

Aromaten(phosphan)metall-Komplexe, III<sup>1)</sup>**Die Metall-Basen  $C_6H_6M(PMe_3)_2C_2H_3R$  und ihre korrespondierenden Säuren  $[C_6H_6MH(PMe_3)_2C_2H_3R]^+$** 

Rainer Werner und Helmut Werner\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 15. Oktober 1982

Die Komplexe  $C_6H_6M(PMe_3)_2C_2H_3R$  [**4**: M = Ru, R = H; **5**, **6**: M = Os, R = H, CH<sub>3</sub>] werden durch Reduktion von  $[C_6H_6MX(PMe_3)_2C_2H_3R]PF_6$  (**1–3**) mit NaC<sub>10</sub>H<sub>8</sub> synthetisiert. Sie reagieren mit Säuren zu den Hydrido(olefin)metall-Kationen  $[C_6H_6MH(PMe_3)_2C_2H_3R]^+$ , die als BF<sub>4</sub>- bzw. PF<sub>6</sub>-Salze (**7–9**) isoliert werden. Für **7** (M = Ru) liegt in Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem (Ethylen)hydrido- und dem Ethylmetall-Komplex vor. Bei den Umsetzungen von **4–6** mit CH<sub>3</sub>I/NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> entstehen die Verbindungen  $[C_6H_6MCH_3(PMe_3)_2C_2H_3R]PF_6$  (**10–12**). Die Hydrido(olefin)-Komplexe **7–9** reagieren mit NaI unter Insertion zu den Alkylmetall-Verbindungen  $C_6H_6MC_2H_4R(PMe_3)I$  (**13**, **15**, **16**). Die Reaktionen der Komplexe **10–12** mit NaI ergeben dagegen unter Verdrängung des Olefins die Verbindungen  $C_6H_6MCH_3(PMe_3)I$  (**20**, **21**). Die Einwirkung von PMe<sub>3</sub> auf die Kationen  $[C_6H_6MR'(PMe_3)_2C_2H_3R]^+$  führt entweder zu Insertion, zu Substitution oder zu Addition des Phosphans an das koordinierte Olefin.

**Arene(phosphane)metal Complexes, III<sup>1)</sup>****The Metal Bases  $C_6H_6M(PMe_3)_2C_2H_3R$  and Their Corresponding Acids  $[C_6H_6MH(PMe_3)_2C_2H_3R]^+$** 

The complexes  $C_6H_6M(PMe_3)_2C_2H_3R$  [**4**: M = Ru, R = H; **5**, **6**: M = Os, R = H, CH<sub>3</sub>] are prepared by the reduction of  $[C_6H_6MX(PMe_3)_2C_2H_3R]PF_6$  (**1–3**) with NaC<sub>10</sub>H<sub>8</sub>. They react with acids to form the hydrido(olefin)metal cations  $[C_6H_6MH(PMe_3)_2C_2H_3R]^+$ , which are isolated as BF<sub>4</sub> or PF<sub>6</sub> salts (**7–9**). For **7** (M = Ru), in solution there is an equilibrium between the (ethylene)hydrido and the ethylmetal complex. On reaction of **4–6** with CH<sub>3</sub>I/NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> the compounds  $[C_6H_6MCH_3(PMe_3)_2C_2H_3R]PF_6$  (**10–12**) are obtained. The hydrido(olefin) complexes **7–9** react with NaI by insertion to give the alkylmetal compounds  $C_6H_6MC_2H_4R(PMe_3)I$  (**13**, **15**, **16**). The reactions of the complexes **10–12** with NaI yield the compounds  $C_6H_6MCH_3(PMe_3)I$  (**20**, **21**) by olefin displacement. On treating the cations  $[C_6H_6MR'(PMe_3)_2C_2H_3R]^+$  with PMe<sub>3</sub>, either insertion, substitution, or addition of the phosphane to the coordinated olefin is observed.

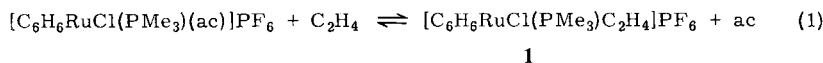
Kürzlich zeigten wir, daß Metall-Basen der allgemeinen Zusammensetzung ArMLL' (M = Ru, Os) mit zwei Phosphanen oder Phosphiten als Liganden L und L' äußerst reaktiv sind<sup>1)</sup>. Der Hauptgrund dafür (und auch für die weniger geschätzte Oxidationsempfindlichkeit) ist die hohe Elektronendichte am Metall, die nicht nur durch die Oxidationszahl Null von M, sondern auch durch den ausgeprägten Donorcharakter der Liganden PMe<sub>3</sub>, PMe<sub>2</sub>Ph, P(OMe)<sub>3</sub> etc. bedingt ist.

Eine Erhöhung der Stabilität sollte zu erreichen sein, wenn zumindest einer der Liganden L bzw. L' ein besserer Akzeptor als ein Phosphan oder Phosphit ist. Diese Voraussetzung trifft z. B. für Olefine zu. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, Aromaten(olefin)-Komplexe des Rutheniums und Osmiums des Typs  $\text{ArM}(\text{PR}_3)(\text{olefin})$  darzustellen. Neben der Synthese und Reaktivität dieser Verbindungen interessierte uns vor allem auch ihre Überführbarkeit in entsprechende Kationen  $[\text{ArMH}(\text{PR}_3)(\text{olefin})]^+$ . Hydrido(olefin)-Komplexe von Übergangsmetallen spielen bekanntlich als Zwischenstufen bei der katalytischen Hydrierung von Olefinen eine wichtige Rolle<sup>2)</sup> und werden als Intermediate beim Zerfall von Metallalkylen gemäß einer  $\beta$ -Eliminierung diskutiert<sup>3)</sup>.

Um über das chemische Verhalten von Hydrido(olefin)-Komplexen, speziell auch über die Dynamik des Gleichgewichts  $\text{L}_n\text{MH}(\text{olefin}) \rightleftharpoons \text{L}_n\text{M}(\text{alkyl})$ , mehr zu erfahren, hatten wir kürzlich die Rhodiumverbindungen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PR}_3)(\text{olefin})$ <sup>4)</sup> – in jüngster Zeit auch einige Cobalt-Analoga  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PR}_3)(\text{olefin})$ <sup>5)</sup> – dargestellt und ihre Protonierung zu den Kationen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{MH}(\text{PR}_3)(\text{olefin})]^+$  untersucht. An die bei diesen Untersuchungen aufgeworfenen Fragen knüpft die jetzige Studie ebenfalls an. Sie berichtet über die Synthese der Komplexe  $\text{C}_6\text{H}_6\text{M}(\text{PMe}_3)\text{C}_2\text{H}_3\text{R}$  und  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{MH}(\text{PMe}_3)\text{C}_2\text{H}_3\text{R}]\text{X}$  sowie über die Reaktivität der Hydrido(olefin)-Kationen und ergänzt damit die Palette der von uns schon beschriebenen Aromaten(phosphan)ruthenium(II)- und -osmium(II)-Verbindungen<sup>1,6)</sup>. Zwei kurze Mitteilungen über einige der Ergebnisse sind bereits erschienen<sup>7,8)</sup>.

## 1. Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen der Komplexe $\text{C}_6\text{H}_6\text{M}(\text{PMe}_3)\text{C}_2\text{H}_3\text{R}$

Die für die Metall(0)-Komplexe  $\text{C}_6\text{H}_6\text{M}(\text{PMe}_3)\text{C}_2\text{H}_3\text{R}$  (**4**–**6**) benötigten Vorstufen  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{MX}(\text{PMe}_3)\text{C}_2\text{H}_3\text{R}]\text{PF}_6$  (**1**–**3**) sind nach den gleichen Methoden erhältlich, die von uns für die entsprechenden Carbonylmetall-Verbindungen entwickelt wurden<sup>1,6)</sup>. Der Komplex  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}(\text{PMe}_3)(\text{ac})]\text{PF}_6$  (ac = Aceton) reagiert mit Ethylen in Aceton allerdings nicht quantitativ zu **1**. Bei Raumtemperatur stellt sich ein Gleichgewicht ein, wobei die beiden Komponenten  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}(\text{PMe}_3)(\text{ac})]\text{PF}_6$  und **1** im Verhältnis von ca. 3:2 vorliegen.

