

Chem. Ber. 118, 4543–4552 (1985)

Aromaten(phosphan)metall-Komplexe, IX<sup>1)</sup>**Synthese und Elektrophilie dikationischer (Aromaten)metall(II)-Komplexe des Typs  $[C_6R'_6M(PMe_3)_2C_2H_3R]^2+$  (M = Ru, Os)**

Helmut Werner\* und Rainer Werner

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

Eingegangen am 14. Februar 1985

Die Komplexe  $[C_6H_6MC_2H_4R(PMe_3)_2]PF_6$  (3–7) reagieren mit  $[CPh_3]PF_6$  unter Hydrid-Eliminierung zu den Aromaten(olefin)ruthenium(II)- und -osmium(II)-Verbindungen  $[C_6H_6M(PMe_3)_2C_2H_3R](PF_6)_2$  (8–12). Aus  $[C_6H_6RuH(PMe_3)_2]PF_6$  (1) und  $[OEt_3]BF_4$  erhält man in Aceton (ac) den Solvat-Komplex  $[C_6H_6Ru(PMe_3)_2(ac)](BF_4)_2$  (2), der gegenüber Olefinen inert ist und keinen Ligandenaustausch eingeht. Bei Umsetzung von  $[C_6H_6Ru(PMe_3)_2C_2H_4](PF_6)_2$  (8) mit  $PMe_3$ ,  $PiPr_3$ ,  $PPh_3$  und  $P(OMe)_3$  entstehen unter Addition des Nucleophils am Ethylen die Verbindungen  $[C_6H_6Ru(C_2H_4PR_3)(PMe_3)_2](PF_6)_2$  (13–16); analog bildet sich aus  $[C_6Me_6Ru(PMe_3)_2C_2H_4](PF_6)_2$  (21) und  $PMe_3$  der Komplex  $[C_6Me_6Ru(C_2H_4PMe_3)(PMe_3)_2](PF_6)_2$  (22). Harte Basen wie  $NEt_3$ ,  $NaOMe$  und  $LiMe$  reagieren mit 3 unter nucleophiler Addition am Aromaten und Bildung der  $(\eta^5\text{-Cyclohexadienyl})ruthenium(II)$ -Verbindungen 18–20. Auf gleiche Weise werden durch Reaktion von  $[C_6H_6Ru(PMe_3)_3](PF_6)_2$  (23) mit  $NEt_3$  und  $LiMe$  die Komplexe  $[(6\text{-Et}_3N\text{-}\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6)\text{-Ru}(PMe_3)_3](PF_6)_2$  (24) und  $[(6\text{-Me-}\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6)\text{-Ru}(PMe_3)_3]PF_6$  (25) synthetisiert.

Arene(phosphane)metal Complexes, IX<sup>1)</sup>**Synthesis and Electrophilic Behaviour of Dicationic (Arene)metal(II) Complexes of the Type  $[C_6R'_6M(PMe_3)_2C_2H_3R]^2+$  (M = Ru, Os)**

The complexes  $[C_6H_6MC_2H_4R(PMe_3)_2]PF_6$  (3–7) react with  $[CPh_3]PF_6$  by hydride abstraction to give the arene(olefin)ruthenium(II) and -osmium(II) compounds  $[C_6H_6M(PMe_3)_2C_2H_3R](PF_6)_2$  (8–12). From  $[C_6H_6RuH(PMe_3)_2]PF_6$  (1) and  $[OEt_3]BF_4$  in acetone (ac) the solvate complex  $[C_6H_6Ru(PMe_3)_2(ac)](BF_4)_2$  (2) is formed which does not react with olefins by displacement of the acetone ligand. Reaction of  $[C_6H_6Ru(PMe_3)_2C_2H_4](PF_6)_2$  (8) with  $PMe_3$ ,  $PiPr_3$ ,  $PPh_3$ , and  $P(OMe)_3$  produces the compounds  $[C_6H_6Ru(C_2H_4PR_3)(PMe_3)_2](PF_6)_2$  (13–16) by addition of the nucleophile to the coordinated ethylene. Similarly, from  $[C_6Me_6Ru(PMe_3)_2C_2H_4](PF_6)_2$  (21) and  $PMe_3$  the complex  $[C_6Me_6Ru(C_2H_4PMe_3)(PMe_3)_2](PF_6)_2$  (22) is obtained. Reaction of 3 with hard bases such as  $NEt_3$ ,  $NaOMe$  and  $LiMe$  leads to nucleophilic addition at the arene and formation of the  $(\eta^5\text{-cyclohexadienyl})ruthenium(II)$  compounds 18–20. Following the same route, the complexes  $[(6\text{-Et}_3N\text{-}\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6)\text{-Ru}(PMe_3)_3](PF_6)_2$  (24) and  $[(6\text{-Me-}\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6)\text{-Ru}(PMe_3)_3]PF_6$  (25) are prepared from  $[C_6H_6Ru(PMe_3)_3](PF_6)_2$  (23) and  $NEt_3$  or  $LiMe$ , respectively.

