6 Hz und einem Integral von drei ist auf die Resonanzen der Methylgruppe am Amin-Stickstoffatom zurückzuführen. Die Dubletts der CH_2-Gruppe des Aminocarben-Liganden liegen bei 3.29 und 4.00 ppm (jeweils $^2J_{HH}$ = 12.4 Hz). Ähnliche chemische Verschiebungen werden auch für **N1** gefunden. Das AB-System des *para*-substituierten Aromaten liegt im Spektrum von **N2** nur minimal anders als beim Edukt **V2**. Die chemische Verschiebung des Protons am Amin-Stickstoffatom liegt bei 9.84 ppm und somit über 1 ppm bei tieferem Feld als bei **N1**. Für den Komplex [$RuCl_2$={C(NHCHMePh)(CH_2Ph)}(PNP)] werden für dieses Proton sogar 11.13 ppm beobachtet [77].

Die Resonanzen im ^{13}C-NMR-Spektrum der Kohlenstoffatome NMe, C_β und C_α sind bei 35.6, 43.9 und 265.1 ppm zu finden, wobei nur das α-Kohlenstoffatom mit dem Phosphoratom koppelt ($^2J_{CP}$ = 15.3 Hz). Die Resonanz des Phosphorkerns des Triphenylphosphan-Liganden wird bei 47.0 ppm im ^{31}P-NMR-Spektrum detektiert. Diese Lage ist sowohl mit dem NH_2-substituierten Aminocarben-Komplex **N1** als auch mit den beiden cyclischen Oxycarben-Komplexen **O1a** und **O2a** vergleichbar.

4.8.3 Röntgenstrukturanalyse von [Ru(bdmpza)Cl{=C(NHMe)(CH_2Tol)}(PPh_3)]

Die Kristallstruktur von [Ru(bdmpza)Cl{=C(NHMe)(CH_2Tol)}(PPh_3)] (**N2**) zeigt die bereits von der NMR-Analyse her vermutete Struktur (Tabelle und Abb. 4-38). Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle, von denen Molekül 1 hier gezeigt ist.

Der Ru-C_α-Abstand ist in den beiden Molekülen von **N2** praktisch identisch und sehr ähnlich dem in anderen Ruthenium-Aminocarben-Komplexen. In Tabelle 4-3 sind die Werte der für die Diskussion interessantesten Abstände von **N2** denen von sechs (**I** – **VI**) weiteren literaturbekannten Komplexen gegenübergestellt [78–80]. Außer dem Tp-Komplex **V** zeigen die kationischen Komplexe eine längere Ru-C_α-Bindung als die neutralen. In einem ähnlichen Variationsbereich befinden sich die Unterschiede der Bindungslängen zwischen dem Carben-Kohlenstoffatom und dem Amin-Stickstoffatom. Lediglich für die beiden kationischen Tp-Komplexe **V** und **VI** werden hier deutlich längere Werte gefunden.

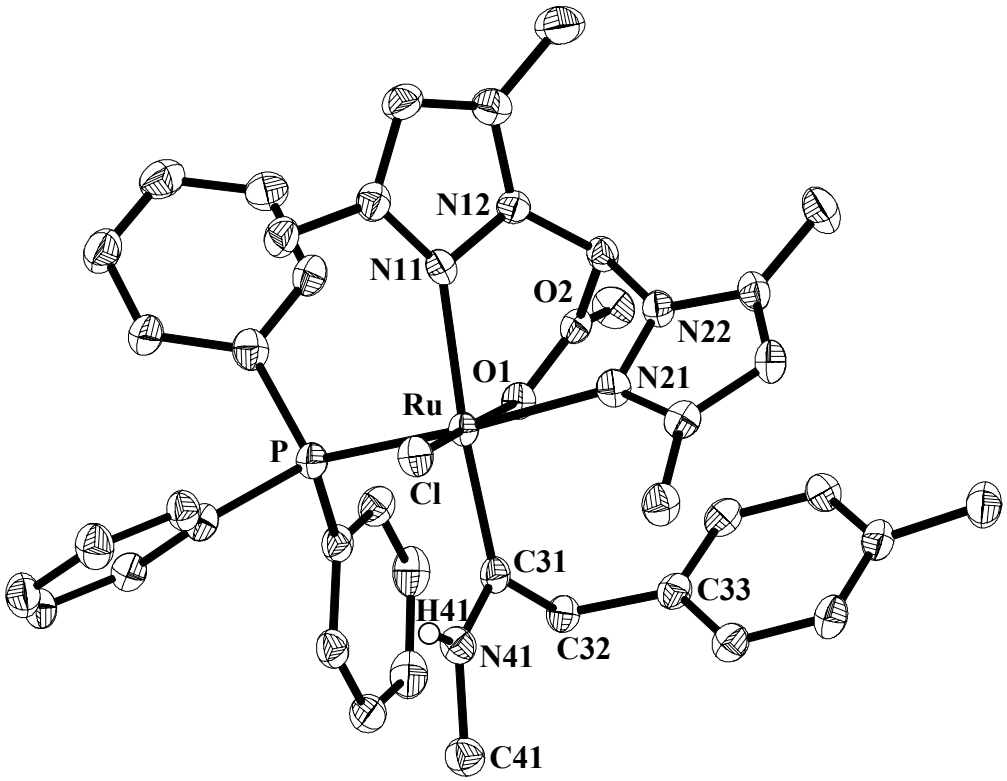


Abb. 4-38. Röntgenstrukturanalyse von [Ru(bdmpza)Cl{=C(NHMe)CH$_2$Tol}(PPh$_3$)] (N2).

Allerdings ist in diesen beiden Substanzen eine Phosphangruppe über das Phosphoratom an das Stickstoffatom des Aminocarben-Liganden gebunden. Die Werte für die Bindungslängen zwischen den α- und den ehemaligen β-Kohlenstoffatomen reichen von 1.4686(14) bis 1.536(4) Å. Die beiden kürzesten Bindungen werden in Liganden gefunden, bei denen eine Doppelbindung zwischen C_β und C_γ vorliegt (**II** und **VI**). Für die anderen vier zum Vergleich herangezogenen Komplexe werden Werte angegeben, denen die Daten der beiden Moleküle von **N2** ähnlich sind. Die Längen der N-C_{Amin}-Bindung befinden sich auch in der gleichen Größenordnung.

Beim Vergleich der beiden Moleküle von **N2** in der asymmetrischen Einheit fallen zunächst kaum Unterschiede auf. Die Abstände der koordinierenden Stickstoffatome der Pyrazolringe *trans* zu den Carben-Liganden betragen allerdings 2.174(3) (Ru1-N11) und 2.210(3) Å (Ru2-N111). In den beiden Molekülen liegt der Aminocarben-Ligand etwas unterschiedlich gedreht vor. Die Torsionswinkel der Carben-Ebene mit der Ebene des Pyrazolrings *trans* zum Carben-Liganden betragen im ersten Molekül von **N2** 22.4° (N12-N11-C31-N41) und im zweiten 13.6° (N112-N111-N131-N141). Bei größerer potentieller Konjugation des sp^2-Orbitals des Carben-Kohlenstoffatoms mit der π-Ebene des Pyrazolrings, also kleinerem Torsionswinkel, wird eine längere Ru-N-Bindung gefunden. Der Carben-Ligand als π-Akzeptor bewirkt offensichtlich bei Konjugation eine Verlängerung der *trans*-ständigen Bindung.

	Molekül 1	Molekül 2
	Bindungslängen [Å]	
Ru-O1	2.095(2)	2.104(2)
Ru-N11	2.174(3)	2.210(3)
Ru-N21	2.162(3)	2.131(3)
Ru-C31	1.989(3)	1.984(3)
Ru-P	2.3148(9)	2.3203(9)
Ru-Cl	2.4422(8)	2.4329(8)
C31-N41	1.321(4)	1.321(4)
N41-C41	1.480(4)	1.464(4)
	Bindungswinkel [°]	
O1-Ru-C31	89.91(11)	89.10(11)
O1-Ru-Cl	174.31(6)	176.79(6)
O1-Ru-N11	86.11(10)	88.96(9)
N21-Ru-C31	94.86(12)	94.35(12)
N21-Ru-P	169.53(8)	169.33(8)
N21-Ru-N11	81.71(10)	79.88(10)
C31-Ru-Cl	91.03(10)	90.31(10)
C31-Ru-P	87.51(9)	90.21(9)
C31-Ru-N11	174.96(12)	174.02(12)
Cl-Ru-P	100.70(3)	98.86(3)
Cl-Ru-N11	92.63(7)	91.30(7)
Ru-C31-C32	122.2(2)	122.2(2)
Ru-C31-N41	122.5(2)	122.2(2)
N41-C31-C32	115.3(3)	115.6(3)
	Torsionswinkel [°]	
C32-C31-Ru-N11	–24.1(14)	–52.5(13)
N41-C31-Ru-N11	157.6(12)	129.3(11)

Tabelle zu Abb. 4-38. Ausgewählte Daten der Röntgenstrukturanalyse von N2.

	Ru-C_α	C_α-N	C_α-C_β	N-C_{Amin}
1	1.989(3) (Ru1-C31)	1.321(4) (C31-N41)	1.536(4) (C31-C32)	1.480(4) (N41-C41)
2	1.984(3) (Ru2-C131)	1.321(4) (C131-N141)	1.532(5) (C131-C132)	1.464(4) (N141-C141)
I	1.99(2)	1.32(2)	1.51(2)	1.506(9), 1.476(7)
II	2.063(6)	1.306(7)	1.481(7)	1.46(2)
III	2.037(2)	1.313(2)	1.507(6), 1.5156(k.A.)	1.382(3), 1.491(2)
IV	1.984(12)	1.352(14)	1.509(15)	1.455(12)
V	1.993(1)	1.351(2)	1.5140(17)	1.4761(15)
VI	2.012(1)	1.353(1)	1.4686(14)	1.4764(14)

1, **2** Die beiden Moleküle von **N2**
I (*S*)-(–)-*fac*,*cis*-[$RuCl_2$(=C(NH{CHMe(1-naphthyl)})CH_2Ph)(PNP)] [79]
II [RuCp{=C(NEt_2)CH=CPh_2}(CO)(P^iPr_3)][BF_4] [78]
III [RuCp{=C(NHPh)$(CH_2)_4CH_3$}(κ^2*P*,*P*-PPh_2OPPh_2)][CF_3SO_3] [80]
IV [RuCp{=C(NHPh)CH_2Ph}(κ^1*P*-PPh_2O)(PPh_2NHPh)] [80]
V [RuTp{κ^2(*C*,*P*)=C(N^nPrPPh_2)$CH_2C_6H_4$Me}(κ^1*P*-PPh_2NH^nPr)][CF_3SO_3] [80]
VI [RuTp{κ^2(*C*,*P*)=C(N^nPrPPh_2)CH=CPh_2}(κ^1*P*-PPh_2NH^nPr)][CF_3SO_3] [80]

Tabelle 4-3. Relevante Strukturvergleichswerte zu N2.

Diese Beobachtung kann nun auf die anderen Strukturen vom Isomerentyp A übertragen werden. In Tabelle 4-4 sind die Werte zusammengetragen. Die genannte Bindungslänge bezieht sich auf die Bindung zwischen dem Ruthenium-Zentrum und dem gekennzeichneten Stickstoffatom ($^{\#}$).

Komplex	Winkelatome	Torsionswinkel [°]	Bindungslänge [Å]
O2a	N12-N11$^{\#}$-C31-O31	2.5	2.269(3)
N2-2	N112-N111$^{\#}$-C131-N141	13.6	2.210(3)
B4a	N12-N11$^{\#}$-C31-C32	15.0	2.270(4)
V2	N12-N11$^{\#}$-C32-C33	21.9	2.257(10)
N2-1	N12-N11$^{\#}$-C31-N41	22.4	2.174(3)
A1a	N12-N11$^{\#}$-C33-C71	44.0	2.198(4)

Tabelle 4-4. Torsionswinkel und Bindungslängen zum Pyrazol-Carben-Konjugationsvergleich.

Die Tabelle ist nach aufsteigendem Torsionswinkel sortiert. Die zusammen mit dem Carben-Komplex [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PPh_3)] (**B4a**) längste Bindung weist der Oxycarben-Komplex [Ru(bdmpza)Cl{=C(CH_2)$_4$O}(PPh_3)] (**O2a**) auf, bei dem auch der kleinste Winkel gefunden wird. Für **O2a** ist dies konsistent mit der für den Aminocarben-Komplex [Ru(bdmpza)Cl-{=C(NHMe)(CH_2Tol)}(PPh_3)] (**N2**) gemachten Beobachtung. Bei **B4a** muss betont werden, dass es sich hier nicht um einen Heteroatom-stabilisierten Carben-, sondern um einen Benzyliden-Komplex mit stärker ausgeprägten Akzeptoreigenschaften handelt. Dies erklärt den Befund. Torsionswinkel und Bindungslänge von Komplex **N2-2** passen nahezu in eine lineare Beziehung mit **O2a** und **N2-1**, weshalb hier eine Korrelation möglich scheint, angesichts von nur drei Werten aber auch rein zufällig sein kann. Mit größerem Winkel, aber auch längerer Bindung als **N2-2**, wird der Komplex [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHTol)(PPh_3)] (**V2**) gefunden. Allerdings handelt es sich hier um einen Vinyliden-Liganden, der ein besserer π-Akzeptor ist als Carben- und Allenyliden-Liganden. Von den beiden letztgenannten ist der Allenyliden-Komplex der bessere Akzeptor, was vielleicht erklärt, warum die Bindung bei [Ru(bdmpza)Cl(=C=C=CPh_2)(PPh_3)] (**A1a**) trotz des großen Torsionswinkels länger ist als im Heteroatom-stabilisierten Carben-Komplex **N2-1**. Die Längen der Bindung vom Ruthenium-Zentrum zum Pyrazol-Stickstoffatom *trans* zum Cumulenyliden-Liganden lassen sich so diskutieren, ohne dabei die Längen der Ru-C_α-Bindung zu betrachten. Zur Erklärung der Orientierung der Cumulenyliden-Liganden selbst muss man jedoch die Molekülgrenzorbitale betrachten, wie Kapitel 4.9.1 zeigen wird.

Die Konjugation zwischen dem α- und dem ehemaligen β-Kohlenstoffatom und dessen Tolylsubstituenten, wie sie im Vinyliden-Komplex **V2** vorliegt, wird durch die Protonierung in β-Position unterbrochen. In **N2** ist C_β sp^3-hybridisiert und die freie Drehbarkeit ermöglicht dem aromatischen Substituenten, im Aminocarben-Komplex andere Konformationen einzunehmen als in einem Vinyliden-Komplex. Dementsprechend findet man in beiden Molekülen von **N2** große Abweichungen zur Coplanarität dieser π-Systeme. Zudem wird ein „π-stacking" der Tolylgruppe mit dem zum Carben-Liganden *cis*-ständigen Pyrazolring beobachtet. Die Abstände der *ipso*-Kohlenstoffatome zu den entsprechenden Pyrazol-Stickstoffatomen betragen 3.325 Å (C33-N21) und 3.338 Å (C133-N121) bei leicht versetzten Ringzentren. Diese Werte sind sogar ein wenig kleiner als der Abstand der Schichten in hexagonalem Graphit (3.354 Å, [147]).

4.8.4 Experimente zur Ermittlung des Mechanismus der Amin-Addition

Zur Klärung der Frage, ob die Addition des Amins an den Vinyliden-Liganden nach dem von Bianchini gefundenen Reaktionsmechanismus (Abb. 4-39b) [78] oder über die direkte Addition (a) stattfindet, wird der Vinyliden-Komplex mit einem Unterschuss an Methylamin umgesetzt. Liegt danach neben Edukt auch Produkt vor, muss die Addition direkt erfolgen. Da die Reaktion aber sehr schnell verläuft, könnte ein geringer lokaler Überschuss die Reaktion katalysieren, bis gegen Ende in der Lösung dann drei Verbindungen vorliegen. Diese Situation kann aber umgangen werden, wenn die Reaktion in geringer Konzentration und durch langsames Zutropfen der Amin-Lösung unter heftigem Rühren durchgeführt wird.

Als Ausgangskonzentrationen wurden 2×10^{-3} mol·L^{-1} für **V2** und 1.4×10^{-3} mol·L^{-1} für Methylamin gewählt. Die Dauer des Zutropfens betrug 30 Minuten. Entfernte man nun das Lösungsmittel THF und nähme den Rückstand in $CDCl_3$ auf, bestünde stets die Gefahr einer sauren Reaktion des NMR-Lösungsmittels. Bei den erforderlichen Lösungsmittelmengen in THF-d_8 zu arbeiten, würde hingegen zu einem extrem teuren Unterfangen. Der Reaktionsverlauf wurde daher anhand von ^{31}P-NMR-Spektren untersucht. Die Reaktionslösung wurde mit deuteriertem Lösungsmittel versetzt. Auf einen internen Standard in Form eines potentiellen Liganden wie PPh_3 musste hier verzichtet werden. Nach Abschluss des Zutropfens wurde die Reaktionslösung von 60 auf circa 3 mL im Vakuum eingeengt, runde 0.6 mL davon wurden in ein NMR-Röhrchen gefüllt und mit 0.3 mL THF-d_8 versetzt.

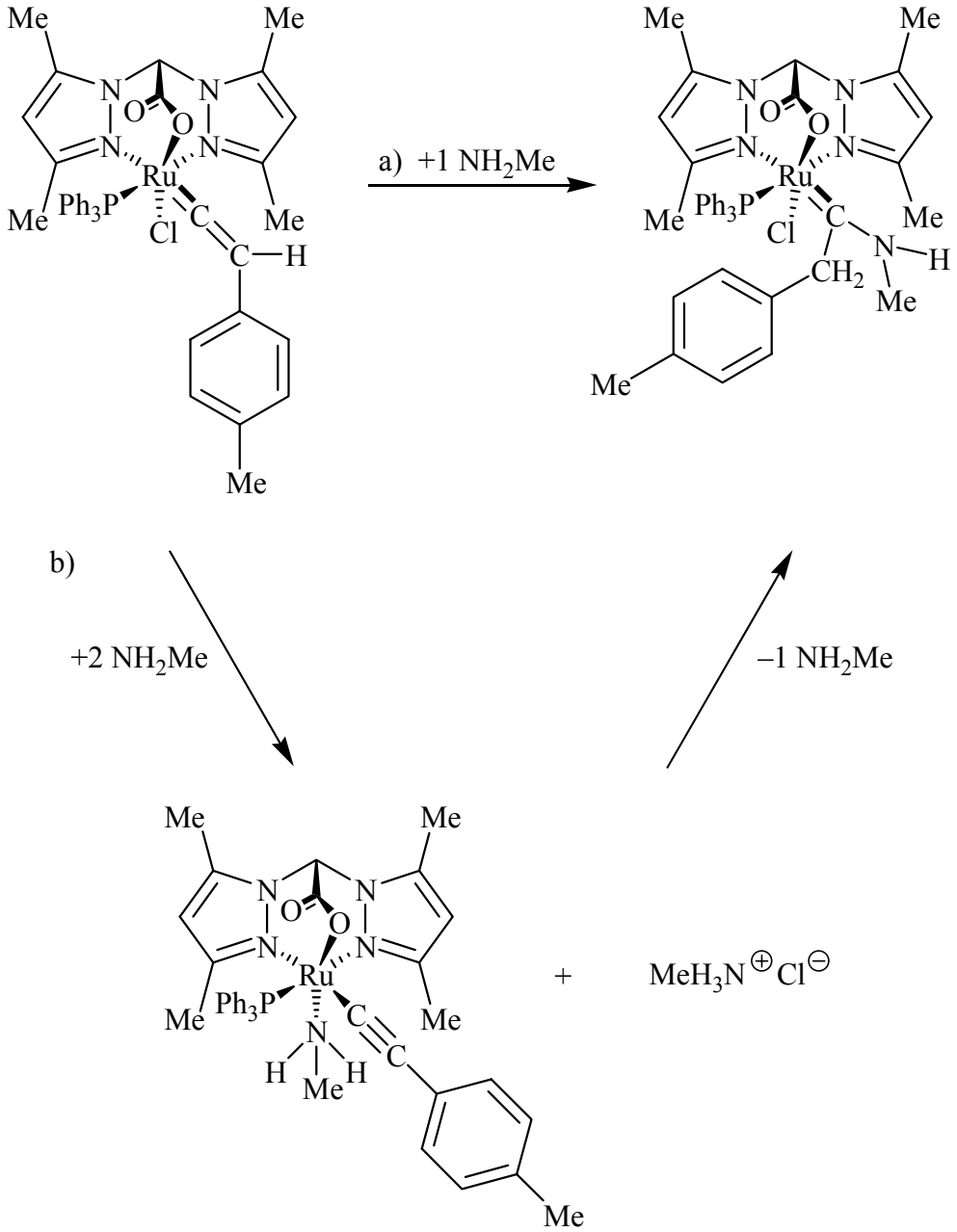


Abb. 4-39. Mögliche Wege für die Amin-Addition.

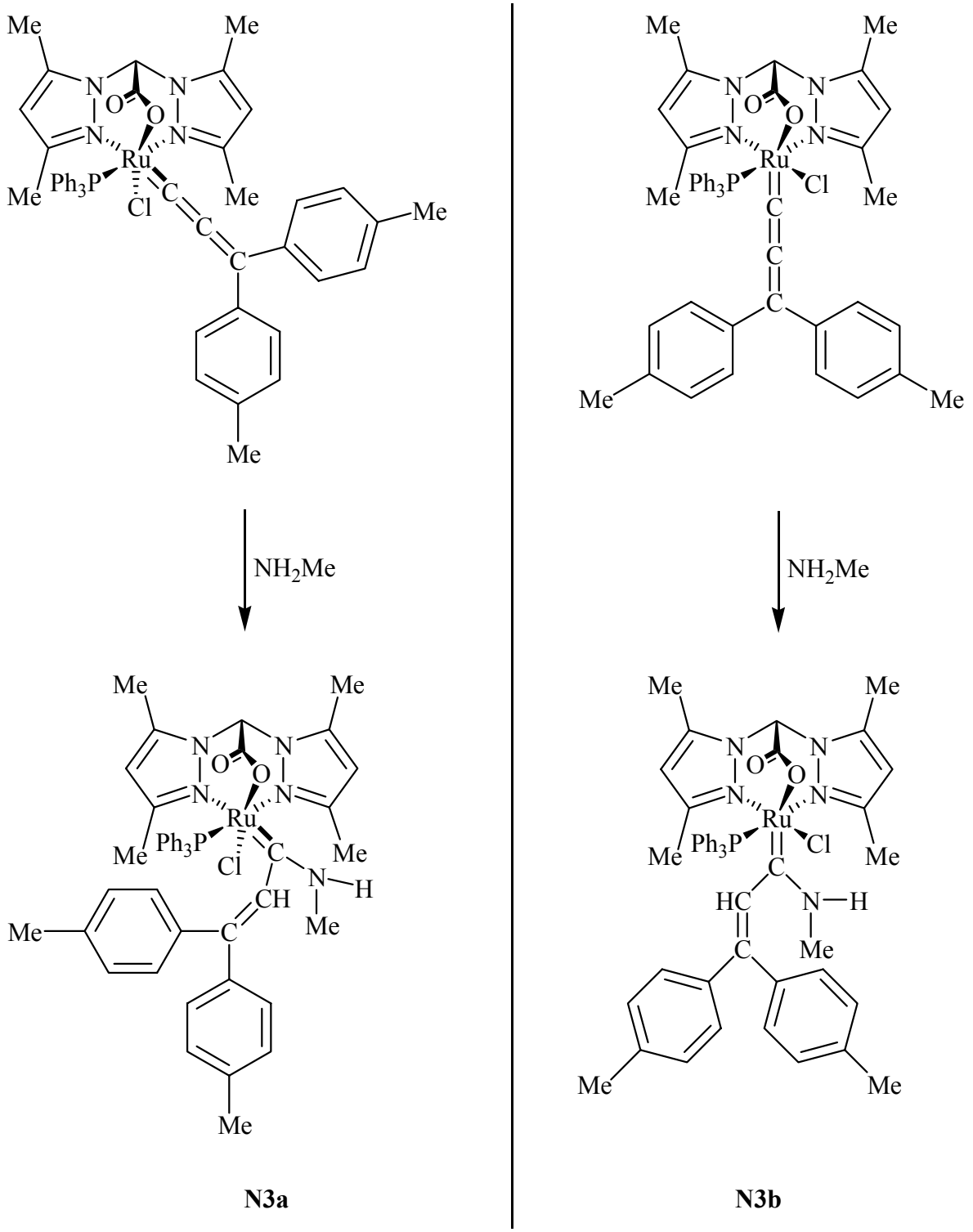
Das davon aufgenommene ^{31}P-NMR-Spektrum zeigte drei Signale, die mangels exakter Eichung nur grob zugeordnet werden konnten. Die Signallagen entsprachen aber ungefähr denen der Spektren in $CDCl_3$. Eichte man so auf die Resonanz, die dem Vinyliden-Komplex [Ru(bdmpza)-Cl(=C=CHTol)(PPh_3)] (**V2**) zugeordnet wird (37.5 ppm), ergab sich für das schwächere Signal bei höherem Feld mit 32.6 ppm exakt der Wert des zweiten, sehr intensitätsschwachen Isomers von **V2**. Die Resonanz bei tieferem Feld lag dann bei 46.5 ppm in der THF/THF-d_8-Mischung anstelle von 50.4 ppm für **N2** in $CDCl_3$. Durch Zugabe weiterer Methylamin-Lösung in THF wurde die Reaktion zum Aminocarben-Komplex **N2** direkt in der NMR-Probe abgeschlossen. Das ^{31}P-NMR-Spektrum zeigte nur noch ein Signal bei 46.5 ppm für **N2** in der THF/THF-d_8-

Mischung. Die Änderung des NMR-Lösungsmittels spielt beim Aminocarben-Komplex offensichtlich eine größere Rolle als beim Vinyliden-Komplex **V2**. Bianchini beobachtete für den Alkinyl-Komplex mit Amino-Liganden (analog zu Abb. 4-39b) um deutliche 7 ppm zu tiefem Feld verschobene Signale im Vergleich zum Aminocarben-Komplex [78]. Da sich die chemischen Verschiebungen im Phosphor-NMR-Spektrum bislang als sehr empfindlich erwiesen haben, ist dies für die Synthese von **N2** ein weiteres Indiz gegen den Mechanismus nach Bianchini. Bei einem ähnlichen Versuch, dessen Produktgemisch aufgearbeitet und in $CDCl_3$ vermessen wurde, zeigten sich Protonen-NMR-Signale sowohl für **V2** als auch für **N2**, was die Beobachtungen der ^{31}P-NMR-Untersuchung bekräftigte. Weitere Unterstützung für den Mechanismus einer direkten Addition lieferte das Ausbleiben einer Alkinyl-Bande im IR-Spektrum bei durch einen Unterschuss an Methylamin unvollständiger Reaktion. Bianchini spricht hier von einer intensiven Bande bei 2055 cm^{-1} [78], für die keinerlei Hinweis detektiert wurde.
Aus diesen Untersuchungen kann gefolgert werden, dass die Methylamin-Addition an den bdmpza-Komplex **V2** direkt am Vinyliden-Liganden stattfindet (Abb. 4-39a).

4.8.5 Synthese von Aminocarben-Komplexen ausgehend vom Allenyliden-Komplex A2

4.8.5.1 Umsetzungen mit Methylamin

Die getrennten Isomere des *para*-Tolyl-substituierten Allenyliden-Komplexes [Ru(bdmpza)Cl-(=C=C=CTol$_2$)(PPh$_3$)], **A2a** und **A2b**, wurden in gleicher Weise mit einer Methylamin-Lösung umgesetzt (Abb. 4-40). Da bei Allenyliden-Komplexen neben dem Carben- auch der Vinyliden-Komplex oder die zwitterionische Alkinyl-Spezies als Produkte in Frage kommen (Kap. 2.5.3), fällt der zweidimensionalen NMR-Analyse erneut wesentliche Bedeutung zu. Diese Formulierung umgeht bewusst die Klassifizierung nach dem Angriff des Nukleophils in den Positionen α oder γ, da eine Umlagerung zum Produkt des α-Angriffs nach einem γ-Addukt prinzipiell möglich ist.



N3a **N3b**

Abb. 4-40. Umsetzung der getrennten Isomere A2a und A2b mit Methylamin.

Die Reaktion verläuft im Falle von **A2a** bei Raumtemperatur binnen Minuten und ist mit einer Verfärbung nach braun verbunden. Erste NMR-Spektren deuteten auf ein Gemisch von mindestens zwei Substanzen hin. Bei 0 °C erhält man nach zehn Minuten ein dunkel gelbes Produkt, das in Dichlormethan so gut löslich ist, dass es nicht mit *n*-Hexan ausgefällt werden kann. Obwohl eine passende Elementaranalyse erhalten wurde und auch das FAB-Massenspektrum das

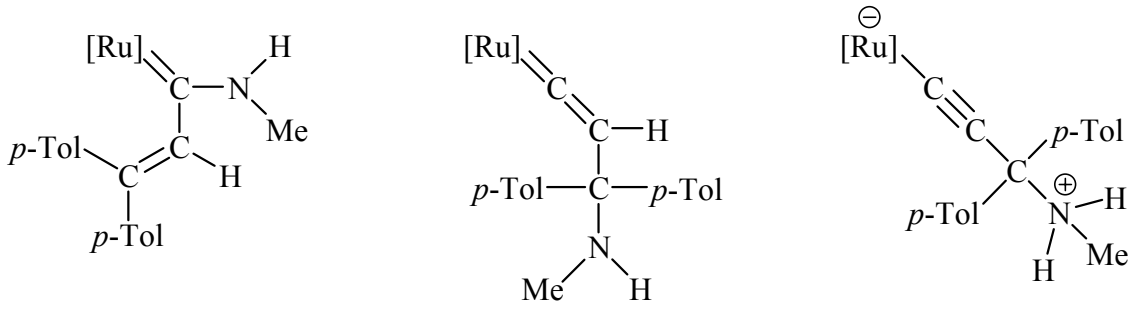
M^+-Signal sowie das des Fragments ohne Carben- und Chloro-Ligand zeigt (*m/z* = 895, 611), können die NMR-Spektren des Komplexes [Ru(bdmpza)Cl{=C(NHMe)(CH=CTol$_2$)}(PPh$_3$)] (**N3a**) noch nicht vollständig geklärt werden. Mit zweidimensionalen NMR-Experimenten lassen sich die Konnektivitäten innerhalb von Teilen des Komplexes lösen. So wurden die Resonanzen des bdmpza-Liganden vollständig zugeordnet.

Die ^{1}H-NMR-Verschiebungen von 1.75 ppm für Me^3 und 2.15 ppm für Me$^{3'}$ sind mit denen des vom Vinyliden-Komplex abgeleiteten Aminocarben-Komplexes **N2** vergleichbar. Bei rund 0.6 ppm höherem Feld als für den Komplex [Ru(bdmpza)Cl{=C(NHMe)(CH$_2$Tol}(PPh$_3$)] (**N2**), aber mit gleicher Kopplung, wird die Methylgruppe des Amins detektiert (2.57 ppm, $^3J_{HH}$ = 3.60 Hz). Der Kopplungspartner, das einzelne Proton der Aminogruppe, wird als breites Signal bei 9.02 ppm beobachtet. Die ehemals durch Rotation im NMR-Spektrum gleichen *para*-Tolylgruppen des Allenyliden-Liganden erzeugen nun getrennte Signalsätze.

Das Signal der Methylgruppe des Amins im ^{13}C-NMR-Spektrum wird mit 37.4 ppm bei einer ähnlichen Lage wie das von **N2** (35.6 ppm) detektiert. Bei 255.3 ppm wird die Resonanz des α-Kohlenstoffatoms ohne Kopplung gefunden. Die entsprechenden Werte in den vom Vinyliden-Komplex abgeleiteten Komplexen **N1** und **N2** lauten 271.2 und 265.1 ppm.

Im ^{31}P-NMR-Spektrum zeigt sich das Signal bei 49.6 ppm und somit auch im vergleichbaren Bereich (**N1**: 50.4, **N2**: 47.0 ppm). Ein nicht unerhebliches Problem ist jedoch, dass essentielle Resonanzen in den eindimensionalen Spektren nicht detektiert oder durch zweidimensionale Experimente als überlagert ermittelt werden konnten. Betroffen sind die Signale von H_β, C_β und C_γ. Für das β-Wasserstoffatom wird eine Lage von 5 bis 6 ppm im ^{1}H-NMR-Spektrum erwartet, basierend auf den Erfahrungen mit den Vinyliden-Komplexen **V1** und **V2** und dem zu **N3a** analogen Aminocarben-Komplex [Ru(bdmpza)Cl{=C(NHMe)(CH=CTol$_2$)}(PPh$_3$)] vom Typ B (**N3b**, siehe unten). Da hier kein entsprechendes Signal gefunden wird, ist auch keine Zuordnung des β-Kohlenstoffatoms durch ein HMQC-Kreuzsignal möglich. In der für das HMBC-NMR-Spektrum relevanten Distanz von drei Bindungen dazu befindet sich lediglich das Proton der Aminogruppe. Vergleichbare Kreuzsignale über ein Stickstoffatom hinweg werden aber im bdmpza-Liganden nur äußerst selten detektiert, weshalb das Fehlen hier keinerlei Aussage zulässt. Zur Zuordnung einer ^{13}C-NMR-Resonanz für das γ-Kohlenstoffatom wären HMBC-Kreuzsignale zu den *ortho*-Protonen der beiden nicht mehr chemisch äquivalenten Tolylgruppen nötig. Der aromatische Resonanzbereich ist jedoch schon im eindimensionalen NMR-Spektrum teilweise nicht scharf aufgelöst, was die Detektion von Kreuzsignalen quaternärer Kohlenstoffatome nahezu unmöglich macht.

Es liegt also eine Substanz vor, deren elementare Zusammensetzung korrekt ist und die eine korrekte Masse hat. Eine carbenoide ^{13}C-NMR-Resonanz wird detektiert, auch werden alle einzelnen Gruppierungen des Komplexes NMR-spektroskopisch bestätigt. Lediglich die Vinyl-Einheit des Cumulenyliden-Liganden ist unklar.



I **II** **III**

Abb. 4-41. Mögliche Produkte der Additionsreaktion von NH_2Me an A2a ([Ru] = [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)]).

Neben dem Aminocarben-Komplex mit Vinylsubstituenten (**I**) sind auch ein Vinyliden-Komplex (**II**) und ein Alkinyl-Komplex (**III**) möglich. Die gute Löslichkeit im Dichlormethan/*n*-Hexan-Gemisch spricht jedoch gegen die zwitterionische Spezies (**III**). Auch die ^{13}C-NMR-Resonanz des C_α widerspricht der Struktur eines Alkinyl-Komplexes (**III**). Für den im allgemeinen Teil angeführten η^5-Indenyliden-Komplex mit zwei Phenyl- und einem Methoxysubstituenten am γ-Kohlenstoffatom werden 103.2 ppm detektiert (Kap. 2.5.3) [65]. Der Vinyliden-Komplex (**II**) kann aus dem gleichen Grund praktisch ausgeschlossen werden, da dessen C_α-Signal nach den Erfahrungen mit anderen γ-Amin-substituierten Komplexen jenseits von 300 ppm erwartet wird. Für den Komplex [Ru(=C=CH–CHPhL)(Cp*)(dippe)][BPh_4] mit L = Pyrazol wird das Signal bei 335.4 ppm berichtet [148]. Dieser Wert liegt nur wenig bei höherem Feld als die entsprechenden Resonanzen der neutralen Vinyliden-Komplexe **V1** – **V4** (um 360 ppm). Das für **N3a** gefundene Signal bei 255.3 ppm spricht also deutlich für einen Aminocarben-Komplex (**I**).

Die Synthese des Aminocarben-Komplexes [Ru(bdmpza)Cl{=C(NHMe)(CH=CTol_2)}(PPh_3)] vom Isomerentyp B (**N3b**) verläuft deutlich langsamer. Es ist eine Verfärbung von rot nach orange-braun zu beobachten. Mit *n*-Hexan aus einer Dichlormethan-Lösung gefällt erhält man einen orangefarbenen Feststoff. Die im Folgenden genannten chemischen Verschiebungen wurden wieder mit Hilfe von HMQC-, HMBC- und ROESY-NMR-Experimenten zugeordnet. Bei höchstem Feld wird im ^{1}H-NMR-Spektrum die Resonanz der $Me^{3'}$-Gruppe bei 1.37 ppm detektiert. Die anderen drei Methylgruppen des bdmpza-Liganden zeigen die gewohnten Lagen. In diesem Bereich des NMR-Spektrums finden sich aber noch drei weitere Signale. Eines davon

ist ein Dublett. Die beiden Tolylsubstituenten sind in dieser Umgebung nicht mehr chemisch äquivalent, was zu deutlich separiert detektierbaren Singuletts für die beiden Methylgruppen daran führt (2.22 und 2.29 ppm). Die Methylgruppe am Stickstoffatom erzeugt das Dublettsignal bei 2.23 ppm ($^3J_{HH}$ = 8.0 Hz). Bislang kaum erwähnt wurden die Protonen in den 4-Positionen des bdmpza-Liganden. Sie zeigen immer ähnliche chemische Verschiebungen in einem Bereich zwischen 5.7 und 6.1 ppm. In diesem Bereich liegt auch die Resonanz des Wasserstoffatoms (5.99 ppm), das an das β-Kohlenstoffatom addiert hat. Die Dubletts der *ortho*- und *meta*-Protonen der beiden Tolylgruppen können einzeln detektiert werden (*o*-Tol: 6.39 ppm, $^3J_{HH}$ = 7.20 Hz; *o*-Tol'': 6.67 ppm, 7.60 Hz; *m*-Tol: 6.88 ppm, 7.60 Hz; *m*-Tol'': 6.91 ppm, 8.00 Hz). Die Resonanz des Protons am Stickstoffatom des Aminocarben-Liganden wird bei 8.71 ppm als breites Singulett gefunden.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum wird bei 36.8 ppm das Methyl-Kohlenstoffatom am Aminsubstituenten als Singulett detektiert. Das γ-Kohlenstoffatom zeigt seine Resonanz bei leicht tieferem Feld (134.8 ppm) als C_β (133.4 ppm). Diese beiden Werte sprechen für eine C-C-Doppelbindung. Bei 252.1 ppm wird die Resonanz des C_α als Dublett gefunden, das eine Aufspaltung durch den ^{31}P-Kern des Triphenylphosphan-Liganden von 10.1 Hz erfährt. Ähnliche Werte (271.2 und 265.1 ppm) wurden bereits für die vom Vinyliden-Komplex abgeleiteten Aminocarben-Komplexe [Ru(bdmpza)Cl{=C(NHR)(CH_2Tol)}(PPh_3)] (R = H: **N1**, R = Me: **N2**) gefunden. Auch der bislang nicht komplett gesicherte analoge Komplex vom Isomerentyp A, [Ru(bdmpza)-Cl{=C(NHMe)(CH=CTol_2)}(PPh_3)] (**N3a**), zeigt eine vergleichbare chemische Verschiebung von 255.3 ppm. Die Resonanz im ^{31}P-NMR-Spektrum wird bei 45.3 ppm detektiert und liegt damit bei leicht höherem Feld als für **N1** (50.4 ppm), **N3a** (49.6 ppm) oder **N2** (47.0 ppm) beobachtet wird.

4.8.5.2 Umsetzungen mit Ammoniak

Die beiden Isomere des Allenyliden-Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(=C=C=CTol_2)(PPh_3)] (**A2a** und **A2b**) wurden, wie schon der Vinyliden-Komplex [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHTol)(PPh_3)] (**V2**), in THF gelöst und mit Ammoniak versetzt. Bei Raumtemperatur führte eine schnelle Reaktion jeweils zu einem Gemisch, das nicht getrennt werden konnte. Bei reduzierter Temperatur fand hingegen keine Reaktion statt. Es wurde also entweder das Edukt oder ein unidentifizierbares Produktgemisch erhalten. Angesichts der erheblichen Probleme, die bereits mit **N3a** aufgetaucht sind, wurden diese Reaktionen nicht weiter verfolgt.

4.8.6 Umsetzungen von V2, A2a und A2b mit Dimethylamin

Sowohl der Vinyliden-Komplex **V2** als auch die beiden Allenyliden-Komplexe **A2a** und **A2b** wurden unter analogen Bedingungen mit einer Dimethylamin-Lösung in THF umgesetzt. Auch bei zehn Äquivalenten des Amins ist nach 15 Stunden keine Änderung der Farben der Lösungen zu erkennen. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, bestätigten die ^{1}H-NMR-Spektren den ersten Eindruck, dass keine Reaktion stattgefunden hat. In allen drei Fällen wurde das Edukt zurückisoliert.

Auch der Zusatz von einem halben Äquivalent oder einem großen Überschuss an Triethylammoniumchlorid zur sauren Katalyse durch Protonierung des β-Kohlenstoffatoms führte in der Reaktion von **V2** nicht zum Aminocarben-Komplex. Das Edukt wurde erneut zurückerhalten.

Ginge man von einer direkten Addition des Amins am α-Kohlenstoffatom aus, wäre zunächst wohl der größere sterische Anspruch des sekundären Amins im Vergleich zum primären Amin das Hauptargument zur Erklärung dieses negativen Befunds. Das folgende Kapitel diskutiert im zweiten Teil (Kap. 4.9.2) die nukleophile Addition an den Vinyliden-Komplex **V2** mit Rechenmethoden. Das Experiment mit Säurekatalyse wurde aufgrund von den Rechenergebnissen durchgeführt.