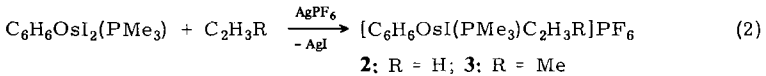


Durch langsame Zugabe von Ether zu dem Gleichgewichtsgemisch bei fortgesetztem Einleiten von Ethylen kann man **1** in reiner Form ausfällen. Der Komplex löst sich in Aceton unter teilweiser Rückbildung von  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}(\text{PMe}_3)(\text{ac})]\text{PF}_6$ ; durch Erwärmen der Lösung und Austreiben von  $\text{C}_2\text{H}_4$  läßt sich die Aceton-Verbindung quantitativ zurückgewinnen. In Lösungsmitteln, die nur schlecht als Liganden geeignet sind (z. B. Nitromethan), ist **1** mehrere Tage unzersetzt haltbar.

Versuche zur Synthese weiterer Komplexe der Zusammensetzung  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}(\text{PR}_3)\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$  oder  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}(\text{PMe}_3)\text{C}_2\text{H}_3\text{R}]\text{PF}_6$  blieben erfolglos. Das beim Einleiten von Ethylen in eine Aceton-Lösung von  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{ac})]\text{PF}_6$  sich einstellende Gleichgewicht zwischen Edukt und  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})\text{C}_2\text{H}_4]\text{PF}_6$  liegt stark auf der

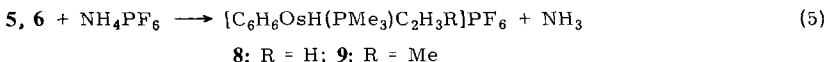
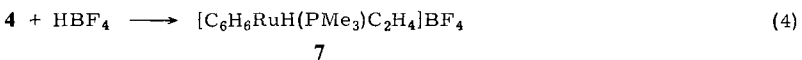
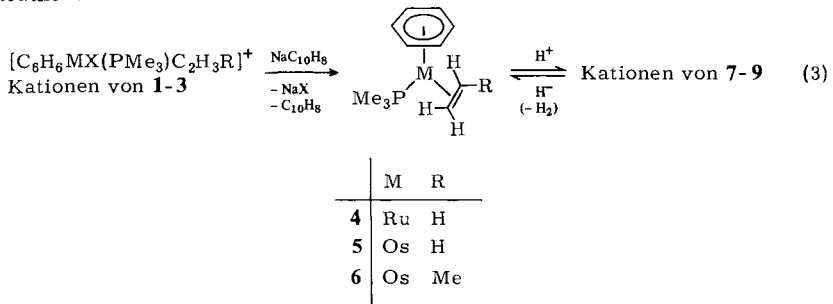
Seite der Ausgangsverbindung, so daß unter analogen Bedingungen, wie sie zur Bildung von **1** führen, nur maximal 10% des Ethylen-Komplexes entstehen. Eine Isolierung ist dadurch nicht möglich. Zwischen  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}(\text{PPh}_3)(\text{ac})]\text{PF}_6$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  sowie zwischen  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}(\text{PMe}_3)(\text{ac})]\text{PF}_6$  und Propen, 1-Hexen, Styrol, Cyclohexen oder Maleinsäureanhydrid findet keine Reaktion statt.

Die Osmium-Komplexe **2** und **3** sind in Aceton unter einer Ethylen- oder Propen-Atmosphäre gemäß Gl. (2) zugänglich.



Während **2** in Aceton oder Nitromethan längere Zeit beständig ist, bildet sich aus **3** in diesen Solvenzien langsam der Zweikernkomplex  $[(\text{C}_6\text{H}_6\text{OsPMe}_3)_2(\mu\text{-I})_2](\text{PF}_6)_2$ <sup>6)</sup>.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **1** und **2** (siehe Tab. 1) zeigen neben den Signalen für die  $\text{C}_6\text{H}_6$ - und  $\text{PMe}_3$ -Protonen Multipletts für die Ethylen-Protonen, was auf deren Nicht-äquivalenz hinweist. Die Signalgruppe der  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Protonen von **1** verbreitert sich (in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ) bei  $-35^\circ\text{C}$  und koalesziert bei  $-74^\circ\text{C}$ . Dies ist ein Beleg dafür, daß bei Temperaturniedrigung die Rotation des Ethylens um die Metall-Olefin-Bindung verlangsamt wird. Bei den <sup>31</sup>P-NMR-Daten zeigt, daß sich die chemischen Verschiebungen für den Phosphorkern des Trimethylphosphans in dem Rutheniumkomplex **1** und dem Osmiumkomplex **2** um ca. 60 ppm unterscheiden. Der auch in anderen Fällen<sup>9)</sup> beobachtete elektronische Einfluß des Metalls auf die chemische Verschiebung in einer Gruppe beim Gang vom leichteren zum schwereren Homologen wird hier besonders deutlich.



Die Reduktion der Kationen  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{MX}(\text{PMe}_3)\text{C}_2\text{H}_3\text{R}]^+$  von **1–3** zu den Neutralkomplexen **4–6** gelingt mit dem Radikalanion des Naphthalins. Die zunächst als Öle anfallenden Produkte sind mit nicht genau identifizierbaren, Ru- bzw. Os-haltigen Verbindungen sowie mit Naphthalin verunreinigt. Versuche, die Verunreinigungen durch Umkristallisieren oder durch Chromatographie zu entfernen, blieben ohne

Tab. 1.  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Komplexe 1–12 bei  $25^\circ\text{C}$  ( $^1\text{H}$ :  $\delta$  in ppm, int. TMS;  $^{31}\text{P}$ :  $\delta$  in ppm, 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.;  $J$  in Hz)

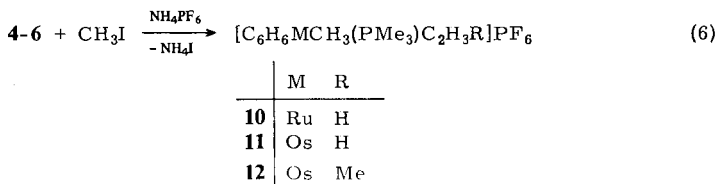
Komplex	Solvens <sup>a)</sup>	$\text{C}_6\text{H}_6$ $\delta$	$J_{\text{PH}}$	$\text{PMe}_3$ $\delta$	$J_{\text{PH}}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{R}$ $\delta$	$\text{MH}(\text{MCH}_3)$ $\delta$	$J_{\text{PH}}$	$\text{PMe}_3$ $\delta$
1	N	6.38 (d)	0.7	1.83 (d)	11.4	3.92 (m)			16.98 (s) <sup>b)</sup>
2	N	6.55 (d)	0.5	1.39 (d)	10.4	3.80 (m)			-46.20 (s)
3	A	6.76 (d)	0.3	1.92 (d)	10.8	<sup>c)</sup>			
4	B	4.83 (d)	0.8	0.90 (d)	7.8	2.48 (m)			
5	B	4.72 (d)	0.6	1.05 (d)	8.7	1.67 (m)			-49.26 (s)
6	B	4.73 (d)	0.6	0.99 (d)	8.6	3.18 (m)			-49.22 (s)
7	N	6.30 (d)	0.4	1.42 (d)	10.8	1.60 (m)	-10.07 (d)	38.0	
8	N	6.18 (m)		1.60 (d)	10.8	2.58 (m)	-13.00 (d)	39.0	
9	A <sup>d)</sup>	6.42 (d)	0.3	1.60 (d)	10.8	3.41 (m) <sup>e)</sup>	-12.75 (d)	38.0	
						2.79 (m) <sup>e)</sup>			
						1.70 (s) <sup>f)</sup>			
10	A	6.35 (d)	0.4	1.49 (d)	10.4	2.70 (m)	0.57 (d)	7.6	19.08 (s)
11	N	6.10 (d)	0.3	1.51 (d)	10.2	2.66 (m)	0.89 (d)	8.6	-32.03 (s) <sup>b)</sup>
12	A <sup>g)</sup>	6.30 (d)	0.3	1.50 (d)	10.4	3.88 (m)	1.17 (d)	8.0	-32.03 (s)
						1.87 (m)			