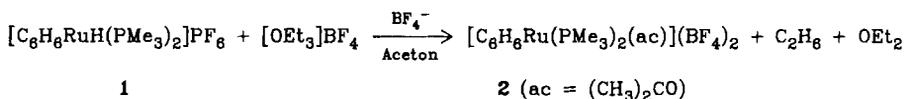
Aromaten(phosphan)metall-Komplexe können sich je nach Ladung und Elektronenkonfiguration des Metalls wie ein Nucleophil oder ein Elektrophil verhalten. Während die Metall(0)-Verbindungen  $C_6H_6M(PR_3)_2$  und  $C_6H_6M(PMe_3)_2C_2H_3R$  ( $M = Ru, Os$ ) typische Metall-Basen sind<sup>2)</sup> und bereitwillig mit Lewis-Säuren wie z. B.  $HX$ ,  $CH_3X$  oder  $Me_3SnX$  reagieren<sup>3,4)</sup>, gehen die Kationen  $[C_6H_6RuCl(PR_3)_2]^+$  und  $[C_6H_6OsI(PMe_3)_2]^+$  sehr leicht eine Wechselwirkung mit einem Nucleophil ein<sup>5,6)</sup>. Das Phosphan oder Carbanion einer Organyllithium-Verbindung greift dabei am Sechsring an und wandelt den Aromaten in ein  $\eta^5$ -Cyclohexadienylsystem um. Bei den Reaktionen der kationischen Komplexe  $[C_6H_6MCH_3(PMe_3)_2C_2H_4]^+$  ( $M = Ru, Os$ ) mit  $PMe_3$  erfolgt eine Addition des Phosphans am Ethylen und nicht am Benzol<sup>4)</sup>, wie es aufgrund einer von *Davies, Green* und *Mingos* aufgestellten Regel auch zu erwarten ist<sup>7)</sup>.

Im Zusammenhang mit den oben erwähnten Reaktivitätsstudien<sup>3-6)</sup> interessierte es uns zu erfahren, wie *Dikationen* des Typs  $[C_6H_6M(PMe_3)_2C_2H_3R]^{2+}$  mit Nucleophilen reagieren, welchen Einfluß die Erhöhung der Ladung auf die Reaktivität hat und inwieweit der Reaktionsverlauf von der Art des angreifenden Substrats abhängt. Als Voraussetzung für diese Untersuchungen mußten zunächst einmal Synthesewege für die vorher noch nicht beschriebenen Komplexe  $[C_6H_6M(PMe_3)_2C_2H_3R]X_2$  gefunden werden.

## 1. Darstellung der Komplexe $[C_6H_6M(PMe_3)_2C_2H_3R](PF_6)_2$ (8–12)

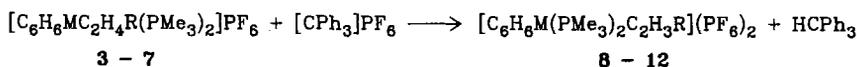
Die ersten Versuche zur Synthese der Olefinruthenium-Komplexe  $[C_6H_6Ru(PMe_3)_2(C_2H_3R)]X_2$  wurden mit der leicht zugänglichen und gut handhabbaren Hydridometall-Verbindung  $[C_6H_6RuH(PMe_3)_2]PF_6$  (**1**) als Ausgangssubstanz durchgeführt. Die Absicht war, durch Hydridabzug ein koordinativ ungesättigtes (eventuell solvensstabilisiertes) 16-Elektronen-Teilchen  $[C_6H_6Ru(PMe_3)_2]^{2+}$  zu erzeugen und an die freie Koordinationsstelle das Olefin zu addieren.

Die Umsetzung von **1** mit  $[CPh_3]PF_6$  (in Aceton) führte jedoch nicht zu diesem Ziel. In dem Produktgemisch ließ sich zwar NMR-spektroskopisch das Dikation  $[C_6H_6Ru(PMe_3)_2(ac)]^{2+}$  nachweisen, doch war die Ausbeute völlig unbefriedigend. Wesentlich günstiger für die Abspaltung des Hydrids erwies sich Meerweins Reagens  $[OEt_3]BF_4$ , das – im Überschuß eingesetzt – in guter Ausbeute den Komplex **2** ergibt. Die Zusammensetzung des orangefarbenen kristallinen Feststoffs ist durch Elementaranalysen und Leitfähigkeitsmessungen gesichert.