4.9 Durch DFT-Rechnungen erhaltene Erkenntnisse

4.9.1 Orientierung und Rotation der Cumulenyliden-Liganden

4.9.1.1 Vorausgehende Beobachtungen

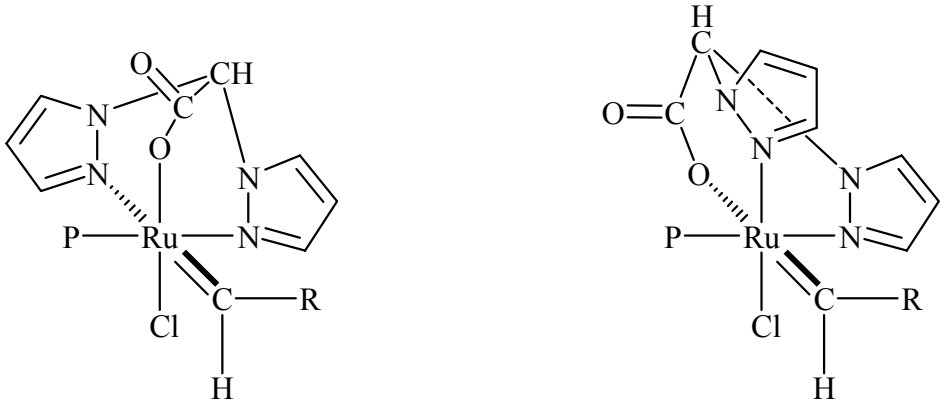
Bezüglich der Rotation der Cumulenyliden-Liganden um die Ru-C_α-Doppelbindung wurde bei NMR-Experimenten in Lösung eine relativ zur NMR-Zeitskala schnelle Rotation gefunden. Daher muss die Rotationsbarriere als klein betrachtet werden.

Auf den Konturbildern der LUMOs der beiden Isomere A und B des Allenyliden-Komplexes **A1** ist zu erkennen, dass sich jeweils ein Teil des Molekülorbitals auch über die aromatischen Ringe des Allenyliden-Liganden erstreckt (Kap. 4.6.6, Abb. 4-32). Aufgrund der Orientierung im Festkörper wurde bereits von einer Konjugation dieser π-Systeme mit dem der kumulierten Kette ausgegangen. Die berechneten Molekülorbitalanteile des LUMOs am Metallzentrum haben typischen d-Orbitalcharakter und fügen sich in die Oktaedergeometrie ein. Sie sind in den Allenyliden-Liganden delokalisiert. Auch das HOMO–1 im Isomer A (**A1a**) beziehungsweise das HOMO im Isomer B (**A1b**) zeigt dieses Verhalten.

In Kapitel 4.8.3 wurden deutlich unterschiedliche Torsionswinkel zwischen den Cumulenyliden-Liganden und der Ebene des *trans*-ständigen Pyrazoldonors gefunden. Im Folgenden wird die Orientierung der Cumulenyliden-Liganden relativ zur Geometrie der d-Orbitale am oktaedrisch koordinierten Ruthenium-Zentrum untersucht.

4.9.1.2 Orientierungen der Orbitale

Zunächst wird der Cumulenyliden-Ligand zur visuellen Verdeutlichung auf einer Achse fixiert, was zu einer anderen Darstellung der beiden Isomere A und B führt (Abb. 4-42). Gut zu erkennen ist, dass in beiden Isomeren nur eine *trans*-Koordination gleich ist, nämlich die des Phosphan-Liganden (abgekürzt als P) zu einem Pyrazolring. Zu diesem Pyrazolring ist der Cumulenyliden-Ligand in *cis*-Stellung. Die beiden Gruppen des bpza-Liganden, die in den Isomeren unterschiedlich koordinieren, werden unten als L abgekürzt.



Isomerentyp A Isomerentyp B

Abb. 4-42. Isomere vom Typ A und B bei gleich orientiertem Cumulenyliden-Ligand.

Am Rutheniumatom gibt es zwei zueinander senkrecht stehende d-Orbitale, die für eine Rückbindung zum Cumulenyliden-Liganden in Frage kommen. Im Komplex erfolgt eine Linearkombination aus diesen (und weiteren) Orbitalen mit dem Akzeptororbital des Cumulenyliden-Liganden. In Abb. 4-43 sind die beiden Orbitale und die durch sie definierten Ebenen am Ruthenium-Zentrum dargestellt. Unten ist die Projektion aus Blickrichtung des Cumulenyliden-Liganden, platziert auf der x-Achse, zu sehen. Die Ebene, die vom sp^2-Kohlenstoffatom des Cumulenyliden-Liganden und seinen beiden Substituenten R und H aufgespannt wird (fett gestrichelt, $\Phi_{Cumulenyliden}$), erscheint somit genauso als Achse wie die Ebenen der d-Orbitale am Ruthenium-Zentrum. Da L in den Isomeren variiert, ist es sinnvoll, Winkel relativ zur P-Ru-N-Achse zu bestimmen (fett, $\Phi_{Fragment}$). Stets ausgehend vom Stickstoffatom ergeben sich zwei Winkel, die in der Summe aber 180° ergeben. Der Winkel zum Substituenten höherer Priorität sei φ genannt.

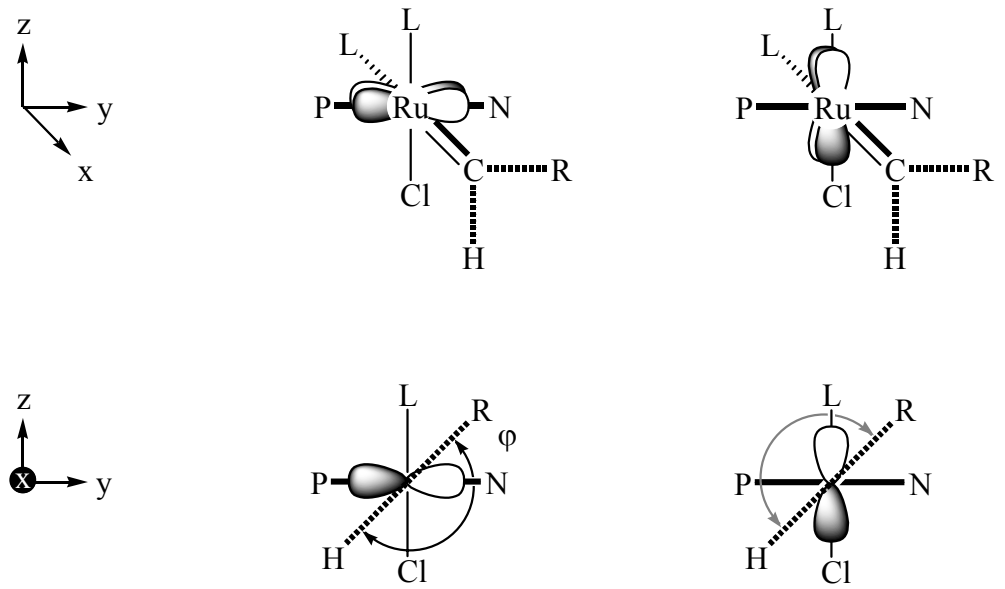


Abb. 4-43. 3D-Darstellungen und Projektionen der d-Orbitale am Ruthenium-Zentrum und der Ebenen $\Phi_{Cumulenyliden}$ (gestrichelt) und $\Phi_{Fragment}$ (fett) sowie des Winkels φ.

Ausgehend von den Rechenergebnissen der beiden Isomere A und B des Allenyliden-Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(=C=C=CPh$_2$)(PPh$_3$)] (**A1**) wurde durch Abtrennen des Allenyliden-Liganden jeweils ein 16-Valenzelektronenfragment als neue Struktur erzeugt. Damit wurden nicht-relaxiert, also ohne erneute Geometrieoptimierung, die Molekülorbitale der beiden Isomere des fiktiven Komplexfragments [Ru(bdmpza)Cl(PPh$_3$)] berechnet. Die Rechnungen erfolgten erneut in Kooperation mit Dipl.-Chem. Eike Hübner in unserer Arbeitsgruppe.

Die Konturbilder der LUMOs der beiden Isomere zeigen jeweils die für die σ-Bindung zwischen Fragment und Cumulenyliden-Ligand benötigte Geometrie (Abb. 4-44).

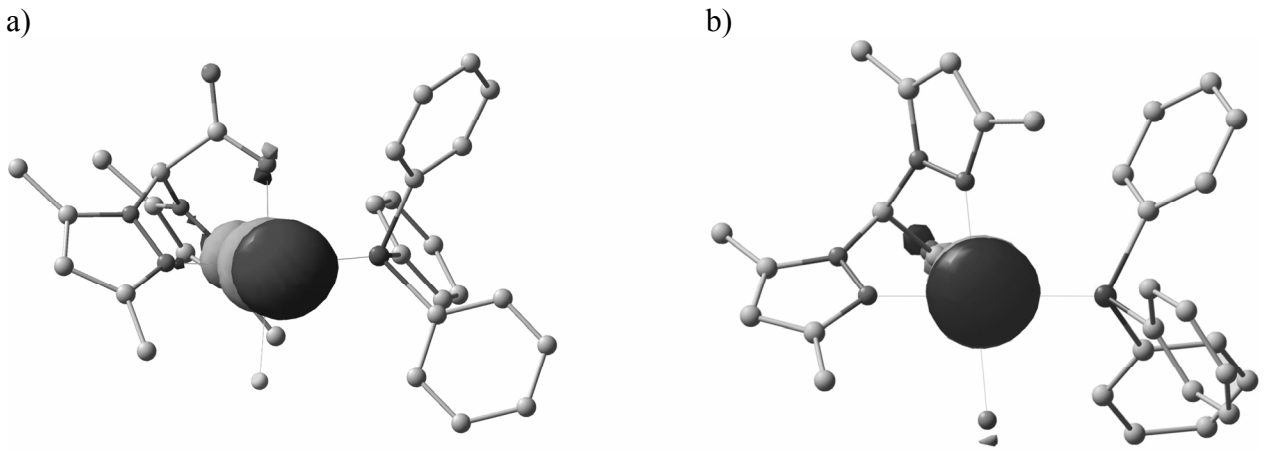


Abb. 4-44. Konturbilder der LUMOs der 16-VE-Fragmente der Isomere A (a) und B (b).

Die Konturbilder von HOMO und HOMO–2 bestätigen den d-Orbitalcharakter am Ruthenium-Zentrum für beide Isomere des 16-Valenzelektronenfragments (Abb. 4-45 und Abb. 4-46).

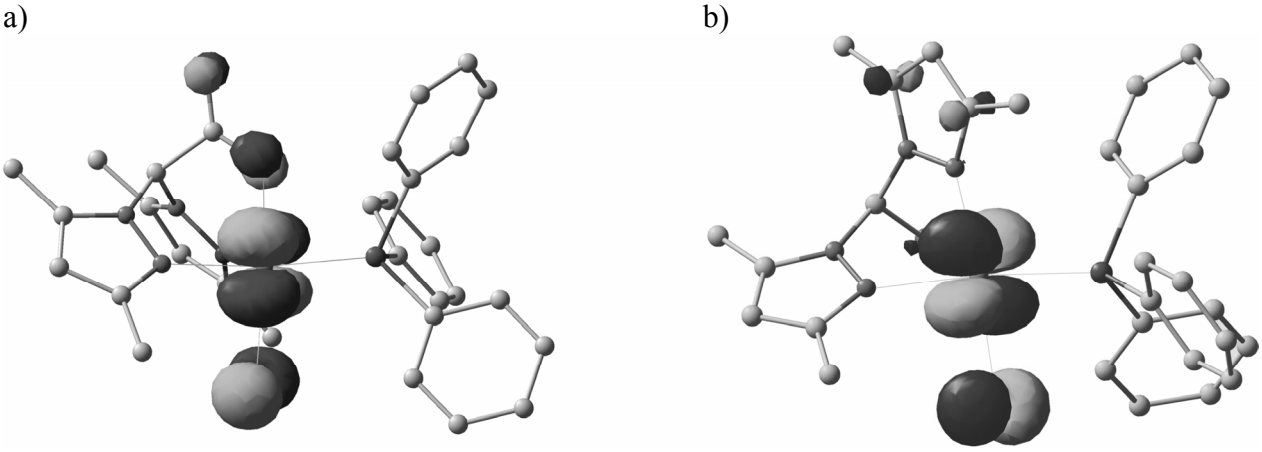


Abb. 4-45. Konturbilder der HOMOs der 16-VE-Fragmente der Isomere A (a) und B (b).

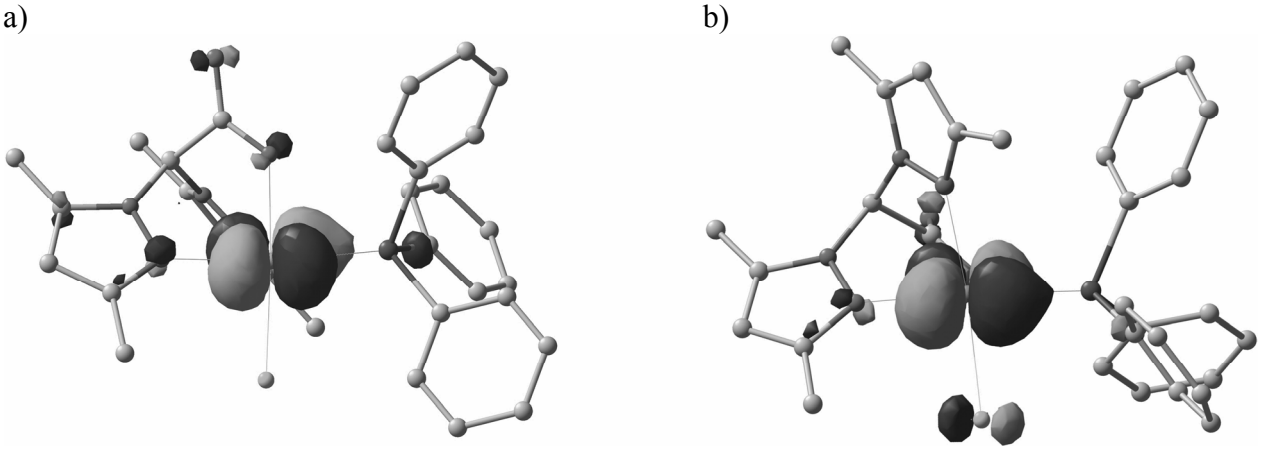


Abb. 4-46. Konturbilder der HOMO–2 der 16-VE-Fragmente der Isomere A (a) und B (b).

Eine Linearkombination aus HOMO und HOMO–2 mit dem Akzeptororbital eines Cumulenyliden-Liganden macht den wesentlichen Anteil der Rückbindung im aus den Fragmenten zusammengesetzten Komplex aus.

Die Ebene $\Phi_{Cumulenyliden}$ ist in einem Vinyliden-Liganden senkrecht zu der im Carben- oder Allenyliden-Liganden (Abb. 4-47).

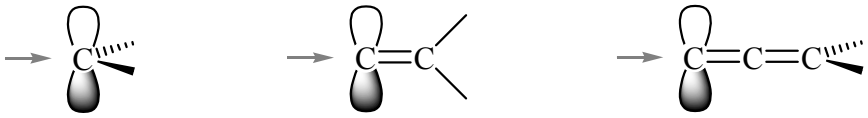


Abb. 4-47. Akzeptororbital für die Rückbindung im Carben-, Vinyliden- und Allenyliden-Liganden.

4.9.1.3 Orientierungen der Cumulenyliden-Liganden

Aus elektronischer Sicht ist die Rückbindung ausgehend vom HOMO des 16-Valenzelektronenfragments günstiger als die ausgehend vom HOMO–2. Die Orientierung des HOMOs sollte somit die Geometrie bestimmen, sofern keine sterischen Effekte überwiegen. Anhand des Vergleichs der elektronisch optimalen Orientierung mit der in der Röntgenstrukturanalyse gefundenen lässt sich daher für den jeweiligen Komplex ein Rückschluss auf die sterische Situation im Umfeld des Cumulenyliden-Liganden ziehen.

Der Winkel φ zwischen den beiden Ebenen $\Phi_{Cumulenyliden}$ und $\Phi_{Fragment}$ wird in der Struktur über den Torsionswinkel $N_{trans\ P}$-Ru-C_{sp^2}-R bestimmt. Damit sind das Stickstoffatom *trans*-ständig zum Phosphan-Liganden (1), das Ruthenium-Zentrum (2), das letzte, somit sp^2-hybridisierte, Kohlenstoffatom der Cumulenyliden-Kette (3) und der Substituent höchster Priorität daran (4) gemeint (Abb. 4-48).

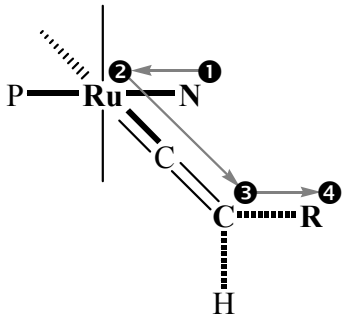


Abb. 4-48. Torsionswinkelbestimmung.

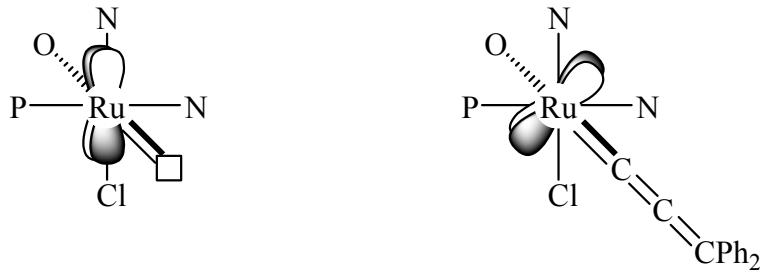
Für den Allenyliden-Komplex [Ru(bdmpza)Cl(=C=C=CPh$_2$)(PPh$_3$)] vom Typ A (**A1a**), bei dem sich die beiden Phenylsubstituenten des Allenyliden-Liganden durch dessen C_3-Kette nicht mehr in der inneren Koordinationssphäre des Ruthenium-Zentrums befinden, wird mit 3.0° nur eine minimale Abweichung von den idealen 0° gefunden. Die weiteren Ergebnisse sind in Tabelle 4-5 zusammengestellt. In der Tabelle wurden die Werte zum besseren Vergleich normiert. Es wurde nur der Betrag gewertet und Werte größer als 90° wurden von 180° subtrahiert.

Typ	Komplex	Winkel normiert	φ	Torsionswinkelatome
A	**A1a**	3.0°	–177.0°	N21-Ru-C33-C71
	V2	68.8° (21.2°)	–68.8°	N21-Ru-C32-C33
	B4a	31.0°	31.0°	N21-Ru-C31-C32
	O2a	43.4°	136.6°	N21-Ru-C31-O31
	N2-2	65.6°	114.4°	N121-Ru2-C131-N141
	N2-1	69.3°	110.7°	N21-Ru1-C31-N41
B	**B2b**	46.4°	–46.4°	N21-Ru-C31-C32
	A1b	56.5°	56.5°	N21-Ru-C33-C71

Tabelle 4-5. Torsionswinkel zwischen den Ebenen $\Phi_{Cumulenyliden}$ und $\Phi_{Fragment}$.

Die zweitbeste Konjugation wird in der Struktur des Vinylidenkomplexes [Ru(bdmpza)Cl-(=C=CHPh)(PPh_3)] (**V2**) ermittelt. Die Ebenen $\Phi_{Cumulenyliden}$ und $\Phi_{Fragment}$ stehen in einem Vinyliden-Komplex im Idealfall orthogonal zueinander, weshalb sich ein Winkel von 21.2° relativ zur optimalen Konjugation ergibt. Diese Verdrehung kann aber durch Packungseffekte im Kristall hervorgerufen werden, wenn die Rotationsbarriere um die Ru-C_α-Bindung klein ist. Das Ergebnis der Berechnung (siehe unten) dieser Rotationsbarriere ist eine Energiedifferenz von 3 $kJ \cdot mol^{-1}$ zwischen der optimalen Überlappung ohne Verdrehung und den in der Röntgenstruktur gefundenen 21.2°. Diese Energie kann durch Packungseffekte im Kristall aufgebracht werden.
Von den Isomeren vom Typ A konnten noch von dem Benzyliden-Komplex mit Triphenylphosphan-Liganden, [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PPh_3)] (**B4a**), dem cyclischen Oxycarben-Komplex mit sechsgliedrigem Ring, [Ru(bdmpza)Cl{=C(CH_2)$_4$O}(PPh_3)] (**O2a**), und dem Methylaminocarben-Komplex, [Ru(bdmpza)Cl{=C(NHMe)(CH_2Tol)}(PPh_3)] (**N2**), Kristalle untersucht werden. Die Substituenten am Carben-Liganden befinden sich im Inneren der Koordinationssphäre des Ruthenium-Zentrums. Die Ru-C_α-Doppelbindung wird zunehmend auch durch eine Linearkombination mit dem HOMO–2 gebildet. Mit abnehmendem Doppelbindungscharakter der Ru-C_α-Bindung werden schlechtere Konjugationen zum HOMO des 16-Valenzelektronenfragments gefunden. Die beiden Moleküle von **N2**, die in der asymmetrischen Einheit vorliegen, zeigen dabei ähnliche Werte. Ein geringerer Doppelbindungscharakter und der größere Platzbedarf in der inneren Koordinationssphäre des Ruthenium-Zentrums können also die großen Verdrehungen der Carben-Liganden erklären.

Die gemessenen Werte für den Winkel zwischen den Ebenen $\Phi_{Cumulenyliden}$ und $\Phi_{Fragment}$ bei den Strukturen vom Isomerentyp B unterscheiden sich erheblich von den gemäß der obigen Diskussion vorhergesagten. Was beim Benzyliden-Komplex [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PCy_3)] (**B2b**) vielleicht noch dem größeren sterischen Anspruch des Tricyclohexylphosphan-Liganden im Vergleich zum Triphenylphosphan-Liganden in **B4a** und dem anderen Isomerentyp zugeschrieben werden kann, bedarf für den Allenyliden-Komplex [Ru(bdmpza)Cl(=C=C=CPh_2)(PPh_3)] vom Typ B (**A1b**) einer Erklärung. Die Konturbilder der Orbitale im Allenyliden-Komplex **A1b** und dem davon abgeleiteten 16-Valenzelektronenfragment weisen hinsichtlich der Orientierung der Orbitale einen großen Unterschied auf. Während die Ebenen der Grenzorbitale mit d-Charakter am Ruthenium-Zentrum im Fragment auf den Oktaederachsen P-Ru-N und Cl-Ru-N liegen, befinden sich diese in den Konturbildern des Allenyliden-Komplexes **A1b** dazwischen (Abb. 4-49).



16-VE-Fragment 18-VE-Komplex **A1b**

Abb. 4-49. MO-Anteil mit d-Charakter übertragen auf die schematische Darstellung.

Die Vinyliden- und die Allenyliden-Kette scheinen lang genug zu sein, um sperrige Substituenten daran soweit aus der inneren Koordinationssphäre des Ruthenium-Zentrums zu entfernen, dass die elektronisch optimale Linearkombination von den Grenzorbitalen des fiktiven 16-Valenzelektronenfragments beziehungsweise dem klassischen Atom-d-Orbital mit dem Akzeptororbital des Cumulenyliden-Liganden zustande kommen kann. Dementsprechend sollte die Energiebarriere für die Rotation um die Ru-C_α-Bindung aus elektronischer Sicht hier größer sein als bei den Carben-Komplexen, bei denen zu dieser Bindung bereits zwei senkrecht zueinander stehende d-Orbitale zur Linearkombination beitragen.

4.9.1.4 Berechnung der Rotationsbarriere des Vinyliden-Liganden im Komplex V2

Die experimentell als gering bestimmte Rotationsbarriere des Vinyliden-Liganden im Komplex [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHTol)(PPh_3)] (**V2**) wurde bereits mehrfach betont. Oben wurde gesagt, dass der Vinyliden-Ligand um 21.2° aus seiner theoretisch optimalen Orientierung herausgedreht in der Kristallstruktur gefunden wird, die Substituenten daran jedoch aufgrund der Länge der Vinyliden-Kette keine große sterische Hinderung durch die anderen Liganden mehr erfahren sollten. Die Rotationsbarriere könnte daher bereits in erster Linie durch elektronische Effekte bestimmt sein.

Für die Berechnung der Rotationsbarriere des Vinyliden-Liganden um die Ru-C_α-Bindung wurde ausgehend von der Kristallstruktur von **V2** zuerst eine Geometrieoptimierung durchgeführt. Danach befand sich der Vinyliden-Ligand in der oben vorhergesagten Position (hier 0°). Ausgehend von dieser Startgeometrie wurde die Rotationsbarriere in 10°-Schritten berechnet (Abb. 4-50).

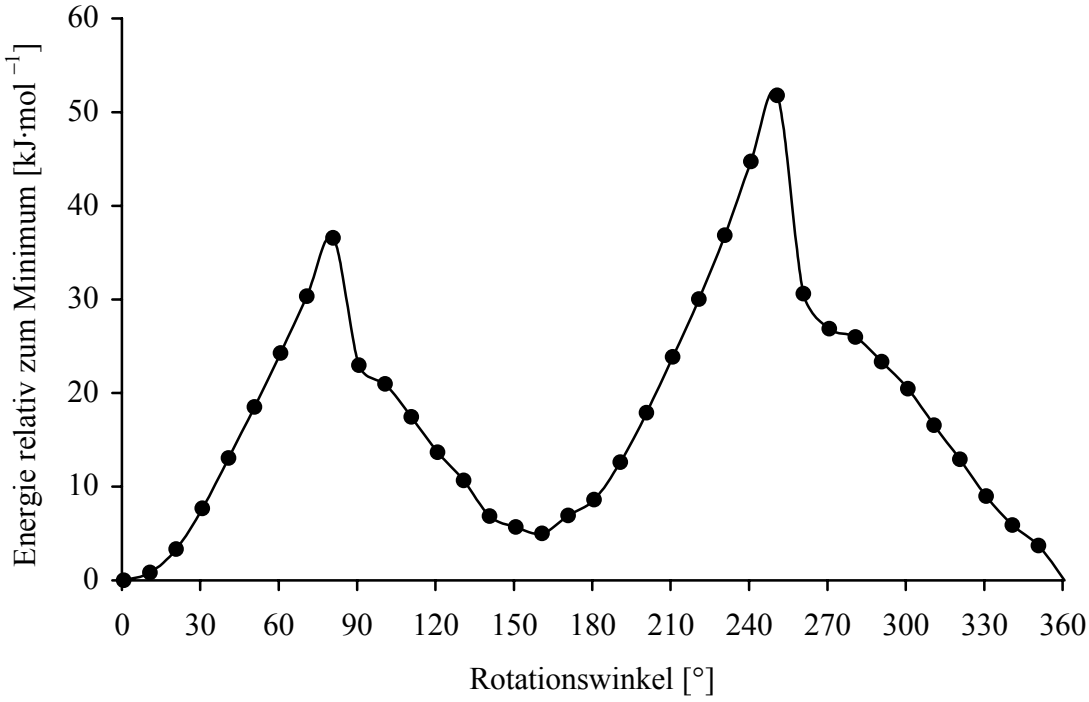


Abb. 4-50. Rotationsbarriere des Vinyliden-Liganden um die Ru-C_α-Bindung in V2.

Relativ zum Minimum der Startgeometrie liegt die Energie bei einer Verdrehung um 20°, wie sie im Kristall vorliegt, um die bereits erwähnten 3 kJ·mol^{-1} höher. Die maximale Energiebarriere, die bei einer ganzen Drehung zu überwinden ist, beträgt 52 kJ·mol^{-1} und wird bei einer Verdrehung von 250° gefunden. An diesem Punkt kommt der Tolylsubstituent dem Triphenylphosphan-Liganden nahe. Die zur Drehung um 180°, also der Isomerisierung der beiden Rotamere, nötige Energie beträgt 37 kJ·mol^{-1}. Bei der Verdrehung um 80° liegt der kürzeste Abstand zwischen dem Tolylsubstituenten und der Methylgruppe in Position 3 vor. Eine schnelle Rotation des Vinyliden-Liganden um die Ru-C_α-Bindung bei Raumtemperatur ist aufgrund der niedrigen Barriere also auch aus rechnerischer Sicht bestätigt. Allerdings wird sie nicht nur durch die elektronischen Verhältnisse, sondern auch noch durch sterische Gegebenheiten bestimmt.

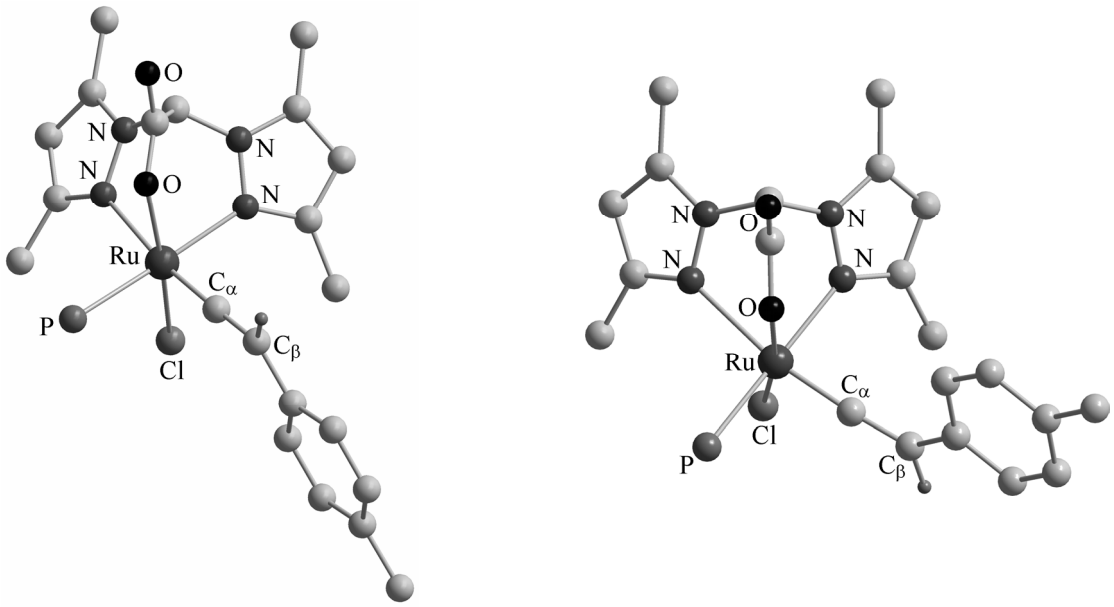
4.9.2 Nukleophile Additionen an Vinyliden-Komplexe

Für die Addition von Aminen an den Vinyliden-Komplex [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHTol)(PPh_3)] (**V2**) werden mehrere Mechanismen diskutiert (Kap. 4.8). Nicht mit allen Nukleophilen wird eine Reaktion beobachtet. Im Folgenden werden daher die Umsetzungen von **V2** mit Methylamin, Dimethylamin und Methanol sowie die Bildung des cyclischen Oxycarben-Komplexes [Ru(bdmpza)Cl{=C(CH_2)$_4$O}(PPh_3)] (**O2a**) untersucht. Bei der Addition von Methylamin an **V2** werden zudem mechanistische Punkte genauer betrachtet. Die Startgeometrien für die DFT-Rechnungen, die in Kooperation mit Dipl.-Chem. Eike Hübner durchgeführt wurden, waren stets die Röntgenstrukturanalysen von **V2**, **O2a** oder dem Aminocarben-Komplex [Ru(bdmpza)Cl-{=C(NHMe)(CH_2Tol)}(PPh_3)] (**N2**).

4.9.2.1 Addition von Methylamin

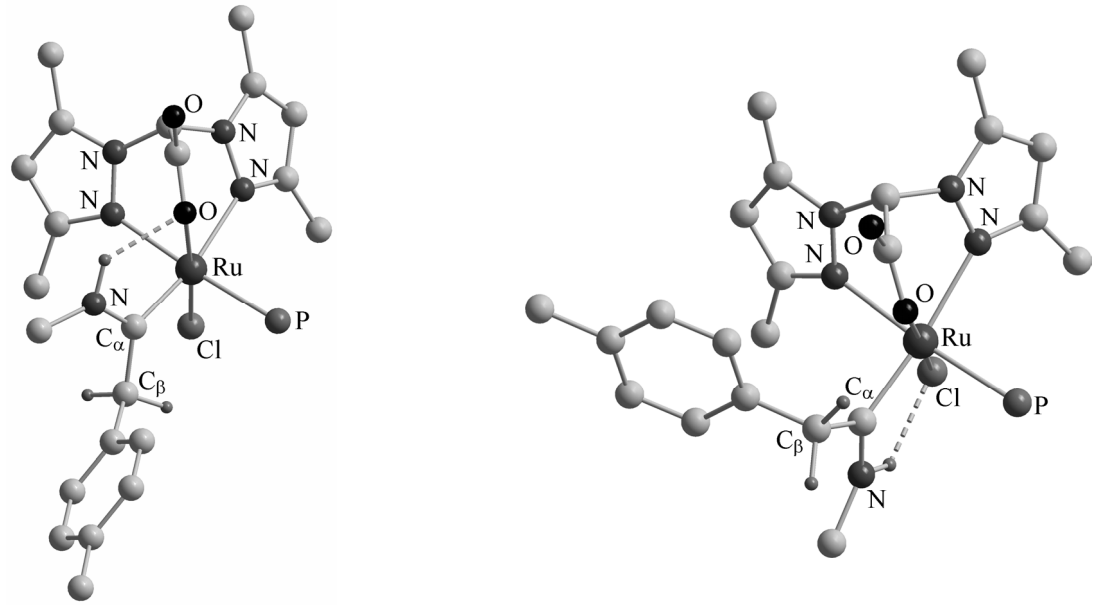
Der *para*-Tolylsubstituent des Vinyliden-Liganden ist in der Kristallstruktur von **V2** in Richtung zum Chloro-Liganden orientiert, während er in der Struktur des Aminocarben-Komplexes **N2** in Richtung der Carboxylatgruppe ausgerichtet ist. Um die eine Orientierung in die andere zu überführen, bedarf es einer 180°-Rotation um die Ru-C_α-Bindung. Für die entsprechende Rotationsbarriere wird experimentell und rechnerisch ein geringer Wert gefunden. Da die Geometrieoptimierungen, ausgehend von den Strukturen von **V2** und **N2**, aber jeweils die im Kristall gefundenen Orientierungen als Konformation niedrigster Energie bestätigen, wurden die Berechnungen des Mechanismus in beiden Orientierungen vorgenommen (Abb. 4-51 und Abb. 4-52). Nur so konnte sichergestellt werden, dass in dessen Verlauf auch die niedrigsten Energien gefunden werden.

Es ist daher die Rede von einer Edukt-Geometrie und einer Produkt-Geometrie, gekennzeichnet durch den Index **E** oder **P**. In den Kürzeln werden entsprechend **E** und **P** für Edukt und Produkt eingesetzt. Bei den Phosphan-Liganden wurden die Phenylringe in den Grafiken weggelassen.



E_E **E_P**

Abb. 4-51. Strukturen des Vinyliden-Komplexes V2 in Edukt- (E_E) und Produkt-Geometrie (E_P).



P_E **P_P**

Abb. 4-52. Strukturen des Aminocarben-Komplexes N2 in Edukt- (P_E) und Produkt-Geometrie (P_P).

Der nukleophile Angriff des Methylamins kann *syn* und *anti* zum Tolylsubstituenten erfolgen (Abb. 4-53).

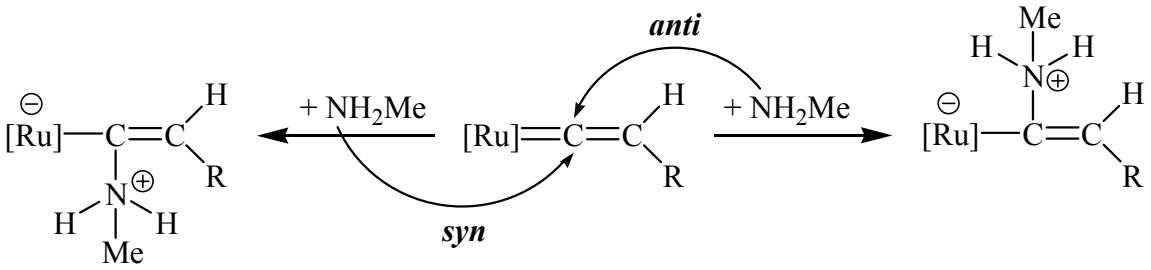
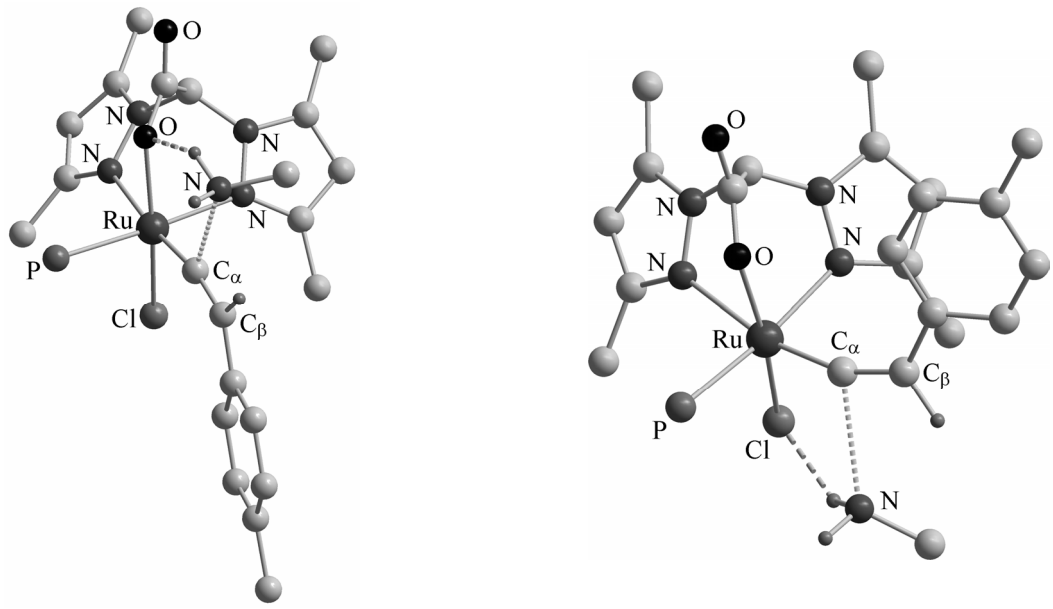


Abb. 4-53. Möglicher Angriff *syn* und *anti* zum Tolylsubstituenten R.

Bei der Berechnung der Addition wurden diesbezüglich keine Präferenzen gesetzt. Sowohl in Edukt- als auch in Produkt-Geometrie wurde jeweils nur der Übergangszustand des *anti*-Angriffs berechnet. Dies ist auch aus sterischen Gründen plausibel. Neben dem nukleophilen Angriff des Amin-Stickstoffatoms an das α-Kohlenstoffatom des Vinyliden-Liganden zeigen die Rechnungen eine Wasserstoffbrückenbindung. Wird die Edukt-Geometrie zugrunde gelegt, bildet sich diese Brückenbindung zwischen einem der Wasserstoffatome des Amins und dem koordinierenden Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe des bdmpza-Liganden (**ÜZ1$_E$** in Abb. 4-54). Ausgehend von der Produkt-Geometrie ist der Chloro-Ligand an der Wasserstoffbrückenbindung beteiligt (**ÜZ1$_P$**).



ÜZ1$_E$ **ÜZ1$_P$**

Abb. 4-54. Strukturen des ersten Übergangszustands in Edukt- (ÜZ1$_E$) und Produkt-Geometrie (ÜZ1$_P$).

Die Summe der Energien von Amin und dem Vinyliden-Komplex in Edukt-Geometrie, $\mathbf{E_E}$, wurde als Nullpunkt definiert. $\mathbf{E_P}$ beträgt relativ dazu +5.7 kJ·mol^{-1}. Die in Abb. 4-54 gezeigten ersten Übergangszustände liegen bei +13.2 (**ÜZ1$_E$**) beziehungsweise +8.4 kJ·mol^{-1} (**ÜZ1$_P$**) höherer Energie. Dass es sich hierbei um Übergangszustände handelt, bestätigen große negative Schwingungen als Ergebnisse der Berechnungen der zweiten Ableitungen. Die Werte lauten –105 cm^{-1} und –88 cm^{-1} für **ÜZ1$_E$** und **ÜZ1$_P$**. (Das komplette Reaktionsdiagramm ist am Ende des Kapitels gezeigt.)

Wenn die Bindung zwischen dem Amino-Stickstoffatom und dem α-Kohlenstoffatom des ehemaligen Vinyliden-Liganden ausgebildet ist, zeigen die DFT-Rechnungen erneut für beide Geometrien Wasserstoffbrückenbindungen an. In diesem Zwischenprodukt ist die Aminogruppe positiv geladen und eine negative Ladung partiell am Ruthenium-Zentrum und am β-Kohlenstoffatom lokalisiert (Abb. 4-55).