a) A =  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , B =  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , N =  $[\text{D}_3]\text{Nitromethan}$ . — b) Solvens  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ . — c) Signale der  $\text{C}_3\text{H}_6$ -Protonen nicht genau lokalisierbar. — d) Signale für das zweite, in geringerer Konzentration vorhandene Diastereomenpaar:  $\text{C}_6\text{H}_6$   $\delta$  = 6.38 (d),  $J_{\text{PH}}$  = 0.5;  $\text{PMe}_3$  1.67 (d),  $J_{\text{PH}}$  = 10.8;  $\text{OsH}$  = 14.02 (d),  $J_{\text{PH}}$  = 39.0. — e) Signale der  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Me}$ -Protonen. — f) Signal der  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Me}$ -Protonen. — g) Signale für das zweite, in geringerer Konzentration vorhandene Diastereomenpaar:  $\text{C}_6\text{H}_6$   $\delta$  = 6.27 (d),  $J_{\text{PH}}$  = 0.5;  $\text{PMe}_3$  1.67 (d),  $J_{\text{PH}}$  = 10.4.

Erfolg. Die Darstellung der Osmiumkomplexe  $C_6H_6Os(PMe_3)C_2H_3R$  (**5**, **6**) in analysenreiner Form läßt sich jedoch über die Hydrido-Kationen  $[C_6H_6OsH(PMe_3)C_2H_3R]^+$  von **8**, **9** erreichen, die mit NaH in THF reduziert werden können. Man erhält **5** und **6** in Form gelber, sehr luftempfindlicher Feststoffe, die sowohl in Substanz als auch in Lösung nur bei tieferen Temperaturen haltbar sind. Wie die NMR-Spektren zeigen (Tab. 1), sind auch in den Neutralkomplexen **4–6** die Ethylen-Protonen nicht äquivalent, was mit dem in Gl. (3) angegebenen Strukturvorschlag übereinstimmt.

Die Protonierung der Olefin-Komplexe schließt ebenfalls an frühere Erfahrungen an<sup>1,4</sup>. Im Vergleich zu den Bis(phosphan)- und Phosphan(phosphit)-Verbindungen  $C_6H_6M(PR_3)_2$  und  $C_6H_6M(PR_3)P(OR')_3$  ist allerdings eine geringere Reaktivität von **4–6** gegenüber  $NH_4^+$  als Protonierungsmittel festzustellen. Die Bildung von **8** und **9** aus **5** bzw. **6** und  $NH_4PF_6$  erfolgt daher erst bei Raumtemperatur, während für die Protonierung von **4** vorteilhaft  $HBF_4$  in Propionsäureanhydrid verwendet wird.

Die  $^1H$ -NMR-Spektren der Verbindungen **7–9** (siehe Tab. 1) sind durch das Signal des hydridischen Wasserstoffatoms im Hochfeldbereich gekennzeichnet. Da der Hydrido(propen)-Komplex **9** mit dem Metall- und dem olefinischen  $C-CH_3$ -Atom zwei Chiralitätszentren im Molekül besitzt, ist die Bildung von zwei Diastereomerenpaaren zu erwarten. Diese entstehen jedoch nicht zu gleichen Teilen, sondern im Verhältnis von ca. 70:30. Eine solche asymmetrische Induktion<sup>10</sup> wird auch bei der Bildung des Kations  $[C_5H_5RhH(PMe_3)C_3H_6]^+$  beobachtet<sup>4</sup>.



Die Methylierung der Komplexe **4–6** zu den Kationen  $[C_6H_6MCH_3(PMe_3)C_2H_3R]^+$  verläuft ohne Probleme. Die entsprechenden  $PF_6$ -Salze **10–12** sind hellbraune, ziemlich luftstabile Feststoffe, die sich in polaren organischen Solvenzien mäßig bis gut lösen. **12** entsteht ebenso wie **9** in Form von zwei Diastereomerenpaaren, deren Verhältnis (nach  $^1H$ -NMR) etwa 10:1 beträgt.

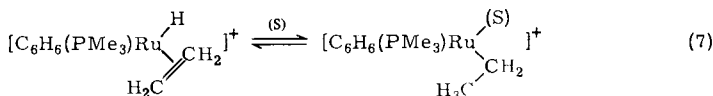
## 2. Zum dynamischen Verhalten der Kationen $[C_6H_6MH(PMe_3)C_2H_3R]^+$ (M = Ru, Os)

Das  $^1H$ -NMR-Spektrum der Verbindung **7** zeigt bei Raumtemperatur scharfe Dubletts für die Benzol- und Phosphanprotonen. Das Signal der Ethylenprotonen (bei  $\delta = 2.58$ ) erscheint dagegen breit und unstrukturiert. Es fällt weiterhin auf, daß das Dublett des RuH-Protons eine relativ geringe Intensität besitzt. Im Gegensatz dazu sind die Hydridprotonensignale anderer Kationen des Typs  $[C_6R_6RuH(PMe_3)L]^+$  nicht abgeschwächt<sup>1)</sup>, und in den Spektren von **1** und **10** besitzt das Signal der  $C_2H_4$ -Protonen eine gut aufgelöste Feinstruktur.

Die Besonderheiten des  $^1H$ -NMR-Spektrums von **7** und dessen Temperaturabhängigkeit lassen darauf schließen, daß das Kation  $[C_6H_6RuH(PMe_3)C_2H_4]^+$  in Lösung ver-

mutlich eine fluktuierende Struktur besitzt. Beim schrittweisen Abkühlen einer  $[D_6]$ Aceton-Lösung von  $7$  von  $+35$  auf  $-78^\circ C$  tritt eine Intensitätszunahme des Hydridsignals ein, begleitet von einer bereits bei  $+20^\circ C$  bemerkbaren Verschärfung des Signals der Ethylenprotonen, dessen Aufspaltung bei  $+10^\circ C$  einem AB-Spektrum ähnelt. Bei weiterem Abkühlen verbreitert sich das Signal wieder und verschwindet bei  $-29^\circ C$  vollkommen. Unterhalb  $-44^\circ C$  zeichnet sich erneut eine Verschärfung unter Herausbildung komplexer Multipletts ab. Die beobachteten Veränderungen sind reversibel. Erwärmt man die gleiche Probe (nach Ersatz von  $[D_6]$ Aceton durch  $[D_3]$ Nitromethan) von  $35$  auf maximal  $70^\circ C$ , so verschwinden bei  $66^\circ C$  die Signale des Hydridprotons und der Ethylenprotonen im Untergrund. Etwa ab  $60^\circ C$  beginnt die thermische Zersetzung von  $7$  in Nitromethan.

Die Temperaturabhängigkeit des Spektrums weist auf ein Gleichgewicht zwischen dem Ethylen(hydrido)- und dem entsprechenden Ethylruthenium-Kation hin. Möglicherweise ist an der Umlagerung (für die bei  $66^\circ C$  die Koaleszenzbedingung erfüllt ist) das Solvens beteiligt. Wir nehmen an, daß das Kation  $[C_6H_6RuC_2H_3(S)PMe_3]^+$  ( $S =$  Solvens) nur in sehr geringer Konzentration vorliegt, da auch bei  $70^\circ C$  nur jeweils ein Signal für die  $C_6H_6$ - und die  $PMe_3$ -Protonen zu beobachten ist.