Die Vermutung, daß der Acetonligand in **2** ähnlich labil gebunden ist wie in der Verbindung  $[C_6H_6RuCl(PMe_3)(ac)]PF_6$ <sup>8)</sup>, fand sich nicht bestätigt. **2** reagiert in Nitromethan nicht mit Ethylen oder Propen und ist damit keine geeignete Ausgangssubstanz für die gesuchten Titelkomplexe. Deren Darstellung gelingt jedoch problemlos ausgehend von den Alkylmetall-Verbindungen **3–7**, die bei Umsetzung mit  $[CPh_3]PF_6$  in Aceton oder Nitromethan teilweise fast quantitativ

die Produkte **8**–**12** liefern. Nur für die Bildung des Buten-Komplexes **10** ist kurzes Erwärmen nötig, während die Reaktionen ansonsten bei Raumtemperatur ablaufen. Bezüglich des Reaktionsmechanismus nehmen wir an, daß das Trityl-Kation an einer C–H-Bindung des  $\beta$ -C-Atoms der Alkylgruppe angreift und ein Hydrid-Ion eliminiert. Für die Umwandlung der mit **3** sehr gut vergleichbaren Rhodium-Verbindung  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_2\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$  in den dikationischen Komplex  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4]^{2+}$  ist dieser Vorschlag durch Markierungsexperimente bewiesen<sup>9)</sup>.



		M	R			M	R
<b>3, 8</b>	Ru	H		<b>6, 11</b>	Os	H	
<b>4, 9</b>	Ru	Me		<b>7, 12</b>	Os	Me	
<b>5, 10</b>	Ru	Et					

Die NMR-Daten der Verbindungen **8**–**12** sind in Tab. 1 zusammengestellt. Durch die Koordination des Propens und Butens am Ruthenium bzw. Osmium wird in den Kationen von **9**, **10** und **12** ein Chiralitätszentrum am olefinischen =CHR-Kohlenstoffatom erzeugt. Da außerdem das Metallatom prochiral ist, bedingt dies eine Nicht-Äquivalenz der Trimethylphosphan-Liganden und führt damit zum Auftreten von jeweils zwei getrennten Dubletts für die  $\text{PMe}_3$ -Protonen und -Phosphorkerne in den  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren. Folgerichtig werden auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **9** (das stellvertretend für die Propen- und Buten-Komplexe aufgenommen wurde) zwei Signale für die  $\text{PCH}_3$ -Atome beobachtet (Angaben im Exp. Teil). Die  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Protonen von **8** und **11** ergeben im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum jeweils ein Triplet, was auf eine rasche Rotation des Olefins um die M– $\text{C}_2\text{H}_4$ -Bindungsachse hinweist. Das Signal von **8** verbreitert sich bei Tempe-

Tab. 1.  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Komplexe **2**, **8**–**12** in  $\text{CD}_3\text{NO}_2$  ( $^1\text{H}$ :  $\delta$  in ppm, int. TMS;  $^{31}\text{P}$ :  $\delta$  in ppm, 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.;  $J$  und  $N$  in Hz)