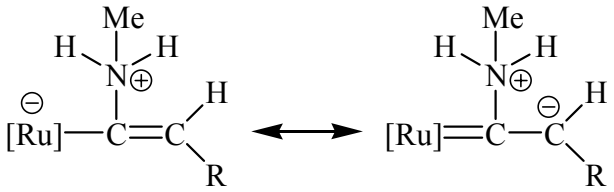
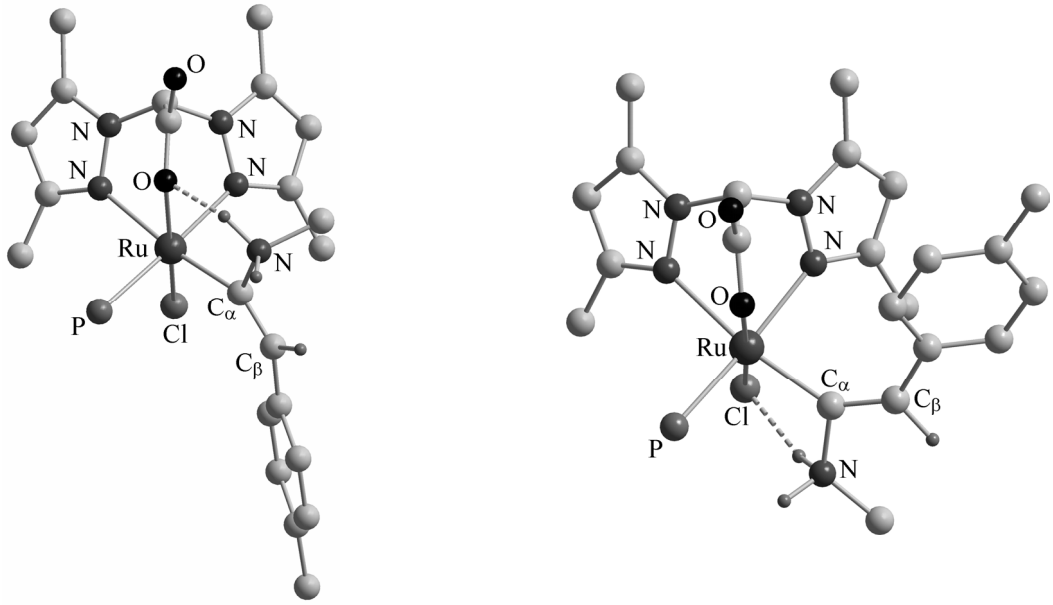


Abb. 4-55. Mesomere Grenzstrukturen des Zwischenprodukts (ZP).

Es handelt sich um Zwischenprodukte (**ZP**, Abb. 4-56) mit relativen Energien von –22.5 (**ZP$_E$**) und –40.1 kJ·mol^{-1} (**ZP$_P$**).



ZP$_E$ **ZP$_P$**

Abb. 4-56. Strukturen des Zwischenprodukts in Edukt- (ZP$_E$) und Produkt-Geometrie (ZP$_P$).

Der Energiegewinn zum Zwischenprodukt bei einer Reaktion in der Geometrie des Produkts ist also doppelt so hoch wie bei der Edukt-Geometrie. Sofern die Wasserstoffbrückenbindung es nicht verhindert, könnte gerade durch die Ru-C-Einfachbindung im Zwischenprodukt eine Isomerisierung zwischen den beiden Geometrien erfolgen.

Im nächsten Schritt, der zum Produkt führt, lagert ein Wasserstoffatom von der Aminogruppe an das β-Kohlenstoffatom um. Neben einem konzertierten, intramolekularen 1,3-H-Shift (**ÜZ2**) ist ein intermolekularer Mechanismus mit vorübergehender Deprotonierung (**HB**) denkbar (Abb. 4-57).

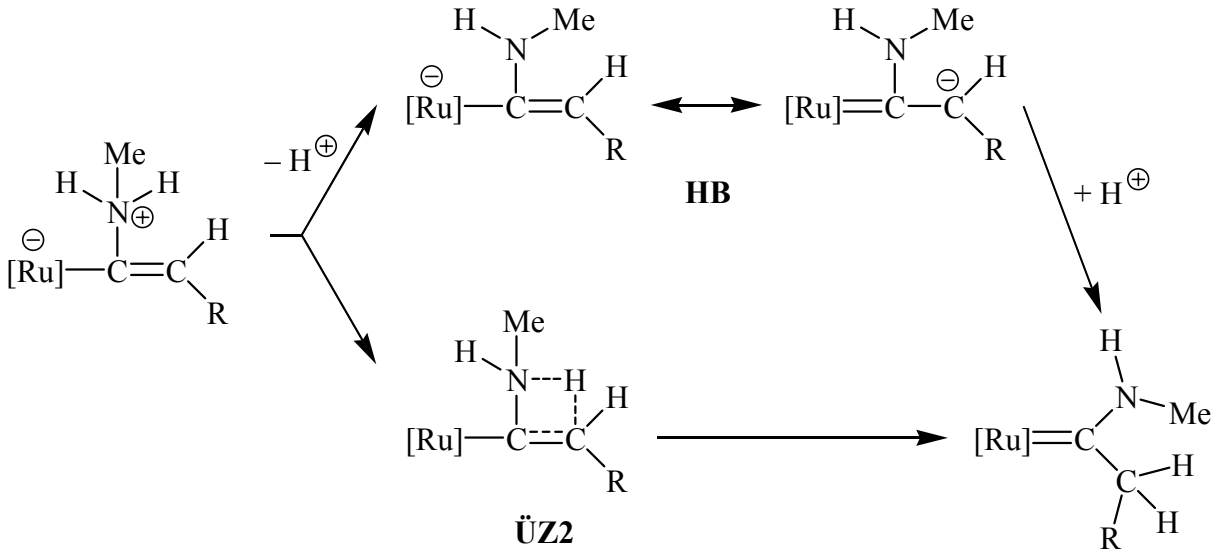
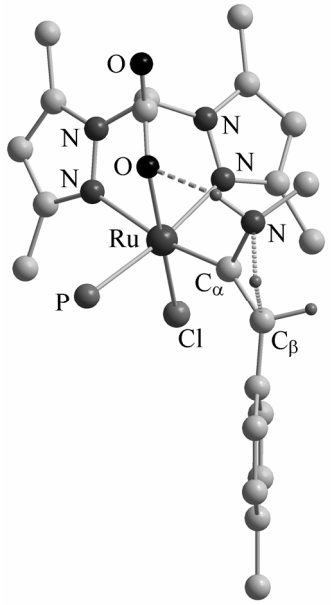
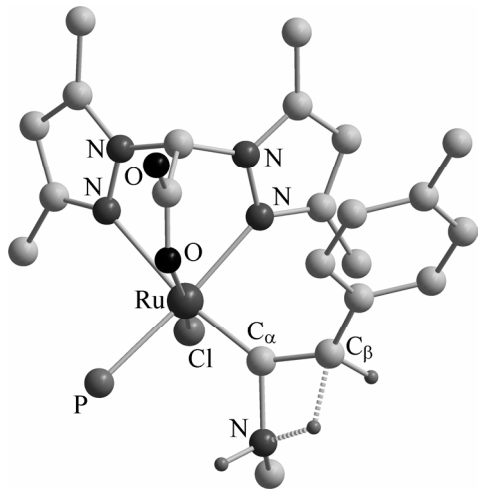


Abb. 4-57. Umlagerung über vorübergehende Deprotonierung (HB) und einen 1,3-H-Shift (ÜZ2).

Die DFT-Rechnungen für den intramolekularen 1,3-H-Shift ergaben für beide Geometrien jeweils einen Übergangszustand (**ÜZ2**). Beide liegen mit +170.7 (**ÜZ2$_E$**, –1736 cm^{-1}) und +138.6 kJ·mol^{-1} (**ÜZ2$_P$**, –1628 cm^{-1}) energetisch relativ hoch. Aus den Strukturberechnungen geht hervor, dass die Wasserstoffbrückenbindungen für diesen Übergangszustand gebrochen oder zumindest verlängert werden müssen (Abb. 4-58), wodurch diese Barrieren erklärt werden könnten. Die relativ hohen Energien für den Übergangszustand des intramolekularen 1,3-H-Shifts machen es äußerst wahrscheinlich, dass die Umlagerung des Wasserstoffatoms von der Aminogruppe an das β-Kohlenstoffatom über einen intermolekularen Weg verläuft (**HB** in Abb. 4-57).



ÜZ2$_E$



ÜZ2$_P$

Abb. 4-58. Strukturen des zweiten Übergangszustands in Edukt- (ÜZ2$_E$) und Produkt-Geometrie (ÜZ2$_P$).

Die Energiegewinne nach Abschluss der Reaktion belaufen sich auf –129.5 (**P$_E$**) und –134.4 kJ·mol^{-1} (**P$_P$**) für die Edukt- und die Produkt-Geometrie. Das Reaktionsdiagramm zeigt Abb. 4-59.

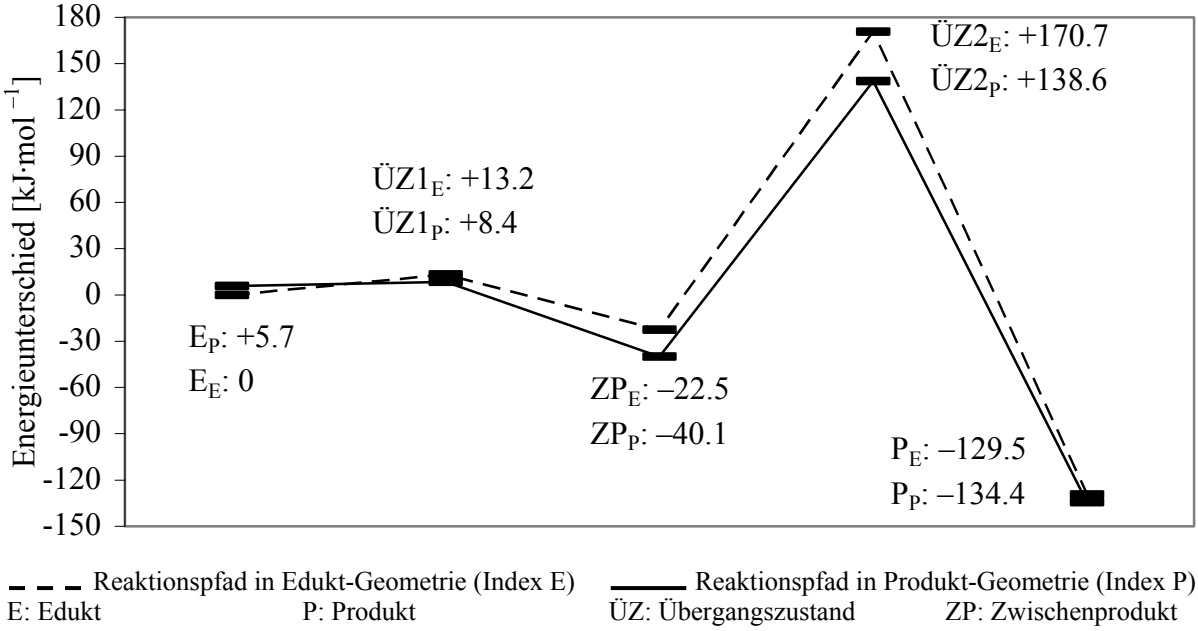


Abb. 4-59. Reaktionsdiagramm der Umsetzung von V2 mit Methylamin.

Die komplette Reaktionsgleichung ist in Abb. 4-60 dargestellt. Neben dem Reaktionsverlauf über das zwitterionische Zwischenprodukt (**ZP**) wäre eine konzertierte Anlagerung (**K**) des Amins an den Vinyliden-Liganden denkbar gewesen. Das Auftreten der Wasserstoffbrückenbindungen im ersten Übergangszustand (**ÜZ1**) sowie das energetisch günstige Zwischenprodukt (**ZP**) des Mechanismus machen den konzertierten Weg jedoch sehr unwahrscheinlich.

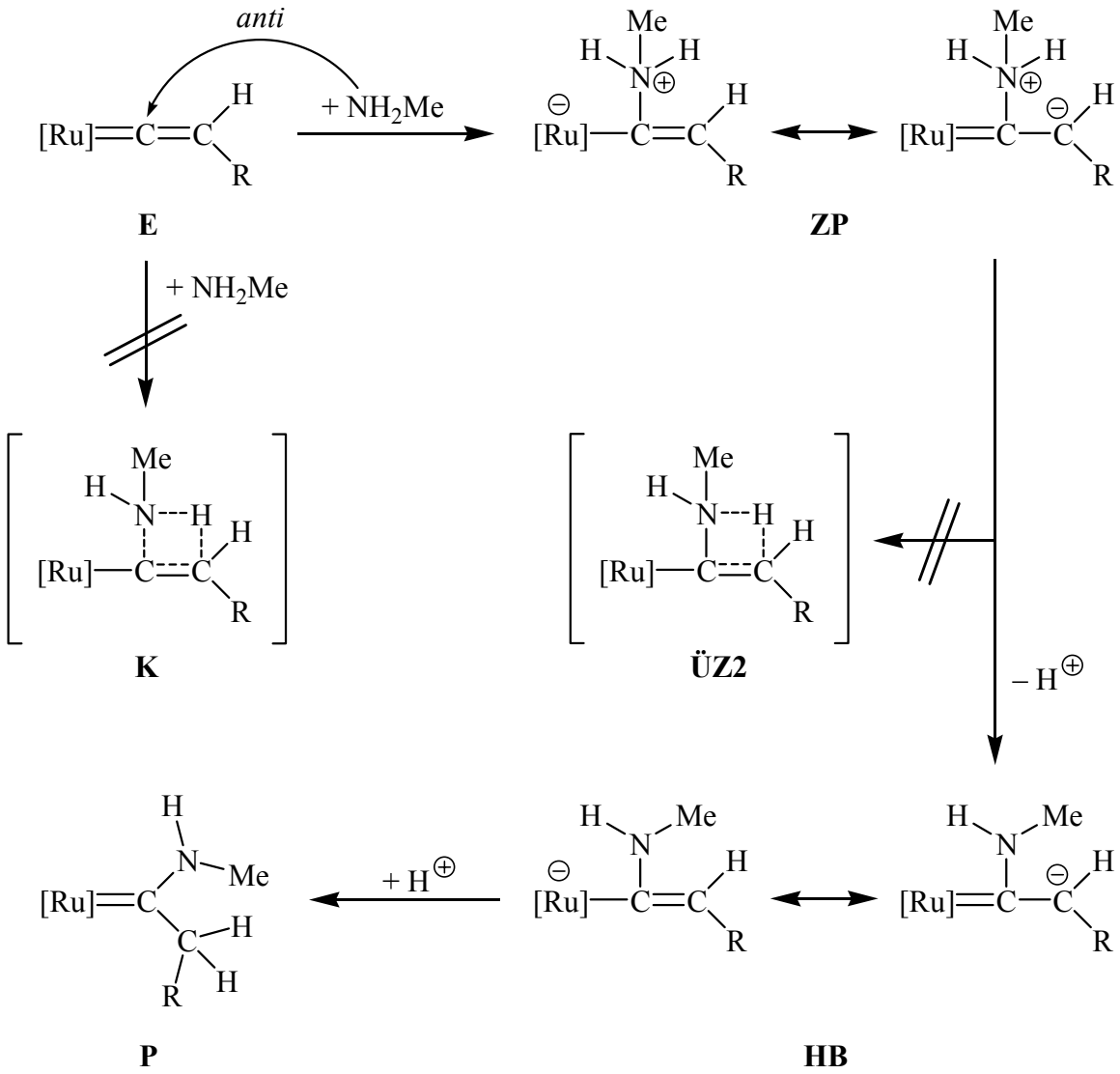
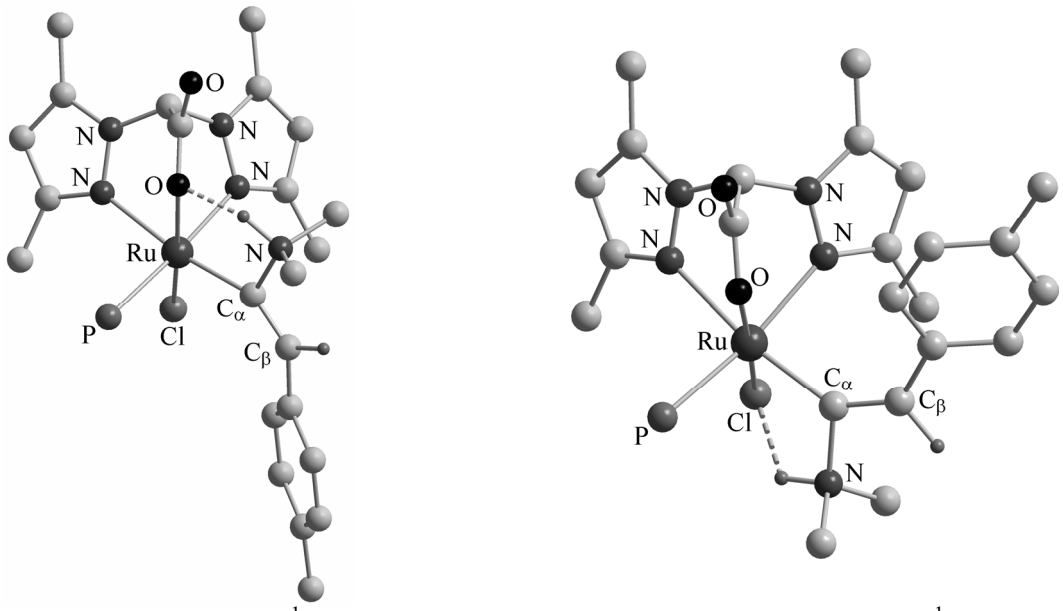


Abb. 4-60. Addition von Methylamin an V2 ([Ru] = [Ru(bdmpza)Cl(PPh$_3$)], R = *p*-Tol).

Die Bindungsenthalpie einer Wasserstoffbrückenbindung beläuft sich auf etwa 20 bis 30 kJ·mol^{-1} [7]. Die Bindung sollte somit bei Raumtemperatur leicht gebrochen werden können und die verschiedenen Isomerisierungen erlauben. Trotzdem werden für die **ÜZ2** deutlich höhere Energien berechnet und die Reaktivitäten lassen sich mit den Wasserstoffbrückenbindungen erklären.

4.9.2.2 Addition von Dimethylamin

Auch die Energien der Zwischenprodukte der Addition von Dimethylamin wurden berechnet. Die Werte lauten +4.1 (**ZP$_E$**) und –19.5 kJ·mol^{-1} (**ZP$_P$**). In den berechneten Molekülstrukturen sind erneut Wasserstoffbrückenbindungen zu erkennen (Abb. 4-61). Die DFT-Rechnungen ausgehend vom Zwischenprodukt zeigen keine Bildung des Produkts an, sondern ergeben die Rückreaktion zum Vinyliden-Komplex und zu freiem Dimethylamin. Auch experimentell wird keine Produktbildung beobachtet. Die Wasserstoffbrückenbindungen machen dieses Ergebnis plausibel. Das Wasserstoffatom müsste vom Amino-Stickstoffatom an das β-Kohlenstoffatom umlagern. Dazu muss die Brückenbindung gespalten werden. Diese Spaltung ist nach den Erkenntnissen bei der Methylamin-Addition aber energetisch ungünstig, wie aus der Berechnung des **ÜZ2** dort gefolgert wird.



ZP$_E$: +4.1 kJ·mol^{-1} **ZP$_P$**: –19.5 kJ·mol^{-1}

Abb. 4-61. Strukturen des Zwischenprodukts in Edukt- (ZP$_E$) und Produkt-Geometrie (ZP$_P$).

Um diese ungünstige Situation möglicherweise zu umgehen, wurde in einem Experiment zum Reaktionsgemisch Triethylammoniumchlorid gegeben (Kap. 4.8.6). Damit sollte die Protonierung des β-Kohlenstoffatoms und die anschließende Deprotonierung der Aminogruppe möglich sein. Es wurde jedoch keine Reaktion beobachtet. Die Rechnungen zeigen, dass mit Dimethylamin keine Umsetzung beobachtet werden sollte, was durch die experimentellen Befunde bestätigt wird.

4.9.2.3 Cyclisierung der Oxycarben-Komplexe

Die sich an dieser Stelle anschließende Fragestellung befasst sich mit dem Ringschluss zu den cyclischen Oxycarben-Komplexen (Abb. 4-62). Dazu wurden Startgeometrien ausgehend von der Röntgenstrukturanalyse des Oxycarben-Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(=C(CH$_2$)$_4$O)(PPh$_3$)] (**O2a**) erzeugt, dessen geometrieoptimierte Struktur nahezu identisch mit der Röntgenstrukturanalyse ist.

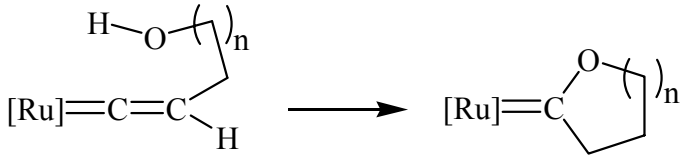


Abb. 4-62. Cyclisierungsschritt vom Vinyliden-Intermediat zum Oxycarben-Komplex.

Jeweils sind wieder zwei Geometrien möglich, die als Edukt- und als Produkt-Geometrien bezeichnet werden. Wie bei den obigen Ergebnissen zeigen die berechneten Strukturen Wasserstoffbrückenbindungen an (Abb. 4-63).

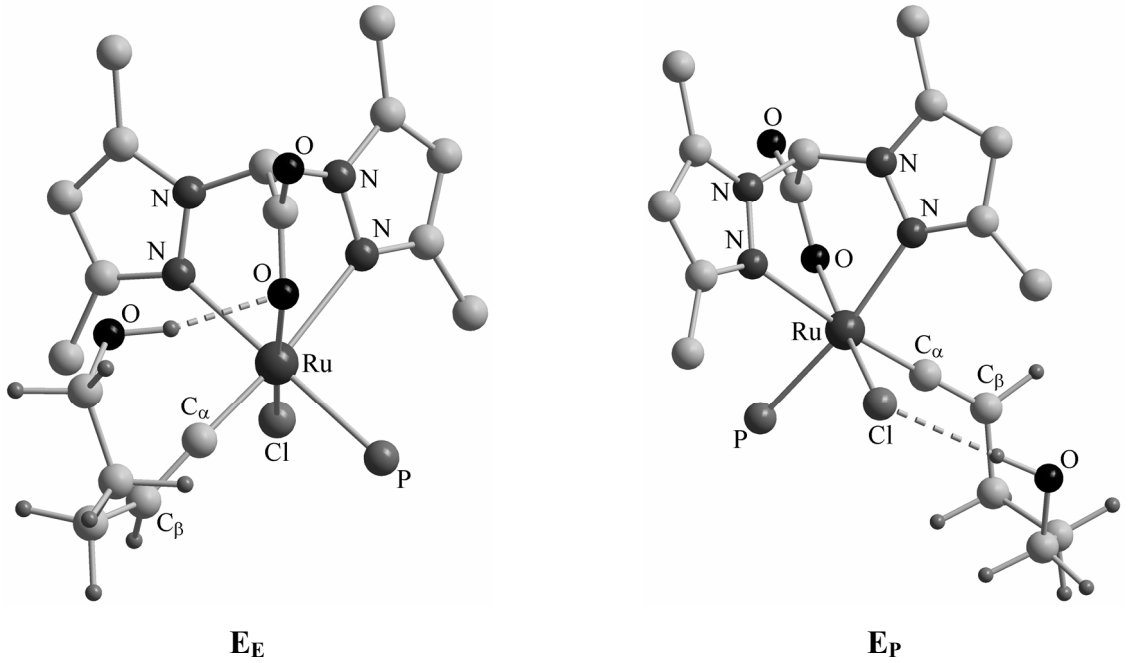
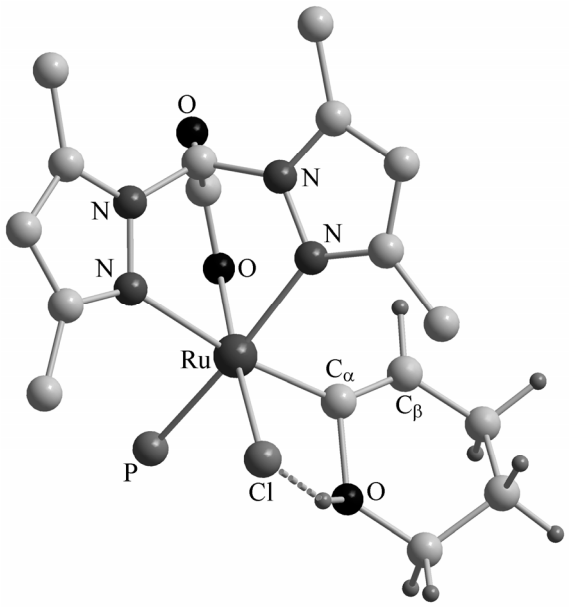


Abb. 4-63. Strukturen vor der Cyclisierung in Edukt- (E_E) und Produkt-Geometrie (E_P).

Ein Zwischenprodukt, allerdings mit höherer Energie als im Edukt (**ZP$_P$** = +19.5 kJ·mol^{-1}), wird nur für die Geometrie des Produkts aufgefunden (Abb. 4-64). Der Reaktionspfad in der Edukt-Geometrie dürfte somit auszuschließen zu sein. Auch in diesem Zwischenprodukt (**ZP**) liegt eine Wasserstoffbrückenbindung zum Chloro-Liganden vor. Diese könnte verhindern, dass das Wasserstoffatom vom Sauerstoffatom zum β-Kohlenstoffatom umgelagert werden kann. Das Aus-

bleiben der Dimethylamin-Addition wird analog erklärt. In dem Zwischenprodukt liegt jedoch bereits ein ausgebildeter aliphatischer Ring vor, wodurch die geometrischen Verhältnisse bestimmt werden. So sollte die Brückenbindung leichter gebrochen werden können. Gelingt dies, wird aus Abb. 4-64 plausibel, dass ein intramolekularer 1,3-H-Shift aufgrund der Geometrie möglich sein könnte, während dies ausgehend von den Zwischenprodukten der Dimethylamin-Addition deutlich schwieriger erscheint (vgl. Abb. 4-61). Zudem ist auch ein intermolekularer Mechanismus mit einer vorübergehenden Deprotonierung denkbar. Da aber die Wasserstoffbrückenbindung in beiden Fällen gebrochen werden muss, dürfte der Weg über den 1,3-H-Shift deutlich an Bedeutung gewinnen.



ZP$_P$

Abb. 4-64. Zwischenprodukt bei der Cyclisierung in der Geometrie des Produkts (ZP$_P$).

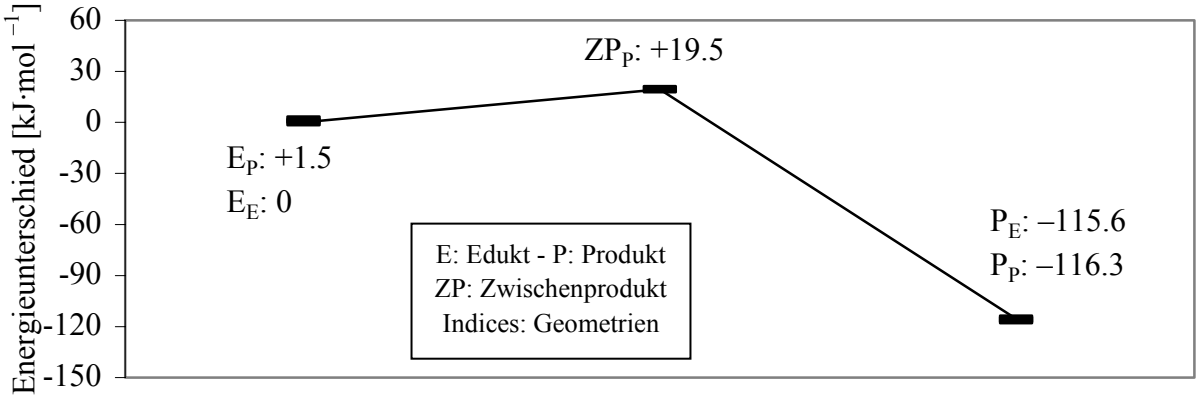
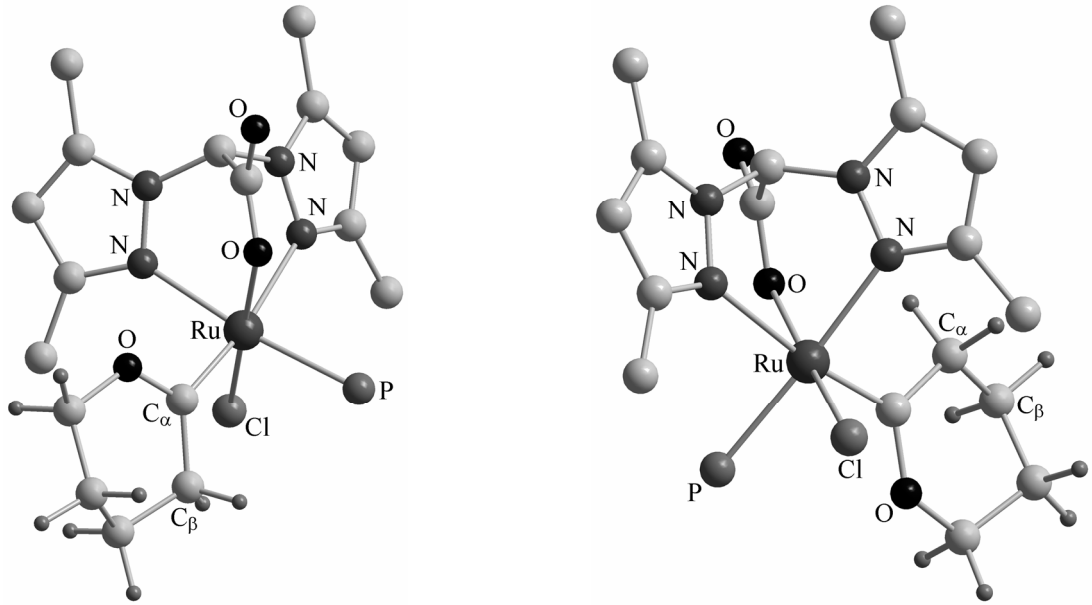


Abb. 4-65. Reaktionsdiagramm des Ringschlusses zum cyclischen Oxycarben-Komplex O2a.

Das komplette Reaktionsdiagramm zeigt Abb. 4-65. Die relative Energie des Produkts ist in Produkt-Geometrie mit –116.3 kJ·mol^{-1} (**P$_P$**) nur minimal geringer als die in Edukt-Geometrie

(**P_E**), die mit –115.6 kJ·mol^{-1} berechnet wurde. In den berechneten Strukturen des Produkts werden in beiden Geometrien keine Wasserstoffbrückenbindungen mehr gefunden (Abb. 4-66).



P_E **P_P**

Abb. 4-66. Strukturen des Oxycarben-Komplexes O2a in Edukt- (P_E) und Produkt-Geometrie (P_P).

4.9.2.4 Addition von Methanol

Einen experimentell negativen Befund ergaben die Versuche, Methanol an die Vinyliden-Komplexe [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHTol)(PPh_3)] (**V2**) und [Ru(bdmpza)Cl(=C=CH^{n}Pr)(PPh_3)] (**V3**) zu addieren. Entsprechende DFT-Rechnungen gingen von Startgeometrien aus, die aus den Strukturen des Zwischenprodukts der Methylamin-Addition (**ZP** in Abb. 4-54, Kap. 4.9.2.1) erhalten wurden. Die Berechnungen zeigen keine Produktbildung an. Vielmehr wird das Methanol-Molekül aus dem fiktiven Zwischenprodukt abgespalten und dissoziiert vollständig. Somit kommen Experiment und DFT-Rechnung erneut zum gleichen Befund.

Die Addition eines Sauerstoff-Nukleophils gelingt also nur im Falle des intramolekularen Ringschlusses zu den cyclischen Oxycarben-Komplexen, während sie intermolekular bei der Reaktion mit Methanol nicht beobachtet wird. Ein wesentlicher Unterschied zwischen diesen Fällen liegt in der Entropie-Bilanz. Bei der intramolekularen Cyclisierung gehen lediglich Freiheitsgrade der aliphatischen Kette verloren, wenn sie im Ring teilweise fixiert wird. Die intermolekulare Addition von beispielsweise Methanol zieht aber eine Halbierung der Teilchenanzahl nach sich. Der Beitrag der Entropie dürfte somit die relative Energie des Zwischenprodukts soweit erhöhen, dass keine Reaktion stattfindet.

4.10 Versuche zur Katalyse mit den neuen Komplexen

4.10.1 Olefin-Metathese

Angesichts der Ähnlichkeit der Komplexe mit dem erfolgreich auf die RCM von Diethyldiallylmalonat getesteten Komplex [RuCl(Tp)(PCy_3)(=CHPh)] von Sanford [90], wurde diese Testreaktion auch hier herangezogen.

Die Benzyliden-Komplexe **B1** und **B2** (Abb. 4-67), die Vinyliden-Komplexe **V1** – **V4** sowie jeweils die Isomerengemische der Allenyliden-Komplexe **A1** und **A2** wurden in Kooperation mit Dr. Cezary Pietraszuk getestet. Die Reaktionen wurden mit 5 mol-% Katalysator in Dichlormethan oder Benzol jeweils unter Rückflussbedingungen durchgeführt. Zusätzlich wurde in separaten Experimenten auch Kupfer(I)chlorid als Phosphan-Abfangreagenz zugesetzt. Proben aus den Testreaktionen wurden gaschromatographisch auf das Metatheseprodukt, Diethylcyclopent-3-en-1,1-dicarboxylat, untersucht.

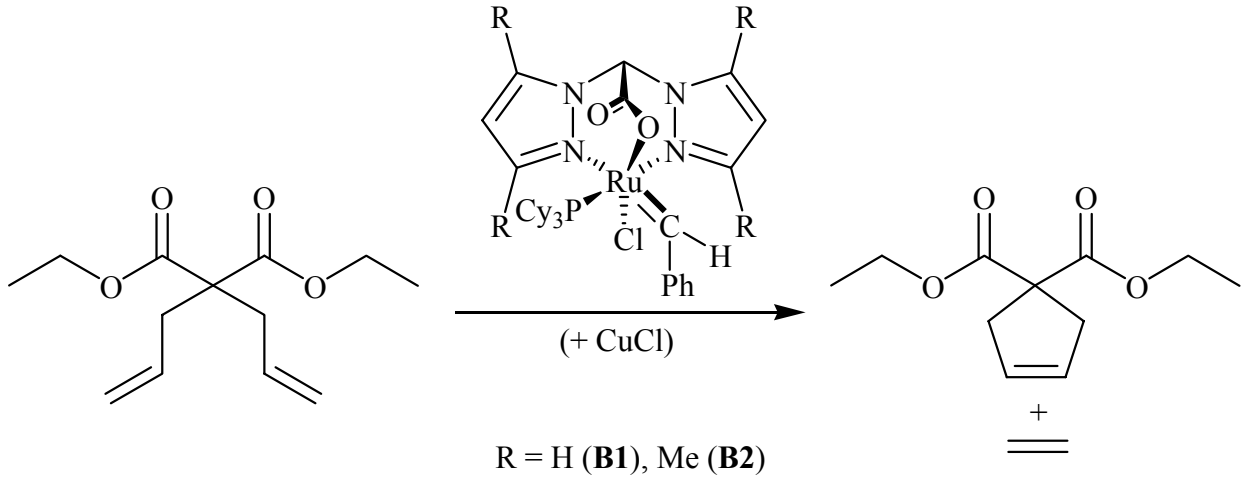


Abb. 4-67. RCM-Testreaktion mit Diethyldiallylmalonat.

In Dichlormethan als Lösungsmittel ist weder ohne noch mit Kupfer(I)chlorid als Phosphan-Abfangreagenz eine Reaktion zu beobachten. In Benzol, das einen deutlich höheren Siedepunkt als Dichlormethan hat, werden mit dem bpza-Komplex **B1** bis zu 92% Umsatz nach zwölf Stunden bei Rückflussbedingungen erreicht. Mit CuCl können binnen zwei Stunden mit dem Präkatalysator **B2** sogar 97% Ausbeute erreicht werden. Eine detaillierte Übersicht zu den Versuchen gibt Tabelle 4-6.

Präkatalysator	mit CuCl	Reaktionszeit [h]	Ausbeute [%]
B1	Nein	3	39
		6	60
		12	92
	Ja	1	10
		3	85
		6	95
B2	Nein	3	10
		6	41
		12	62
	Ja	1	90
		2	97

Tabelle 4-6. RCM-Aktivität der Komplex B1 und B2 (5 mol-% Katalysator).

Ohne Phosphan-Abfangreagenz ist **B1** aktiver als **B2**. Nach den Reaktivitätsüberlegungen hinsichtlich des unterschiedlichen sterischen Anspruchs der beiden Liganden bpza und bdmpza (siehe Kap. 4.4.6 und 4.6.5), nach denen bei **B2** der erste Schritt des Katalysecyclus, die Abspaltung des Phosphan-Liganden, schneller verlaufen sollte, überrascht diese Beobachtung. Allerdings bezogen sich die Überlegungen auf den Bis(triphenylphosphan)-Komplex und basierten auf dessen Umsetzung mit terminalen Alkinen.
Da der Phosphan-Ligand zur Erlangung von Aktivität abgespalten werden muss, wurde auf weitere Tests der analogen Benzyliden-Komplexe **B3** und **B4**, die sich nur in der Substitution des Phosphan-Liganden unterscheiden, verzichtet.

Die Vinyliden- und Allenyliden-Komplexe zeigen bei den untersuchten Bedingungen keine katalytische Aktivität. Da sich die Spezies nach der Abspaltung des Phosphan-Liganden nur durch den Cumulenyliden-Liganden unterscheiden, scheint dieser hier die Reaktion wohl zu verhindern.

Der tripodale Ligand, mit dem sehr stabile Komplexe erhalten werden, wirkt sich negativ auf die Aktivität der Komplexe als Metathesekatalysatoren aus.

4.10.2 Synthese von Nitrilen

Der Komplex [RuCl(Tp)(PPh_3)$_2$] beziehungsweise der im Laufe des Katalysecyclus entstehende Vinyliden-Komplex [RuCl(Tp)(=C=CHPh)(PPh_3)] katalysieren die Reaktion terminaler Alkine mit Hydrazinen zu Nitrilen [118].

In der gleichen Reaktion wurde der bdmpza-Komplex [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHPh)(PPh_3)] (**V1**) als potentieller Katalysator eingesetzt (Abb. 4-68).

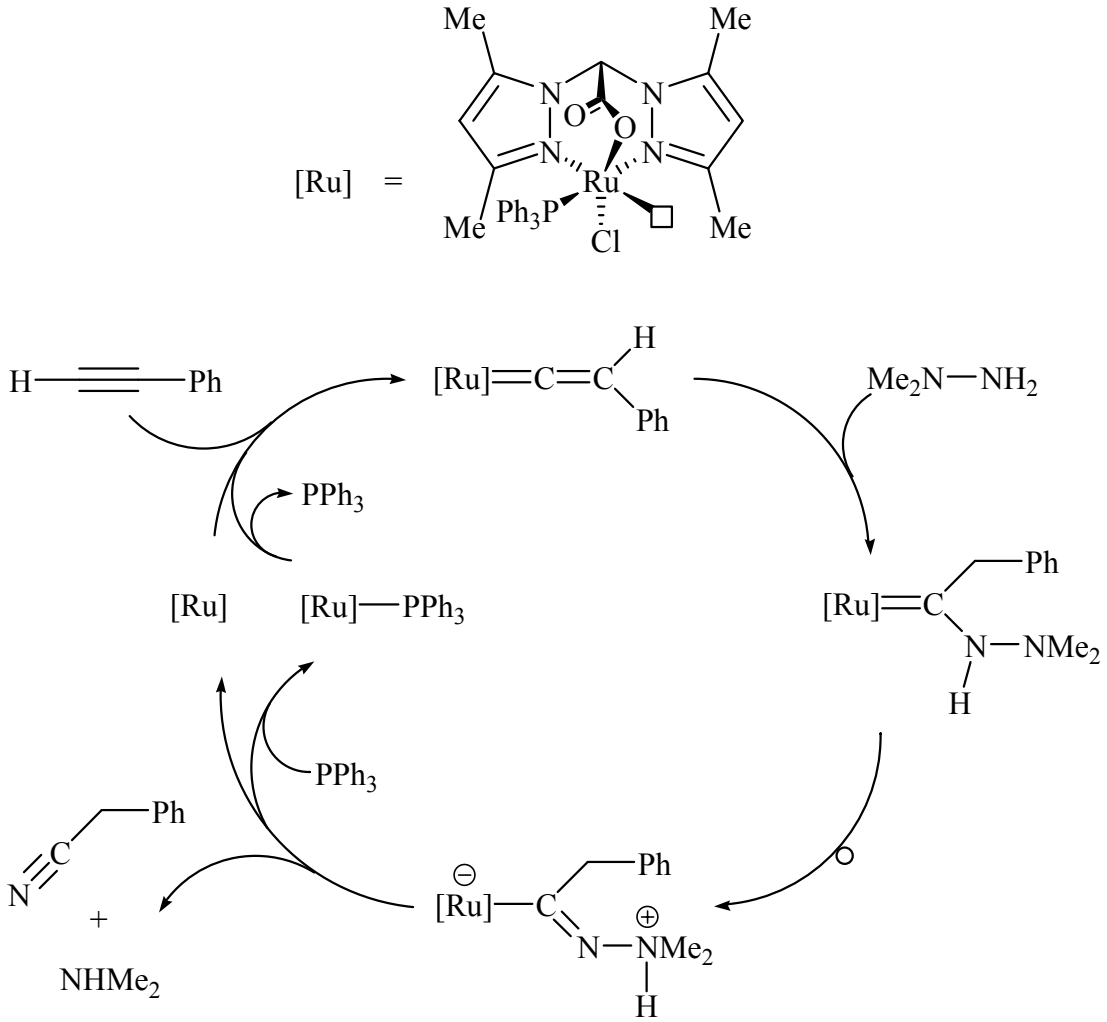


Abb. 4-68. Katalysecyclus der Umsetzung von Phenylacetylen mit Dimethylhydrazin.