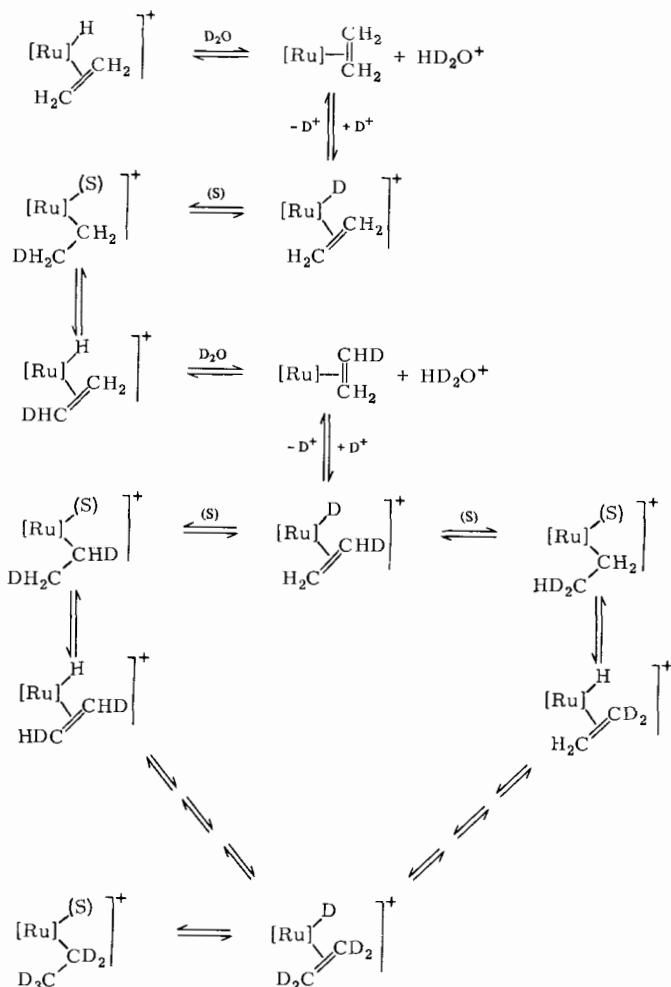


Mit der Annahme eines Gleichgewichts gemäß Gl. (7) stimmen auch Deuterierungsexperimente überein. Gibt man einen Tropfen  $D_2O$  zu einer Lösung von  $7$  in  $[D_6]$ Aceton oder  $[D_3]$ Nitromethan, so verschwinden im  $^1H$ -NMR-Spektrum die Signale der Ethylenprotonen und des Hydridprotons sehr rasch. Gleichzeitig nimmt die Intensität des Signals von HDO zu. Die Beobachtungen lassen auf eine Folge von Gleichgewichtsschritten schließen, die in Schema 1 zusammengefaßt sind.

Überraschenderweise ist für die Hydrido(olefin)osmium-Komplexe  $8$  und  $9$  in Lösung kein Gleichgewicht mit den entsprechenden Alkyl-Isomeren nachweisbar. Die  $^1H$ -NMR-Spektren verändern sich zwischen  $-78^\circ C$  und der Siedetemperatur von  $[D_3]$ Nitromethan nicht, und es findet in Übereinstimmung damit bei Zugabe von  $D_2O$  auch kein H/D-Austausch statt. Wir nehmen an, daß in den Kationen  $[C_6H_6OsH(PMe_3)C_2H_3R]^+$  eine stärkere M-H-Bindung als in dem Kation  $[C_6H_6RuH(PMe_3)C_2H_4]^+$  vorliegt und daß dies auf die Zunahme der Metall-Basizität beim Übergang vom 4d- zum 5d-Element zurückzuführen ist<sup>11)</sup>.

Für die zu  $[C_6H_6RuH(PMe_3)C_2H_4]^+$  strukturanalogen Rhodiumkomplexe  $[C_5H_5RhH(PR_3)C_2H_4]^+$  ( $R = Me, iPr$ ) wurde in Lösung ebenfalls ein Gleichgewicht zwischen dem (Ethylen)hydrido- und dem Ethyl-Kation nachgewiesen<sup>4)</sup>. Darüber hinaus haben Untersuchungen von *Osborn*<sup>12)</sup>, *Bennett*<sup>13)</sup> und in jüngster Zeit von *Pardy*<sup>14)</sup> gezeigt, daß auch die *Bis*(ethylen)hydrido-Komplexe  $[(diphos)_2MoH(C_2H_4)_2]^+$ ,  $[C_6Me_6RuH(C_2H_4)_2]^+$  und  $[(C_5Me_4Et)CoH(C_2H_4)_2]^+$  in Lösung eine fluktuierende Struktur besitzen. Das Verhalten der Osmiumverbindungen  $8$  und  $9$  stellt insofern eine Ausnahme dar. Daß jedoch auch in den Kationen  $[C_6H_6OsH(PMe_3)C_2H_3R]^+$  eine Hydridverschiebung vom Metall zum Olefin möglich ist, belegen die Umsetzungen der Komplexe  $8, 9$  mit Nucleophilen.

Schema 1 ([Ru] =  $C_6H_6(PMe_3)Ru$ ; S = Solvens)

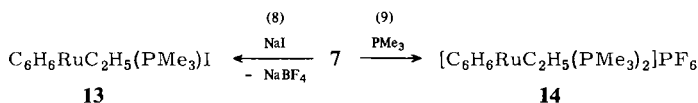


### 3. Reaktionen der Hydrido(olefin)- und Methyl(olefin)metall-Kationen

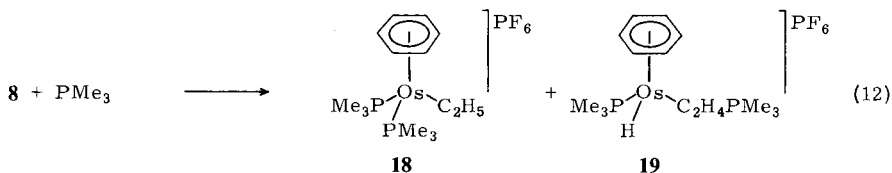
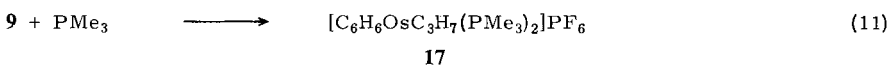
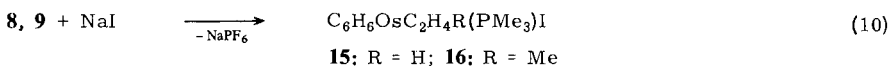
Die Rutheniumverbindung **7** reagiert mit NaI in Aceton augenblicklich zu dem tiefroten Neutralkomplex  $C_6H_6RuC_2H_5(PMe_3)I$  (**13**). Analog bildet sich aus dem durch Deuterierung von **7** erhaltenen Kation  $[C_6H_6RuD(PMe_3)C_2D_4]^+$  und NaI die Verbindung  $C_6H_6RuC_2D_3(PMe_3)I$  (**13-D<sub>3</sub>**). Ihr  $^1H$ -NMR-Spektrum stimmt mit Ausnahme des fehlenden Signals der Ethylprotonen mit demjenigen von **13** überein. Bei der Einwirkung von Trimethylphosphan auf **7** entsteht der Komplex  $[C_6H_6RuC_2H_5(PMe_3)_2]PF_6$  (**14**), der auch aus  $C_6H_6Ru(PMe_3)_2$  und  $C_2H_5I$  in Gegenwart von  $NH_4PF_6$  erhältlich ist<sup>1)</sup>. Mit NaBr reagiert **7** nur sehr langsam (vermutlich zu der  $^1H$ -NMR-spektroskopisch charakterisierten Verbindung  $C_6H_6RuC_2H_5(PMe_3)Br$ ), während mit NaCl und NaF keine Umsetzung zu beobachten ist.