Der Vinyliden-Komplex wurde *in situ* erzeugt oder direkt eingesetzt. Im ersten Fall kamen als Ruthenium-Spezies der Bisphosphan-Komplex [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)$_2$] und Phenylacetylen zum Einsatz. Dabei konnten die terminalen Alkine auch leicht variiert werden.

Beim direkten Einsatz von **V1** gibt es keinen Triphenylphosphan-Liganden in Lösung, der nach Durchlauf eines Cyclus mit neuem Alkin um die Koordination konkurrieren könnte. Es wurden 1,1-Dimethylhydrazin und Hydrazin-Hydrat in Dioxan oder THF mit 10 mol-% Katalysator zur

Reaktion gebracht. Zur Kontrolle wurde Gaschromatographie eingesetzt. Zu Beginn der Reaktion mit [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHPh)(PPh_3)] (**V1**) als Katalysator liegt eine orangefarbene Lösung vor. Am Ende handelt es sich um eine grüne Lösung mit einem Bodensatz. Die Farbe deutet darauf hin, dass hier nicht mehr der Vinyliden-Komplex **V1** vorliegt. Beim Einsatz des Bis(triphenylphosphan)-Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)$_2$] und Phenylacetylen kann die Bildung des Vinyliden-Komplexes **V1** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die äußerliche Veränderung von einer gelben Suspension zu einer orangefarbenen Lösung ist bereits von der Synthese der Vinyliden-Komplexe her bekannt (vgl. Kap. 4.4).

Zahlreiche Versuche ergaben, dass wohl bis zu fünf Cyclen in der Nitrilsynthese durchlaufen werden, bevor die katalytische Reaktion zum Erliegen kommt. Weder durch den Einsatz größerer Mengen an Substrat noch durch schrittweise Zugabe des Substrats konnte die Nitril-Ausbeute erhöht werden. Die bei der Reaktion einhergehende Verfärbung der Lösung ins Grünliche deutet den Zerfall des Komplexes **V1** an. Welche Ruthenium-Spezies nach den Experimenten vorlag, konnte nicht geklärt werden.

4.11 Diskussion

4.11.1 Isomerie

Die in dieser Arbeit synthetisierten Komplexe mit bpza-Liganden wurden über drei unterschiedliche Syntheserouten erhalten. Zum ersten sind die Benzyliden-Komplexe **B1** – **B4** zu nennen, bei denen der Cumulenyliden-Ligand bereits existiert, wenn die Umsetzung mit dem tripodalen Liganden begonnen wird. Dabei bilden sich im Falle des bdmpza-Liganden jeweils zwei Isomere, während für bpza-Komplexe nur ein Isomer gefunden wird. Als Letztes zu nennen sind die Modifizierungen von Cumulenyliden-Liganden zu den Produkten **N1** – **N3**, die keine Koordinationsänderung hervorrufen.

Dazwischen befindet sich die größte Gruppe von Komplexen, deren Synthesen mit Ausnahme der des Carbonyl-Komplexes **C1** alle die gleichen ersten Reaktionsschritte aufweisen. Diese bestehen aus der Abspaltung eines Triphenylphosphan-Liganden, gefolgt von der η^2-Koordination einer terminalen Dreifachbindung. Daran schließt sich noch ein 1,2-H-Shift zu den Vinyliden-Spezies an. Bei funktionalisierten Vinyliden-Liganden erfolgt zum Teil sofort die Weiterreaktion. Für die Produkte wird eine unterschiedliche Isomerenverteilung gefunden. Es zeigt sich, dass Alkyl-substituierte Alkine von vornherein beide Isomere in ausgeglichenen Anteilen ergeben, während Aryl-substituierte Alkine primär nur Isomere vom Typ A bilden. Die Erklärung ist die Starrheit des Alkins, derzufolge die η^2-Koordination im Isomerentyp B, benachbart zum Triphenylphosphan-Liganden, nur dann ausreichend lang für den 1,2-H-Shift zum Vinyliden-Liganden stabil ist, wenn das Alkin flexibel ist. So werden für die beiden Aryl-substituierten Vinyliden-Komplexe **V1** und **V2** nur Spuren des zweiten Isomer detektiert, während für die Alkyl-substituierten Vinyliden-Komplexe **V3** und **V4** sowie die Oxycarben-Komplexe **O1** und **O2** beide Isomere in ausgewogenem Verhältnis gefunden werden. Bei den Aryl-substituierten Allenyliden-Komplexen **A1** und **A2** entsteht das Isomer B in größeren Teilen erst nach mehreren Stunden unter Rückflussbedingungen. Dabei dissoziiert aber wahrscheinlich der Chloro- oder der verbliebene Phosphan-Ligand vorübergehend aus dem bereits entstandenen Allenyliden-Komplex, wodurch der Cumulenyliden-Ligand seinen Platz wechseln kann. Dass es sich um Koordinationsisomere und nicht um Rotationsisomere handelt, kann nach den Tief- und Hochtemperatur-NMR-Experimenten und den Röntgenstrukturen, die von beiden Isomerentypen A und B

erhalten werden können, gefolgert werden. Große Ähnlichkeiten in NMR-Spektren ermöglichen es, diese Feststellung auf diesbezüglich weniger detailliert untersuchte Komplexe zu übertragen.

In den Zeichnungen wurden stets die sterischen Verhältnisse im Zweidimensionalen verdeutlicht. Es scheint danach offensichtlich, dass im Isomer vom Typ A eine geringere sterische Wechselwirkung zwischen dem Cumulenyliden-Liganden und dem Triphenylphosphan-Liganden besteht als im Isomer vom Typ B. Durch den κ^3-facial koordinierenden tripodalen Liganden sind im Oktaeder die drei einzähnigen Liganden ebenfalls facial angeordnet. Der Cumulenyliden-Ligand ist in allen Isomeren zu einem Phosphan- und einem Chloro-Liganden benachbart (Abb. 4-69).

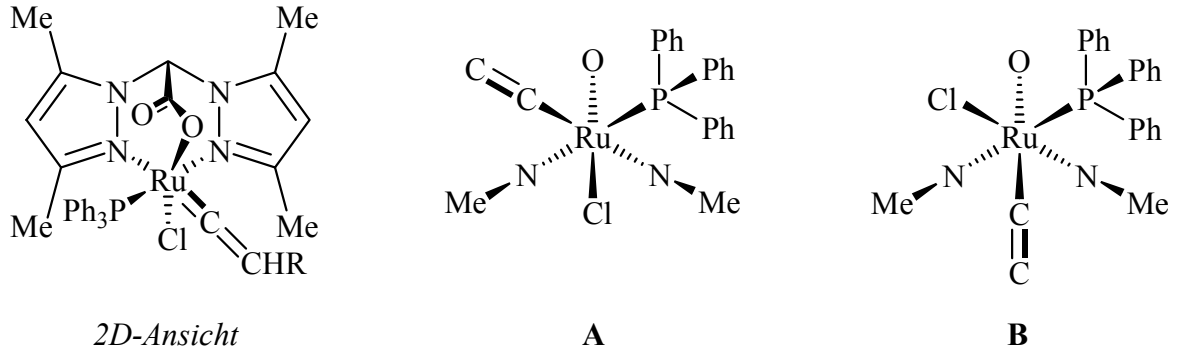


Abb. 4-69. Verdeutlichung der Koordinationssphäre in den Komplexen vom Typ A und B.

Die entscheidende Rolle spielt daher der bdmpza-Ligand. Im Isomer vom Typ A ist in der Lücke zwischen Phosphan- und Cumulenyliden-Ligand die Carboxylatgruppe koordiniert, die keine sterische Ausdehnung in diese Lücke zeigt. Beim Typ B ist es ein Pyrazolring mit einer Methylgruppe in 3-Position, die sich in räumlicher Nähe zum Cumulenyliden-Liganden und zum Phosphan-Liganden befindet. Nicht nur in den ^{1}H-NMR-Spektren wird stets ein großer Einfluss auf diese Methylgruppe, $Me^{3'}$, festgestellt, sondern auch ROESY-NMR-Experimente belegen die räumliche Nähe zu genannten Liganden. Zudem wurden auch die Auswirkungen auf den Phosphan-Liganden in den ^{13}C-NMR-Spektren von Isomeren vom Typ B mehrfach erwähnt. Die Signale zeigen sich stets verbreitert, was durch eine gehinderte Rotation hervorrufen werden kann. Die Beobachtungen in den NMR-Spektren und das unterschiedliche Isomerenverhältnis untermauern die Argumentation, dass in den Isomeren vom Typ B eine gespanntere sterische Situation vorliegt als in Isomeren vom Typ A. Gleichzeitig können die Beobachtungen und Isomerenverhältnisse mit den unterschiedlichen sterischen Gegebenheiten erklärt werden.

4.11.2 Spektroskopische Gemeinsamkeiten und Unterschiede

Einige Signale wurden bei der Diskussion der NMR-spektroskopischen Daten stets hervorgehoben. Neben für eine Substanzklasse charakteristischen Signalen wie Protonen in α- oder β-Position war oft die Rede von den Methylgruppen in den 3-Positionen der beiden Pyrazolringe des bdmpza-Liganden. Ebenfalls immer erwähnt wurden die Signale der α-Kohlenstoffkerne im ^{13}C-NMR-Spektrum sowie die ^{31}P-Resonanzen. Diese Signale gibt es in allen Komplexen, sie sind aussagekräftig und sie unterscheiden sich signifikant. In der folgenden Tabelle sind zahlreiche Werte für bdmpza-Komplexe gesammelt.

		B2	B4	V1	V2	V3	V4	O1	O2	C1	A1	A2	N1	N2	N3
Me^3	A	1.42	1.29	2.40	2.40	2.46	2.43	2.12	2.25	2.68	2.19	2.20	2.34	1.69	2.15
	B	1.45	1.38	2.46	2.45	2.46	2.45	2.05	2.20	-	2.15	2.15	-	-	2.16
$Me^{3'}$	A	3.05	2.15	1.87	1.89	1.81	1.85	2.04	2.02	1.91	1.92	1.84	1.87	1.76	1.75
	B	1.26	0.38	1.59	1.59	1.51	1.54	1.27	1.35	-	1.36	1.35	-	-	1.37
C_α	A	326.4	331.7	362.5	364.2	355.9	355.0	311.9	315.7	202.6	305.5	299.0	271.2	265.1	255.3
	B	325.7	335.8	369.3	-	358.6	359.2	311.1	314.5	-	314.7	311.0	-	-	252.1
P	A	25.6	38.1	37.5	37.5	40.8	40.6	44.5	45.6	41.7	37.3	38.1	50.4	47.0	49.6
	B	19.7	33.0	32.3	32.6	35.4	35.4	38.3	38.7	-	32.3	33.7	-	-	45.3

Tabelle 4-7. Interessante NMR-Vergleichswerte der bdmpza-Komplexe.

Komplex **B2** trägt als einziger hier genannter einen Tricyclohexylphosphan-Liganden, was sich bei allen Werten, in besonderem Maße jedoch bei $Me^{3'}$ und den ^{31}P-Resonanzen bemerkbar macht. Die beiden Zeilen von Me^3 enthalten kaum Spektakuläres. Wirklich aus der Reihe fällt lediglich der Wert des Carbonyl-Komplexes **C1**. Deutlich mehr Beachtung verdienen die Daten der Methylgruppe in Nachbarschaft zum Phosphan-Liganden, $Me^{3'}$. Die größten Werte, sprich die größte Entschirmung der Kerne, findet sich für die Isomere A der Benzyliden- und der cyclischen Oxycarben-Komplexe. Die geringen Werte der Aminocarben-Komplexe überraschen dabei am ehesten, da es sich hier auch um Fischer-Carben-Komplexe handelt. Bei den Isomeren vom Typ B hat $Me^{3'}$ im Falle der Vinyliden-Komplexe die geringste Elektronendichte. Beim Signal des α-Kohlenstoffatoms sind es ebenfalls die Vinyliden-Komplexe, für die die geringste Elektronendichte am Kern gefunden wird. Der Unterschied der aromatisch zu den aliphatisch substituierten Spezies beträgt rund 10 ppm, wobei erstere bei tieferem Feld detektiert werden. Vinyliden-Liganden sind die besten π-Akzeptoren unter den Cumulenyliden-Liganden, was zu der Entschirmung des C_α führt. Allenyliden-Liganden sind allgemein bessere π-Akzeptoren als Carben-Liganden, was die ^{13}C-NMR-Verschiebungen so aber nicht bestätigen. Am ehesten vergleichbar

sind die Benzyliden- mit den Allenyliden-Komplexen, da die anderen Carben-Liganden Heteroatom-stabilisiert sind. Die Allenyliden-Liganden sind mit zwei Arylsubstituenten ausgestattet, wohingegen im Benzyliden-Liganden nur ein aromatischer Substituent gebunden ist. Im Vergleich der Heteroatom-stabilisierten Carben-Komplexe ist der Aminocarben-Ligand wesentlich besser π-Donor-substituiert als der cyclische Oxycarben-Ligand. Die Resonanz im Carbonyl-Liganden liegt erwartungsgemäß bei wesentlich höherem Feld, handelt es sich hier doch um einen kleinen, rotationssymmetrischen Liganden mit einer partiellen Kohlenstoff-Sauerstoff-Dreifachbindung. Dass sich die elektronische Situation aber an einzelnen Atomen anders verhalten kann, zeigt ein Blick auf die ^{31}P-NMR-Spektren. Auch hier darf nicht außer Acht gelassen werden, dass auch sterische Eigenschaften zu besserer oder schlechterer Abschirmung des Kerns führen können. Zudem koordiniert der Phosphan-Ligand als σ-Donor und gleicht somit elektronische Gegebenheiten am Ruthenium-Zentrum aus. Durchweg liegen die Phosphor-Signale in Isomeren vom Typ B bei höherem Feld als im Typ A. Der Cumulenyliden-Ligand koordiniert im Isomerentyp B *trans* zur negativ geladenen Carboxylatgruppe, was diese Beobachtung sinnvoll macht. Aber schon beim Übergang vom aromatisch zum aliphatisch substituierten Vinyliden-Liganden ist die Änderung der Phosphorresonanz gegenläufig zu der des α-Kohlenstoffatoms. Dies bedeutet, dass die π-Konjugation in den aromatisch substituierten Vinyliden-Liganden zu einer Verschiebung von Elektronendichte hin zum Ruthenium-Zentrum und weg vom C_α führt. Die Heteroatom-substituierten Carben-Liganden sorgen dafür, dass dem Phosphoratom mehr Elektronendichte vom Ruthenium-Zentrum abverlangt wird, während eine deutliche Änderung am C_α nur bei den Aminocarben-Komplexen beobachtet wird. Auf die Länge der Bindung zwischen dem Ruthenium- und dem Phosphoratom wirkt sich dies übrigens nicht in analoger Weise aus. Signifikant länger ist diese Bindung nur in den Strukturen vom Typ B, wobei die Bindung zum sterisch anspruchsvolleren und besser donierenden Tricyclohexylphosphan-Liganden die längste ist. Die Ru-C_α-Bindungslängen der Typ A-Isomere steigen in der Reihenfolge Vinyliden–Allenyliden–Benzyliden–Oxycarben–Aminocarben an, wobei der Carbonyl-Ligand eine Bindungslänge wie im Vinyliden-Komplex aufweist. Die Isomere vom Typ B reihen sich in gleicher Abfolge zwischen dem Vinyliden- und dem Allenyliden-Komplex ein.

Es ergibt sich also ein schlüssiges Gesamtbild.

4.11.3 Nur wenige Komplexe mit dem bpza-Liganden

Die meisten Komplexe, die in dieser Arbeit vorgestellt wurden, tragen einen bdmpza-Liganden. Exemplare mit bpza-Liganden sind hingegen rar. Lediglich Benzyliden-Komplexe konnten mit bpza-Liganden erhalten werden. Die Syntheseroute für die Benzyliden-Komplexe unterscheidet sich jedoch grundlegend von der der anderen Substanzen. Es wurde jedoch herausgearbeitet, warum sich die andere Syntheseroute nicht für bpza-Cumulenyliden-Komplexe eignet. Ohne den Einsatz von Hilfsreagenzien sind die Phosphan-Liganden zu stark gebunden, um abgespalten zu werden. Da auch keine Allenyliden-Komplexe erhalten werden, die bei der Wasserabspaltung einen irreversiblen Schritt nach mehreren Gleichgewichtsreaktionen durchlaufen, kommt es offensichtlich erst gar nicht zur Phosphan-Abspaltung.

4.11.4 Vergleich der tripodalen Ligand-Klassen Cp, Tp und bpza

Beim Vergleich der beiden Chlorobis(triphenylphosphan)-Komplexe mit bpza- und bdmpza-Liganden wurde deutlich, dass die Methylgruppen in Position 3 der Pyrazolringe die Reaktivität entscheidend beeinflussen. Diese Beobachtung gilt aber auch für Tp-Liganden, denn für den analogen Tp^{Me_2}-Liganden ist weder ein Chorobis(triphenylphosphan)- noch ein Vinyliden-Komplex bekannt. Sogar für das Cp-Ligandsystem gibt es deutliche Reaktivitätsunterschiede beim Übergang vom Cp-Komplex zum mit fünf Methylgruppen substituierten Cp*-Komplex. An dieser Stelle sind nur Vergleiche von Ruthenium(II)-Spezies sinnvoll, weshalb ausschließlich darauf eingegangen wird. Als Beispiel dient die Darstellung von Vinyliden-Komplexen ausgehend vom Chlorobis(triphenylphosphan)-Vorläufer. Die Synthese eines neutralen Ruthenium-Vinyliden-Komplexes gelang bei den Liganden Cp*, Tp und bdmpza. Beim Cp*-Beispiel sind drastische Bedingungen unter Rückfluss nötig, während für den Tp-Komplex 36 Stunden bei Raumtemperatur mit einem fünffachen Überschuss an Alkin ausreichen. Bei gleichen Reaktionsbedingungen wie beim Tp-Komplex verläuft die Darstellung der bdmpza-Spezies in nur vier Stunden. Die somit deutlich größere Reaktivität kann nach den Beobachtungen hier auf die Methylgruppen in 3-Position zurückgeführt werden. Der bdmpza-Ligand scheint hier den optimalen sterischen Anspruch für eine gute Reaktivität ausgehend vom Bis(triphenylphosphan)-Komplex zu haben. Im Allgemeinen wird stets der sterische Einfluss in der Koordinationssphäre anderer Liganden in den Vordergrund gestellt. Zudem wird angeführt, dass der bpza- und der bdmpza-Ligand sehr ähnliche elektronische Eigenschaften hätten. Natürlich üben die insgesamt vier Methylgruppen im bdmpza-Liganden einen +I-Effekt aus.

Die NMR-Signale von H_α, C_α und P der Benzyliden-Komplexe mit bpza- und bdmpza-Ligand sind einander, besonders bei den Tricyclohexylphosphan-Komplexen, sehr ähnlich. Die beiden Strukturen der Benzyliden-Komplexe vom Isomerentyp B, [Ru(bpza)Cl(=CHPh)(PCy_3)] (**B1**) und [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PCy_3)] (**B2b**), weisen im bpza-Komplex (**B1**) und im bdmpza-Komplex (**B2b**) ebenfalls sehr ähnliche Daten auf, wobei die Bindungen zwischen dem Ruthenium-Zentrum und den Pyrazol-Donoren im bdmpza-Komplex sogar etwas länger ausfallen.

Während der bdmpza-Ligand im Chlorobis(triphenylphosphan)-Komplex für eine erhöhte Reaktivität sorgt, sind die in dieser Arbeit vorgestellten Produkte meist sehr stabil. Einzig die Vinyliden-Komplexe sind in Lösung sauerstoffempfindlich. Ob nun aus Stabilitätsgründen oder durch andere Einflüsse hervorgerufen – die katalytische Aktivität bei den untersuchten Reaktionen war gering bis nicht vorhanden. Die Betonung liegt aber auf den „untersuchten Reaktionen“, denn die Chemie der bpza- und bdmpza-Komplexe ist vergleichsweise jung und es könnten bei anderen Metathese-Arten bessere Ergebnisse als bei der RCM erhalten werden.

Ein Vorteil der bpza-Liganden ist, dass die Liganden selbst sehr robust sind. Über eine hydrolytische Spaltung wie beim Tp-System muss man sich keine Gedanken machen. Außerdem sind vielversprechende Modifikationen der bpza-Liganden möglich. Neben der Anbindung der Komplexe an Festphasen über den Liganden kann Chiralität in den Liganden eingeführt werden.

Die bpza-Liganden haben offensichtlich sehr ähnliche Donor- und Akzeptoreigenschaften wie die Tp-Liganden. Die Ähnlichkeit der Resonanzen in den ^{1}H-, ^{13}C- und ^{31}P-NMR-Spektren sowie sehr ähnliche Bindungslängen in den Röntgenstrukturanalysen belegen dies. Eine Bevorzugung der Koordination der Cumulenyliden-Liganden *trans* zum *N*,*N*,*O*-Heteroskorpionat-Liganden konnte in den hier untersuchten Ruthenium(II)-Komplexen jedoch nicht gefunden werden. Bei der Reaktion der Bis(triphenylphosphan)-Komplexe mit unterschiedlich substituierten terminalen Alkinen wirken sich die sterisch unterschiedlichen Gruppen des bdmpza-Liganden auf das Verhältnis der gebildeten Isomere aus.

Durch die unterschiedlichen koordinierenden Gruppen der bpza-Liganden gibt es schon bei Komplexen unterschiedliche Isomere, die drei unterschiedliche einzähnige Liganden tragen. Dies ist weder bei Cp- noch bei Tp-Komplexen der Fall. Dass sich dies im Fall der hier vorliegenden frühen Untersuchungen des Systems bisweilen als Hindernis erwies, darf nicht über das Potential der bpza-Komplexe hinwegtäuschen. Zudem stehen die Forschungen an einer weiteren Möglichkeit des *N*,*N*,*O*-Liganden erst am Anfang. Die an das Zentralmetall koordinierende Carboxylatgruppe könnte reversibel protonierbar sein und somit würde deren Koordination steuerbar. Ein koordinativ gesättigtes 18-Valenzelektronen-System würde dadurch zu einer deutlich reaktiveren fünffach koordinierten 16-Valenzelektronen-Spezies führen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

5.1.1 Arbeitstechniken

Alle Arbeiten mit Ausnahme einiger Synthesen organischer Vorstufen erfolgten in Standard-Schlenkrohrtechnik unter Stickstoffatmosphäre. Die Lösungsmittel wurden nach gängigen Verfahren in Umlaufdestillen getrocknet und ebenfalls unter Stickstoffatmosphäre gesetzt und gelagert (CH_2Cl_2: CaH_2; Et_2O, THF, Dioxan, Benzol, Toluol: Na; *n*-Pentan, *n*-Hexan: $LiAlH_4$; MeOH, EtOH: Mg; Aceton: $CaCl_2$). Im Falle der unten vorgestellten Säulenchromatographien zeigte sich, dass in diesen Fällen Lösungsmittel technischen Grades an Luft verwendet werden können.

Für die Aufarbeitung wurden Verfahren wie Säulenchromatographie mit Flash-Kieselgel / Kieselgel 60 oder neutralem Aluminiumoxid, Filtration über Kieselgur und Zentrifugation, in einfachen Fällen auch Abtrennen mit Hilfe von Schutzgasfritten oder Abdekantieren eingesetzt.

Nicht alle Lösungsmittel oder Aufarbeitungsverfahren finden sich in den optimierten Synthesevorschriften unten wieder.

5.1.2 Analytische und spektroskopische Verfahren

Säulenchromatographie

Zur Säulenchromatographie kam eine Säule mit Kühlmantel zum Einsatz. Für hier genannte Anwendungen war Wasserkühlung ausreichend, was gemäß Stichprobenmessungen circa 8 °C bedeutet. Alle Lösungsmittelverhältnisse werden als Volumenanteile angegeben. Folgende Abkürzungen werden unten verwendet:

K: Konditionierungslösungsmittel /-gemisch

L: Länge

D: Durchmesser

Beispiel: K: *n*-Pentan, L: 20 cm, D: 4 cm

Zentrifugation

Es kam eine Schlenkrohrzentrifugationstechnik zum Einsatz. Mit speziell dafür gefertigten Schlenkrohren wurde in einer gekühlten Hettich Rotina 46 R mit Schlenkrohreinsatz bei 2000 Umdrehungen pro Minute zentrifugiert. Ein Tipp an alle, die sich für dieses Verfahren interessieren: mit ein wenig Fingerspitzengefühl kann man Teflonhähne einsetzen und umgeht damit das prinzipbedingte Problem, dass das Produkt mit Schlifffett verunreinigt wird, wenn die vorgesehenen Glashähne eingebaut werden. Teflonbauteile unterliegen jedoch einer starken thermischen Ausdehnung beziehungsweise hier Schrumpfung, weshalb einige Testläufe im Vorfeld zu empfehlen sind.

Schmelzpunktbestimmung

In einseitig abgeschmolzenen Schmelzpunktbestimmungsröhrchen aus Glas wurden die Schmelzpunkte in einem Gerät der Firma Gallenkamp ermittelt.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen auf Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff („CHN-Analyse“) wurden vom Analytischen Labor des Fachbereichs Chemie der Universität Konstanz mit einem CHN-O-RAPID-Gerät der Firma Heraeus durchgeführt.

UV/Vis-Spektroskopie

In Quarzglasküvetten wurde mit einem Hewlett-Packard Diode-Array-Spectrometer 8453 gemessen. Es wurden die auch sonst verwendeten absolutierten Lösungsmittel eingesetzt.

IR-Spektroskopie

Die Messungen wurden mit einem Biorad FTS 60 (FT-Gerät) in CaF_2-Küvetten (d = 0.5 mm) oder in KBr-Matrix durchgeführt.

Die relativen Bandenintensitäten wurden mit den üblichen englischen Abkürzungen gekennzeichnet.

vs	sehr stark	vw	sehr schwach
s	stark	sh	Schulter
m	mittel	br	breit
w	schwach		

NMR-Spektroskopie

Für die Messungen kamen folgende Geräte zum Einsatz:

NMR-Gerät	^{1}H	^{13}C	^{31}P	DEPT	^{1}H-^{1}H	^{1}H-^{13}C	^{1}H-^{31}P	T*	s*
Varian Unity Inova 400	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Bruker DRX 600 Avance	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		
Bruker AC 250 (2 Stück)	✓	✓		✓					✓
Jeol Lambda 400			✓						
Jeol GX 400			✓						

* T: Hoch- und Tieftemperatur-Messungen.

s: Messungen wurden selbst durchgeführt.

Eine standardmäßige Entkopplung fand nur auf Protonen, nicht jedoch auf ^{31}P-Kerne statt. Auf die korrekte Schreibweise $^{13}C\{^{1}H\}$ wurde angesichts der Selbstverständlichkeit im Text verzichtet.

Alle chemischen Verschiebungen sind auf der ppm-Skala angegeben. In $CDCl_3$ aufgenommene ^{1}H-NMR-Spektren sind auf Tetramethylsilan (TMS) geeicht. Sonstige Protonen- sowie sämtliche ^{13}C-NMR-Spektren sind auf die Signale des Lösungsmittels ($CDCl_3$, CD_2Cl_2, 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d_2, Aceton-d_6, THF-d_8) geeicht. Die Eichung der ^{31}P-Spektren fand, falls nicht anders gekennzeichnet, auf PPh_3 (–4.72 ppm) als internen Standard in $CDCl_3$ statt. Prüfung auf ausbleibenden Ligandaustausch liefert das $OPPh_3$-Signal (29.90 ppm). Die Geräte waren zudem noch auf einen externen H_3PO_4-Standard geeicht.

Die Multiplizitäten und andere Signaleigenschaften wurden mit den üblichen englischen Abkürzungen gekennzeichnet.

s	Singulett	vt	virtuelles Triplett
d	Dublett	sh	Schulter
t	Triplett	br	breit
vd	virtuelles Dublett	m	Multiplett

Die Signale von aromatischen Ringen wurden mit den üblichen Abkürzungen benannt.

i- ipso *o- ortho* *m- meta* *p- para*

Massenspektroskopie

Als massenspektroskopische Methode erwies sich von den im Fachbereich verfügbaren Methoden nur das Fast Atom Bombardment (FAB) als tauglich. Herr Galetskiy führte die Messungen mit einem modifizierten Finnigan MAT 312 und einem Finnigan MAT 8200 durch.

Gaschromatographie

Hier kam ein ThermoFinnigan Trace GC mit Autosampler AS 2000 zum Einsatz. Als interner Standard wurde *n*-Decan gewählt. Trägergas war N_2.

Diffraktometrie

Die Röntgenstrukturanalysen wurden auf einem Stoe IPDS II und einem modifizierten Siemens P4 Diffraktometer angefertigt.

5.1.3 Ausgangsverbindungen

Folgende handelsübliche Chemikalien wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Acetylen-Gas
Ammoniak-Gas
Benzyltriethylammoniumchlorid (TEBA)
Bereits genannte (NMR-) Lösungsmittel
3-Butin-1-ol
n-Butyllithium (1.6 M Lösung in *n*-Hexan)
Dibromessigsäure
Dichloressigsäure
Dimethylamin-Gas
4,4'-Dimethylbenzophenon
3,5-Dimethylpyrazol
„Grubbs-Katalysator erster Generation"
1-Hexin
Kalium-*tert.*-butanolat
Kohlenstoffdioxid (fest, „Trockeneis")
Kohlenstoffmonoxid-Gas
Methylamin-Gas
1-Pentin
4-Pentin-1-ol
Phenylacetylen
Pyrazol
Ruthenium(III)chlorid-Hydrat
Technische Luft (Gas-Bombe zur GC)
para-Tolylacetylen
Triphenylphosphan
Zahlreiche Haushaltschemikalien wie KOH

5.2 Synthese der Vorstufen

Die folgenden Substanzen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt*:
bpzaH [112]
bdmpzaH [111, 112, später gemäß 135 mit Dichloressigsäure]
$PhCHN_2$ [149]
$[RuCl_2(PPh_3)_3]$ [116, später gemäß 135 ohne Schutzgas]
$[Ru(bpza)Cl(PPh_3)_2]$ [115].

Abweichend von der Literatur wurden folgende Vorstufen synthetisiert.

5.2.1 Propargylalkohole zur Synthese der Allenyliden-Komplexe

Zunächst ist zu erwähnen, dass die beiden eingesetzten Propargylalkohole bereits in der Arbeitsgruppe existierten. Von 1,1-Diphenyl-2-propin-1-ol (zur Synthese von A1) war es soviel, dass es bis heute ausgereicht hat. Die Vorräte an 1,1-Di(4-methylphenyl)-2-propin-1-ol reichten jedoch nicht, weshalb eine eigentlich nicht für aromtisch substituierte Ketone gedachte Vorschrift [150] eingesetzt wurde. In THF wurde KO^tBu vorgelegt und Acetylen-Gas durchgeleitet. Das in THF gelöste 4,4'-Dimethylbenzophenon wurde zugegeben, während weiter Acetylen-Gas eingeleitet wurde. Nach Austreiben entzündlicher Gasreste mit N_2 wurde aufgearbeitet. Das Produkt war stets zu nicht unerheblichen Teilen mit Keton verunreinigt. Größerer Überschuss an Kaliumacetylid kann aber bei der Aufarbeitung zu einem polymeren Nebenprodukt führen, was auch nicht erwünscht ist. Die Reinigung mit Säulenchromatographie überstehen jedoch Teile des Propargylalkohols nicht. Da nach der Synthese des Allenyliden-Komplexes **A2** ohnehin eine säulenchromatographische Aufarbeitung durchgeführt wurde und da das Keton die Reaktion nicht beeinflusst, wurde einfach das Gemisch eingesetzt. Die Zusammensetzung des Gemischs wurde NMR-spektroskopisch abgeschätzt.

---

* Alle hier aufgeführten Substanzen habe ich selbst mehrfach hergestellt. „Outsourcing", sprich die Weitergabe von Produktionsschritten an andere, hat aber auch vor meinem Labor nicht halt gemacht. Während bdmpzaH auf dem Dichloressigsäureweg [135] öfters von Herrn Haug synthetisiert wurde, erwiesen sich bdmpzaH auf dem *n*-BuLi/CO_2-Weg [111], $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ [135] und $[Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)_2]$ gemäß Literatur [115] als hervorragende Praktikumspräparate.

5.2.2 Kaliumsalze der Liganden

Die festen Säuren bpzaH und bdmpzaH werden jeweils mit 1.1 Äquivalenten KO^{t}Bu gemischt und unter Schutzgasatmosphäre gesetzt. Nach Zugabe von THF wird 1 Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel mit Hilfe einer Schutzgasfritte abgetrennt und die Produkte gewaschen und im Vakuum getrocknet. Jetzt hygroskopisch, werden die Kaliumsalze der Liganden unter Schutzgasbedingungen gelagert.

5.2.3 Amin-Lösungen

Die einkondensierten Amine NH_2Me und $NHMe_2$ sowie Ammoniak lagen bereits in Schlenkrohren vor. Gelagert werden sie bei –80 °C in einer Tiefkühltruhe.
Die Amine werden in –80 °C-kalten Kühlbädern im Gegenstrom mit einer Spritze entnommen. Die Spritze kühlt nach wenigen Aufziehvorgängen soweit ab, dass sich die Amine darin schnell handhaben lassen. Da doch die Gefahr besteht, dass noch ein Tropfen daneben geht oder dass beim Einspritzen ins THF, das bei Raumtemperatur vorliegt, einiges an Amin verdampft anstelle sich zu lösen, wird mehr Amin-Lösung oder in höherer Konzentration als benötigt angesetzt und anschließend verdünnt. Bei der Handhabung im Gegenstrom bei Raumtemperatur ändert sich schnell die Konzentration, weshalb stets mit einer frischen Lösung gearbeitet wird.

5.2.4 [Ru(bdmpza)Cl(PPh$_3$)$_2$] in größeren Mengen

Genaugenommen wird nicht in höherer Konzentration gearbeitet als in der Literatur beschrieben wurde [115]. Vielmehr wurde bei der Synthese kleinerer Mengen im Laboralltag mit größeren Lösungsmittelvolumina gearbeitet, weil das Produkt so leichter zu reinigen war. Einen 10 mmol-Ansatz nach dem Waschen mit H_2O und Et_2O wasserfrei zu bekommen, ist das Problem. Alles in CH_2Cl_2 zu lösen, erfordert Unmengen Dichlormethan, das anschließend wieder im Vakuum entfernt werden muss. Es erwies sich jedoch als praktikabel, 200 mL CH_2Cl_2 zuzusetzen und die Suspension für eine Stunde im Ultraschallbad zu behandeln. Wenn sich der Feststoff abgesetzt hat, kann die Wasserphase mit geringen Verlusten und geringen Rückständen abgehoben werden. Das nach Trocknen im Vakuum erhaltene Produkt enthält als Folge Dichlormethan, ist aber praktisch wasserfrei.

5.2.5 $[RuCl_2(=CHPh)(PPh_3)_2]$

Die Synthese des von Grubbs erhaltenen Komplexes, aus dem durch Austausch der Phosphan-Liganden der „Grubbs-Katalysator erster Generation“ dargestellt wird, unterschiedet sich zunächst nicht von der Literatur [9]. Nach dem Einengen der Reaktionslösung und dem Fällen mit *n*-Pentan wird der Feststoff jedoch mit einer Schutzgasfritte abgetrennt und noch einmal mit *n*-Pentan (30 mL) gewaschen, bevor er im Vakuum getrocknet wird. Das grau-grüne Produkt, das in Lösung recht instabil ist, enthält noch zahlreiche Verunreinigungen. Da diese bei den späteren Umsetzungen nicht stören und vom Endprodukt, einem auch in Lösung gegenüber Sauerstoff und Wasser äußerst stabilen sechsfach koordinierten Komplex, gut säulenchromatographisch abgetrennt werden können, wird auf verlustbehaftete Reinigungen hier verzichtet.

5.3 Benzyliden-Komplexe

5.3.1 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Benzyliden-Komplexe

Zu den fünffach koordinierten Benzyliden-Komplexen $[RuCl_2(=CHPh)(PR_3)_2]$ mit R = Cy (verwendet wie gekauft) und R = Ph (siehe 5.2.5) wird ein leichter Überschuss des Kaliumsalzes des Liganden gegeben. Unter Schutzgasatmosphäre wird CH_2Cl_2 zugegeben und die Lösung bei Raumtemperatur gerührt. Zur grünen Lösung wird ein wenig Kieselgel gegeben und danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Gemisch wird säulenchromatographisch an Kieselgel (K: *n*-Pentan, L: 20 cm, D: 4 cm) gereinigt und im Falle von bdmpza-Komplexen werden die beiden Isomere getrennt. Die Reinigung erfolgt durch *n*-Pentan und Et_2O. Die Produkte werden mit einem 1:1-Gemisch aus Aceton und CH_2Cl_2 sowie gegen Ende Methanol eluiert. Aus den im Vakuum zur Trockne eingeengten Fraktionen werden die Produkte durch Ausfällen einer CH_2Cl_2-Lösung mit *n*-Hexan erhalten und im Vakuum getrocknet.

5.3.2 [Ru(bpza)Cl(=CHPh)(PCy$_3$)] (B1)

Benzyliden-η^3-bis(pyrazol-1-yl)acetato-chloro-tricyclohexylphosphan-ruthenium(II)

Die Reaktion von $[RuCl_2(=CHPh)(PCy_3)_2]$ (0.400 g, 0.486 mmol) mit K[bpza] (0.123 g, 0.535 mmol) ergibt nach Vorschrift 5.3.1 innerhalb von 15 h den Komplex [Ru(bpza)Cl(=CHPh)-(PCy$_3$)] als grünes Pulver. / [156]

Ausbeute: 0.198 g (58%).

Schmelzpunkt: 165 °C (Zersetzung).

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1663 s (CO_2^-), 1655 s, 1447 w, 1410 w.

FAB-MS (NBOH-Matrix): *m/z* (relative Intensität) 698 (42) [M^+], 662 (73) [M^+-Cl], 572 (31) [M^+-CHPh-Cl], 327 (100) [M^+-CHPh-PCy$_3$].

Elementaranalyse auf CHN für $C_{33}H_{46}ClN_4O_2PRu$ (M = 698.24 g·mol^{-1}): berechnet C: 56.76, H: 6.64, N: 8.02; gefunden C: 56.89, H: 6.67, N: 7.42.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ε) (nm)= 265 (3.66), 356 (3.49).

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 400 MHz): δ (ppm) = 0.96 – 1.91 (33H, PCy$_3$), 6.20 (s, 1H, H^4), 6.29 (s, 1H, H$^{4'}$), 6.54 (s, 1H, H$^{3'}$), 6.79 (s, 1H, H^3), 6.91 (vd, 2H, *o*-Ph), 7.13 (vt, 2H, *m*-Ph), 7.55 (vt, 1H, *p*-Ph), 7.95 (br, 1H, CH), 8.21 (br, 1H, H^5), 8.37 (br, 1H, H$^{5'}$), 20.09 (d, $^3J_{HP}$ = 8.00 Hz, 1H, H$_\alpha$).

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 100 MHz): δ (ppm) = 26.3 (PCy_3), 27.4 (d, J_{CP} = 10.1 Hz, PCy_3), 27.7 (d, J_{CP} = 9.5 Hz, PCy_3), 28.1 (2 × PCy_3), 34.0 (d, J_{CP} = 19.1 Hz, PCy_3), 75.3 (CH), 107.4 (d, $^4J_{CP}$ = 1.8 Hz, C^4), 107.8 ($C^{4'}$), 128.8 (*m*-Ph), 129.9 (*o*-Ph), 130.6 (*p*-Ph), 132.3 (C^5), 134.3 ($C^{5'}$), 143.4 (C^3), 146.3 ($C^{3'}$), 150.4 (*i*-Ph), 165.0 (CO_2^-), 328.3 (C_α).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 161.8 MHz): δ (ppm) = 26.6.

5.3.3 [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PCy_3)] (B2)

Benzyliden-η^3-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)acetato-chloro-tricyclohexylphosphan-ruthenium(II)

Die Reaktion von [$RuCl_2$(=CHPh)(PCy_3)$_2$] (0.400 g, 0.486 mmol) mit K[bdmpza] (0.153 g, 0.535 mmol) ergibt nach Vorschrift 5.3.1 innerhalb von 15 h zwei Isomere des Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PPh_3)] als grünes Pulver. / [156]

Ausbeute: 0.205 g (56%).

Schmelzpunkt: 157 °C (Zersetzung).

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1659 s (CO_2^-), 1643 sh, 1564 w (C=N), 1460 w, 1448 w, 1420 w.

FAB-MS (NBOH-Matrix): *m/z* (relative Intensität) 754 (100) [M^+], 719 (26) [M^+-Cl].

Elementaranalyse auf CHN für $C_{37}H_{54}ClN_4O_2PRu$ (M = 754.35 g·mol^{-1}): berechnet C: 58.91, H: 7.22, N: 7.43; gefunden C: 58.75, H: 7.40, N: 7.28.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ε) (nm) = 235 (4.41), 305 (3.86).