Völlig inert (bei Raumtemperatur) ist **7** auch gegenüber CO und  $P(iPr)_3$ . Die Benzolruthenium-Verbindung verhält sich damit grundsätzlich verschieden zu dem struktur-analogen (Cyclopentadienyl)rhodium-Komplex  $[C_5H_5RhH(PMe_3)C_2H_4]BF_4$ , der mit CO und  $P(iPr)_3$  unter Verdrängung des Ethylens zu  $[C_5H_5RhH(PMe_3)CO]BF_4$  bzw.  $[C_5H_5RhH(PMe_3)P(iPr)_3]BF_4$  reagiert<sup>15)</sup>.

Die Reaktionen der Osmium-Verbindungen **8** und **9** mit Natriumiodid verlaufen wesentlich langsamer als bei **7**, ergeben jedoch die erwarteten Alkylido-Komplexe **15** und **16**. Der Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen **7** und **8** deutet an, daß wahrscheinlich die Umlagerung des (Ethylen)hydridometall- in das Ethylmetall-Kation und nicht die Addition des Iodids geschwindigkeitsbestimmend ist.



(**13**-D<sub>5</sub>: C<sub>2</sub>D<sub>5</sub> statt C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)



Mit Trimethylphosphan reagiert **9** – ähnlich wie **7** – unter Hydridverschiebung zu  $[C_6H_6OsC_3H_7(PMe_3)_2]PF_6$  (**17**), während aus **8** und  $PMe_3$  ein Produktgemisch aus  $[C_6H_6OsC_2H_5(PMe_3)_2]PF_6$  (**18**) und  $[C_6H_6OsH(PMe_3)C_2H_4PMe_3]PF_6$  (**19**) entsteht. Das Verhältnis der beiden Isomeren beträgt ca. 3 : 2. Im Gegensatz zu dem Hydrido(propen)-Komplex **9**, der sich „normal“ verhält, besitzt das  $[C_6H_6OsH(PMe_3)C_2H_4]^+$ -Kation offensichtlich zwei elektrophile Zentren, an denen das Phosphan angreifen kann.

Die bei der Bildung von **15** aus **8** erfolgende Hydridwanderung ist vollkommen reversibel. Entfernt man den Iodidliganden in **15** durch Umsetzung mit  $AgPF_6$ , so bildet sich sehr rasch und quantitativ der (Ethylen)hydrido-Komplex **8**, vermutlich über die Zwischenstufe  $[C_6H_6OsC_2H_5(PMe_3)]^+$  und nachfolgende  $\beta$ -H-Verschiebung.

Die Zusammensetzung der nach Gl. (8) – (12) erhaltenen Produkte ist durch Elementaranalysen und Massenspektren gesichert. Für die Verbindungen **16** und **17** nehmen wir aufgrund der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (siehe Tab. 2) an, daß ein *n*-Propyl- und nicht ein Isopropyligand vorliegt. Damit stimmt auch das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **17** überein.



Es zeigt (in  $[D_6]$ Aceton) Signale bei  $\delta = 86.25$  (t,  $J(PC) = 2.6$  Hz) für  $C_6H_6$ , 19.78 (vt,  $N = 41.0$  Hz) für  $P(CH_3)_3$  und  $-6.43$  (t,  $J(PC) = 16.2$  Hz), 34.31 (t,  $J(PC) = 4.9$  Hz), 28.95 (s) für die  $C_\alpha$ -,  $C_\beta$ - und  $C_\gamma$ -Kohlenstoffatome der  $n$ - $C_3H_7$ -Gruppe.

Tab. 2.  $^1H$ - und  $^{31}P$ -NMR-Daten der Komplexe **13**, **15**–**18** und **20**–**22** in  $[D_6]$ Aceton ( $^1H$ :  $\delta$  in ppm, int. TMS;  $^{31}P$ :  $\delta$  in ppm, 85%  $H_3PO_4$  ext.;  $J$  und  $N$  in Hz)

Komplex	$C_6H_6$		$PMe_3$		MR		$PMe_3$ $\delta$
	$\delta$	$J_{PH}$	$\delta$	$J_{PH(N)}$	$\delta$	$J_{PH}$	
<b>13</b>	5.36 (d)	1.2	1.59 (d)	9.6	a)		
*)	5.31 (d)	1.0	1.50 (d)	9.8	a)		
<b>15</b>	5.41 (d)	0.9	1.69 (d)	9.8	a)		
<b>16</b>	5.35 (d)	0.9	1.67 (d)	9.8	0.85 (m) <sup>b)</sup>		
<b>17</b>	5.83 (t)	0.9	1.72 (vt)	9.6	0.90 (m)		-45.80 (s)
					1.50 (m) <sup>b)</sup>		
<b>18</b>	5.87 (t)	0.9	1.70 (vt)	9.8	a)		-43.79 (s)
<b>20</b>	5.43 (d)	1.0	1.55 (d)	9.8	0.80 (d)	8.8	
<b>21</b>	5.42 (d)	0.9	1.70 (d)	10.0	1.30 (d)	9.2	
<b>22</b>	5.83 (t)	0.9	1.70 (vt)	9.8	0.55 (t)	8.0	-45.96 (s)

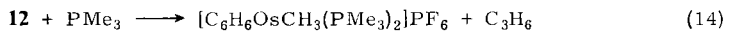
\*)  $C_6H_6RuC_2H_5(PMe_3)Br$ . – a) Signal liegt weitgehend unter dem Signal der  $PMe_3$ -Protonen. – b) Weitere Signale der  $C_3H_7$ -Protonen sind vom Signal der  $PMe_3$ -Protonen verdeckt.

Die Umsetzungen der Methyl(olefin)metall-Komplexe **10**–**12** mit NaI in Aceton führen zu einer Verdrängung des koordinierten Olefins. Es entstehen gemäß Gl. (13) nahezu quantitativ die Neutralverbindungen **20** und **21**. Analog reagiert der (Propen)osmium-Komplex **12** mit Trimethylphosphan zu  $[C_6H_6OsCH_3(PMe_3)_2]PF_6$  (**22**). Diese Verbindung ist nicht auf dem Wege über die oxidative Addition von Methyljodid an  $C_6H_6Os(PMe_3)_2$  erhältlich, da der (Benzol)bis(trimethylphosphan)osmium(0)-Komplex bis jetzt nicht existiert<sup>1)</sup>.

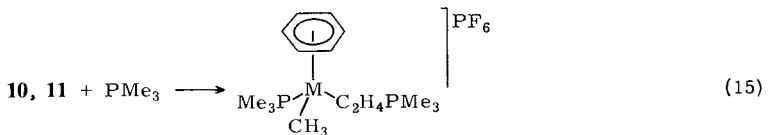


**20**: M = Ru

**21**: M = Os



**22**



**23**: M = Ru; **24**: M = Os

Bei den Reaktionen der Verbindungen **10** und **11** mit  $PMe_3$  findet keine Ligandenverdrängung, sondern eine nucleophile Addition des Phosphans an das Ethen statt. Es bilden sich kationische Dialkylmetall-Komplexe **23**, **24**, in denen die positive Ladung weitestgehend auf dem quartären Phosphoratom der  $C_2H_4PMe_3$ -Gruppe lokalisiert ist.