B2a (Cumulenyliden *trans* Pyrazol)

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 400 MHz): δ (ppm) = 0.99 (m, 5H, PCy_3) 1.20 (m, 4H, PCy_3), 1.42 (s, 3H, Me^3), 1.60 (m, 17H, PCy_3), 1.90 (m, 4H, PCy_3), 2.04 (br, 3H, PCy_3), 2.51 (s, 3H, Me^5), 2.56 (s, 3H, $Me^{5'}$), 3.05 (s, 3H, $Me^{3'}$), 5.75 (s, 1H, H^4), 6.25 (s, 1H, $H^{4'}$), 6.67 (s, 1H, CH), 7.31 (vt, 2H, *m*-Ph), 7.68 (vt, 1H, *p*-Ph), 7.78 (vd, 2H, *o*-Ph) , 20.47 (d, $^3J_{HP}$ = 11.60 Hz, 1H, H_α).

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 100 MHz): δ (ppm) = 10.8 (Me^5), 10.9 ($Me^{5'}$), 12.7 (Me^3), 15.9 ($Me^{3'}$), 26.2 (PCy_3), 27.7 (d, J_{CP} = 5.0 Hz, PCy_3), 27.8 (d, J_{CP} = 6.6 Hz, PCy_3), 28.6 (s, PCy_3), 28.9 (s, PCy_3), 37.5 (d, J_{CP} = 19.1 Hz, PCy_3), 69.1 (CH), 107.9 (d, $^4J_{CP}$ = 2.3 Hz, C^4), 109.0 ($C^{4'}$), 128.9 (*m*-Ph), 129.8 (*o*-Ph), 130.1 (*p*-Ph), 140.1 (d, $^5J_{CP}$ = 1.1 Hz, C^5), 141.3 ($C^{5'}$), 152.3 (d, $^3J_{CP}$ = 1.8 Hz, C^3), 153.2 (*i*-Ph), 155.2 ($C^{3'}$), 165.9 (CO_2^-), 326.4 (C_α).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 161.8 MHz): δ (ppm) = 25.6.

B2b (Cumulenyliden *trans* Carboxylat)

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 400 MHz): δ (ppm) = 0.83 – 1.53 (br, 17H, PCy_3), 1.26 (s, 3H, $Me^{3'}$), 1.45 (s, 3H, Me^3), 1.54 – 2.09 (br, 16H, PCy_3), 2.52 (s, 3H, Me^5), 2.60 (s, 3H, $Me^{5'}$), 5.79 (s, 1H, H^4),

5.88 (s, 1H, $H^{4'}$), 6.52 (vd, 1H, *o*-Ph), 6.67 (s, 1H, CH), 6.86 (vt, 1H, *m*-Ph), 7.43 (vt, 1H, *p*-Ph), 7.58 (vt, 1H, *m*-Ph), 7.87 (vd, 1H, *o*-Ph), 20.45 (d, $^3J_{HP}$ = 8.80 Hz, 1H, H_α).

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 100 MHz): δ (ppm) = 10.7 (Me^5), 11.4 ($Me^{5'}$), 13.3 (Me^3), 15.9 ($Me^{3'}$), 26.6 (PCy_3), 28.0 (br, PCy_3), 29.1 (br, PCy_3), 35.7 (d, J_{CP} = 14.0 Hz, PCy_3), 69.4 (CH), 107.8 (d, $^4J_{CP}$ = 2.6 Hz, C^4), 108.2 ($C^{4'}$), 127.9 (*o*-Ph), 128.9 (*o*-Ph), 129.0 (*m*-Ph), 192.1 (*m*-Ph), 130.0 (*p*-Ph), 140.0 (C^5), 142.1 ($C^{5'}$), 152.6 (C^3), 152.6 (*i*-Ph), 153.8 ($C^{3'}$), 165.0 (CO_2^-), 325.7 (d, $^2J_{CP}$ = 15.7 Hz, C_α).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 161.8 MHz): δ (ppm) = 19.7.

5.3.4 [Ru(bpza)Cl(=CHPh)(PPh_3)] (B3)

Benzyliden-η^3-bis(pyrazol-1-yl)acetato-chloro-triphenylphosphan-ruthenium(II)

Die Reaktion des Rohprodukts von [$RuCl_2$(=CHPh)(PPh_3)$_2$] (1.00 g, siehe 5.2.5) mit K[bpza] (0.293 g, 1.27 mmol) ergibt nach Vorschrift 5.3.1 innerhalb von 15 h den Komplex [Ru(bpza)Cl-(=CHPh)(PPh_3)] als grünes Pulver. / [156]

Ausbeute: 0.314 g (36%) über 2 Stufen.

Schmelzpunkt: 151 °C (Zersetzung).

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1662 s (CO_2^-), 1653 s, 1447 w, 1411 w.

FAB-MS (NBOH-Matrix): *m/z* (relative Intensität) 680 (25) [M^+], 645 (100) [M^+-Cl], 590 (16) [M^+-CHPh].

Elementaranalyse auf CHN für $C_{33}H_{28}ClN_4O_2PRu$ (M = 680.10 g·mol^{-1}): berechnet C: 58.28, H: 4.15, N: 8.24; gefunden C: 58.32, H: 4.23, N: 8.20.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ε) (nm) = 246 (4.25), 373 (3.88).

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 600 MHz): δ (ppm) = 5.50 (s, 1H, $H^{3'}$) 5.81 (s, 1H, $H^{4'}$), 6.25 (s, 1H, H^4), 6.62 (vd, 2H, *o*-Ph), 6.87 (s, 1H, H^3), 7.05 (vt, 2H, *m*-Ph), 7.34 (m, 6H, *m*-PPh_3), 7.39 (m, 3H, *p*-PPh_3), 7.52 (m, 1H, *p*-Ph), 7.69 (m, 6H, *o*-PPh_3), 7.94 (s, 1H, CH), 8.22 (s, 2H, H^5 + $H^{5'}$), 18.27 (d, $^3J_{HP}$ = 12.00 Hz, 1H, H_α).

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 150 MHz): δ (ppm) = 75.5 (CH), 107.3 ($C^{4'}$), 107.6 (d, $^4J_{CP}$ = 1.9 Hz, C^4), 127.7 (d, $^3J_{CP}$ = 9.7 Hz, *m*-PPh_3), 128.7 (*m*-Ph), 129.6 (*p*-PPh_3), 130.3 (*o*-Ph), 131.6 (*p*-Ph), 131.9 (d, $^1J_{CP}$ = 38.1 Hz, *i*-PPh_3), 132.5 (C^5), 133.6 ($C^{5'}$), 134.1 (d, $^2J_{CP}$ = 9.5 Hz, *o*-PPh_3), 143.7 (C^3), 146.3 ($C^{3'}$), 150.2 (*i*-Ph), 165.8 (CO_2^-), 337.8 (C_α).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 161.8 MHz): δ (ppm) = 39.6.

5.3.5 [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PPh_3)] (B4)

Benzyliden-η^3-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)acetato-chloro-triphenylphosphan-ruthenium(II)

Die Reaktion des Rohprodukts von [$RuCl_2$(=CHPh)(PPh_3)$_2$] (1.00 g, siehe 5.2.5) mit K[bdmpza] (0.364 g, 1.27 mmol) ergibt nach Vorschrift 5.3.1 innerhalb von 15 h zwei Isomere des Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PPh_3)] als grünes Pulver. / [156]

Ausbeute: 0.318 g (34%) über 2 Stufen.

Schmelzpunkt: 188 °C.

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1661 s (CO_2^-), 1643 sh, 1564 w (C=N), 1483 w, 1462 w, 1449 w, 1435 w, 1420 w.

FAB-MS (NBOH-Matrix): *m/z* (relative Intensität) 736 (100) [M^+], 701 (90) [M^+-Cl], 646 (85) [M^+-CHPh].

Elementaranalyse auf CHN für $C_{37}H_{36}ClN_4O_2PRu$ (M = 736.20 g·mol^{-1}): berechnet C: 60.36, H: 4.93, N: 7.61; gefunden C: 60.50, H: 5.19, N: 7.58.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ε) (nm) = 246 (4.32), 378 (3.99).

B4a (Cumulenyliden *trans* Pyrazol)

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 400 MHz): δ (ppm) = 1.29 (s, 3H, Me^3), 2.15 (s, 3H, $Me^{3'}$), 2.58 (s, 6H, Me^5, $Me^{5'}$), 5.80 (s, 1H, H^4), 6.01 (s, 1H, $H^{4'}$), 6.81 (s, 1H, CH), 7.22 (br, 6H, *m*-PPh_3), 7.26 (br, 6H, *o*-PPh_3), 7.33 (br, 2H, *m*-Ph), 7.35 (br, 3H, *p*-PPh_3), 7.70 (br, 1H, *p*-Ph), 7.72 (br, 2H, *o*-Ph), 19.25 (d, $^3J_{HP}$ = 15.5 Hz, 1H, H_α).

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 100 MHz): δ (ppm) = 11.4 ($Me^{5'}$), 11.5 (Me^5), 13.3 (Me^3), 14.2 ($Me^{3'}$), 69.8 (CH), 108.7 (d, $^4J_{CP}$ = 2.7 Hz, C^4), 109.2 ($C^{4'}$), 127.8 (d, $^4J_{CP}$ = 9.5 Hz, *m*-PPh_3), 129.5 (*m*-Ph), 129.9 (d, $^3J_{CP}$ = 2.0 Hz, *p*-PPh_3), 130.7 (*o*-Ph), 131.6 (*p*-Ph), 134.4 (d, $^2J_{CP}$ = 9.4 Hz, *o*-PPh_3), 133.0 (d, $^1J_{CP}$ = 44.5 Hz, *i*-PPh_3), 140.9 (C^5), 141.6 ($C^{5'}$), 153.6 (d, $^3J_{CP}$ = 2.1 Hz, C^3), 154.1 (*i*-Ph), 156.6 ($C^{3'}$), 167.0 (CO_2^-), 331.7 (d, $^2J_{CP}$ = 19.8 Hz, C_α).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 161.8 MHz): δ (ppm) = 38.1.

B4b (Cumulenyliden *trans* Carboxylat)

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 400 MHz): δ (ppm) = 0.38 (s, 3H, $Me^{3'}$), 1.38 (s, 3H, Me^3), 2.62 (s, 3H, Me^5), 2.67 (s, 3H, $Me^{5'}$), 5.67 (s, 1H, $H^{4'}$), 5.86 (s, 1H, H^4), 6.43 (br, 1H, Ph), 6.89 (s, 1H, CH), 6.81 (br, 1H, Ph), 7.13 (br, 1H, Ph), 7.32 (br, 6H, *m*-PPh_3), 7.38 (vd, 3H, *p*-PPh_3), 7.56 (br, 1H, Ph), 7.74 (br, 6H, *o*-PPh_3), 7.82 (br, 1H, Ph), 18.38 (d, $^3J_{HP}$ = 12.0 Hz, 1H, H_α).

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 100 MHz): δ (ppm) = 10.8 (Me^5), 11.4 ($Me^{5'}$), 13.2 (Me^3), 13.6 ($Me^{3'}$), 69.6 (CH), 107.9 ($C^{4'}$), 108.1 (d, $^4J_{CP}$ = 2.6 Hz, C^4), 127.8 (d, $^4J_{CP}$ = 9.5 Hz, *m*-PPh_3), 128.8 (Ph), 129.3 (*p*-PPh_3, Ph), 130.9 (Ph), 133.9 (br, *o*-PPh_3), 133.5 (d, $^1J_{CP}$ = 44.9 Hz, *i*-PPh_3), 140.3 (C^5), 141.9 ($C^{5'}$), 152.1 (*i*-Ph), 153.4 (C^3), 153.9 ($C^{3'}$), 165.7 (CO_2^-), 335.8 (C_α).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 161.8 MHz): δ (ppm) = 33.0.

5.4 Vinyliden-Komplexe

5.4.1 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Vinyliden-Komplexe

Zu einer Suspension des Bisphosphan-Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)$_2$] in THF (50 mL) wird das 1-Alkin gegeben. Es wird bei Raumtemperatur gerührt und der Fortschritt der Reaktion kann mit Hilfe von IR-Spektroskopie verfolgt werden. Nachdem die Reaktion abgeschlossen ist, liegt eine Lösung vor, aus der das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wird, bis ein Niederschlag entsteht. Danach wird das Reaktionsgefäß für 20 h bei –30 °C gelagert, um das Ausfallen des Produkts weitestgehend zu vervollständigen. Über eine Schutzgasfritte wird das feste Produkt abfiltriert und mehrfach gewaschen (Details siehe jeweilige Vorschrift). Das Produkt wird im Vakuum getrocknet.

5.4.2 [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)(=C=CHPh)] (V1)

η^3-Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)acetato-chloro-phenylvinyliden-triphenylphosphan-ruthenium(II)

Die Reaktion einer Suspension von [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)$_2$] (1.50 g, 1.65 mmol) in THF mit Phenylacetylen (0.910 mL, 8.25 mmol) ergibt nach Vorschrift 5.4.1 innerhalb von 4 h zwei Isomere des Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)(=C=CHPh)]. Nach Waschen mit Et_2O (3×60 mL) und *n*-Pentan (1×60 mL) erhält man ein zartrosa Pulver. / [155]

Ausbeute: 0.877 g (71%).

Schmelzpunkt: 200 °C (Zersetzung).

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1669 s (CO_2^-), 1653 w, 1627 m, 1596 m, 1564 w (C=N), 1493 w, 1483 w, 1464 w, 1447 w, 1436 w.

FAB-MS (NBOH-Matrix): *m/z* (relative Intensität) 749 (31) [MH^+], 713 (28) [M^+-Cl], 646 (100) [M^+-HC≡CPh], 611 (33) [M^+-Cl-HC≡CPh].

Elementaranalyse auf CHN für $C_{38}H_{36}ClN_4O_2PRu$ (M = 748.23 g·mol^{-1}): berechnet C: 61.00, H: 4.85, N: 7.49; gefunden C: 60.88, H: 5.00, N: 7.22.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ε) (nm) = 233 (4.28), 290 (4.37).

Hauptisomer (Cumulenyliden *trans* Pyrazol)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ (ppm) = 1.87 (s, 3H, $Me^{3'}$), 2.40 (s, 3H, Me^3), 2.44 (s, 3H, Me^5), 2.49 (s, 3H, $Me^{5'}$), 4.93 (d, 1H, $^4J_{HP}$ = 4.9 Hz, H_β), 5.92 (s, 1H, H^4), 5.94 (s, 1H, $H^{4'}$), 6.60 (s,

1H, CH), 6.71 (m, 2H, *m*-Ph), 6.89 (m, 1H, *p*-Ph), 7.01 (m, 2H, *o*-Ph), 7.21 (m, 6H, *m*-PPh_3), 7.31 (m, 3H, *p*-PPh_3), 7.55 (m, 6H, *o*-PPh_3).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 62.9 MHz): δ (ppm) = 11.0 (Me^5), 11.2 ($Me^{5'}$), 14.2 (Me^3), 14.4 ($Me^{3'}$), 68.4 (CH), 108.8 (C^4), 108.9 ($C^{4'}$), 115.3 (d, $^3J_{CP}$ = 4.4 Hz, C_β), 124.7 (*m*-Ph), 125.9 (*p*-Ph), 126.5 (*i*-Ph), 127.7 (d, $^3J_{CP}$ = 10.9 Hz, *m*-PPh_3), 129.7 (*p*-PPh_3), 130.3 (*o*-Ph), 132.2 (d, $^1J_{CP}$ = 50.1 Hz, *i*-PPh_3), 134.1 (d, $^2J_{CP}$ = 10.9 Hz, *o*-PPh_3), 139.9 (C^5), 140.6 ($C^{5'}$), 155.1 (C^3, $C^{3'}$), 166.7 (s, CO_2^-), 362.5 (d, $^2J_{CP}$ = 24.0 Hz, C_α).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 161.8 MHz): δ (ppm) = 37.5.

Nebenisomer (Cumulenyliden *trans* Carboxylat) – Aus dem gemeinsamen Spektrum mit dem Hauptisomer extrahiert, das auch einige Signale überdeckt.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ (ppm) = 1.59 (s, 3H, $Me^{3'}$), 2.46 (s, 3H, Me^3), 2.52 (s, 3H, Me^5), 2.58 (s, 3H, $Me^{5'}$), 4.37 (d, 1H, $^4J_{HP}$ = 4.0 Hz, H_β), 5.82 (s, H^4, 1H), 6.60 (s, 1H, CH), 7.73 (m, 6H, *o*-PPh_3).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 62.9 MHz): δ (ppm) = 11.8 (Me^5), 15.1 (Me^3), 15.2 (Me^3), 68.5 (CH), 108.2 (C^4), 113.1 (C_β), 127.8 (d, $^3J_{CP}$ = 10.9 Hz, *m*-PPh_3), 129.5 (*p*-PPh_3), 130.1 (*o*-Ph), 132.6 (d, $^1J_{CP}$ = 48.0 Hz, *i*-PPh_3), 134.0 (d, $^2J_{CP}$ = 10.9 Hz, *o*-PPh_3), 140.3 (C^5), 141.3 (C^5), 155.4 (C^3, $C^{3'}$), 369.3 (d, $^2J_{CP}$ = 24.0 Hz, C_α).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 161.8 MHz): δ (ppm) = 32.3.

5.4.3 [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)(=C=CHTol)] (V2)

η^3-Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)acetato-chloro-(4-methylphenyl)vinyliden-triphenylphosphan-ruthenium(II)

Die Reaktion einer Suspension von [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)$_2$] (1.50 g, 1.65 mmol) in THF mit *para*-Tolylacetylen (1.05 mL, 8.25 mmol) ergibt nach Vorschrift 5.4.1 innerhalb von 4 h zwei Isomere des Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)(=C=CHTol)]. Nach Waschen mit Et_2O (3×60 mL) und *n*-Pentan (1×60 mL) erhält man ein rosa Pulver. / [155]

Ausbeute: 0.843 g (67%).

Schmelzpunkt: 169 °C (Zersetzung).

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1669 s (CO_2^-), 1653 w, 1635 m, 1607 w, 1595 w, 1564 w (C=N), 1509 w, 1484 w, 1464 w, 1436 w.

FAB-MS (NBOH-Matrix): *m/z* (relative Intensität) 763 (17) [MH^+], 727 (14) [M^+-Cl], 646 (100) [M^+-HC≡CTol], 611 (29) [M^+-Cl-HC≡C(Tol)].

Elementaranalyse auf CHN für $C_{39}H_{38}ClN_4O_2PRu$ (M = 762.25 g·mol^{-1}): berechnet C: 61.45, H: 5.02, N: 7.35; gefunden C: 61.30, H: 4.95, N: 7.07.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ε) (nm) = 233 (4.57), 289 (4.39).

Hauptisomer (Cumulenyliden *trans* Pyrazol)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ (ppm) = 1.89 (s, 3H, Me$^{3'}$), 2.28 (s, 3H, Me^{Tol}), 2.40 (s, 3H, Me^3), 2.43 (s, 3H, Me^5), 2.50 (s, 3H, Me$^{5'}$), 4.89 (d, 1H, $^4J_{HP}$ = 4.9 Hz, H_β), 5.91 (s, 1H, H^4), 5.94 (s, 1H, H$^{4'}$), 6.60 (s, 1H, CH), 6.63 (d, 2H, J_{HH} = 8.0 Hz, *o*-Tol), 6.87 (d, 2H, J_{HH} = 7.9 Hz, *m*-Tol), 7.22 (m, 6H, *m*-PPh_3), 7.32 (m, 3H, *p*-PPh_3), 7.73 (m, 6H, *o*-PPh_3).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 62.9 MHz): δ (ppm) = 11.0 (Me^5), 11.2 (Me$^{5'}$), 14.2 (Me^3), 14.3 (Me^3), 21.1 (Me^{Tol}), 68.4 (CH), 108.8 (d, $^4J_{CP}$ = 3.1 Hz, C^4), 108.9 (C$^{4'}$), 115.1 (d, $^3J_{CP}$ = 3.1 Hz, C_β), 126.6 (*o*-Tol), 127.7 (d, $^3J_{CP}$ = 9.2 Hz, *m*-PPh_3), 128.7 (*m*-Tol), 129.7 (d, $^4J_{CP}$ = 3.1 Hz, *p*-PPh_3), 130.1 (d, $^4J_{CP}$ = 3.1 Hz, *i*-Tol), 132.4 (d, 1J_{CP} = 48.8 Hz, *i*-PPh_3), 133.9 (*p*-Tol), 134.1 (d, $^2J_{CP}$ = 9.2 Hz, *o*-PPh_3), 139.9 (C^5), 140.6 (C$^{5'}$), 155.1 (C^3, C$^{3'}$), 166.7 (CO_2^-), 364.2 (d, $^2J_{CP}$ = 24.4 Hz, C_α).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 161.8 MHz): δ (ppm) = 37.5.

Nebenisomer (Cumulenyliden *trans* Carboxylat) – Aus dem gemeinsamen Spektrum mit dem Hauptisomer extrahiert, das auch einige Signale überdeckt.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ (ppm) = 1.59 (s, 3H, Me$^{3'}$), 2.26 (s, 3H, Me^{Tol}), 2.45 (s, 3H, Me^3), 2.46 (s, 3H, Me^5), 2.51 (s, 3H, Me$^{5'}$), 4.27 (d, 1H, $^4J_{HP}$ = 4.3 Hz, H_β), 5.79 (s, 1H, H$^{4\ o.\ 4'}$), 6.60 (s, 1H, CH), 6.47 (d, 2H, J_{HH} = 8.3 Hz, *o*-Tol), 6.80 (d, 2H, J_{HH} = 8.2 Hz, *m*-Tol), 7.75 (m, 6H, *o*-PPh_3).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 62.9 MHz) (nur die Signale des PPh_3-Liganden wurden detektiert): δ (ppm) = 128.0 (d, $^3J_{CP}$ = 9.2 Hz, *m*-PPh_3), 132.9 (d, $^1J_{CP}$ = 39.7 Hz, *i*-PPh_3).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 161.8 MHz): δ (ppm) = 32.6.

5.4.4 [Ru(bdmpza)Cl(PPh$_3$)(=C=CH(C$_3$H$_7$))] (V3)

η^3-Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)acetato-chloro-propylvinyliden-triphenylphosphan-ruthenium(II)

Die Reaktion einer Suspension von [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)$_2$] (1.50 g, 1.65 mmol) in THF mit 1-Pentin (0.813 mL, 8.25 mmol) ergibt nach Vorschrift 5.4.1 innerhalb von 4 h zwei Isomere des Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)(=C=CH(C_3H_7))]. Nach Waschen mit *n*-Pentan (4×60 mL) erhält man ein orange-rosa Pulver. / [155]

Ausbeute: 0.625 g (53%).

Schmelzpunkt: 152 °C (Zersetzung).

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1667 s (CO_2^-), 1653 sh, 1565 w (C=N), 1485 w, 1464 w, 1436 w, 1416 w.

FAB-MS (NBOH-Matrix): *m/z* (relative Intensität) 715 (19) [MH^+], 679 (50) [M^+-Cl], 646 (100) [M^+-HC≡C^{n}Pr], 611 (61) [M^+-Cl-HC≡C^{n}Pr].

Elementaranalyse auf CHN für $C_{35}H_{38}ClN_4O_2PRu$ (M = 714.21 g·mol^{-1}): berechnet C: 58.86, H: 5.36, N: 7.84; gefunden C: 58.44, H: 5.34, N: 7.77.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ε) (nm) = 234 (4.48).

Hauptisomer (nach Analogiezuordnung Cumulenyliden *trans* Pyrazol)

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 400MHz, Multiplettsignale für beide Isomere): δ (ppm) = 0.75 (t, 3H, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, CH_3), 1.10 (m, 2H, 1 × CH_2), 1.81 (s, 3H, Me$^{3'}$), 2.02 (m, 2H, 1 × CH_2), 2.46 (s, 3H, Me^3), 2.50 (s, 3H, Me^5), 2.59 (s, 3H, Me$^{5'}$), 3.85 (Dublett von Tripletts, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, $^4J_{HP}$ = 4.6 Hz, H_β), 5.95 (s, 1H, H^4), 6.01 (s, 1H, H$^{4'}$), 6.54 (s, H, CH), 7.31 (m, 9H, *m*-PPh_3, *p*-PPh_3), 7.70 (m, 6H, *o*-PPh_3).

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 100.5 MHz): δ (ppm) = 11.2, 11.4, 13.7, 14.3, 14.8, 20.6 (d, J_{CP} = 2.0 Hz), 24.7 (d, J_{CP} = 2.3 Hz), (CH_3, 2 × CH_2, Me^3, Me$^{3'}$, Me^5, Me$^{5'}$), 69.0 (CH), 106.9 (C$^{4\ o.\ 4'}$), 108,4 (C$^{4\ o.\ 4'}$), 108.1 (d, $^3J_{CP}$ = 3.4 Hz, C_β), 127.9 (d, $^3J_{CP}$ = 9.6 Hz, *m*-PPh_3), 130.0 (d, $^4J_{CP}$ = 2.4 Hz, *p*-PPh_3), 133.4 (d, $^1J_{CP}$ = 47.4 Hz, *i*-PPh_3), 134.3 (d, $^2J_{CP}$ = 9.2 Hz, *o*-PPh_3), 140.7 (d, $^4J_{CP}$ = 1.8 Hz, C^5), 141.4 (C$^{5'}$), 155.3 (d, $^3J_{CP}$ = 2.0 Hz, C^3), 155.3 (C$^{3'}$), 166.5 (CO_2^-), 355.9 (d, $^2J_{CP}$ = 24.5 Hz, C_α).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 161.9 MHz): δ (ppm) = 40.8.

Nebenisomer (nach Analogiezuordnung Cumulenyliden *trans* Carboxylat)

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 400MHz, Multiplettsignale für beide Isomere): δ (ppm) = 0.74 (t, 3H, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, CH_3), 1.10 (m, 2H, 1 × CH_2), 1.51 (s, 3H, Me$^{3'}$), 2.02 (m, 2H, 1 × CH_2), 2.46 (s, 3H, Me^3), 2.51 (s, 3H, Me^5), 2.57 (s, 3H, Me$^{5'}$), 3.35 (Dublett von Tripletts, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^4J_{HP}$ = 3.9 Hz, H_β), 5.81 (s, 1H, H^4), 6.00 (s, 1H, H$^{4'}$), 6.57 (s, H, CH), 7.31 (m, 9H, *m*-PPh_3, *p*-PPh_3), 7.70 (m, 6H, *o*-PPh_3).

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 100.5 MHz): δ (ppm) = 11.2, 11.9, 13.7, 14.5, 15.4, 21.0 (d, J_{CP} = 1.7 Hz), 24.7 (d, J_{CP} = 2.3 Hz), (CH_3, 2 × CH_2, Me^3, Me$^{3'}$, Me^5, Me$^{5'}$), 69.5 (CH), 106.9 (C$^{4\ o.\ 4'}$), 108,4 (C$^{4\ o.\ 4'}$), 108.5 (d, $^3J_{CP}$ = 3.2 Hz, C_β), 128.0 (d, $^3J_{CP}$ = 9.6 Hz, *m*-PPh_3), 129.9 (d, $^4J_{CP}$ = 2.3 Hz, *p*-PPh_3), 133.9 (d, $^1J_{CP}$ = 46.1 Hz, *i*-PPh_3), 134.3 (d, $^2J_{CP}$ = 9.2 Hz, *o*-PPh_3), 140.8 (d, $^4J_{CP}$ = 1.6 Hz, C^5), 143.1 (C$^{5'}$), 155.1 (d, $^3J_{CP}$ = 2.2 Hz, C^3), 155.4 (C$^{3'}$), 165.5 (CO_2^-), 358.6 (d, $^2J_{CP}$ = 17.5 Hz, C_α)

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 161.9 MHz): δ (ppm) = 35.4.

5.4.5 [Ru(bdmpza)Cl(PPh$_3$)(=C=CH(C$_4$H$_9$))] (V4)

η^3-Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)acetato-butylvinyliden-chloro-triphenylphosphan-ruthenium(II)

Die Reaktion einer Suspension von [Ru(bdmpza)Cl(PPh$_3$)$_2$] (1.50 g, 1.65 mmol) in THF mit 1-Hexin (0.953 mL, 8.25 mmol) ergibt nach Vorschrift 5.4.1 innerhalb von 4 h zwei Isomere des Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(PPh$_3$)(=C=CH(C$_4$H$_9$))]. Nach Waschen mit *n*-Pentan (4×60 mL) erhält man ein orange-rosa Pulver. / [155]

Ausbeute: 0.745 g (62%).

Schmelzpunkt: 140 °C (Zersetzung).

IR (CH$_2$Cl$_2$): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1669 s (CO$_2^-$), 1653 sh, 1565 w (C=N), 1484 w, 1464 w, 1436 w.

FAB-MS (NBOH-Matrix): *m/z* (relative Intensität) 729 (19) [MH$^+$], 693 (24) [M$^+$-Cl], 646 (100) [M$^+$-HC≡C^{n}Bu], 611 (51) [M$^+$-Cl-HC≡C^{n}Bu].

Elementaranalyse auf CHN für C$_{36}$H$_{40}$ClN$_4$O$_2$PRu (M = 728.24 g·mol^{-1}): berechnet C: 59.38, H: 5.54, N: 7.69; gefunden C: 59.34, H: 5.81, N: 7.33.

UV/Vis (CH$_2$Cl$_2$): λ_{max} (log ε) (nm) = 234 (4.44).

^{1}H-NMR (CDCl$_3$, 250MHz): δ (ppm) = 0.77, 0.77 (t, zusammen 6H, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 2 × CH$_3$), 1.07, 2.07 (m, zusammen 12H, 6 × CH$_2$), 1.54, 1.85 (s, zusammen 6H, 2 × Me$^{3'}$), 2.43, 2.45 (s, zusammen 6H, 2 × Me^3), 2.48, 2.49 (s, zusammen 6H, 2 × Me^5), 2.59, 2.62 (s, zusammen 6H, 2 × Me$^{5'}$), 3.30 (Dublett von Tripletts, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, $^4J_{HP}$ = 4.0 Hz, H$_\beta$), 3.85 (Dublett von Tripletts, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, $^4J_{HP}$ = 4.6 Hz, H$_\beta$), 5.78, 5.91 (s, zusammen 2H, 2 × H^4), 5.96 (s, 2H, 2 × H$^{4'}$), 6.56, 6.60 (s, zusammen 2H, 2 × CH), 7.30 (m, zusammen 18H, 2 × *m*-PPh$_3$, 2 × *p*-PPh$_3$), 7.51, 7.75 (m, zusammen 12H, 2 × *o*-PPh$_3$).

^{13}C-NMR (Aceton-d$_6$, 62.9 MHz): δ (ppm) = 10.9, 11.0, 11.1, 11.5, 14.0, 14.1, 14.5, 14.6, 14.8, 15,7, 18.4, 18.6, 22.8, 22.8, 34.0, 34.1 (2 × CH$_3$, 6 × CH$_2$, 2 × Me^3, 2 × Me$^{3'}$, 2 × Me^5, 2 × Me$^{5'}$), 69.5, 70.0 (2 × CH), 106.7 (C$^{4\ o.\ 4'}$), 108.5 (d, J_{CP} = 4,3 Hz, C$_\beta$), 108,7 (C$^{4\ o.\ 4'}$), 108.8 (d, J_{CP} = 4.3 Hz, C$_\beta$), 109.0, 109.1 (2 × C$^{4\ o.\ 4'}$), 128.2 (*m*-PPh$_3$), 130.3 (*p*-PPh$_3$), 134.2 (d, $^1J_{CP}$ = 47.7 Hz, *i*-PPh$_3$), 135.0 (*o*-PPh$_3$), 135.0 (d, $^1J_{CP}$ = 45.5 Hz, *i*-PPh$_3$), 141.7, 142.4, 144.5 (2 × C^5, 2 × C$^{5'}$), 155.0, 155.3, 155.4, 155.5 (2 × C^3, 2 × C$^{3'}$), 165.5, 166.2 (2 × CO$_2^-$), 355.0 (d, J_{CP}=26.2 Hz, C$_\alpha$), 359.2 (d, J_{CP}=17.4 Hz, C$_\alpha$).

^{31}P-NMR (CDCl$_3$, 161.8 MHz): δ (ppm) = 40.6, 35.4.

5.5 Oxacyclische Fischer-Carben-Komplexe

5.5.1 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der cyclischen Oxycarben-Komplexe

Zu einer Suspension des Bisphosphan-Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)$_2$] in THF (50 mL) wird das terminale Alkinol gegeben. Es wird bei Raumtemperatur gerührt und der Fortschritt der Reaktion kann mit Hilfe von IR-Spektroskopie verfolgt werden. Nachdem die Reaktion abgeschlossen ist, wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Über eine Schutzgasfritte wird das feste Produkt abfiltriert, mit *n*-Pentan gewaschen (5 × 60 mL) und im Vakuum getrocknet.

5.5.2 [Ru(bdmpza)Cl(=C(CH$_2$)$_3$O)(PPh$_3$)] (O1)

η^3-Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)acetato-chloro-(2-oxacyclopentyliden)-triphenylphosphan-ruthenium(II)

Die Reaktion einer Suspension von [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)$_2$] (1.50 g, 1.65 mmol) in THF mit 3-Butin-1-ol (190 µL, 2.51 mmol) ergibt nach Vorschrift 5.5.1 innerhalb von 72 h zwei Isomere des Komplexes [Ru(bdmpza)(Cl){=C(CH$_2$)$_3$O}(PPh_3)] als gelbes Pulver. / [155]

Ausbeute: 0.936 g (79%).

Schmelzpunkt: 208 °C.

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1660 s (CO_2^-), 1564 w (C=N), 1483 w, 1463 w, 1435 w, 1419 w.

FAB-MS (NBOH-Matrix): *m/z* (relative Intensität) 716 (100) [M$^+$], 681 (41) [M$^+$-Cl].

Elementaranalyse auf CHN für $C_{34}H_{36}ClN_4O_3PRu$ (M = 716.17 g·mol^{-1}): berechnet C: 57.02, H: 5.07, N: 7.82; gefunden C: 56.74, H: 5.16, N: 7.42.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ε) (nm) = 235 (4.41), 305 (3.86).

O1a (Cumulenyliden *trans* Pyrazol)

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 600 MHz): δ (ppm) = 1.63 (m, 1H, Ring-H^4) 1.73 (m, 1H, Ring-H^4), 2.04 (s, 3H, Me$^{3'}$), 2.12 (s, 3H, Me^3), 2.51 (s, 3H, Me^5), 2.57 (s, 3H, Me$^{5'}$), 2.71 (m, 1H, Ring-H^5), 2.98 (m, 1H, Ring-H^5), 3.86 (m, 1H, Ring-H^3), 4.66 (m, 1H, Ring-H^3), 6.01 (s, 1H, H^4), 6.03 (s, 1H, H$^{4'}$), 6.64 (s, 1H, CH), 7.26 (m, 6H, *m*-PPh$_3$), 7.32 (m, 3H, *p*-PPh$_3$), 7.70 (m, 6H, *o*-PPh$_3$).

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 150 MHz): δ (ppm) = 11.4 (Me$^{5'}$, Me^5), 14.2 (Me^3), 14.8 (Me$^{3'}$), 22.2 (Ring-C^4), 52.3 (Ring-C^5), 69.6 (CH), 81.1 (Ring-C^3), 108.6 (C^4), 108.8 (C$^{4'}$), 127.7 (d, $^2J_{CP}$ = 9.1 Hz,

m-PPh_3), 129.5 (*p*-PPh_3), 134.3 (d, $^3J_{CP}$ = 8.9 Hz, *o*-PPh_3), 135.2 (d, $^1J_{CP}$ = 42.0 Hz, *i*-PPh_3), 141.0 (C^5), 141.9 ($C^{5'}$), 153.9 (C^3), 156.5 ($C^{3'}$), 167.2 (CO_2^-), 311.9 (d, $^2J_{CP}$ = 16.6 Hz, C_α).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 161.9 MHz): δ (ppm) = 44.5.

O1b (Cumulenyliden *trans* Carboxylat)

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 600 MHz): δ (ppm) = 1.27 (s, 3H, $Me^{3'}$), 1.47 (m, 1H, Ring-H^5) 1.55 (m, 1H, Ring-H^4), 1.76 (m, 1H, Ring-H^4), 2.05 (s, 3H, Me^3), 2.48 (s, 3H, Me^5), 2.51 (s, 3H, $Me^{5'}$), 2.75 (m, 1H, Ring-H^5), 4.31 (m, 1H, Ring-H^3), 4.41 (m, 1H, Ring-H^3), 5.72 (s, 1H, $H^{4'}$), 5.97 (s, 1H, H^4), 6.59 (s, 1H, CH), 7.26 (m, 6H, *m*-PPh_3), 7.32 (m, 3H, *p*-PPh_3), 7.70 (m, 6H, *o*-PPh_3).

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 150 MHz): δ (ppm) = 11.3 (Me^5), 11.8 ($Me^{5'}$), 14.1 (Me^3), 15.5 ($Me^{3'}$), 23.5 (Ring-C^4), 51.3 (Ring-C^5), 69.7 (CH), 79.5 (Ring-C^3), 108.1 (C^4), 108.5 ($C^{4'}$), 127.9 (d, $^2J_{CP}$ = 9.1 Hz, *m*-PPh_3), 129.4 (*p*-PPh_3), 134.7 (d, $^3J_{CP}$ = 8.4 Hz, *o*-PPh_3), 135.7 (d, $^1J_{CP}$ = 44.8 Hz, *i*-PPh_3), 140.8 (C^5), 142.0 ($C^{5'}$), 153.9 (C^3), 154.5 ($C^{3'}$), 166.4 (CO_2^-), 311.1 (d, $^2J_{CP}$ = 14.3 Hz, C_α).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 161.9 MHz): δ (ppm) = 38.3.

5.5.3 [Ru(bdmpza)Cl(=C(CH$_2$)$_4$O)(PPh$_3$)] (O2)

η^3-Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)acetato-chloro-(2-oxacyclohexyliden)-triphenylphosphan-ruthenium(II)

Die Reaktion einer Suspension von [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)$_2$] (1.50 g, 1.65 mmol) in THF mit 4-Pentin-1-ol (230 µL, 2.51 mmol) ergibt nach Vorschrift 5.5.1 innerhalb von 72 h zwei Isomere des Komplexes [Ru(bdmpza)(Cl){=C(CH$_2$)$_4$O}(PPh_3)] als gelbes Pulver. / [155]

Ausbeute: 0.976 g (81%).

Schmelzpunkt: 177 °C (Zersetzung).

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1663 s (CO_2^-), 1607 w, 1565 w (C=N), 1483 w, 1463 w, 1435 w, 1419 w.

FAB-MS (NBOH-Matrix): *m/z* (relative Intensität) 730 (100) [M^+], 695 (68) [M^+-Cl], 646 (31) [M^+-C_5H_7O], 611 (24) [M^+-Cl-C_5H_7O].

Elementaranalyse auf CHN für $C_{35}H_{38}ClN_4O_3PRu$ (M = 730.20 g·mol^{-1}): berechnet C: 57.57, H: 5.25, N: 7.67; gefunden C: 57.81, H: 5.27, N: 7.25.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ε) (nm) = 244 (4.20), 313 (3.85).

O2a (Cumulenyliden *trans* Pyrazol)

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 400 MHz): δ (ppm) = 1.43 (m, 3H, 2 ×Ring-H^5, 1 ×Ring-H^4), 1.73 (m, 1H, Ring-H^4), 2.02 (s, 3H, $Me^{3'}$), 2.72 (m, 1H, Ring-H^6), 2.93 (m, 1H, Ring-H^6), 2.25 (s, 3H, Me^3),

2.51 (s, 3H, Me^5), 2.56 (s, 3H, $Me^{5'}$), 3.70 (m, 1H, Ring-H^3), 4.48 (m, 1H, Ring-H^3), 5.99 (s, 1H, $H^{4'}$), 6.03 (s, 1H, H^4), 6.64 (s, 1H, CH), 7.26 (m, 6H, *m*-PPh_3), 7.31 (m, 3H, *p*-PPh_3), 7.33 (m, 6H, *o*-PPh_3).

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 100.5 MHz): δ (ppm) = 11.4 (Me^5), 11.5 ($Me^{5'}$), 14.6 (Me^3), 14.8 ($Me^{3'}$), 18.1 (Ring-C^5), 22.2 (Ring-C^4), 46.5 (Ring-C^6), 69.7 (CH), 73.7 (Ring-C^3), 108.7 (d, $^4J_{CP}$ = 2.6 Hz, C^4), 108.8 ($C^{4'}$), 127.7 (d, $^2J_{CP}$ = 9.2 Hz, *m*-PPh_3), 129.3 (*p*-PPh_3), 134.4 (d, $^3J_{CP}$ = 9.0 Hz, *o*-PPh_3), 136.0 (d, $^1J_{CP}$ = 43.5 Hz, *i*-PPh_3), 140.9 (C^5), 141.7 ($C^{5'}$), 153.9 (C^3), 156.4 ($C^{3'}$), 167.3 (CO_2^-), 315.7 (d, $^2J_{CP}$ = 16.1 Hz, C_α).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 161.9 MHz): δ (ppm) = 45.6.

O2b (Cumulenyliden *trans* Carboxylat)

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 600 MHz): δ (ppm) = 1.24 (m, 1H, Ring-H^5), 1.34 (m, 1H, Ring-H^5), 1.35 (s, 3H, $Me^{3'}$), 1.64 (m, 2H, Ring-H^4), 2.02 (m, 1H, Ring-H^6), 2.20 (s, 3H, Me^3), 2.50 (s, 3H, Me^5), 2.52 (s, 3H, $Me^{5'}$), 2.69 (m, 1H, Ring-H^6), 4.09 (m, 2H, Ring-H^3), 5.73 (s, 1H, $H^{4'}$), 5.99 (s, 1H, H^4), 6.61 (s, 1H, CH), 7.24 (m, 6H, *m*-PPh_3), 7.30 (m, 3H, *p*-PPh_3), 7.71 (m, 6H, *o*-PPh_3).