Dies wird vor allem aus dem Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **23** mit denen der Verbindungen  $\text{C}_6\text{R}_6\text{Ru}(\text{CH}_3)_2\text{PR}_3^{16,17}$  deutlich. Die Komplexe **23** und **24** sind in Lösung sehr, in fester Form mäßig luftempfindlich und thermisch recht stabil. Ihre  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3.  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Komplexe **19**, **23** (in  $[\text{D}_6]$ Aceton) und **24** (in  $[\text{D}_3]$ Nitromethan) ( $^1\text{H}$ :  $\delta$  in ppm, int. TMS;  $^{31}\text{P}$ :  $\delta$  in ppm, 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.:  $J$  in Hz)

		<b>19</b>	<b>23</b>	<b>24</b>
$\text{C}_6\text{H}_6$	$\delta(J_{\text{PH}})$	5.11 (dd) <sup>a)</sup> (1.0)	5.16 (d) (1.2)	5.00 (d) (0.9)
$\text{MPMe}_3$	$\delta(J_{\text{PH}})$	1.59 (d) (9.6)	1.31 (d) (8.7)	1.41 (d) (9.4)
$\text{C}_2\text{H}_4$	$\delta$	b)	2.46 (m)	2.60 (m)
$\text{C}_2\text{H}_4\text{PMe}_3$	$\delta(J_{\text{PH}})$	1.85 (d) (14.0)	1.82 (d) (14.4)	1.73 (d) (14.8)
$\text{MR}$	$\delta(J_{\text{PH}})$	-11.17 (d) (43.0)	-0.05 (d) (7.4)	0.35 (d) (8.5)
$\text{MPMe}_3$	$\delta$	-43.61 (d)	7.80 (d)	-44.33 (d)
$\text{C}_2\text{H}_4\text{PMe}_3$	$\delta(J_{\text{PP}})$	22.77 (d) (3.9)	20.02 (d) (6.0)	21.50 (d) (3.4)

a)  $J_{\text{HH}} = 0.5$  Hz. – b) Signal der  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Protonen nicht genau lokalisierbar.

Die Erkenntnis, daß bei der Einwirkung tertiärer Phosphane und Phosphite auf (Ethylen)ruthenium(II)-Komplexe die nucleophile Addition von  $\text{PR}_3$  bzw.  $\text{P}(\text{OR})_3$  am Ethylen kinetisch begünstigt ist, bestätigt frühere Beobachtungen von uns<sup>18)</sup> und stimmt auch mit kürzlich publizierten Ergebnissen von *Stephenson* und *Mawby*<sup>19)</sup> überein. Die zuletzt genannte Studie, die von  $\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)\text{L}_2$  ( $\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$ ,  $\text{AsMe}_2\text{Ph}$ ) als Ausgangsverbindungen ausgeht<sup>19)</sup>, belegt, daß bei tiefer Temperatur der Angriff des Phosphans am Ethylen, bei höherer Temperatur dagegen die Verdrängung des olefinischen Liganden dominiert. Daß auch bei den Umsetzungen *kationischer* Methyl(ethylen)-Komplexe mit Phosphanen neben der Addition eine Substitution des Ethylens eintreten kann, haben *Cooper* und *Green*<sup>20)</sup> am System  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WCH}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^+ / \text{PR}_3$  bewiesen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung mit Sachmitteln, dem *Fonds der Chemischen Industrie* zusätzlich für ein Doktorandenstipendium (für R. W.). Frau *G. Liebler* sind wir für geschickte experimentelle Mitarbeit, Frau *M. Rothenburger* und Fräulein *R. Schedl* für Elementaranalysen, Frau *Dr. G. Lange* und Frau *U. Neumann* für Massenspektren, Herrn *Dr. W. Buchner* und Herrn *C. P. Kneis* für  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen und vor allem der *DEGUSSA* für wertvolle Chemikalienspenden zu aufrichtigem Dank verbunden.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in  $\text{N}_2$ -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Synthese der Ausgangskomplexe  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}(\text{PMe}_3)(\text{ac})]\text{PF}_6$  und  $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2(\text{PMe}_3)$  erfolgte nach Literaturangaben<sup>6)</sup>. – NMR: Varian T 60, XL 100 und Bruker WH 90. – IR: Perkin Elmer 457. – MS: Varian MAT CH 7 (70 eV). – Äquivalentleitfähigkeit in Nitromethan. – Analytische Daten der dargestellten Komplexe s. Tab. 4.

$[C_6H_6RuCl(PMe_3)C_2H_4]PF_6$  (1): In eine Lösung von 226 mg (0.46 mmol)  $[C_6H_6RuCl(PMe_3)(ac)]PF_6$  in 5 ml Aceton wird bei Raumtemp. mit einer Kapillare 15 min Ethylen eingeleitet. Gleichzeitig tropft man langsam 30 ml Ether zu. Es fällt ein gelber Niederschlag aus, den man absetzen läßt. Die überstehende Lösung wird abgegossen, das Produkt dreimal mit je 5 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 140 mg (66%). –  $^{13}C$ -NMR ( $[D_3]$ Nitromethan):  $\delta = 98.28$  (d),  $J_{PC} = 2.2$  Hz,  $C_6H_6$ ; 61.01 (s),  $C_2H_4$ ; 17.56 (d),  $J_{PC} = 39.0$  Hz,  $P(CH_3)_3$ . – Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda = 85$   $cm^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot mol^{-1}$ .

*Komplexe*  $[C_6H_6OsI(PMe_3)C_2H_3R]PF_6$  (2, 3): 600 mg (1.0 mmol)  $C_6H_6OsI_2(PMe_3)$  werden in 10 ml Aceton suspendiert und das Lösungsmittel mit  $C_2H_4$  bzw.  $C_3H_6$  gesättigt. Unter fortwährendem Durchleiten des Olefins tropft man zu der Suspension langsam eine Lösung von 263 mg (1.0 mmol)  $AgPF_6$  in 5 ml Aceton. Die Ausgangsverbindung geht dabei in Lösung, und gleichzeitig fällt ein gelber Niederschlag von  $AgI$  aus. Dieser wird abfiltriert und das Produkt aus dem Filtrat unter weiterem Einleiten von  $C_2H_4$  bzw.  $C_3H_6$  mit Ether gefällt. Die überstehende Lösung wird dekantiert, der Niederschlag dreimal mit je 5 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. ca. 70%.

Tab. 4. Analytische Daten der dargestellten Komplexe

		Summenformel (Molmasse)		C	H	M
1	(Benzol)chloro(ethylen)(trimethylphosphan)ruthenium(II)-hexafluorophosphat	$C_{11}H_{19}ClF_6P_2Ru$ (463.8)	Ber. 28.49 Gef. 28.63	4.14 4.18	21.79 22.30	
2	(Benzol)(ethylen)iodo(trimethylphosphan)osmium(II)-hexafluorophosphat	$C_{11}H_{19}F_6IOsP_2$ (644.3)	Ber. 20.50 Gef. 20.47	2.98 3.30	29.52 29.76	
3	(Benzol)iido(propen)(trimethylphosphan)osmium(II)-hexafluorophosphat	$C_{12}H_{21}F_6IOsP_2$ (658.4)	Ber. 21.89 Gef. 21.45	3.92 3.45		
5	(Benzol)(ethylen)(trimethylphosphan)osmium(0)	$C_{11}H_{19}OsP$ (372.4) <sup>a)</sup>	Ber. 35.47 Gef. 35.32	5.15 5.01	51.06 50.75	
6	(Benzol)(propen)(trimethylphosphan)osmium(0)	$C_{12}H_{21}OsP$ (386.4) <sup>b)</sup>	Ber. 37.29 Gef. 37.11	5.49 5.56	49.21 49.33	
7	(Benzol)(ethylen)hydrido(trimethylphosphan)ruthenium(II)-tetrafluoroborat	$C_{11}H_{20}BF_4PRu$ (371.2)	Ber. 35.59 Gef. 35.55	5.44 5.20	27.23 26.76	
8	(Benzol)(ethylen)hydrido(trimethylphosphan)osmium(II)-hexafluorophosphat	$C_{11}H_{20}F_6OsP_2$ (518.5)	Ber. 25.48 Gef. 25.60	3.90 4.17	36.69 36.45	
9	(Benzol)hydrido(propen)(trimethylphosphan)osmium(II)-hexafluorophosphat	$C_{12}H_{22}F_6OsP_2$ (532.5)	Ber. 27.07 Gef. 26.67	4.17 4.37		
10	(Benzol)(ethylen)methyl(trimethylphosphan)ruthenium(II)-hexafluorophosphat	$C_{12}H_{22}F_6P_2Ru$ (443.4)	Ber. 32.51 Gef. 32.66	5.01 4.60	22.80 23.35	
11	(Benzol)(ethylen)methyl(trimethylphosphan)osmium(II)-hexafluorophosphat	$C_{12}H_{22}F_6OsP_2$ (532.5)	Ber. 27.07 Gef. 27.17	4.17 4.28	35.72 36.01	
12	(Benzol)methyl(propen)(trimethylphosphan)osmium(II)-hexafluorophosphat	$C_{13}H_{24}F_6OsP_2$ (546.5)	Ber. 28.57 Gef. 28.48	4.44 4.46	34.89 35.07	
13	(Benzol)ethylido(trimethylphosphan)ruthenium(II)	$C_{11}H_{20}IPRu$ (411.3) <sup>c)</sup>	Ber. 32.12 Gef. 31.98	4.91 4.70		