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 150 MHz): δ (ppm) = 11.1 (Me^5), 11.5 ($Me^{5'}$), 14.3 (Me^3), 15.6 ($Me^{3'}$), 17.3 (Ring-C^5), 21.9 (Ring-C^4), 46.9 (Ring-C^6), 69.3 (CH), 72.1 (Ring-C^3), 108.1 ($C^{4'}$), 108.6 (C^4), 127.7 (d, $^2J_{CP}$ = 9.0 Hz, *m*-PPh_3), 129.3 (*p*-PPh_3), 134.7 (d, $^3J_{CP}$ = 8.0 Hz, *o*-PPh_3), 135.5 (d, $^1J_{CP}$ = 41.0 Hz, *i*-PPh_3), 140.7 (C^5), 141.8 ($C^{5'}$), 153.8 (C^3), 154.0 ($C^{3'}$), 166.5 (CO_2^-), 314.5 (C_α).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 161.9 MHz): δ (ppm) = 38.7.

5.6 Allenyliden-Komplexe

5.6.1 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Allenyliden-Komplexe

Zu einer Suspension des Bisphosphan-Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)$_2$] in THF (50 mL) wird das 1,1-Diaryl-2-propin-1-ol gegeben. Es wird für 48 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für 4 h zum Rückfluss erhitzt. Zur violetten Lösung wird ein wenig Kieselgel gegeben und danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Gemisch wird säulenchromatographisch an Kieselgel (K: *n*-Pentan, L: 15 cm, D: 4 cm) gereinigt. Die Reinigung erfolgt durch *n*-Pentan und Et_2O. Die Produkte werden als Gemisch mit einem 1:1-Gemisch aus Aceton und CH_2Cl_2 eluiert. Das Lösungsmittel wird nach Zugabe von ein wenig Kieselgel entfernt. Das Produktgemisch wird säulenchromatographisch an Kieselgel (K: Aceton/CH_2Cl_2 1:1, L: 40 cm, D: 4 cm) in die Isomere getrennt. Eluiert wird mit einem 1:1-Gemisch aus Aceton und CH_2Cl_2, wobei das Typ-A-Isomer vor dem Typ-B-Isomer erhalten wird. Aus den im Vakuum zur Trockne eingeengten Fraktionen werden die Produkte durch Ausfällen einer CH_2Cl_2-Lösung mit *n*-Hexan erhalten und im Vakuum getrocknet.

5.6.2 [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)(=C=C=CPh_2] (A1)

η^3-Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)acetato-chloro-diphenylallenyliden-triphenylphosphan-ruthenium(II)

Die Reaktion einer Suspension von [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)$_2$] (1.50 g, 1.65 mmol) in THF mit 1,1-Diphenyl-2-propin-1-ol (0.515 g, 2.48 mmol) ergibt nach Vorschrift 5.6.1 zwei Isomere des Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)Ru(=C=C=CPh_2)] als violettes beziehungsweise rotes Pulver. / [155]

Ausbeute: 0.787 g (57%).

Elementaranalyse auf CHN für $C_{45}H_{40}ClN_4O_2PRu$ (M = 836.33 g·mol^{-1}): berechnet C: 64.63, H: 4.82, N: 6.70; gefunden C: 64.25, H: 5.19, N: 6.48.

A1a (violett, Cumulenyliden *trans* Pyrazol)

Schmelzpunkt: 153 °C (Zersetzung).

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1918 w (C=C=C), 1663 s (CO_2^-), 1653 sh, 1565 w (C=N), 1484 w, 1464 w, 1436 w .

FAB-MS (NBOH-Matrix): *m/z* (relative Intensität) 836 (100) [M^+], 801 (33) [M^+-Cl], 646 (11) [M^+-C_3Ph_2].

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ε) (nm) = 233 (4.52), 338 (3.97), 520 (4.21); (Toluol): λ_{max} (log ε) (nm) = 283 (4.20), 344 (3.95), 519 (4.22).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 600 MHz): δ (ppm) = 1.92 (s, 3H, $Me^{3'}$), 2.19 (s, 3H, Me^3), 2.47 (s, 3H, Me^5), 2.55 (s, 3H, $Me^{5'}$), 5.87 (s, 1H, H^4), 6.01 (s, 1H, $H^{4'}$), 6.64 (s, 1H, CH), 7.13 (m, 4H, *m*-Ph), 7.16 (m, 6H, *m*-PPh_3), 7.28 (m, 3H, *p*-PPh_3), 7.48 (m, 6H, *o*-PPh_3), 7.54 (m, 2H, *p*-Ph), 7.57 (m, 4H, *o*-Ph).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 150.9 MHz): δ (ppm) = 11.0 (Me^5), 11.3 ($Me^{5'}$), 13.5 (Me^3), 14.4 ($Me^{3'}$), 68.8 (CH), 108.2 (C^4), 109.1 ($C^{4'}$), 127.5 (d, $^2J_{CP}$ = 9.7 Hz, *m*-PPh_3), 128.7 (*p*-Ph, *m*-Ph), 129.0 (*o*-Ph), 129.5 (*p*-PPh_3), 133.3 (d, $^1J_{CP}$ = 46.5 Hz, *i*-PPh_3), 134.2 (d, $^2J_{CP}$ = 9.2 Hz, *o*-PPh_3), 139.3 (C^5), 140.7 ($C^{5'}$), 142.1 (C_γ), 146.1 (*i*-Ph), 154.9 (C^3), 155.8 ($C^{3'}$), 166.6 (CO_2^-), 227.4 (C_β), 305.5 (d, $^2J_{CP}$ = 26.4 Hz, C_α).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 161.8 MHz): δ (ppm) = 37.3.

A1b (rot, Cumulenyliden *trans* Carboxylat)

Schmelzpunkt: 219 °C (Zersetzung).

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1918 w (C=C=C), 1666 s (CO_2^-), 1565 w (C=N), 1484 w, 1464 w, 1436 w.

FAB-MS (NBOH-Matrix): *m/z* (relative Intensität) 836 (87) [M^+], 801 (100) [M^+-Cl], 646 (26) [M^+-C_3Ph_2].

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ε) (nm) = 232 (4.53), 339 (3.94), 495 (4.24); (Toluol): λ_{max} (log ε) (nm) = 281 (4.23), 498 (4.22).

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 600 MHz): δ (ppm) = 1.36 (s, 3H, $Me^{3'}$), 2.15 (s, 3H, Me^3), 2.48 (s, 3H, Me^5), 2.53 (s, 3H, $Me^{5'}$), 5.74 (s, 1H, H^4), 5.87 (s, 1H, $H^{4'}$), 6.68 (s, 1H, CH), 7.12 (m, 6H, *m*-PPh_3), 7.23 (m, 7H, *m*-Ph, *p*-PPh_3), 7.57 (vt, 6H, *o*-PPh_3), 7.62 (vt, 2H, *p*-Ph), 7.69 (vd, 4H, *o*-Ph).

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 62.9 MHz): δ (ppm) = 11.1 (Me^5), 11.8 ($Me^{5'}$), 13.7 (Me^3), 14.4 ($Me^{3'}$), 69.7 (CH), 108.2 (C^4), 108.6 ($C^{4'}$), 127.8 (d, $^2J_{CP}$ = 9.7 Hz, *m*-PPh_3), 129.2 (*m*-Ph), 129.4 (*o*-Ph), 129.6 (*p*-Ph), 129.9 (*p*-PPh_3), 133.5 (d, $^1J_{CP}$ = 46.5 Hz, *i*-PPh_3), 134.6 (d, $^2J_{CP}$ = 9.3 Hz, *o*-PPh_3), 140.5 (C^5), 142.5 ($C^{5'}$), 147.0 (*i*-Ph), 149,2 (C_γ), 154.7 (C^3), 156.0 ($C^{3'}$), 166.0 (CO_2^-), 239.7 (C_β), 314.7 (d, $^2J_{CP}$ = 19.1 Hz, C_α).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 161.8 MHz): δ (ppm) = 32.3.

5.6.3 [Ru(bdmpza)Cl(PPh$_3$)(=C=C=CTol$_2$)] (A2)

η^3-Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)acetato-chloro-di(4-methylphenyl)allenyliden-triphenylphosphan-ruthenium(II)

Die Reaktion einer Suspension von [Ru(bdmpza)Cl(PPh$_3$)$_2$] (1.50 g, 1.65 mmol) in THF mit 1,1-Di-(4-methylphenyl)-2-propin-1-ol (0.780 g, 3.30 mmol) ergibt nach Vorschrift 5.6.1 zwei Isomere des Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(PPh$_3$)Ru(=C=C=CTol$_2$)] als violettes beziehungsweise rotes Pulver. / [155]

Ausbeute: 0.670 g (47%).

Elementaranalyse auf CHN für $C_{47}H_{44}ClN_4O_2PRu$ (M = 864.39 g·mol^{-1}): berechnet C: 65.31, H: 5.13, N: 6.48; gefunden C: 65.64, H: 5.24, N: 6.12.

A2a (violett, Cumulenyliden *trans* Pyrazol)

Schmelzpunkt: 211 °C (Zersetzung).

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1919 w (C=C=C), 1663 s (CO_2^-), 1644 sh, 1603 w, 1564 w (C=N), 1483 w, 1463 w, 1436 w.

FAB-MS (NBOH-Matrix): *m/z* (relative Intensität) 864 (100) [M$^+$], 829 (81) [M$^+$-Cl].

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ε) (nm) = 234 (4.53), 349 (4.08), 533 (4.23); (Toluol): λ_{max} (log ε) (nm) = 280 (4.20), 345 (4.07), 531 (4.26).

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 250 MHz): δ (ppm) = 1.84 (s, 3H, Me$^{3'}$), 2.19 (s, 6H, 2 × Me^{Tol}), 2.20 (s, 3H, Me^3), 2.49 (s, 3H, Me^5), 2.57 (s, 3H, Me$^{5'}$), 5.97 (s, 1H, H^4), 6.03 (s, 1H, H$^{4'}$), 6.60 (s, 1H, CH), 6.98 (d, 4H, J_{HH} = 7.9 Hz, *m*-Tol), 7.19 (m, 6H, *m*-PPh$_3$), 7.33 (m, 3H, *p*-PPh$_3$), 7.47 (m, 10H, *o*-Tol, *o*-PPh$_3$).

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 62.9 MHz): δ (ppm) = 11.3 (Me^5), 11.5 (Me$^{5'}$), 13.7 (Me^3), 14.4 (Me$^{3'}$), 22.0 (2 × Me^{Tol}), 69.2 (CH), 108.5 (br, C^4), 109.2 (C$^{4'}$), 127.9 (d, $^3J_{CP}$ = 9.5, *m*-PPh$_3$), 129.5 (*o*-Tol), 129.9 (*m*-Tol) 129.9 (*p*-PPh$_3$), 133.9 (d, $^1J_{CP}$ = 46.1 Hz, *i*-PPh$_3$), 134.6 (d, $^2J_{CP}$ = 9.1 Hz, *o*-PPh$_3$), 139.8 (*p*-Tol), 140.3 (C^5), 141.6 (C$^{5'}$), 142.5 (C$_\gamma$), 144.0 (*i*-Tol), 155.0 (C^3), 155.9 (C$^{3'}$), 166.5 (CO_2^-), 220.0 (C$_\beta$), 299.0 (C$_\alpha$, $^2J_{CP}$ = 26.1 Hz).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 161.9 MHz): δ (ppm) = 38.1.

A2b (rot, Cumulenyliden *trans* Carboxylat)

Schmelzpunkt: 213 °C (Zersetzung).

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1918 w (C=C=C), 1665 s (CO_2^-), 1650 sh, 1604 w, 1564 w (C=N), 1484 w, 1464 w, 1436 w.

FAB-MS (NBOH-Matrix): *m/z* (relative Intensität) 864 (100) [M$^+$], 829 (30) [M$^+$-Cl].

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ε) (nm) = 233 (4.52), 347 (4.03), 507 (4.24); (Toluol): λ_{max} (log ε) (nm) = 280 (4.19), 339 (4.01), 509 (4.23).

^{1}**H-NMR** (CD_2Cl_2, 600 MHz): δ (ppm) = 1.35 (s, 3H, $Me^{3'}$), 2.15 (s, 3H, Me^3), 2.18 (s, 6H, 2 × Me^{Tol}), 2.47 (s, 3H, Me^5), 2.51 (s, 3H, $Me^{5'}$), 5.72 (s, 1H, H^4), 5.86 (s, 1H, $H^{4'}$), 6.64 (s, 1H, CH), 7.01 (d, 4H, J_{HH} = 7.9 Hz, *m*-Tol), 7.11 (m, 6H, *m*-PPh_3), 7.23 (m, 3H, *p*-PPh_3), 7.55 (m, 10H, *o*-Tol, *o*-PPh_3).

^{13}**C-NMR** (CD_2Cl_2, 150 MHz): δ (ppm) = 11.2 (Me^5), 11.8 ($Me^{5'}$), 13.8 (Me^3), 14.4 ($Me^{3'}$), 22.0 (2 × Me^{Tol}), 69.8 (CH), 108.2 (C^4), 108.5 ($C^{4'}$), 127.8 (d, $^3J_{CP}$ = 9.6, *m*-PPh_3), 129.8 (*o*-Tol, *p*-PPh_3), 129.9 (*m*-Tol), 133.6 (d, $^1J_{CP}$ = 46.2 Hz, *i*-PPh_3), 134.6 (d, $^2J_{CP}$ = 9.3 Hz, *o*-PPh_3), 140.4 (*p*-Tol, C^5), 142.4 ($C^{5'}$), 144.5 (*i*-Tol), 150.0 (C_γ), 154.7 (C^3), 156.0 ($C^{3'}$), 166.0 (CO_2^-), 232.8 (C_β), 311.0 (d, $^2J_{CP}$ = 18.8 Hz, C_α).

^{31}**P-NMR** ($CDCl_3$, 161.9 MHz): δ (ppm) = 33.7.

5.7 Der Carbonyl-Komplex

[Ru(bdmpza)Cl(CO)(PPh_3)] (C1)

η^3-Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)acetato-carbonyl-chloro-triphenylphosphan-ruthenium(II)

Durch eine Lösung von [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)$_2$] (1.50 g, 1.65 mmol) in THF (20 mL) und CH_2Cl_2 (30 mL) wird bei Raumtemperatur unter Rühren für 8 h ein leichter CO-Gasstrom geleitet. Der Fortschritt der Reaktion kann mit Hilfe von IR-Spektroskopie verfolgt werden. Nachdem die Reaktion abgeschlossen ist, wird das Lösungsmittel im Vakuum bis auf 3-5 mL entfernt. Das Produkt wird durch Ausfällen mit *n*-Hexan erhalten und im Vakuum getrocknet. Es enthält nur ein Isomer des Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)(CO)] als gelbes Pulver.

Identische Proben von **C1** können auch erhalten werden, wenn man Lösungen der Vinyliden-Komplexe **V1** – **V4** in THF der Luft aussetzt. / [155]

Ausbeute: 901 mg (81%).

Schmelzpunkt: 174 °C (Zersetzung).

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1969 s (CO), 1667 s (CO_2^-), 1646 sh, 1565 w (C=N), 1484 w, 1464 w, 1450 w, 1436 w, 1417 w.

FAB-MS (NBOH-Matrix): *m/z* (relative Intensität) 674 (31) [M^+], 646 (33) [M^+-CO], 639 (100) [M^+-Cl].

Elementaranalyse auf CHN für $C_{31}H_{30}ClN_4O_3PRu$ (M = 674.10 $g \cdot mol^{-1}$): berechnet C: 55.24, H: 4.49, N: 8.31; gefunden C: 55.42, H: 4.79, N: 8.18.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ε) (nm) = 267 (3.81).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 600 MHz): δ (ppm) = 1.91 (s, 3H, $Me^{3'}$), 2.42 (s, 3H, Me^5), 2.47 (s, 3H, $Me^{5'}$), 2.68 (s, 3H, Me^3), 5.90 (s, 1H, $H^{4'}$), 6.00 (s, 1H, H^4), 6.52 (s, 1H, CH), 7.31 (m, 6H, *m*-PPh_3) 7.38 (m, 3H, *p*-PPh_3), 7.51 (m, 6H, *o*-PPh_3).

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 150 MHz): δ (ppm) = 11.0 (Me^5), 11.2 ($Me^{5'}$), 14.4 (Me^3), 14.6 ($Me^{3'}$), 68.6 (CH), 108.9 (C^4), 109,0 ($C^{4'}$), 127.9 (d, $^3J_{CP}$ = 9.6 Hz, *m*-PPh_3), 130.1 (*p*-PPh_3), 132.2 (d, $^1J_{CP}$ = 47.6 Hz, *i*-PPh_3), 134.0 (d, $^2J_{CP}$ = 9.5 Hz, *o*-PPh_3), 140.6 (C^5), 141.3 ($C^{5'}$), 155.6 (C^3), 156.2 ($C^{3'}$), 166.1 (CO_2^-), 202.6 (d, $^2J_{CP}$ = 19.8 Hz, C_α).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 161.9 MHz): δ (ppm) = 41.7.

5.8 Aminocarben-Komplexe

5.8.1 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Aminocarben-Komplexe

Zu einer Lösung oder Suspension des Cumulenyliden-Komplexes in THF wird eine Lösung des Amins, ebenfalls in THF, gegeben. Nachdem die Reaktion abgeschlossen ist, wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird durch Ausfällen aus einer CH_2Cl_2-Lösung mit *n*-Hexan erhalten und nach Abdekantieren des Lösungsmittels im Vakuum getrocknet.

5.8.2 [Ru(bdmpza)Cl{=C(NH_2)CH_2Tol}(PPh_3)] (N1)

Amino(4-methylbenzyl)carben-η^3-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)acetato-chloro-triphenylphosphan-ruthenium(II)

Die Reaktion von [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHTol)(PPh_3)] (**V2**, 0.200 g, 0.262 mmol) ergibt nach Durchleiten von NH_3-Gas innerhalb von 15 min nach Vorschrift 5.8.1 den Komplex [Ru(bdmpza)Cl{=C(NH_2)CH_2Tol}(PPh_3)] als gelbes Pulver. / [156]

Der Einsatz einer Lösung von NH_3 in THF (0.2 mol·L^{-1}, 2.6 mL, 0.53 mmol) ist auch möglich.

Ausbeute: 0.167 g (82%).

Schmelzpunkt: 193°C (Zersetzung).

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1657 s (CO_2^-), 1642 sh, 1605 w, 1564 w (C=N), 1513 w, 1483 w, 1462 w, 1434 w, 1419 w.

FAB-MS (NBOH-Matrix): *m/z* (relative Intensität) 779 (100) [M^+], 744 (18) [M^+-Cl], 611 (10) [M^+-C(NH_2)CH_2Tol].

Elementaranalyse auf CHN für $C_{39}H_{41}ClN_5O_2PRu$ (M = 779.27 g·mol^{-1}): berechnet C: 60.11, H: 5.30, N: 8.99; gefunden C: 60.10, H: 5.28, N: 8.98.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ε) (nm) = 234 (4.05), 268 (3.81), 275 (3.80), 305 (3.84).

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 400 MHz): δ (ppm) = 1.87 (s, 3H, $Me^{3'}$), 2.33 (s, 3H, Me^{Tol}), 2.34 (s, 3H, Me^3), 2.49 (s, 3H, Me^5), 2.54 (s, 3H, $Me^{5'}$), 3.88 (d, J_{AB} = 19.2 Hz, 1H, 1 × H_β), 4.21 (d, J_{AB} = 19.2 Hz, 1H, 1 × H_β), 5.83 (s, 1H, $H^{4'}$), 6.04 (s, 1H, H^4), 6.58 (s, 1H, CH), 6.94 (d, $^3J_{HH}$ = 7.60 Hz, 2H, *o*-Tol), 7.17 (d, $^3J_{HH}$ = 7.60 Hz, 2H, *m*-Tol), 7.27 (m, 6H, *m*-PPh_3), 7.36 (m, 9H, *p*-PPh_3, *o*-PPh_3), 8.05 (br, 1H, 1 × NH), 8.74 (br, 1H, 1 × NH).

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 100 MHz): δ (ppm) = 10.9 (Me^5), 10.8 ($Me^{5'}$), 13.8 (Me^3), 13.8 ($Me^{3'}$), 20.5 (Me^{Tol}), 53.0 (C_β), 69.1 (CH), 108.1 ($C^{4'}$), 108.4 (C^4), 127.2 (m, $^3J_{CP}$ = 8.9 Hz, *m*-PPh_3), 129.4 (*m*-Tol), 128.7 (*p*-PPh_3), 129.8 (*o*-Tol), 131.9 (*i*-Tol), 133.9 (d, $^2J_{CP}$ = 9.1 Hz, *o*-PPh_3), 136.7 (*p*-Tol), 134.8 (d, $^1J_{CP}$ = 39.3 Hz, *i*-PPh_3), 140.5 (C^5), 141.1 ($C^{5'}$), 153.9 (C^3), 155.8 ($C^{3'}$), 167.1 (CO_2^-), 271.2 (d, $^2J_{CP}$ = 14.6 Hz, C_α).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 161.8 MHz): δ (ppm) = 50.4.

5.8.3 [Ru(bdmpza)Cl{=C(NHMe)CH$_2$Tol}(PPh$_3$)] (N2)

η^3-Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)acetato-chloro-methylamino(4-methylbenzyl)carben-triphenylphosphan-ruthenium(II)

Die Reaktion von [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHTol)(PPh_3)] (**V2**, 0.200 g, 0.262 mmol) mit einer Lösung von NH_2Me in THF (0.2 mol·L^{-1}, 2.6 mL, 0.53 mmol) ergibt nach Vorschrift 5.8.1 innerhalb von 5 min den Komplex [Ru(bdmpza)Cl{=C(NHMe)CH_2Tol}(PPh_3)] als gelbes Pulver. / [156]

Ausbeute: 0.186 g (89%).

Schmelzpunkt: 159 °C (Zersetzung).

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1656 s (CO_2^-), 1641 sh, 1565 w (C=N), 1528 w, 1512 w, 1482 w, 1463 w, 1436 w, 1433 w, 1419 w.

FAB-MS (NBOH-Matrix): *m/z* (relative Intensität) 793 (100) [M^+], 758 (11) [M^+-Cl], 646 (38) [M^+-$C_{10}H_{13}N$].

Elementaranalyse auf CHN für $C_{40}H_{43}ClN_5O_2PRu$ (M = 793.30 g·mol^{-1}): berechnet C: 60.56, H: 5.46, N: 8.83; gefunden C: 60.65, H: 5.50, N: 8.96.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ε) (nm) = 237 (4.36), 267 (3.87), 274 (3.86), 319 (3.93).

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 400 MHz): δ (ppm) = 1.69 (s, 3H, Me^3), 1.76 (s, 3H, $Me^{3'}$), 2.17 (s, 3H, Me^{Tol}) 2.37 (s, 3H, Me^5), 2.48 (s, 3H, $Me^{5'}$), 3.16 (d, J = 3.6 Hz, 3H, NMe), 3.29 (d, J_{AB} = 12.4 Hz, 1H, 1 × H_β), 4.00 (d, J_{AB} = 12.4 Hz, 1H, 1 × H_β), 5.46 (s, 1H, H^4), 5.74 (s, 1H, $H^{4'}$), 6.49 (s, 1H, CH), 6.63 (d, $^3J_{HH}$ = 7.20 Hz, 2H, *o*-Tol), 6.72 (d, $^3J_{HH}$ = 7.20 Hz, 2H, *m*-Tol), 7.24 (m, 6H, *m*-PPh_3), 7.31 (m, 3H, *p*-PPh_3), 7.41 (m, 6H, *o*-PPh_3), 9.84 (s, 1H, NH).

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 100 MHz): δ (ppm) = 11.3 (Me^5), 11.4 ($Me^{5'}$), 14.4 (Me^3), 14.6 ($Me^{3'}$), 20.9 (Me^{Tol}), 35.6 (s, NMe), 43.9 (C_β), 69.6 (CH), 108.5 ($C^{4'}$), 108.6 (d, $^4J_{CP}$ = 2.6 Hz, C^4), 127.6 (d, $^3J_{CP}$ = 8.8 Hz, *m*-PPh_3), 128.6 (*m*-Tol), 129.2 (*p*-PPh_3), 130.0 (*o*-Tol), 132.9 (*i*-Tol), 134.5 (d,

$^2J_{CP}$ = 9.3 Hz, *o*-PPh_3), 135.3 (*p*-Tol), 136.3 (d, $^1J_{CP}$ = 38.5 Hz, *i*-PPh_3), 140.1 (C^5), 141.5 ($C^{5'}$), 155.5 (C^3), 156.0 ($C^{3'}$), 167.7 (CO_2^-), 265.1 (d, $^2J_{CP}$ = 15.3 Hz, C_α).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 161.8 MHz): δ (ppm) = 47.0.

5.8.4 [Ru(bdmpza)Cl{=C(NHMe)CH=CTol$_2$}(PPh$_3$)] (N3a, Carben *trans* Pyrazol)

η^3-Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)acetato-chloro-methylaminodi(4-methylphenyl)vinylcarben-triphenylphosphan-ruthenium(II)

Die Reaktion von [Ru(bdmpza)Cl(=C=C=CTol$_2$)(PPh$_3$)], Allenyliden *trans* Pyrazol, (**A1a**, 0.200 g, 0.231 mmol) mit einer Lösung von NH_2Me in THF (0.2 mol·L^{-1}, 6.0 mL, 1.2 mmol) ergibt nach Vorschrift 5.8.1 innerhalb von 3 min den Komplex [Ru(bdmpza)Cl-{=C(NHMe)CH=CTol$_2$}(PPh$_3$)], Carben *trans* Pyrazol, als braunes Pulver. / [156]

Ausbeute: 0.139 g (67%).

Schmelzpunkt: 164 °C (Zersetzung).

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1656 s (CO_2^-), 1565 w (C=N), 1533 w, 1505 w, 1483 w, 1462 w, 1436 w, 1419 w.

FAB-MS (NBOH-Matrix): *m/z* (relative Intensität) 895 (100) [M$^+$], 611 (21) [M$^+$-Cl-C(NHMe)CHCTol$_2$].

Elementaranalyse auf CHN für $C_{48}H_{49}ClN_5O_2PRu$ (M = 895.43 g·mol^{-1}): berechnet C: 64.38, H: 5.52, N: 7.82; gefunden C: 64.05, H: 5.49, N: 7.60.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ε) (nm) = 246 (4.36), 298 (4.09), 395 (3.51).

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 400 MHz, nicht alle erwarteten Signale konnten detektiert werden): δ (ppm) = 1.75 (s, 3H, $Me^{3'}$), 2.15 (s, 3H, Me^3), 2.29 (s, 3H, Me^{Tol}), 2.32 (s, 3H, $Me^{Tol''}$), 2.43 (s, 3H, Me^5), 2.49 (s, 3H, $Me^{5'}$), 2.57 (d, $^3J_{HH}$ = 3.60 Hz, 3H, NMe), 5.75 (s, 1H, $H^{4'}$), 5.87 (s, 1H, H^4), 6.48 (s, 1H, CH), 6.73 (d, $^3J_{HH}$ = 8.40 Hz, 2H, *o*-Tol), 6.89 (d, $^3J_{HH}$ = 8.40 Hz, 2H, *m*-Tol), 6.91 (d, $^3J_{HH}$ = 8.80 Hz, 2H, *o*-Tol$''$), 7.03 (d, $^3J_{HH}$ = 7.60 Hz, 2H, *m*-Tol$''$), 7.22 (vt, 6H, *m*-PPh_3), 7.27 (vd, 3H, *p*-PPh_3), 7.58 (vt, 6H, *o*-PPh_3), 9.02 (br, 1H, NH).

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 100 MHz, nicht alle erwarteten Signale konnten detektiert werden): δ (ppm) = 10.8 (Me^5), 10.8 ($Me^{5'}$), 13.7 (Me^3), 13.9 ($Me^{3'}$), 20.5 ($Me^{Tol''}$), 20.6 (Me^{Tol}), 37.4 (s, NMe), 68.8 (CH), 108.1 ($C^{4'}$), 108.4 (d, $^4J_{CP}$ = 2.2 Hz, C^4), 127.0 (d, $^3J_{CP}$ = 8.8 Hz, *m*-PPh_3), 127.5 (*o*-Tol$''$), 128.1 (*m*-Tol), 128.2 (*m*-Tol$''$), 128.3 (*p*-PPh_3), 128.8 (*o*-Tol), 133.9 (d, $^2J_{CP}$ = 9.3 Hz, *o*-PPh_3), 135.9 (d, $^1J_{CP}$ = 38.7 Hz, *i*-PPh_3), 136.7 (*p*-Tol), 136.9 (*p*-Tol$''$), 137.3 (*i*-Tol), 139.8 (C^5), 140.7 (*i*-Tol$''$), 141.0 ($C^{5'}$), 154.6 (C^3), 156.0 ($C^{3'}$), 166.8 (CO_2^-), 255.3 (C_α).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 161.8 MHz): δ (ppm) = 49.6.

5.8.5 [Ru(bdmpza)Cl{=C(NHMe)CH=CTol$_2$}(PPh$_3$)] (N3b, Carben *trans* Carboxylat)

η^3-Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)acetato-chloro-methylaminodi(4-methylphenyl)vinylcarben-triphenylphosphan-ruthenium(II)

Die Reaktion von [Ru(bdmpza)Cl(=C=C=CTol$_2$)(PPh$_3$)], Allenyliden *trans* Carboxylat, (**A1b**, 0.200 g, 0.231 mmol) mit einer Lösung von NH_2Me in THF (0.2 mol·L^{-1}, 6.0 mL, 1.2 mmol) ergibt nach Vorschrift 5.8.1 innerhalb von 18 h den Komplex [Ru(bdmpza)Cl-{=C(NHMe)CH=CTol$_2$}(PPh$_3$)], Carben *trans* Carboxylat, als orangenes Pulver. / [156]

Ausbeute: 0.162 g (78%).

Schmelzpunkt: 179 °C (Zersetzung).

IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1659 s (CO_2^-), 1653 s, 1566 w (C=N), 1534 w, 1508 w, 1483 w, 1463 w, 1446 w, 1435 w, 1422 w.

FAB-MS (NBOH-Matrix): *m/z* (relative Intensität) 895 (100) [M$^+$], 860 (29) [M$^+$-Cl], 611 (47) [M$^+$-Cl-C(NHMe)CHCTol$_2$].

Elementaranalyse auf CHN für $C_{48}H_{49}ClN_5O_2PRu$ (M = 895.43 g·mol^{-1}): berechnet C: 64.38: H: 5.52, N: 7.82; gefunden C: 64.30, H: 5.70, N: 7.74.

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ε) (nm) = 235 (4.56), 301 (4.20), 395 (3.57).

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 400 MHz): δ (ppm) = 1.37 (s, 3H, Me$^{3'}$), 2.16 (s, 3H, Me^3), 2.22 (s, 3H, Me$^{Tol''}$) 2.23 (d, $^3J_{HH}$ = 8.0 Hz, 3H, NMe), 2.29 (s, 3H, Me^{Tol}), 2.49 (s, 3H, Me$^{5'}$), 2.50 (s, 3H, Me^5), 5.61 (s, 1H, H$^{4'}$), 5.91 (s, 1H, H^4), 5.99 (s, 1H, H$_\beta$), 6.39 (d, $^3J_{HH}$ = 7.20 Hz, 2H, *o*-Tol), 6.51 (s, 1H, CH), 6.67 (d, $^3J_{HH}$ = 7.60 Hz, 2H, *o*-Tol$''$), 6.88 (d, $^3J_{HH}$ = 7.60 Hz, 2H, *m*-Tol), 6.91 (d, $^3J_{HH}$ = 8.00 Hz, 2H, *m*-Tol$''$), 7.28 (br, 9H, *m*-PPh$_3$, *p*-PPh$_3$), 7.72 (br, 6H, *o*-PPh$_3$), 8.71 (s, 1H, NH).

^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 100 MHz): δ (ppm) = 10.7 (Me^5), 11.4 (Me$^{5'}$), 13.6 (Me^3), 16.7 (Me$^{3'}$), 20.5 (Me$^{Tol''}$), 20.7 (Me^{Tol}), 36.8 (s, NMe), 69.1 (CH), 107.3 (C$^{4'}$), 108.7 (d, $^4J_{CP}$ = 2.6 Hz, C^4), 127.0 (*o*-Tol$''$), 127.6 (d, $^3J_{CP}$ = 7.6 Hz, *m*-PPh$_3$), 128.1 (*m*-Tol), 128.3 (*o*-Tol, *m*-Tol$''$), 128.4, 128.5, 133.6 (br) (*i*-PPh$_3$, *o*-PPh$_3$, *p*-PPh$_3$), 133.4 (C$_\beta$), 134.8 (C$_\gamma$), 136.4 (*i*-Tol$''$), 136.9 (*p*-Tol), 137.0 (*p*-Tol$''$), 139.5 (C^5), 140.4 (*i*-Tol), 141.6 (C$^{5'}$), 154.3 (d, $^3J_{CP}$ = 1.9 Hz, C^3), 155.6 (C$^{3'}$), 166.2 (CO_2^-), 252.1 (d, $^2J_{CP}$ = 10.1 Hz, C$_\alpha$).

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 161.8 MHz): δ (ppm) = 45.3.

5.9 Versuche zur Katalyse

5.9.1 Olefin-Metathese

Getestet wurden zahlreiche Cumulenyliden-Komplexe auf Aktivität in der Ringschlussmetathese von Diethyldiallylmalonat (Kap. 4.10.1). Diese Versuche wurden in Kooperation mit Dr. Cezary Pietraszuk durchgeführt. Das Lösungsmittel (CH_2Cl_2 oder Benzol, 2 mL), der Standard *n*-Decan und Diethyldiallylmalonat (10 µL, 4.13×10^{-5} mol) werden in einem kleinen Zweihalskolben (10 mL) mit Rückflusskühler und Silikonmenbran vorgelegt. Über eine Kanüle wird das Schutzgas Argon eingeleitet. Zur Zugabe fester Edukte wird die Membran ein wenig entfernt, ohne die Argonkanüle aus dem Reaktionsgefäß zu entfernen. Während zum Rückfluss erhitzt wird, gibt man den Komplex (2.06×10^{-6} mol) und gegebenenfalls das Additiv CuCl (1.03×10^{-5} mol) auf einmal dazu. Per Spritze mit Kanüle werden Proben entnommen und gaschromatographisch untersucht. / [155, 156]

5.9.2 Nitril-Synthese

Gemäß Kapitel 4.10.2 kamen hier der oft als Ausgangssubstanz dienende Komplex [Ru(bdmpza)-$Cl(PPh_3)_2$] sowie der Vinyliden-Komplex **V1** zum Einsatz. **V1** entsteht bei Einsatz von ersterem im Laufe der Reaktion.

In einem Schlenkrohr wird der Katalysator (0.100 mmol) vorgelegt und unter N_2-Atmosphäre gesetzt. Als Lösungsmittel kommt Dioxan oder THF (aus Löslichkeitsgründen 5 mL) zum Einsatz, in das als Standard *n*-Decan gegeben wird. Dazu wird erst das terminale Alkin, in diesem Fall Phenylacetylen, gegeben (1 mmol). Direkt danach wird Dimethylhydrazin (0.38 mL, 5 mmol) oder 100%ige Hydrazin-Lösung ($H_2NNH_2\cdot1\ H_2O$, 0.24 mL, 5 mmol) zugespritzt (aus einer Eppendorf-Pipette wegen des Plastikansatzes). Die Reaktion kann bei Raumtemperatur oder unter Rückflussbedienungen durchgeführt werden. Zur gaschromatographischen Kontrolle werden 10 µL-Proben entnommen und im GC-Autosampler-Gläschen mit 1.4 mL *n*-Pentan versetzt. Dadurch werden Metallkomplexe ausgefällt und eine GC-geeignete Konzentration erreicht.

Für die Eichkurve wurden Verdünnungsreihen der Alkin-Edukte und der Nitril-Produkte angefertigt und mit *n*-Decan als Standard dotiert. Alle diese Proben wurden doppelt vermessen, wobei

besonders dann große Diskrepanzen auftauchten, wenn nicht eine Probe zweimal hintereinander und dann die nächste vermessen wurde, sondern zwei komplette Messreihen nacheinander in den Autosampler programmiert wurden.

5.10 Quantenmechanische Berechnungen

Alle DFT-Rechnungen und vollständigen Geometrieoptimierungen wurden mit der Software Jaguar 6.0012 [151] durchgeführt. Es kamen fünf Athlon MP 2800+ Dualprozessor-Arbeitsstationen mit Linux 2.4.18-14smp, parallelisiert mit MPICH 1.2.4, zum Einsatz (Beowulf-Cluster). Die Startgeometrien wurden aus Röntgenstrukturanalysen oder MM2-Optimierungsrechnungen erhalten. Die vollständigen Geometrieoptimierungen wurden mit dem implementierten LACVP*-Basissatz unter Verwendung von effektiven Kernpotenzialen (ECP) nach Hay-Wadt für Ruthenium und des N31G6*-Basissatzes für alle anderen Atome sowie dem BP86-Dichtefunktional durchgeführt. Um sicherzustellen, dass richtige Minima auf der Energiehyperfläche gefunden wurden, wurden in allen Fällen die zweiten Ableitungen berechnet. Die Minima sind dadurch charakterisiert, dass keine großen negativen Frequenzen bei diesen Rechnungen erhalten werden. Orbitalbilder [152] wurden mit Maestro 7.0.113, der grafischen Bedienoberfläche von Jaguar, erzeugt. Rotationsbarrieren wurden relaxiert berechnet, wobei ein Torsionswinkel relativ zur gedrehten Bindung fixiert wurde und alle anderen Freiheitsgrade optimiert wurden. Die Torsionswinkel wurden in 10°-Schritten ausgehend von der energetisch günstigsten Struktur inkrementiert. Übergangszustände wurden durch eine schrittweise Annäherung der zugehörenden Bindungslängen approximiert. Die Strukturen höchster Energie aus der Geometrieannäherung wurden als Startgeometrien der Übergangszustands-Optimierungen eingesetzt. Eine einzelne große negative Frequenz als Ergebnis der zweiten Ableitungen bestätigt einen Übergangszustand. Die Strukturbilder der Mechanismus-Untersuchungen (Kap. 4.9.2) wurden mit dem Programm „Diamond 3.1e“ [154] erstellt. / [155, 156]

5.11 Kristallographie

Die Einkristalle wurden mit Paratone N bei Raumtemperatur auf einem Glasfaden befestigt. Zur Datenermittlung kam bei den Kristallen von **B1**, **B4a** und **N2** ein Stoe IPDS II- und bei allen anderen (**B2b**, **V2**, **O2a**, **C1**, **A1a**, **A1b**) ein modifiziertes Siemens P4-Diffraktometer zum Einsatz. Beide Geräte arbeiten mit Mo-K_α-Strahlung der Wellenlänge λ = 0.71073 Å und einem Graphitmonochromator. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden oder nach Patterson (mit dem Programm SHELXS-97 [153]) gelöst und mit Hilfe des „full-matrix least-squares"-Verfahrens gegen F^2 verfeinert (Siemens SHELXL-97 [153]) Im letzten Schritt wurde ein Gewichtungsschema mit $w = \frac{1}{\sigma^2 F_o^2 + (aP)^2 + bP}$ und $P = \frac{2F_c^2 + \max(F_o^2, 0)}{3}$ angewendet. Wenn nicht anders vermerkt, wurden die Wasserstoffatome an den berechneten Positionen eingefügt und mit einem „riding model" verfeinert. In der asymmetrischen Einheit mitkristallisierte Lösungsmittelmoleküle wurden bei den Schritten miteinbezogen und ebenfalls anisotrop verfeinert.

Der Kristall von **B4a** war ein dünnes Plättchen, weshalb ein maximaler θ-Wert von 23.69 zustande kam. Die anisotrope Verfeinerung war trotzdem möglich. Ähnliches gilt für den Kristall von **V2**, bei dem jedoch ein schlechtes Reflektions-zu-Parameter-Verhältnis resultierte. Das erklärt möglicherweise den hohen *R*-Wert. Die anisotrope Verfeinerung war aber auch hier möglich.

Die kristallographischen Details und die Parameter der Messungen können Tabelle 5-1 entnommen werden. Die Abbildungen der Strukturen wurden mit dem Programm „Diamond 3.1e" [154] erstellt und auf WMF-Ebene grafisch optimiert. Die Schwingungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Es wurde ein einheitlicher Maßstab von 1 cm ≙ 1 Å gewählt.

Die kristallographischen Daten ohne die Strukturfaktoren wurden dem Verleger der Zeitschrift, in der die Ergebnisse publiziert wurden, übermittelt. Dieser hält sie auf seiner Internetseite bereit und hat sie auch an das „Cambridge Crystallographic Data Centre" übermittelt, wo sie ebenfalls per Internet erhalten werden können.

Torsionswinkel und Abstände zwischen Atomen, die nicht aneinander gebunden sind, wurden mit dem Programm „Diamond 3.1e" [155] ermittelt.