Tab. 4 (Fortsetzung)

		Summenformel (Molmasse)	C	H	M
15	(Benzol)ethyliodo(trimethylphosphan)osmium(II)	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> IOsP (500.4)	Ber. 26.40 Gef. 26.37	4.04 4.11	38.01 37.79
16	(Benzol)iodopropyl(trimethylphosphan)osmium(II)	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> IOsP (514.4) <sup>d)</sup>	Ber. 28.02 Gef. 28.75	4.32 4.38	36.96 36.72
17	(Benzol)propylbis(trimethylphosphan)osmium(II)-hexafluorophosphat	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> F <sub>6</sub> OsP <sub>3</sub> (608.6)	Ber. 29.60 Gef. 29.54	5.14 5.27	31.25 31.10
20	(Benzol)iodomethyl(trimethylphosphan)ruthenium(II)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> IPRu (397.2) <sup>e)</sup>	Ber. 30.24 Gef. 29.60	4.58 4.26	25.44 25.06
21	(Benzol)iodomethyl(trimethylphosphan)osmium(II)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> IOsP (486.4) <sup>f)</sup>	Ber. 24.69 Gef. 24.23	3.74 3.67	39.11 38.86
22	(Benzol)methylbis(trimethylphosphan)osmium(II)-hexafluorophosphat	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> F <sub>6</sub> OsP <sub>3</sub> (580.5)	Ber. 26.89 Gef. 27.07	4.70 4.72	32.76 32.49
23	(Benzol)methyl(trimethylphosphan)[2-(trimethylphosphonio)ethyl]ruthenium(II)-hexafluorophosphat	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> F <sub>6</sub> P <sub>3</sub> Ru (519.4)	Ber. 34.68 Gef. 34.54	6.03 5.92	19.46 19.81
24	(Benzol)methyl(trimethylphosphan)[2-(trimethylphosphonio)ethyl]osmium(II)-hexafluorophosphat	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> F <sub>6</sub> OsP <sub>3</sub> (608.6)	Ber. 29.60 Gef. 29.58	5.14 5.14	31.25 31.14

a) Molmasse 372 (MS). — b) Molmasse 386 (MS). — c) Molmasse 412 (MS). — d) Molmasse 514 (MS). — e) Molmasse 398 (MS). — f) Molmasse 486 (MS).

*C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Ru(PMe<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (4)*: Zu einer Suspension von 232 mg (0.50 mmol) **1** in 2 ml THF wird bei -78 °C eine Lösung von 1.0 mmol NaC<sub>10</sub>H<sub>8</sub> in THF getropft. Dann wird mit 10 ml Hexan versetzt, 5 min bei -78 °C gerührt, über Filterflocken filtriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Man erhält ein orangefarbenes Produktgemisch, das hauptsächlich aus Naphthalin und **4** besteht. Dieses wird mit HBF<sub>4</sub> in Propionsäureanhydrid (wie unten beschrieben) in **7** übergeführt und dieser Komplex in THF mit überschüssigem NaH reduziert. Es entsteht ein orangefarbener Feststoff, der neben **4** noch Verunreinigungen enthält, die auch durch Extraktion mit Pentan nicht vollständig abgetrennt werden konnten. Die Charakterisierung von **4** erfolgte durch das <sup>1</sup>H-NMR- (Tab. 1) und das Massenspektrum [*m/e* (*I<sub>r</sub>*) = 284 (47%; M<sup>+</sup>), 256 (100; M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)].

*Komplexe C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Os(PMe<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>R (5, 6)*: Zu einer Suspension von 0.50 mmol **2** bzw. **3** in 2 ml THF wird bei -78 °C eine Lösung von 1.0 mmol NaC<sub>10</sub>H<sub>8</sub> in THF getropft. Nach vorsichtigem Erwärmen und gleichzeitigem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand bei Raumtemp. mit 10 ml Benzol extrahiert und die Benzollösung rasch über Filterflocken filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne gebracht, der verbleibende Feststoff in 2 ml THF gelöst und die Lösung bei -78 °C mit 130 mg (0.80 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> versetzt. Die nach entsprechender Aufarbeitung (siehe unten) erhaltenen Komplexe **8**, **9** werden in wenigen ml THF gelöst und mit überschüssigem NaH reduziert. Nach beendeter Gasentwicklung wird die Lösung noch 5 min gerührt und danach zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit 10 ml Pentan extrahiert, die Lösung filtriert und auf ca. 1 ml eingengt. Nach Abkühlen auf -78 °C entstehen gelbe, sehr luftempfindliche Kristalle. Ausb. 25 - 35% (bezogen auf **2**, **3**). Schmp. 107 °C (**5**) bzw. 94 °C (**6**).

$[C_6H_6RuH(PMe_3)C_2H_4]BF_4$  (7): Das wie oben beschrieben aus **1** und  $NaC_{10}H_8$  erhaltene Produktgemisch von **4** und Naphthalin wird in 3 ml THF gelöst und die Lösung bei  $-78^\circ C$  tropfenweise mit 0.1 ml 50% wäßriger  $HF_4/$ Propionsäureanhydrid (1 : 4) versetzt. Nach Zugabe von 20 ml Ether entsteht ein nahezu farbloser Niederschlag, der nach Dekantieren dreimal mit je 5 ml Ether gewaschen und aus Aceton/Ether umkristallisiert wird. Ausb. ca. 80% (bezogen auf **4**).

**Komplexe**  $[C_6H_6OsH(PMe_3)C_2H_3R]PF_6$  (**8**, **9**): Das wie oben beschrieben aus **2** bzw. **3** und  $NaC_{10}H_8$  erhaltene Rohprodukt von **5** bzw. **6** wird in 2 ml THF gelöst und die Lösung bei  $-78^\circ C$  mit 130 mg (0.80 mmol)  $NH_4PF_6$  versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird freiwerdendes  $NH_3$  durch mehrmaliges kurzes Evakuieren entfernt, und die in der Lösung vorhandenen Salze werden durch langsame Zugabe von 20 ml Ether gefällt. Der nahezu farblose Niederschlag wird filtriert, mit Ether gewaschen, i. Vak. getrocknet und aus  $CH_2Cl_2$ /Ether umkristallisiert. Ausb. ca. 90% (bezogen auf **5** bzw. **6**).