Kristallographische Details –

	B1	B2b	B4a	V2
Empirische Formel	$C_{33}H_{46}ClN_4O_2PRu$	$C_{39}H_{58}Cl_5N_4O_2PRu$	$C_{39}H_{40}Cl_5N_4O_2PRu$	$C_{39}H_{38}ClN_4O_2PRu$
Lösungsmittel	× CH_2Cl_2	× 2 CH_2Cl_2	× 2 CH_2Cl_2	× CH_2Cl_2
Formelgewicht	783.15	924.18	906.04	847.15
Kristallfarbe und -form	Grünes Plättchen	Grüner Block	Grünes Plättchen	Oranges Plättchen
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe, *Z*	$P2_1/c$, 4	C2/c, 8	$P2_1/n$, 4	$P2_1/c$, 4
a [Å]	15.350(3)	32.805(15)	14.278(3)	18.722(11)
b [Å]	10.613(2)	14.103(7)	18.997(4)	8.699(4)
c [Å]	25.671(5)	20.868(10)	16.217(3)	24.360(14)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	98.78(3)	110.59(3)	115.07(3)	99.21(4)
γ [°]	90	90	90	90
V [$Å^3$]	4132.8(14)	9038(7)	3984.2(14)	3916(4)
θ [°]	3.30 - 23.77	2.02 - 27.00	3.33 - 23.69	2.16 - 25.00
h min, max	–16, 17	–1, 41	–16, 14	–22, 1
k min, max	–11, 11	–18, 1	0, 21	–1, 10
l min, max	–28, 28	–26, 25	0, 18	–28, 28
μ(Mo-K_α) [mm^{-1}]	0.643	0.714	0.809	0.686
Kristallgröße [mm]	0.400 × 0.283 × 0.150	0.5 × 0.5 × 0.4	0.500 × 0.368 × 0.200	0.3 × 0.2 × 0.07
D_c [gcm^{-1}]	1.259	1.358	1.510	1.437
T [K]	100(2)	188(2)	100(2)	188(2)
Gemessene Reflexe	26071	11221	5921	8637
Unabhängige Reflexe	5757	9840	5921	6889
Beob. Reflexe (>2σI)	3540	7195	4256	4736
Parameter	406	478	469	464
Restraints	0	8	0	37
Gewicht.-parameter *a*	0.1038	0.0562	0.0833	0.0079
Gewicht.-parameter *b*	0	33.9764	0	149.8727
R_1 (beobachtet)	0.0934	0.0539	0.0479	0.1011
R_1 (insgesamt)	0.1432	0.0816	0.0654	0.1450
wR_2 (beobachtet)	0.2565	0.1237	0.1199	0.2501
wR_2 (insgesamt)	0.2892	0.1380	0.1234	0.2732
Güte d. Anpass. auf F^2	1.003	1.008	0.918	1.096
Restelekt.-dichte [$eÅ^{-3}$]	3.575 / –1.307	1.118 / –1.410	1.298 / –1.552	2.921 / –0.952

Tabelle 5-1. Kristallographische Details und Parameter der Messungen

– Parameter der Messungen

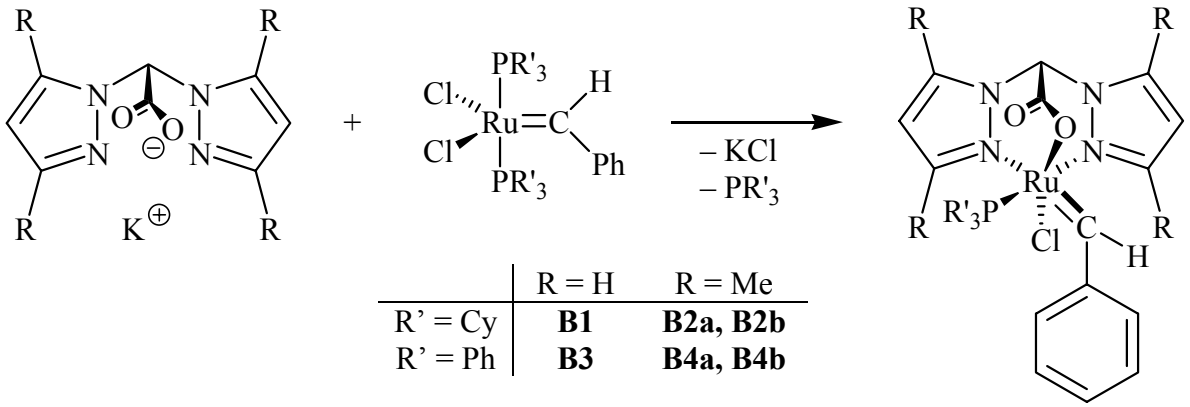
O2a	A1a	A1b	C1	N2
$C_{35}H_{38}ClN_4O_3PRu$	2× $C_{45}H_{40}ClN_4O_2PRu$	$C_{45}H_{40}ClN_4O_2PRu$	$C_{31}H_{30}ClN_4O_3PRu$	$C_{81}H_{88}Cl_4N_{10}O_4P_2Ru_2$
	× 1.5 $CHCl_3$	× 2 CH_2Cl_2	× CH_2Cl_2	× CH_2Cl_2
730.18	1851.66	1006.15	759.01	1671.49
Oranger Block	Violetter Block	Roter Block	Gelbes Prisma	Oranger Block
Monoklin	Triklin	Triklin	Triklin	Monoklin
$P2_1/n$, 4	P-1, 2	P-1, 2	P-1, 2	$P2_1/c$, 4
10.254(3)	12.445(11)	12.451(4)	10.059(5)	18.0582(8)
14.407(6)	15.072(8)	12.551(7)	11.478(4)	22.6925(9)
22.050(8)	25.059(11)	14.899(9)	15.463(4)	18.8519(9)
90	87.26(4)	91.81(4)	82.190(14)	90
92.597(18)	77.12(3)	99.29(3)	71.12(3)	92.771(4)
90	80.99(4)	101.42(3)	78.79(2)	90
3254(2)	4525(4)	2247(2)	1652.0(11)	7716.2(6)
2.15 - 26.99	2.01 - 27.00	2.09 - 26.00	1.40 - 24.99	3.33 - 25.82
–13, 0	–15, 15	–15, 5	–2,11	–21, 21
–18, 0	–19, 19	–15, 15	–13, 13	–27, 27
–28, 28	–31, 31	–18, 18	–17, 18	–23, 23
0.655	0.614	0.725	0.805	0.629
0.2 × 0.2 × 0.2	0.4 × 0.3 × 0.3	0.5 × 0.3 × 0.2	0.58 × 0.35 × 0.23	0.400 × 0.300 × 0.200
1.491	1.359	1.487	1.526	1.439
188(2)	188(2)	188(2)	158(2)	100(2)
7497	20677	9931	6203	85002
7101	19220	8834	5805	14549
5683	15202	6322	5127	11043
406	1045	541	397	934
0	42	0	0	0
0.0489	0.1048	0.0409	0.0602	0.0369
2.4113	17.6395	4.9484	6.0853	5.5819
0.0429	0.0742	0.0542	0.0434	0.0436
0.0608	0.0934	0.0918	0.0524	0.0695
0.0980	0.1937	0.1088	0.1251	0.0851
0.1064	0.2087	0.1238	0.1305	0.0928
1.053	1.031	1.007	1.098	1.010
1.198 / –0.556	2.732 / –1.877	1.681 / –1.475	0.983 / –1.526	0.590 / –0.676

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden neutrale Carben-, Vinyliden- und Allenyliden-Komplexe mit Bispyrazolylacetato-Liganden synthetisiert und charakterisiert. Die erhaltenen Komplexe wiesen fast durchgängig eine für Organometallverbindungen sehr hohe Stabilität gegenüber Sauerstoff und Wasser auf. Für die Benzyliden-Komplexe wurde Aktivität als Katalysatoren in der Ringschlussmetathese gefunden. Fragen zur strukturellen Isomerie wurden mittels zweidimensionaler NMR-Experimente und Röntgenstrukturanalysen untersucht. Mechanistische Untersuchungen wurden durch DFT-Rechnungen unterstützt.

Benzyliden-Komplexe

Die oktaedrisch koordinierten Benzyliden-Komplexe [Ru(bpza)Cl(=CHPh)(PR_3)] (**B1**, **B3**) und [Ru(bdmpza)Cl(=CHPh)(PR_3)] (**B2**, **B4**) wurden durch Umsetzung der Komplexe [$RuCl_2$-(=CHPh)(PR_3)] (R = Cy, Ph) mit den Kaliumsalzen der bpza-Liganden Bis(pyrazol-1-yl)acetat (bpza) und Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)acetat (bdmpza) erhalten.



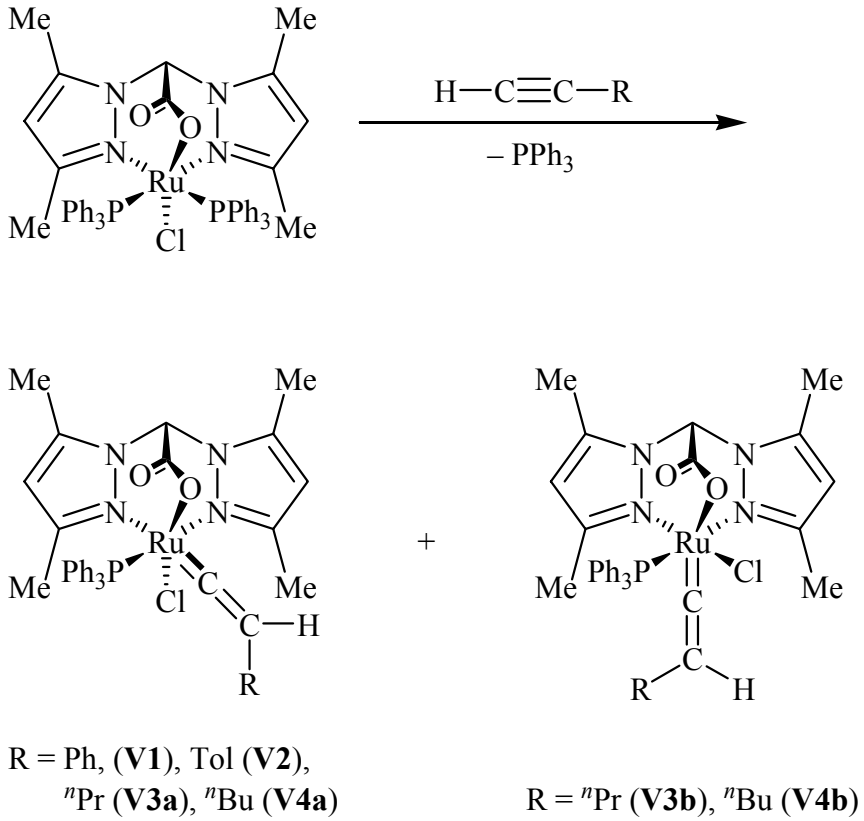
	R = H	R = Me
R' = Cy	**B1**	**B2a, B2b**
R' = Ph	**B3**	**B4a, B4b**

Es wurden zwei Koordinationsisomere beobachtet. Der Benzyliden-Ligand ist in Isomeren vom Typ A *trans* zu einem Pyrazoldonor und in Isomeren vom Typ B *trans* zur Carboxylatgruppe koordiniert. Diese Isomerie wiesen auch die weiteren Cumulenyliden-Komplexe auf. Die bpza-Komplexe **B1** und **B3** wurden nur als Isomere vom Typ B gefunden, wie die ^{31}P-NMR-Spektren und eine Röntgenstrukturanalyse zeigten. Von den bdmpza-Komplexen wurden Benzyliden-

Komplexe von beiden Isomerentypen isoliert und im Falle von **B2b** und **B4a** mittels Röntgenstrukturanalysen belegt.

Vinyliden-Komplexe

Die Vinyliden-Komplexe [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHR)(PPh_3)] (**V1**: R = Ph, **V2**: R = Tol, **V3**: R = ^{n}Pr, **V4**: R = ^{n}Bu) wurden ausgehend vom Bisphosphan-Komplex [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)$_2$] durch Umsetzung mit terminalen Alkinen dargestellt.



R = Ph, (**V1**), Tol (**V2**), ^{n}Pr (**V3a**), ^{n}Bu (**V4a**)

R = ^{n}Pr (**V3b**), ^{n}Bu (**V4b**)

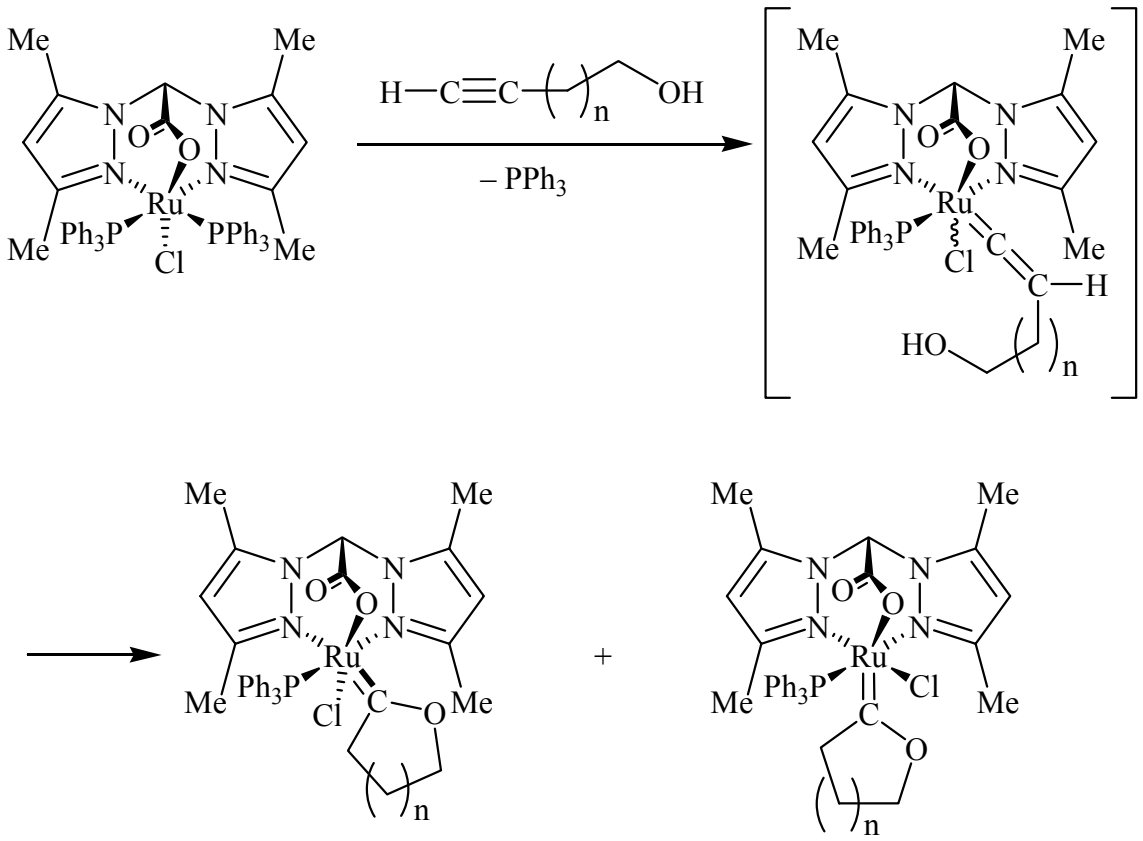
Mechanistisch wurde von einer Substitution eines Phosphan-Liganden durch ein η^2-koordiniertes Alkin ausgegangen, der ein 1,2-H-Shift zum Vinyliden-Liganden folgt. Von den Vinyliden-Komplexen wurden erneut zwei Isomere detektiert. Das Verhältnis der Typen A und B variierte und war abhängig von den eingesetzten Alkinen. Dies wurde mit den vom Substituenten am Alkin mitbestimmten sterischen Verhältnissen zum Zeitpunkt der η^2-Koordination begründet.

Es konnten keine Vinyliden-Komplexe ausgehend vom bpza-Komplex [Ru(bpza)Cl(PPh_3)$_2$] erhalten werden. Die zur Reaktion notwendige Dissoziation eines Triphenylphosphan-Liganden war im bpza-Komplex stark erschwert.

Tief- und Hochtemperatur-NMR-Experimente mit dem Komplex [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHTol)-(PPh_3)] (**V2**) über einen Bereich von 210 K dokumentierten eine bei Raumtemperatur schnelle Rotation des Vinyliden-Liganden um die Ru-C_α-Bindung. Die mit Hilfe von DFT-Methoden berechnete Rotationsbarriere betrug 37 $kJ \cdot mol^{-1}$ und bestätigte die experimentellen Befunde.

Cyclische Oxycarben-Komplexe

Die cyclischen Oxycarben-Komplexe [Ru(bdmpza)Cl{=C(CH_2)$_n$O}(PPh_3)] (**O1**: n = 3, **O2**: n = 4) wurden durch Reaktion des Bisphosphan-Komplexes [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)$_2$] mit 3-Butin-1-ol und 4-Pentin-1-ol synthetisiert.



n = 1 (**O1a**), 2 (**O2a**) n = 1 (**O1b**), 2 (**O2b**)

Für eventuell intermediär auftretende Vinyliden-Spezies wurden experimentell keine Hinweise gefunden.

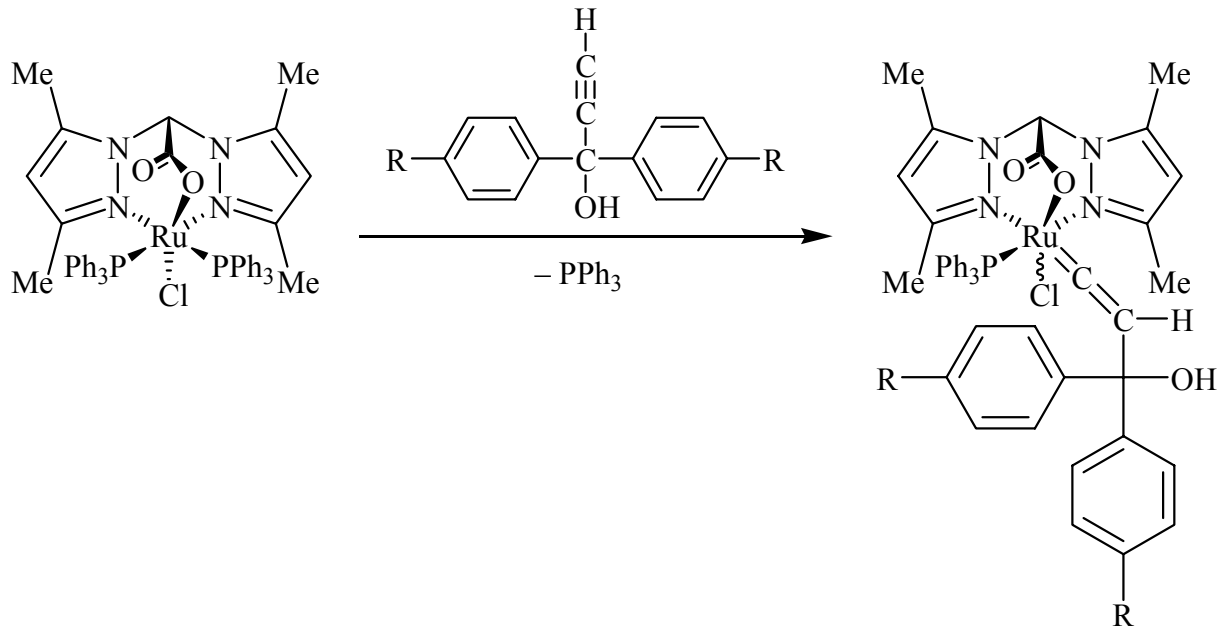
Es wurden Isomere der Typen A und B in gleichen Anteilen isoliert. Die Trennung der Isomere der cyclischen Oxycarben-Komplexe gelang, da sie unterschiedliche Löslichkeiten aufwiesen. Von **O2a** konnte eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden.

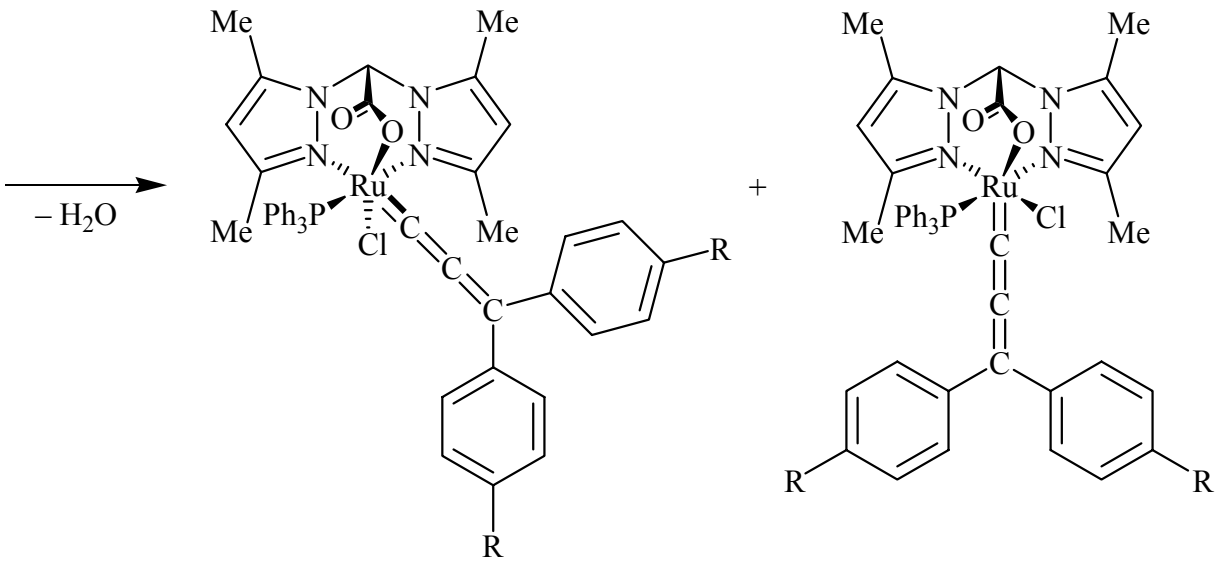
Allenyliden-Komplexe

Die Allenyliden-Komplexe [Ru(bdmpza)Cl(=C=C=CR_2)(PPh_3)] (**A1**: R = Ph, **A2**: R = Tol) wurden nach der Umsetzung von [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)$_2$] mit Propargylalkoholen isoliert. Dabei intermediär auftretende Vinyliden-Komplexe konnten NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Eine Umlagerung der Allenyliden-Komplexe zu Indenyliden-Komplexen konnte durch zweidimensionale NMR-Experimente ausgeschlossen werden.

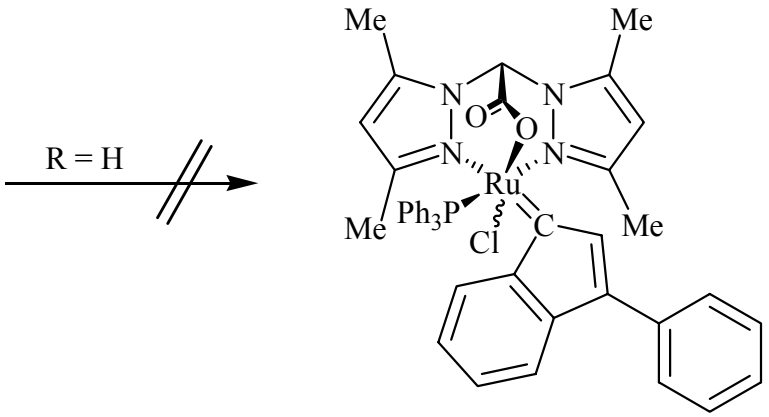
Jeweils zwei Isomere der Typen A und B wurden in ausgeglichenen Anteilen säulenchromatographisch voneinander getrennt. Die Konfiguration beider Isomere von [Ru(bdmpza)Cl-(=C=C=CPh_2)(PPh_3)], **A1a** und **A1b**, konnte mittels Röntgenstrukturanalysen gesichert werden.

Die Wasserabspaltung bei der Bildung des Allenyliden- aus dem Vinyliden-Liganden war im Gegensatz zum 1,2-H-Shift bei dessen Entstehung nicht reversibel. Dass trotzdem bei der Umsetzung des bpza-Komplexes [Ru(bpza)Cl(PPh_3)$_2$] mit Phenylacetylen kein Allenyliden-Komplex erhalten wurde, bekräftigte erneut die Stabilität dieses Bisphosphan-Komplexes gegenüber Phosphan-Abspaltung.



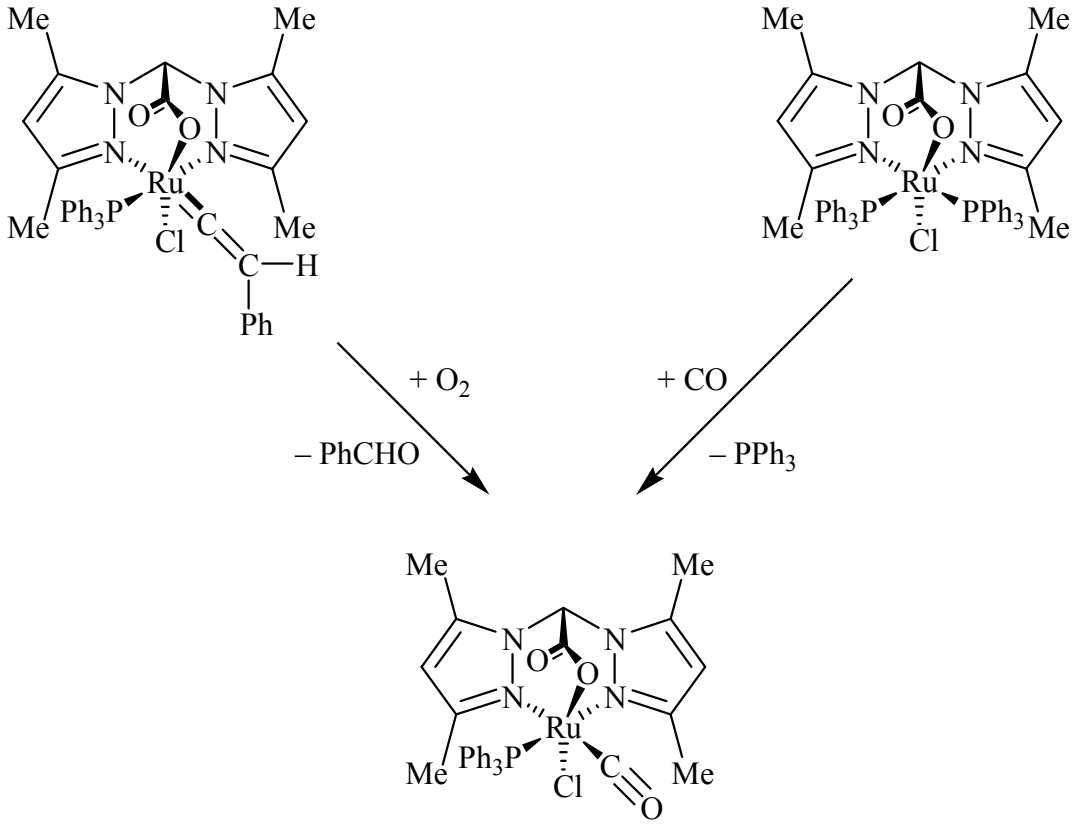


R = H (**A1a**), Me (**A2a**) R = H (**A1b**), Me (**A2b**)



Der Carbonyl-Komplex

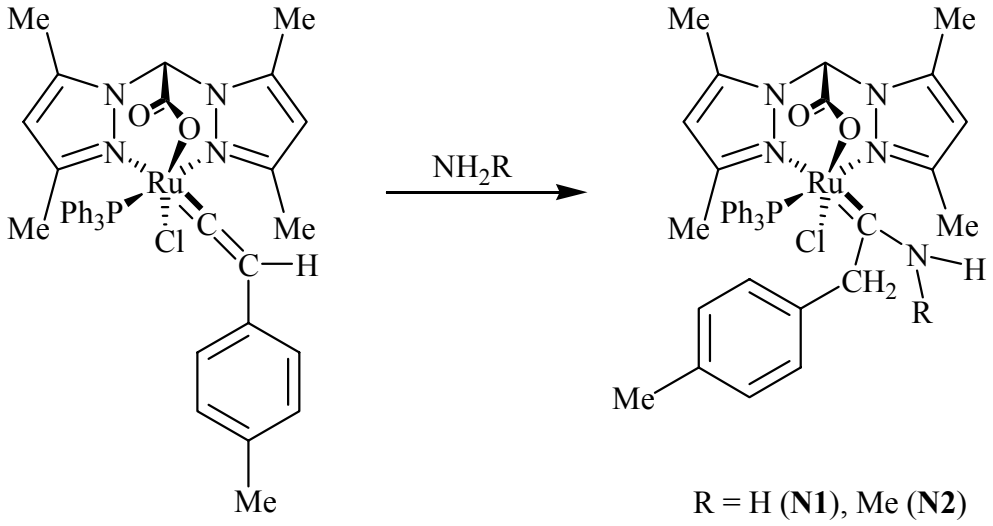
Für den Vinyliden-Komplex [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHPh)(PPh_3)] (**V1**) wurde eine Reaktion mit O_2 zum Carbonyl-Komplex [Ru(bdmpza)Cl(CO)(PPh_3)] (**C1**) beobachtet.



Das Abspaltungsprodukt, Benzaldehyd, wurde NMR-spektroskopisch detektiert. Eine Reaktion mit H_2O konnte ausgeschlossen werden. Der Carbonyl-Komplex [Ru(bdmpza)Cl(CO)(PPh_3)] (**C1**) ließ sich auch direkt aus dem Bisphosphan-Komplex [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)$_2$] und CO-Gas darstellen. Dabei wurde nur Produkt vom Isomerentyp A gebildet, was auch eine Röntgenstrukturanalyse belegte.

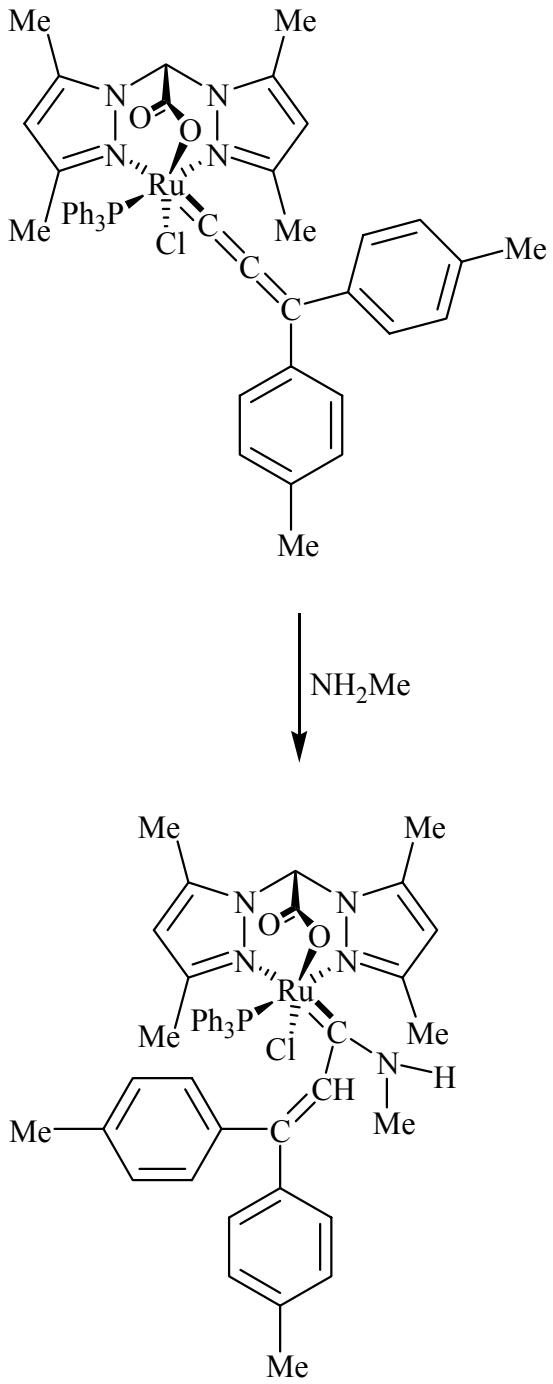
Aminocarben-Komplexe

Der Vinyliden-Komplex [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHTol)(PPh_3)] (**V2**) reagierte nicht mit Methanol und Dimethylamin. Mit Ammoniak und Methylamin wurden hingegen die Aminocarben-Komplexe [Ru(bdmpza)Cl{=C(NHR)(CH_2Tol)}(PPh_3)] (**N1**: R = H, **N2**: R = Me) gebildet. Eine Röntgenstrukturanalyse konnte von **N2** angefertigt werden. Experimente, bei denen ein Unterschuss an Amin in hoher Verdünnung eingesetzt wurde, dokumentierten die direkte Addition des Amins mittels ^{31}P-, ^{1}H-NMR- und IR-Spektroskopie. Der Chloro-Ligand wurde nicht substituiert.

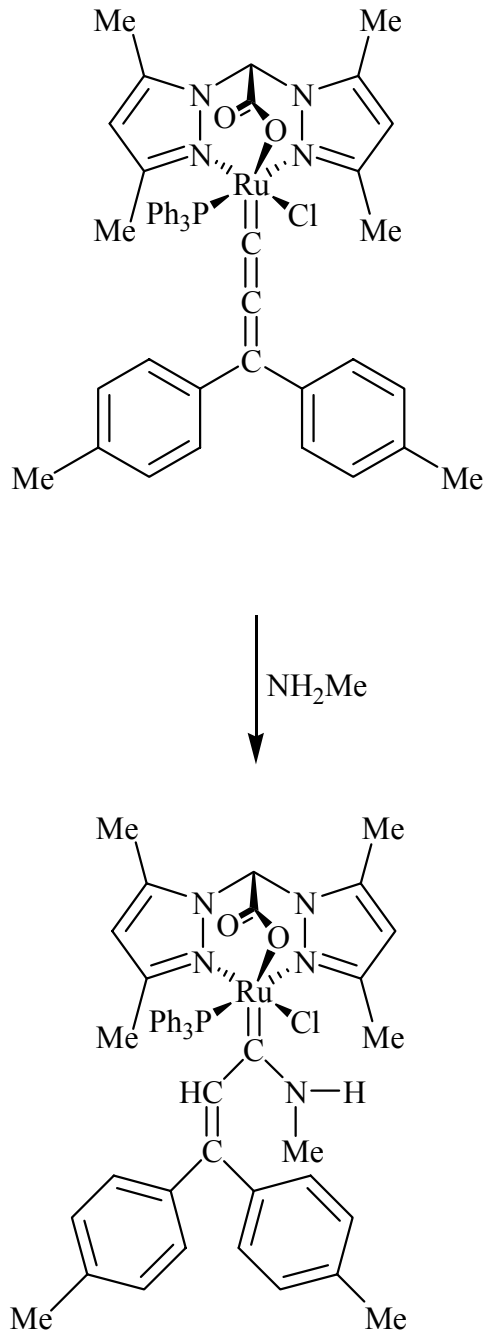


R = H (**N1**), Me (**N2**)

Die entsprechenden Umsetzungen der beiden Isomere des Allenyliden-Komplexes [Ru(bdmpza)-Cl(=C=C=CTol_2)(PPh_3)], **A2a** und **A2b**, mit Methylamin und Dimethylamin ergaben nur mit Methylamin Produkte. So konnten die beiden Aminocarben-Komplexe [Ru(bdmpza)Cl-{=C(NHMe)(CH=CTol_2)}(PPh_3)] der Isomerentypen A (**N3a**) und B (**N3b**) charakterisiert werden.


Me
Me
N
N
O
O
N
N
Ru
Ph3P
Cl
C
C
C
Me
Me
Me
Me
NH2Me
Me
Me
N
N
O
O
N
N
Ru
Ph3P
Cl
C
N
H
CH
Me
Me
C
Me
Me

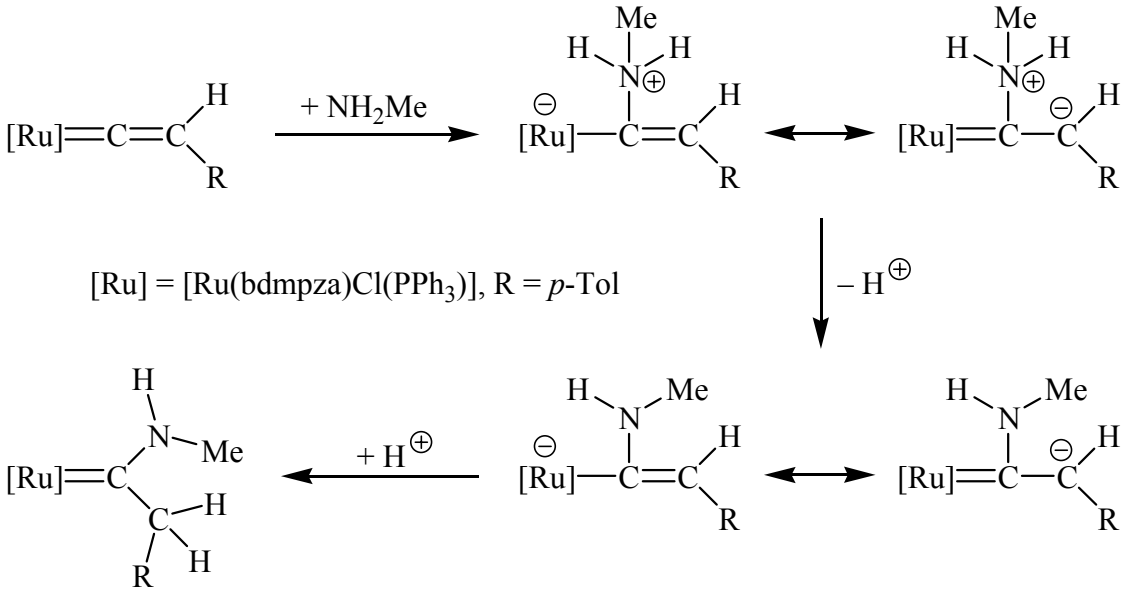
N3a


Me
Me
N
N
O
O
N
N
Ru
Ph3P
Cl
C
C
C
Me
Me
Me
Me
NH2Me
Me
Me
N
N
O
O
N
N
Ru
Ph3P
Cl
C
HC
N
H
Me
C
Me
Me

N3b

Mechanistische Untersuchungen mit DFT-Methoden

Die Additionen der Nukleophile Methylamin, Dimethylamin und Methanol an den Vinyliden-Komplex [Ru(bdmpza)Cl(=C=CHTol)(PPh_3)] (**V2**) sowie der intramolekulare Ringschluss zu dem cyclischen Oxycarben-Komplex [Ru(bdmpza)Cl{=C(CH_2)$_4$O}(PPh_3)] (**O2a**) wurden anhand von DFT-Rechnungen untersucht. Danach erfolgte die Reaktion mit Methylamin in zwei Schritten. Zunächst addierte das Amin an das α-Kohlenstoffatom zu einem zwitterionischen Zwischenprodukt. Die darauf folgende Umlagerung eines Wasserstoffatoms von der Aminogruppe an das β-Kohlenstoffatom verlief bevorzugt über den intermolekularen Mechanismus einer vorübergehenden Deprotonierung. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Amin und der Carboxylatgruppe des bdmpza-Liganden beziehungsweise dem Chloro-Liganden schienen für den Mechanismus ausschlaggebend zu sein.



Auch die ausbleibenden Reaktionen mit Dimethylamin und Methanol konnten über die Wasserstoffbrückenbindungen erklärt werden. Im Zwischenprodukt des Ringschlusses zum cyclischen Oxycarben-Komplex **O2a** wurde ebenfalls eine Wasserstoffbrückenbindung berechnet. Die Rechnungen zeigten hier, dass die Bildung des Produkts möglich ist. Somit stimmten die Ergebnisse der Berechnungen in allen vier Fällen mit den Experimenten überein.

Katalytische Aktivität der Cumulenyliden-Komplexe

Die Benzyliden-Komplexe mit Tricyclohexylphosphan-Liganden, **B1** und **B2**, die Vinyliden-Komplexe **V1** – **V4** und die Allenyliden-Komplexe **A1** und **A2** wurden auf Aktivität in der Ringschlussmetathese von Diethyldiallylmalonat untersucht. Unter Rückflussbedingungen in Benzol und mit Zusatz eines Phosphan-Abfangreagenz katalysierten die beiden Benzyliden-Komplexe **B1** und **B2** mit mäßiger Aktivität diese Metathesereaktion.
Zudem gab es erste Hinweise auf katalytische Aktivität des Vinyliden-Komplexes [Ru(bdmpza)-Cl(=C=CHPh)(PPh_3)] (**V1**) in der Reaktion von terminalen Alkinen mit Hydrazinen zu Nitrilen.

Vergleich der Liganden Cp, Tp und bpza

Der Bisphosphan-Komplex mit bdmpza-Liganden, [Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)$_2$], wies eine höhere Reaktivität als die entsprechenden Cp- und Tp-Komplexe auf. Ein Phosphan-Ligand wurde dabei leicht abgespalten, wodurch kürzere Reaktionszeiten mit terminalen Alkinen dokumentiert werden konnten. Die leichtere Phosphan-Dissoziation konnte auf die Methylgruppen in Position 3 der Pyrazolringe zurückgeführt werden. Der analoge bpza-Komplex hingegen ging keine vergleichbaren Reaktionen ein.

7 Literatur

[1] Saalfrank, R. W. *Nachrichten aus der Chemie* **2006**, *54*, 401.

[2] Hérrison, J-L.; Chauvin, Y. *Makromol. Chem.* **1970**, *141*, 161–176.

[3] Schrock, R. R.; Murdzek, J. S.; Bazan, G. C.; Robbins, J.; DiMare, M.; O'Regan, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875–3886.

[4] Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974–3975.

[5] Becker, H. G. O.; Beckert, R.; Domschke, G.; Fanghänel, E.; Habicher, W. D.; Metz, P.; Pavel, D.; Schwetlick K. *Organikum*, Wiley-VCH, Weinheim **2000**.

[6] Streitwieser, A.; Heathcock, C. H.; Kosower, E. M. *Organische Chemie*, VCH, Weinheim **1994**.

[7] Beyer, H.; Walter, W.; Francke W. *Lehrbuch der Organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart **1998**.

[8] Zaragoza-Dörwald, F. *Metal Carbenes in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim **1999**.

[9] Schwab, P.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 100–110.

[10] Stragies, R.; Blechert, S. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8179–8188.

[11] Fürstner, A. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140–3172.

[12] Katayama, H.; Yoshida, T.; Ozawa, F. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *562*, 203–206.

[13] (a) Fürstner, A.; Liebl, M.; Lehmann, C. W.; Picquet, M.; Kunz, R.; Bruneau, D.; Dixneuf, P. H. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*,1, 1847–1857.
(b) Katayama, H.; Ozawa, F. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1703–1715.
(c) Castarlenas, R.; Fischmeister, C.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2004**, *213*, 31–37.

[14] Fischer, E. O.; Maasböl, A. *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645.

[15] Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796–6797.

[16] Wanzlick, H.-W.; Schönherr, H.-J. *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154–154.

[17] Öfele, K. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42–P43.

[18] Lappert, M. F. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 185–214.

[19] Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.

[20] Öfele, K.; Herrmann, W. A.; Mihalios, D.; Elison, M.; Herdtweck, E.; Scherer, W.; Mink, J. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 177–184.

[21] Herrmann, W. A.; Elison, M.; Fischer, J.; Kocher, C.; Artus, G. R. J. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602–2605.

[22] Selegue, J. P. *Organometallics* **1982**, *1*, 217–218.

[23] Braun, T.; Steinert, P.; Werner, H. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *488*, 169–176.

[24] Martín, M.; Gevert, O.; Werner, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*. **1996**, 2275–2283.

[25] Bruce, M. I.; Hall, B. C.; Zaitseva, N. N.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *522*, 307–310.

[26] Winter, R. F.; Klinkhammer, K.-W. *Organometallics* **2001**, *20*, 1317–1333.

[27] Jiménez-Tenorio, M.; Palacios, M. D.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2853–2859.

[28] (a) Werner, H.; Braun, T.; Daniel, T.; Gevert O.; Schulz, M. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 127–141.
(b) Touchard, D.; Dixneuf, P. H. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178–180*, 409–429.
(c) Slugovc, C.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6175–6176.
(d) Buriez, B.; Cook, D. J.; Harlow, K. J.; Hill, A. F.; Welton, T.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Wilton-Ely, J. D. E. T. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *578*, 264–267.
(e) Bruce, M. I.; Hall, B. C.; Skelton, B. W.; Tiekink, E. R. T.; White, A. H.; Zaitseva, N. N. *Aust. J. Chem.* **2000**, *53*, 99–107.
(f) Cadierno, V.; Pilar Gamasa, M.; Gimeno, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 571–591.
(g) Guerchias, V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 783–796.
(h) Cadierno, V.; Pilar Gamasa, M.; Gimeno, J. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1627–1657.

[29] Gemel, C.; Kickelbick, G.; Schmid, R.; Kirchner, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2113–2117.

[30] Tenorio, M. A. J.; Tenorio, M. J.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *Organometallics* **1997**, *16*, 5528–5535.

[31] Pavlik, S.; Gemel, C.; Slugovc, C.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 301–310.

[32] Pavlik, S.; Schmid, R.; Kirchner, K.; Mereiter, K. *Monatsh. Chem.* **2004**, *135*, 1349–1357.

[33] (a) Gemel, C.; Wiede, P.; Mereiter, K.; Sapunov, V. N.; Schmid, R.; Kirchner, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4071–4076.
(b) Trimmel, G.; Slugovc, C.; Wiede, P.; Mereiter, K.; Sapunov, V. N.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1076–1083.
(c) Slugovc, C.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Organometallics* **1998**, *17*, 827–831.
(d) Slugovc, C.; Mauthner, K.; Kacetl, M.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2043–2050.
(e) Slugovc, C.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185–186*, 109–126.
(f) Slugovc, C.; Gemel, C.; Shen, J.-Y.; Doberer, D.; Schmid, R.; Kirchner, K.; Mereiter, K. *Monatsh. Chem.* **1999**, *130*, 363–375.
(g) Lo, Y.-H.; Lin, Y.-C.; Lee, G.-H.; Wang, Y. *Organometallics* **1999**, *18*, 982–988.
(h) Slugovc, C.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1141–1149.
(i) Jiménez-Tenorio, M. A.; Jiménez-Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *Organometallics* **2000**, *19*, 1333–1342.

[34] Dötz, K. H. *Transition Metal Carbene Complexes*, Kapitel „Carbene Complexes in Organic Synthesis“, VCH, Weinheim **1983**.

[35] Herrmann, W. A. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6698–6699.

[36] (a) Fischer, E. O.; Maasböl, A. *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2445–2456.
(b) *Für eine bessere Synthese siehe:* Fischer, E. O.; Heckl, B.; Dötz, K. H.; Müller, J. *J. Organomet. Chem.* **1969**, *16*, P29–P32.

[37] Fischer, E. O.; Heckl, B.; Werner, H. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 359–365.

[38] Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5399–5400.

[39] King, R. B.; Saran, M. S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1053–1054.

[40] Bruce, M. I. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197–257.

[41] Cadierno, V.; Gamasa, M.P.; Gimeno, J.; Pérez-Carreño, E.; García-Granda, S. *Organometallics* **1999**, *18*, 2821–2832.

[42] Puerta, M. C.; Valerga, P. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193–195*, 977–1025.

[43] Bustelo, E.; Jiménez-Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2391–2398.

[44] de los Ríos, I.; Jiménez-Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1757–1758.

[45] Bianchini, C.; Perzzini, M.; Vacca, A.; Zanobini, F. *Organometallics* **1991**, *10*, 3697–3707.

[46] (a) García Alonso, F. J.; Höhn, A.; Wolf, J.; Otto, H.; Werner, H. *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 401–402.

(b) Höhn, A.; Otto, H.; Dziallas, M.; Werner, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 852–854.

(c) Bianchini, C.; Masi, D.; Meli, A.; Perzzini, M.; Ramírez, J. A.; Vacca, A.; Zanobini, F. *Organometallics* **1989**, *8*, 2179–2189.

(d) Höhn, A.; Werner, H. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *382*, 255–272.

(e) Werner, H.; Höhn, A.; Schulz, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*. **1991**, 777–781.

(f) Rappert, T.; Nürnberg, O.; Mahr, N.; Wolf, J.; Werner, H. *Organometallics* **1992**, *11*, 4156–4164.

(g) Werner, H.; Baum, M.; Schneider, D.; Windmüller, B. *Organometallics* **1994**, *13*, 1089–1097.

(h) Werner, H.; Rappert, T.; Wiedemann, R.; Wolf, J.; Mahr, N. *Organometallics* **1994**, *13*, 2721–2727.

[47] de los Ríos, I.; Jiménez-Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6529–6538.

[48] Davies, S. G.; McNally, J. P.; Smallridge, A. J. *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 1–76.

[49] (a) Silvestre, J.; Hoffmann, R. *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1461–1506.

(b) Wakatsuki, Y.; Koga, N.; Yamazaki, H.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8105–8111.

[50] Lomprey, J. R.; Selegue, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5518–5523.

[51] Bruce, M. I.; Hall, B. C.; Zaitseva, N. N.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1793–1803.

[52] Slugovc, C.; Sapunov, V. N.; Wiede, P.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4209–4216.

[53] Fischer, E. O.; Kalder, H.-J.; Frank, A.; Köhler, F. H.; Huttner, G. *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 683–684.

[54] Berke, H. *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 684–685.

[55] Bruce, M. I. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2797–2858.

[56] Roth, G.; Fischer, H. *Organometallics* **1996**, *15*, 1139–1145.

[57] de los Ríos, I.; Jiménez Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *549*, 221–232.

[58] Boland-Lussier, B. E.; Hughes, R. P. *Organometallics* **1982**, *1*, 635–639.

[59] Bianchini, C.; Casares, J. A.; Peruzzini, M.; Romerosa, A.; Zanobini, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4585–4594.

[60] Esteruelas, M. A.; Gómez, A. V.; Lahoz, F. J.; López, A. M.; Oñate, E.; Oro, L. A. *Organometallics* **1996**, *15*, 3423–3435.

[61] Esteruelas, M. A.; Gómez, A. V.; López, A. M.; Modrego, J.; Oñate, E. *Organometallics* **1997**, *16*, 5826–5835.

[62] Bruce, M. I.; Swincer, A. G. *Aust. J. Chem.* **1980**, *33*, 1471–1473.

[63] Le Bozec, H.; Ouzzine, K.; Dixneuf, P. H. *Organometallics* **1991**, *10*, 2768–2772.

[64] Pilar Gamasa, M.; Gimeno, J.; Martín-Vaca, B. M.; Borge, J.; García-Granda, S.; Perez-Carreño, E. *Organometallics* **1994**, *13*, 4045–4057.

[65] Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; González-Bernardo, C.; Borge, J.; García-Granda, S. *Organometallics* **1997**, *16*, 2483–2485.

[66] (a) Bruce, M. I.; Swincer, A. G.; Wallis, R. C. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *171*, C5–C8.
(b) Consiglio, G.; Morandini, F.; Ciani, G. F.; Sironi, A. *Organometallics* **1986**, *5*, 1976–1983.
(c) Ouzzine, K.; Le Bozec, H.; Dixneuf, P. H. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, C25–C27.
(d) Pilette, D.; Ouzzine, K.; Le Bozec, H.; Dixneuf, P. H. *Organometallics* **1992**, *11*, 809–817.
(e) Nombel, P.; Lugan, N.; Mathieu, R. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, C22–C25.
(f) Esteruelas, M. A.; Gómez, A. V.; López, A. M.; Oñate, E.; Ruiz, N. *Organometallics* **1998**, *17*, 2297–2306.
(g) Rüba, E.; Gemel, C.; Slugovc, C.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Organometallics* **1999**, *18*, 2275–2280.

(h) Cadierno, V.; Pilar Gamasa, M.; Gimeno, J.; Iglesias, L. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2874–2879.

(i) Esteruelas, M. A.; Gómez, A. V.; López, A. M.; Oliván, M.; Oñate, E.; Ruiz, N. *Organometallics* **2000**, *19*, 4–14.

(j) Bonomo, L.; Stern, C.; Solari, E.; Scopelliti, R.; Floriani, C. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1497–1500.

[67] (a) Pirio, N.; Touchard, D.; Toupet, L.; Dixneuf, P. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 980–982.

(b) Wolinska, A.; Touchard, D.; Dixneuf, P. H. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *420*, 217–226.

(c) Touchard, D.; Pirio, N.; Dixneuf, P. H. *Organometallics* **1995**, *14*, 4920–4928.

(d) Cadierno, V.; Pilar Gamasa, M.; Gimeno, J.; González-Cueva, M.; Lastra, E.; Borge, J.; García-Granda, S.; Pérez-Carreño, E. *Organometallics* **1996**, *15*, 2137–2147.

(e) Cadierno, V.; Pilar Gamasa, M.; Gimeno, J.; López-González, M. C.; Borge, J.; García-Granda, S. *Organometallics* **1997**, *16*, 4453–4463.

(f) Crochet, P.; Demerseman, B.; Vallejo, M. I. *Organometallics* **1997**, *16*, 5406–5415.

[68] Bianchini, C.; Innocenti, P.; Peruzzini, M.; Romerosa, A.; Zanobini, F. *Organometallics* **1996**, *15*, 272–285.

[69] Barthel-Rosa, L. P.; Maitra, K.; Fischer, J.; Nelson, J. H. *Organometallics* **1997**, *16*, 1714–1723.

[70] Beddoes, R. L.; Grime, R. W.; Hussain, Z. I.; Whiteley, M. W. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *526*, 371–378.

[71] Leung, W.-H.; Chan, E. Y. Y.; Williams, I. D.; Wong, W.-T. *Organometallics* **1997**, *16*, 3234–3240.

[72] Hansen, H. D.; Nelson, J. H. *Organometallics* **2000**, *19*, 4740–4755.

[73] (a) Dötz, K. H.; Sturm, W.; Alt, H. G. *Organometallics* **1987**, *6*, 1424–1427.

(b) Barthel-Rosa, L. P.; Maitra, K.; Nelson, J. H. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 633–639.

(c) Keller, A.; Jasionka, B.; Glowiak, T.; Ershov, A.; Matusiak, R. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *344*, 49–60.

[74] Pavlik, S.; Mereiter, K.; Puchberger, M.; Kirchner, K. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5497–5507.

[75] Chisholm, M. H.; Clark, H. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 763.

[76] Fischer, H.; Rädler, M.; Mosbacher, A.; Drexler, M.; Hübner, E.; Weibert, B.; Heck, J.; Wittenburg, C.; Steffens, S. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2007**, *72*, 503–526.

[77] Bianchini, C.; Peruzzini, M.; Romerosa, A.; Zanobini, F. *Organometallics* **1995**, *14*, 3152–3152.

[78] Bianchini, C.; Masi, D.; Romerosa, A.; Zanobini, F.; Peruzzini, M. *Organometallics* **1999**, *18*, 2376–2386.

[79] Bernad, D. J.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Modrego, J.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *Organometallics* **1999**, *18*, 4995–5003.

[80] Pavlik, S.; Mereiter, K.; Puchberger, M.; Kirchner, K. *Organometallics* **2005**, *24*, 3561–3575.

[81] (a) Bianchini, C.; Purches, G.; Zanobini, F.; Peruzzini, M. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *272*, 1–3.
(b) Fillaut, J.-L.; De los Rios, I.; Masi, D.; Romerosa, A.; Zanobini, F.; Peruzzini, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 935–942.

[82] Kostić, N. M.; Fenske, R. F. *Organometallics* **1982**, *1*, 974–982.

[83] (a) Blackburn, B. K.; Davies, S. G.; Sutton, K. H.; Whittaker, M. *Chem. Soc. Rev.* **1988**, *17*, 147–179.
(b) Delbecq, F. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *406*, 171–182.
(c) Pilar Gamasa, M.; Gimeno, J.; Lastra, E.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *430*, C39–C43.

[84] Buriez, B.; Burns, I. D.; Hill, A. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Wilton-Ely, J. D. E. T. *Organometallics* **1999**, *18*, 1504–1516.

[85] Fürstner, A.; Guth, O.; Düffels, A.; Seidel, G.; Liebl, M.; Gabor, B. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4811–4820.

[86] Harlow, K. J.; Hill, A. F.; Wilton-Ely, J. D. E. T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 285–291.

[87] Schanz, H.-J.; Jafarpour, L.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **1999**, *18*, 5187–5190.

[88] Fürstner, A; Seidel, G. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1758–1760.

[89] Katz, T. J.; McGinnis, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1592–1594.

[90] Sanford, M. S.; Henling, L. M.; Grubbs, R. H. *Organometallics* **1998**, *17*, 5384–5389.

[91] Scholl, M.; Ding, S.; Lee, C. W.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953–956.

[92] Dias, E. L.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887–3897.

[93] (a) Sanford, M. S.; Ulman, M.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 749–750.
(b) Sanford, M. S.; Love, J. A.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543–6554.

[94] Ulman, M.; Grubbs, R. H. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7202–7207.

[95] Straub, B. F. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6129–6132.

[96] Adlhart, C.; Hinderling, C.; Baumann, H.; Chen, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *112*, 8204–8214.

[97] Lippstreu, J. J.; Straub, B. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7444–7457.

[98] (a) Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858–9859.
(b) Wu, Z.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5503–5511.
(c) Tallarico, J. A.; Bonitatebus, P. J., Jr.; Snapper, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7157–7158.
(d) Ulman, M.; Grubbs, R. H. *Organometallics* **1998**, *17*, 2484–2489.
(e) Hinderling, C.; Adlhart, C.; Chen, P. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2831–2835.
(f) Cucullu, M. E.; Li, C.; Nolan, S. P. *Organometallics* **1998**, *17*, 5565–5568.
(g) Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18–29.
(h) Adlhart, C.; Chen, P. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4668–4671.
(i) Costabile, C.; Cavallo, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9592–9600.

[99] (a) Aagaard, O. M.; Meier, R. J.; Buda, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7174–7182.
(b) Vyboishchikov, S. F.; Bühl, M.; Thiel, W. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3962–3975.
(c) Adlhart, C.; Chen, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3496–3510.

[100] Zhang, W.; Liu, P.; Jin, K.; He, R. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2007**, *275*, 194–199.

[101] Kingsbury, J. S.; Harrity, J. P. A.; Bonitatebus, P. J. Jr.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791–799.

[102] Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Gray, B. L.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168–8179.

[103] Gessler, S.; Randl, S.; Blechert, S. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9973–9976.

[104] Ahmed, M.; Arnauld, T.; Barrett, A. G. M.; Braddock, D. C.; Procopiou, P. A. *Synlett* **2000**, 1007–1009.

[105] Randl, S.; Buschmann, N.; Connon, S. J.; Blechert, S. *Synlett* **2001**, 1547–1550.

[106] Trofimenko, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3170–3177.

[107] Sun, N.-Y.; Simpson, S. J. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *434*, 341–349.

[108] Slugovc, C.; Mereiter, K.; Zobetz, E.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Organometallics* **1996**, *15*, 5275–5277.

[109] (a) Corrochano, A. E.; Jalón, F. A.; Otero, A.; Kubicki, M. M.; Richard, P. *Organometallics* **1997**, *16*, 145–148.
(b) Chen, Y.-Z.; Chan, W. C.; Lau, C. P.; Chu, H. S.; Lee, H. L. *Organometallics* **1997**, *16*, 1241–1246.

[110] Kealy, T. J.; Pauson, P. L. *Nature* **1951**, *168*, 1039–1040.

[111] Otero, A.; Fernández-Baeza, J.; Tejeda, J.; Antiñolo, A.; Carrillo-Hermosilla, F.; Díez-Barra, E.; Lara-Sánchez, A.; Fernández-López, M.; Lanfranchi, M.; Pellinghelli, M. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3537–3539.

[112] Burzlaff, N.; Hegelmann, I.; Weibert, B. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *626*, 16–23.

[113] Gilbert, J. D.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1749–1753.

[114] Alcock, N. W.; Burns, I. D.; Claire, K. S.; Hill, A. F. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2906–2908.

[115] López-Hernández, A.; Müller, R.; Kopf, H.; Burzlaff, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 671–677.

[116] Hallman, P. S.; Stephenson, T. A.; Wilkinson, G. *Inorg. Synth.* **1970**, *12*, 236–240.

[117] Gemel, C.; Trimmel, G.; Slugovc, C.; Kremel, S.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Organometallics* **1996**, *15*, 3998–4004.

[118] Fukumoto, Y.; Dohi, T.; Masaoka, H.; Chatani, N.; Murai, S. *Organometallics* **2002**, *21*, 3845–3847.

[119] Beck, A.; Weibert, B.; Burzlaff, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 521–527.

[120] Hegelmann, I.; Burzlaff, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 409–411.

[121] Peters, L.; Burzlaff, N. *Polyhedron* **2004**, *23*, 245–251.

[122] Hübner, E.; Haas, T.; Burzlaff, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *24*, 4989–4997.

[123] Otero, A.; Fernández-Baeza, J.; Antiñolo, A.; Tejeda, J.; Lara-Sánchez, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 1499–1510.

[124] Otero, A.; Fernández-Baeza, J.; Antiñolo, A.; Carillo-Hermosilla, F.; Tejeda, J.; Díez-Barra, E.; Lara-Sanchez, A.; Sanchez-Barba, L.; López-Solera, I. *Organometallics* **2001**, *20*, 2428–2430.

[125] Tellers, D. M.; Skoog, S. J.; Bergmann, R. G.; Gunnoe, T. B.; Harman, W. D. *Organometallics* **2000**, *19*, 2428–2432.

[126] (a) Burzlaff, N.; Schenk, W. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2055–2061.
(b) Burzlaff, N.; Hegelmann, I. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *329*, 147–150.

[127] Otero, A.; Fernández-Baeza, J.; Antiñolo, A.; Carillo-Hermosilla, F.; Tejeda, J.; Lara-Sanchez, A.; Sanchez-Barba, L.; Fernández-López, M.; Rodríguez, A. M.; López-Solera, I. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5193–5202.

[128] Otero, A.; Fernández-Baeza, J.; Antiñolo, A.; Tejeda, J.; Lara-Sanchez, A.; Sanchez-Barba, L.; Fernández-López, M.; López-Solera, I. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1350–1358.

[129] Otero, A.; Fernández-Baeza, J.; Tejeda, J.; Antiñolo, A.; Carrillo-Hermosilla, F.; Díez-Barra, E.; Lara-Sánchez, A.; Fernández-López, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2367–2374.

[130] Otero, A.; Fernández-Baeza, J.; Antiñolo, A.; Tejeda, J.; Lara-Sanchez, A.; Sanchez-Barba, L.; Rodríguez, A. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 260–266.

[131] Beck, A.; Barth, A.; Hübner, E.; Burzlaff, N. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7182–7188.

[132] Hegelmann, I.; Beck, A.; Eichhorn, C.; Weibert, B.; Burzlaff, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 339–347.

[133] Schwenzer, B.; Schleu, J.; Burzlaff, N.; Karl, C.; Fischer, H. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 134–141.

[134] (a) Müller, R.; Hübner, E.; Burzlaff, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2151–2159.
(b) Ortiz, M.; Díaz, A.; Cao, R.; Suardíaz, R.; Otero, A.; Antiñolo, A.; Fernández-Baeza, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3353–3357.
(c) Ortiz, M.; Díaz, A.; Cao, R.; Otero, A.; Fernández-Baeza, J. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 19–24.

[135] Müller, R. *Dissertation*, Universität Konstanz, Fachbereich Chemie, **2006**.

[136] (a) Schilling, B. E. R.; Hoffmann, R.; Lichtenberger, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 585–591.
(b) Kostić, N. M.; Fenske, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3879–3884.
(c) Urtel, K.; Frick, A.; Huttner, G.; Zsolnai, L.; Kircher, P.; Rutsch, P.; Kaifer, E.; Jacobi, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 33–50.

[137] (a) Brookhart, M.; Tucker, J. R.; Flood, T. C.; Jensen, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1203–1205.
(b) Kegley, S. E.; Brookhart, M. *Organometallics* **1982**, *1*, 760–762.

(c) Consiglio, G.; Bangerter, F.; Darpin, C.; Morandini, F.; Lucchini, V. *Organometallics* **1984**, *3*, 1446–1448.

(d) Studabaker, W. B.; Brookhart, M. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, C39–C41.

(e) Consiglio, G.; Morandini, F. *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *127*, 79–85.

(f) Guerchais, V.; Lapinte, C.; Thépot, J.-Y. *Organometallics* **1988**, *7*, 604–612.

(g) Brumaghim, J. L.; Girolami, G. S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 953–954.

[138] Pietraszuk, C. *unpubliziertes Ergebnis; Gemeinsame Publikation in* [156].

[139] Sanford, M. S. *unpubliziertes Ergebnis*.

[140] Smith, D. C.; Haar, C. M.; Luo, L.; Li, C.; Cucullu, M. E.; Mahler, C. H.; Nolan, S. P.; Marshall, W. J.; Jones, N. L.; Fagan, P. J. *Organometallics* **1999**, *18*, 2357–2361.

[141] Bruce, M. I.; Swincer, A. G.; Thomson, B. J.; Wallis, R. C. *Aust. J. Chem.* **1980**, *33*, 2605–2613.

[142] (a) van Slageren, J.; Winter, R. F.; Klein, A.; Hartmann, S. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *670*, 137–143.

(b) Mantovani, N.; Brugnati, M.; Gonsalvi, L.; Grigiotti, E.; Laschi, F.; Marvelli, L.; Peruzzini, M.; Reginato, G.; Rossi, R.; Zanello, P. *Organometallics* **2005**, *24*, 405–418.

[143] Mantovani, N.; Marvelli, L.; Rossi, R.; Bertolasi, V.; Bianchini, C.; de los Rios, I.; Peruzzini, M. *Organometallics* **2002**, *21*, 2382–2394.

[144] *NBO = Natural Bond Orbital.*

Glendening, E. D.; Badenhoop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Weinhold, F. *NBO 5.0*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, **2001**, http://www.chem.wisc.edu/~nbo5.

[145] (a) Gorelsky, S. I.; Lever, A. B. P. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 187–196.

(b) Gorelsky, S. I., *AOMix program*, **2007**, http://www.sg-chem.net.

[146] *HSAB = Hart and Soft Acids and Bases*.

(a) Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.

(b) Pearson, R. G. *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 581–587.

(c) Pearson, R. G. *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 643–654.

[147] Holleman, A. F.; Wiberg, E. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin **1995**.

[148] Bustelo, E.; Jiménez-Tenorio, M.; Mereiter, K.; Carmen Puerta, M.; Valerga, P. *Organometallics* **2002**, *21*, 1903–1911.

[149] Wulfman, D. S.; Yousefian, S.; White, J. M. *Syn. Comm.* **1998**, *18*, 2349–2352.

[150] Brandsma, L. *Preparative acetylenic chemistry*, 2nd ed., Elsevier: Amsterdam, **1988**, 92f.

[151] Jaguar, Version 6.0, Schrödinger, LLC, New York, NY, **2005**.

[152] Stowasser, R.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3414–3420.

[153] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Programs for Crystal Structure Analysis, University of Göttingen, Göttingen (Germany), **1997**.

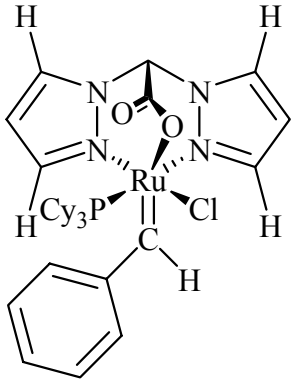
[154] (a) *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization*, Crystal Impact - K. Brandenburg & H. Putz GbR, Postfach 1251, D-53002 Bonn, Germany.
(b) *Review zum Programm:* W. T. Pennington, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 1028–1029.

[155] Kopf, H.; Pietraszuk, C.; Hübner, E.; Burzlaff, N. *Organometallics* **2006**, *25*, 2533–2546.

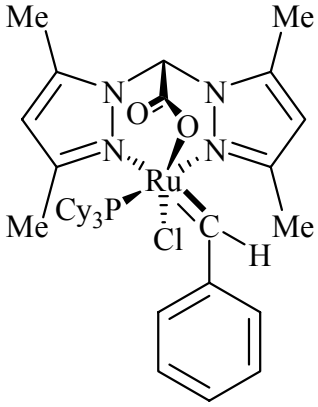
[156] Kopf, H.; Hübner, E.; Pietraszuk, C.; Holzberger, B.; Weibert, B.; Burzlaff, N. *in preparation*.

Nach der Doktorprüfung wurde [156] veröffentlicht wie folgt:
Kopf, H.; Holzberger, B.; Pietraszuk, C., Hübner, E.; Burzlaff, N. *Organometallics* **2008**, *27*, 5894–5905.

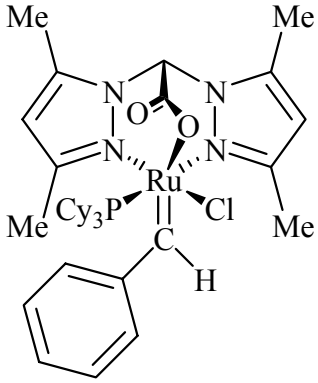
8 Verbindungsübersicht



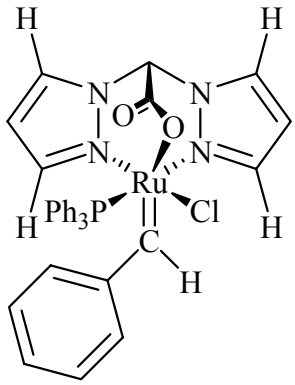
B1



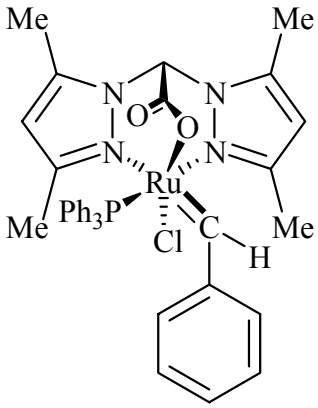
B2a



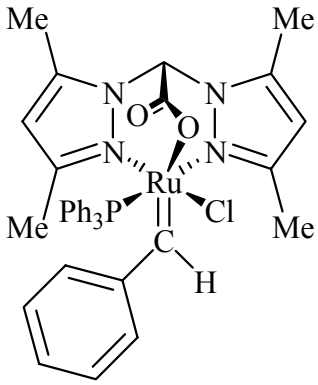
B2b



B3

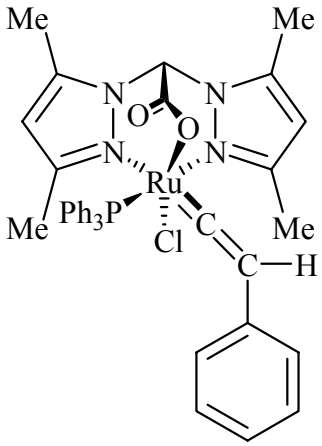


B4a

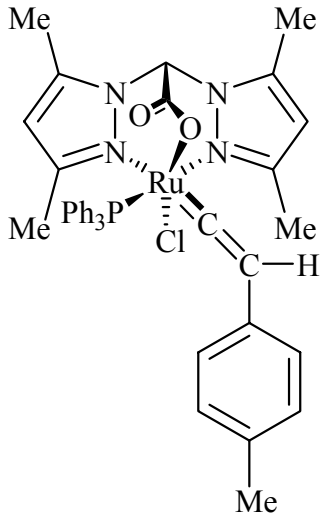


B4b

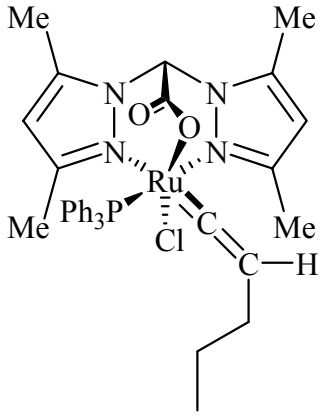
Abb. 8-1. Benzyliden-Komplexe.



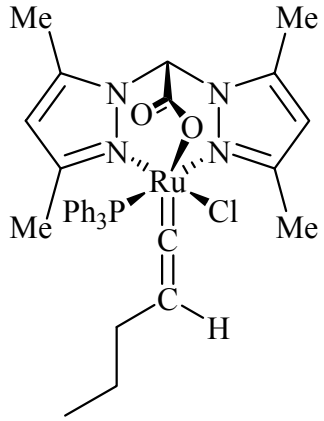
V1



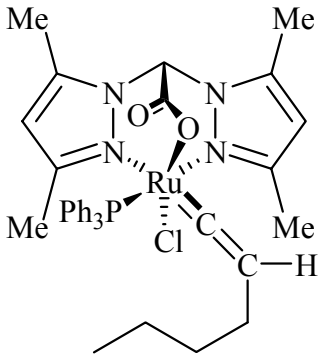
V2



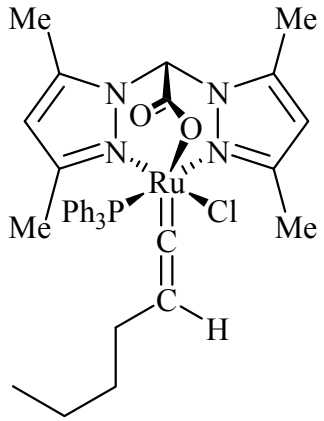
V3a



V3b

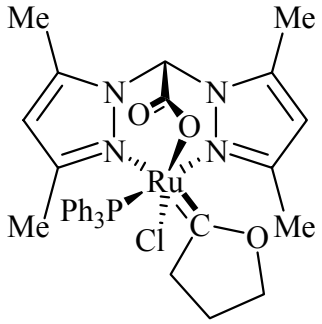


V4a

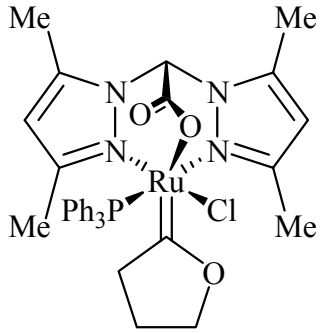


V4b

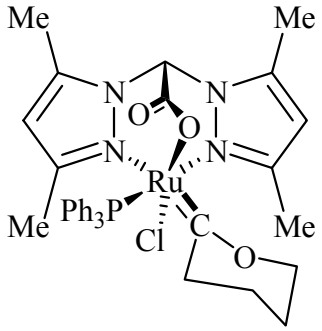
Abb. 8-2. Vinyliden-Komplexe.



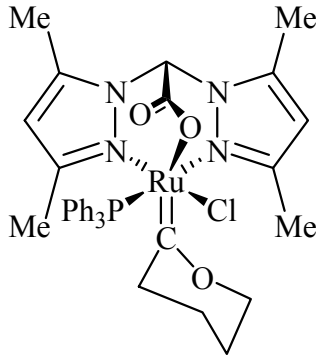
O1a



O1b

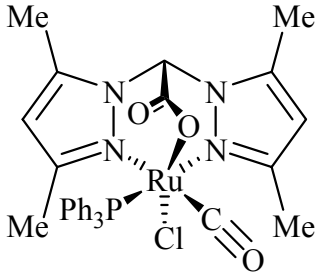


O2a



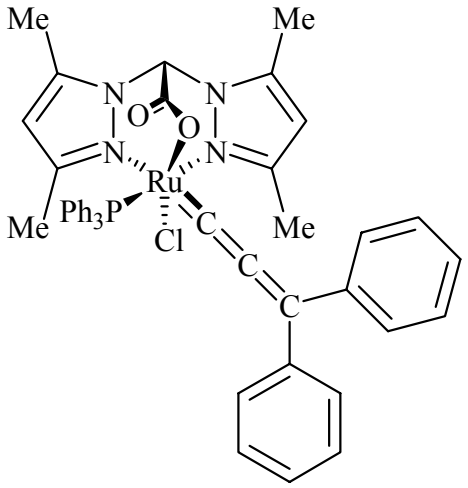
O2b

Abb. 8-3. Cyclische Oxycarben-Komplexe.

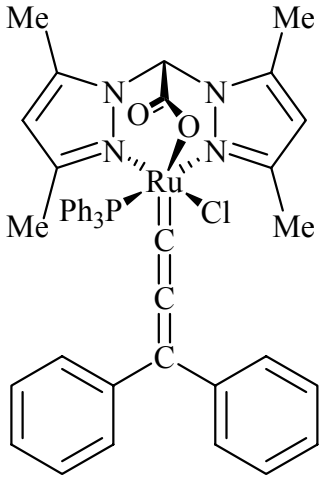


C1

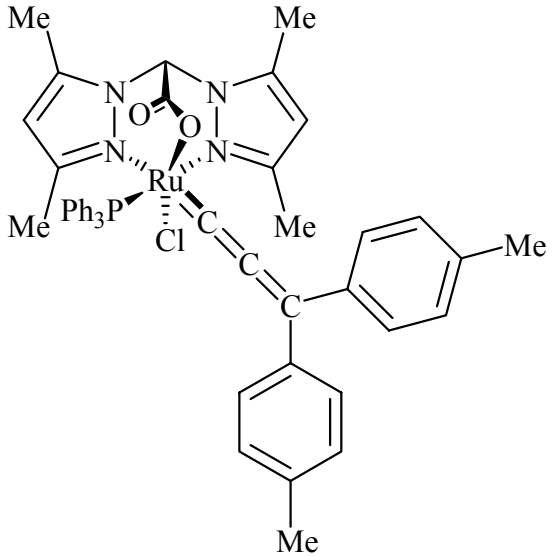
Abb. 8-4. Carbonyl-Komplex.



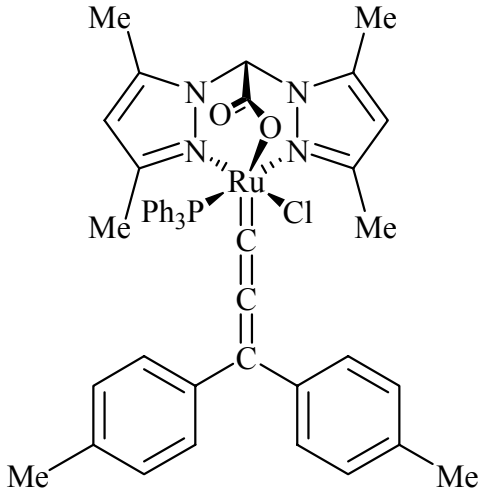
A1a



A1b

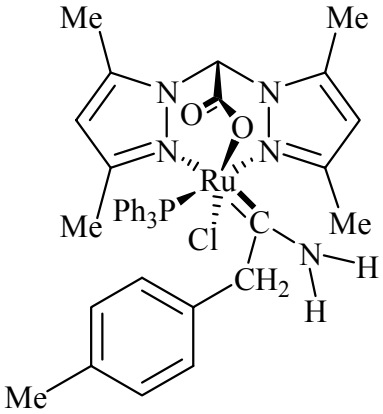


A2a

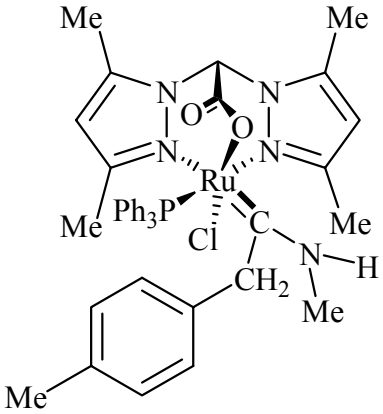


A2b

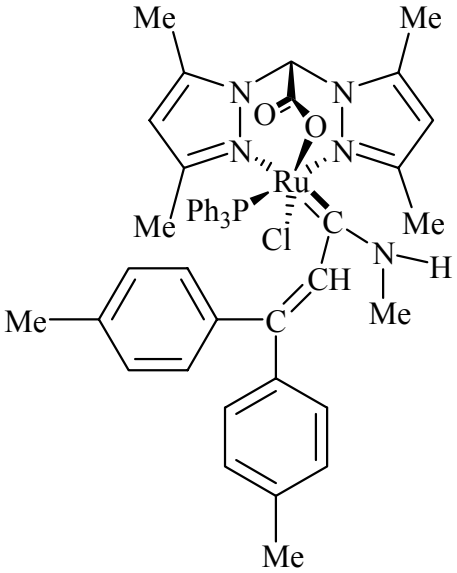
Abb. 8-5. Allenyliden-Komplexe.



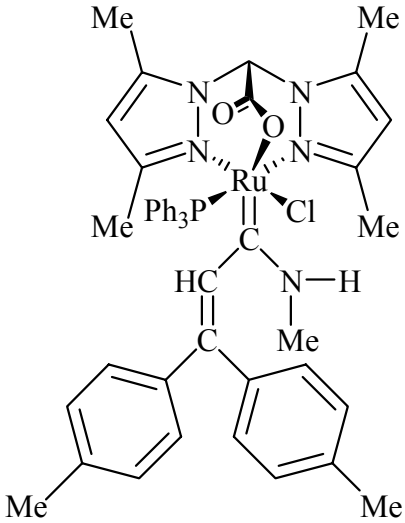
N1



N2



N3a



N3b

Abb. 8-6. Aminocarben-Komplexe.

Dank

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonderer Dank gilt:

- Meinen Lehrern Nicolai Burzlaff und Helmut Fischer für die Hilfsbereitschaft und das gute Arbeitsklima.
- Cezary Pietraszuk für die Durchführung der Aktivitätstests der potentiellen Katalysatoren für die Metathese.
- Eike Hübner und Matthias Drexler für das Anfertigen und Erklären der DFT-Rechnungen.
- Ulrich Haunz für die zahlreichen Hilfestellungen beim vollständigen Ausnutzen der Funktionalität der NMR-Geräte und einige ^{31}P-NMR-Experimente.
- Nicolai Burzlaff und Bernhard Weibert für das Anfertigen der Röntgenstrukturanalysen.
- Bernhard Weibert für die Messung von UV/Vis-Spektren.
- Anke Friemel für die, teilweise sehr spontanen, Messungen am ausgebuchten 600er NMR.
- Dmitry Galetskiy für die Aufnahme der Massenspektren.
- Dem Team des Analytischen Labors unseres Fachbereichs Chemie für die Anfertigung der CHN-Analysen.
- Gernot Haug und unzähligen Praktikanten für das Synthetisieren von Vorstufen.
- Bastian Holzberger, der sich meines Vertiefungskursforschungsthemas angenommen hat.
- Georg Kollmannsberger und Heiko Möller für ihre Ratschläge zum Thema Spektroskopie.
- Liv Peters und Peter Kopf für das aufmerksame Korrekturlesen der Arbeit.
- Der AG Fischer für die freundliche Aufnahme, die ständige Hilfsbereitschaft, das angenehme Arbeitsklima und das freundschaftliche Miteinander. Dies gilt insbesondere für meine Laborkollegen Ina Hegelmann, Sylvia Hagmayer und Mokhles Abd-Elzaher.
- Meinen Eltern, die mir diese umfangreiche Ausbildung ermöglicht haben.
- Meinen Freunden, dank derer es neben den wissenschaftlichen Schilderungen in dieser Arbeit noch viel weiteres Berichtenswertes gibt.
- All jenen, die in diesen Zeilen auf ihre Titel verzichtet haben, damit mein Dank lesbar bleibt.