**Komplexe**  $[C_6H_6MCH_3(PMe_3)C_2H_3R]PF_6$  (**10**–**12**): Eine wie oben beschrieben aus 0.50 mmol **1**–**3** und 1.0 mmol  $NaC_{10}H_8$  frisch hergestellte Lösung von **4**–**6** in 2 ml THF wird bei  $-78^\circ C$  langsam mit einem Überschuß (ca. 0.1 ml) Methyljodid versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird noch 5 min gerührt und die gelbbraune Suspension zur Vervollständigung der Fällung mit 20 ml Ether versetzt. Den gebildeten feinkristallinen Niederschlag läßt man absitzen, dekantiert und wäscht mit Ether. Der i. Vak. getrocknete Rückstand wird mit 100 mg (0.60 mmol)  $NH_4PF_6$  versetzt und in 2 ml Methanol aufgenommen. Dabei fällt das Produkt bereits teilweise aus. Nach Zugabe von 10 ml Ether wird dekantiert, der Niederschlag mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Nach Umkristallisieren aus  $CH_2Cl_2$ /Ether erhält man hellbraune Kristalle. Ausb. 80–90%. –  $^{13}C$ -NMR von **10** ( $[D_3]$ Nitromethan):  $\delta = 100.71$  (d),  $J_{PC} = 2.9$  Hz,  $C_6H_6$ ; 46.18 (d),  $J_{PC} = 2.2$  Hz,  $C_2H_4$ ; 16.70 (d),  $J_{PC} = 36.8$  Hz,  $P(CH_3)_3$ ;  $-13.96$  (d),  $J_{PC} = 14.7$  Hz,  $RuCH_3$ .

**Komplexe**  $C_6H_6MC_2H_4R(PMe_3)I$  (**13**, **15**, **16**): Eine Lösung von 0.10 mmol **7**–**9** in 1 ml Aceton wird mit 30 mg (0.20 mmol) NaI versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 3 ml Hexan bildet sich ein farbloser Niederschlag ( $NaPF_6$ ), der abfiltriert wird. Das Filtrat wird zur Trockne gebracht, der Rückstand in Hexan aufgenommen und die Lösung filtriert. Nach Abkühlen auf  $-78^\circ C$  erhält man rote (**13**) bzw. gelbe (**15**, **16**), ziemlich luftstabile Kristalle. Ausb. 60–70%. Schmp.  $123^\circ C$  (**13**),  $138^\circ C$  (**15**) bzw.  $96^\circ C$  (**16**).

Die Darstellung von  $C_6H_6RuC_2D_5(PMe_3)I$  (**13**- $D_5$ ) erfolgt analog. Die Lösung von **7** in Aceton wird vor der Zugabe von NaI mit 0.1 ml  $D_2O$  versetzt, kurz gerührt und danach wie bei **13** aufgearbeitet. Ausb. ca. 70%.

Bei der Reaktion von **7** mit NaBr in Aceton bei  $50^\circ C$  entsteht der Komplex  $C_6H_6RuC_2H_5(PMe_3)Br$ , der NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde (Tab. 2).

$[C_6H_6OsC_3H_7(PMe_3)_2]PF_6$  (**17**): Eine Lösung von 53 mg (0.10 mmol) **9** in 0.5 ml Aceton wird mit 20  $\mu$ l (0.20 mmol)  $PMe_3$  versetzt und 2 1/2 h bei  $50^\circ C$  gerührt. Nach Zugabe von 5 ml Ether bildet sich ein farbloser Niederschlag, der mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 58 mg (85%).

**Reaktion von 8 mit  $PMe_3$** : Eine Lösung von 50 mg (0.10 mmol) **8** in 0.5 ml Nitromethan wird mit 10  $\mu$ l (0.10 mmol)  $PMe_3$  versetzt und 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 10 ml Ether bildet sich ein farbloser Niederschlag, der mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 49 mg (86%). Laut  $^1H$ -NMR-Spektrum (Tab. 2 und 3) besteht der erhaltene Feststoff aus einem Gemisch der Isomeren **18** und **19**, die durch Umkristallisieren aus Aceton/Ether nicht getrennt werden konnten.

**18/19**:  $C_{14}H_{29}F_6OsP_3$  (594.5) Ber. C 28.28 H 4.93 Ru 31.99 Gef. C 27.83 H 5.00 Ru 31.81

**Komplexe  $C_6H_6MCH_3(PMe_3)I$  (20, 21):** Eine Lösung von 0.10 mmol **10**–**12** in 1 ml Aceton wird mit 22 mg (0.15 mmol) NaI versetzt und für **10** 30 min bei Raumtemp., für **11** und **12** 5 h bei 60°C gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit 5 ml  $CH_2Cl_2$  extrahiert und die Lösung filtriert. Nach Einengen des Filtrats auf ca. 1 ml, Zugabe von 5 ml Hexan und Abkühlen auf –50°C bilden sich tiefrote (**20**) bzw. gelbe (**21**) Kristalle. Ausb. 75–80%.

**$[C_6H_6OsCH_3(PMe_3)_2]PF_6$  (22):** Eine Lösung von 60 mg (0.11 mmol) **12** in 0.5 ml Aceton wird mit 20 µl (0.20 mmol)  $PMe_3$  versetzt und 6 h bei 60°C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt, wie für **17** beschrieben. Farbloser Feststoff. Ausb. 57 mg (90%).

**Komplexe  $[C_6H_6MCH_3(PMe_3)(C_2H_4PMe_3)]PF_6$  (23, 24):** Eine Lösung von 0.10 mmol **10** bzw. **11** in 1 ml Aceton wird mit 15 µl (0.15 mmol)  $PMe_3$  versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 4 ml Ether erhält man einen farblosen Niederschlag, der mehrmals mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 85–90%.

- 
- 1) H. Mittel.: R. Werner und H. Werner, Chem. Ber. **115**, 3781 (1982).  
 2) M. Herberhold, Metal  $\pi$ -Complexes, Vol. II, Part. 2, Kap. X; Verlag Elsevier, Amsterdam-London-New York 1974; G. W. Parshall, Homogeneous Catalysis, Kap. 3, Verlag John Wiley and Sons, New York-Chichester-Brisbane-Toronto 1980.  
 3) G. E. Coates, M. L. H. Green und K. Wade, Organometallic Compounds, Vol. II, Kap. 7, Verlag Methuen u. Co. 1968; P. J. Davidson, M. F. Lappert und R. Pearce, Chem. Rev. **76**, 219 (1976).  
 4) H. Werner und R. Feser, J. Organomet. Chem. **232**, 351 (1982).  
 5) L. Hofmann und H. Werner, unveröffentlichte Ergebnisse.  
 6) H. Werner und R. Werner, Chem. Ber. **115**, 3766 (1982).  
 7) H. Werner und R. Werner, J. Organomet. Chem. **174**, C 63 (1979).  
 8) H. Werner und R. Werner, J. Organomet. Chem. **194**, C 7 (1980).  
 9) P. S. Pregosin und R. W. Kunz,  $^{31}P$  and  $^{13}C$  NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1979.  
 10) H. R. Christen, Grundlagen der organischen Chemie, S. 228, 506; Verlag Sauerländer, Aarau 1970; K. Stanley und M. C. Baird, J. Am. Chem. Soc. **97**, 6598 (1975); H. Brunner, Adv. Organomet. Chem. **18**, 186 (1980).  
 11) D. F. Shriver, Acc. Chem. Res. **3**, 231 (1970).  
 12) J. W. Byrne, H. V. Blaser und J. A. Osborn, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3871 (1975); J. W. Byrne, J. R. Kress, J. A. Osborn, L. Picard und R. E. Weiss, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 662.  
 13) M. A. Bennett, persönliche Mitteilung.  
 14) R. B. A. Pardy, M. J. Taylor, E. C. Constable, J. D. Mersh und J. K. M. Sanders, J. Organomet. Chem. **231**, C 25 (1982).  
 15) R. Feser und H. Werner, J. Organomet. Chem. **233**, 193 (1982).  
 16) M. A. Bennett und A. K. Smith, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 233.  
 17) H. Werner und H. Kletzin, J. Organomet. Chem. **228**, 289 (1982).  
 18) H. Werner, R. Feser und R. Werner, J. Organomet. Chem. **181**, C 7 (1979).  
 19) M. Stephenson und R. J. Mawby, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1981**, 2112.  
 20) N. J. Cooper und M. L. H. Green, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1979**, 1121.

[305/82]