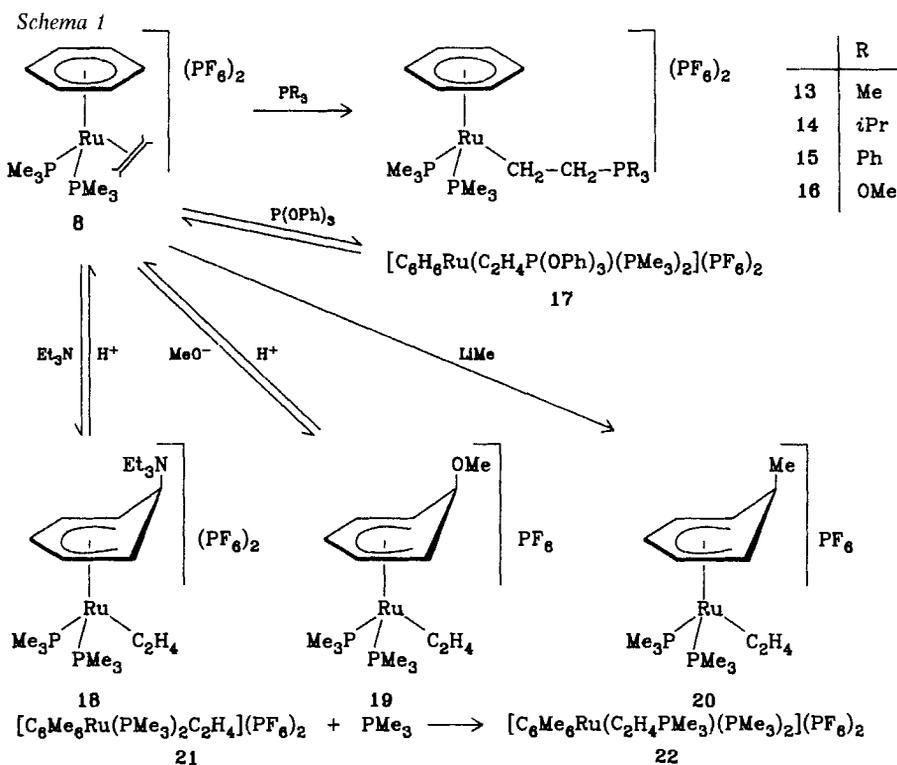
	$\text{C}_6\text{H}_6$		$\text{PMe}_3$		$\text{C}_2\text{H}_3\text{R}$		$\text{PMe}_3$	
	$\delta$ (t)	$J_{\text{PH}}$	$\delta$	$J_{\text{PH/N}}$	$\delta$	$J_{\text{PH}}$	$\delta$	$J_{\text{PP}}$
<b>2</b> <sup>a)</sup>	6.30	1.0	1.80 (vt)	10.8				
<b>8</b>	6.88	0.6	1.89 (vt)	10.4	3.49 (t)	3.0	9.71 (s)	
<b>9</b>	6.84	0.6	2.02 (d)	10.2	<sup>b)</sup>		10.23 (d)	49.1
			1.87 (d)	10.2			5.88 (d)	
<b>10</b>	6.82	0.6	1.97 (d)	10.2	<sup>b)</sup>		10.56 (d)	49.1
			1.85 (d)	10.2			5.90 (d)	
<b>11</b>	6.90	0.6	1.97 (vt)	10.4	3.42 (t)	3.4		
<b>12</b>	6.87	0.6	2.05 (d)	10.0	3.17 (m) [2H] <sup>9)</sup>		–42.10 (d)	37.3
			1.89 (d)	10.0	2.57 (m) [1H]		–46.41 (d)	

<sup>a)</sup>  $\delta(\text{OCMe}_2) = 2.55$  (s).  $\tau$  <sup>b)</sup> Signale der  $\text{C}_3\text{H}_6$ - bzw.  $\text{C}_4\text{H}_8$ -Protonen werden u. a. von  $\text{PMe}_3$ -Signalen verdeckt und sind nicht genau lokalisierbar. – <sup>9)</sup> Signal der  $\text{CCH}_3$ -Protonen von  $\text{PMe}_3$ -Signalen verdeckt.

raturerniedrigung, ohne daß ein vollständiges Einfrieren der Rotation (bei  $-80^{\circ}\text{C}$ ) zu erreichen ist.

## 2. Nucleophile Additionsreaktionen mit weichen und harten Lewis-Basen

Das elektrophile Verhalten der durch Hydridabspaltung hergestellten Aromaten(olefin)-Komplexe wurde beispielhaft mit **8** als Ausgangsverbindung untersucht. Aufgrund der höheren Ladung des Dikations  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4]^{2+}$  im Vergleich zum Monokation  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCH}_3(\text{PMe}_3)\text{C}_2\text{H}_4]^+$  war eine gesteigerte Reaktivität gegenüber Nucleophilen zu erwarten, was sich im Experiment auch bestätigte.



Die Ergebnisse der durchgeführten Reaktionen sind in Schema 1 zusammengefaßt. Im Gegensatz zu  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCH}_3(\text{PMe}_3)\text{C}_2\text{H}_4]^+$ , das zwar mit  $\text{PMe}_3$ , nicht jedoch mit  $\text{PPh}_3$  und  $\text{P}(\text{OMe})_3$  unter nucleophiler Addition am Ethylen reagiert<sup>4)</sup>, setzt sich **8** rasch und quantitativ mit  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{PiPr}_3$ ,  $\text{PPh}_3$  und  $\text{P}(\text{OMe})_3$  um und ergibt die farblosen, luftstabilen (2-Phosphonioethyl)ruthenium-Komplexe **13**–**16**. Mit dem schwächer nucleophilen Triphenylphosphit stellt sich ein Gleichgewicht ein, das bei  $0^{\circ}\text{C}$  in Nitromethan stärker auf der Seite des Addukts **17**, bei höherer Temperatur dagegen stärker auf der Seite der Ausgangssubstanzen **8** und  $\text{P}(\text{OPh})_3$  liegt. Eine Reindarstellung von **17** war nicht möglich; das Dikation wurde  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert (Tab. 2).

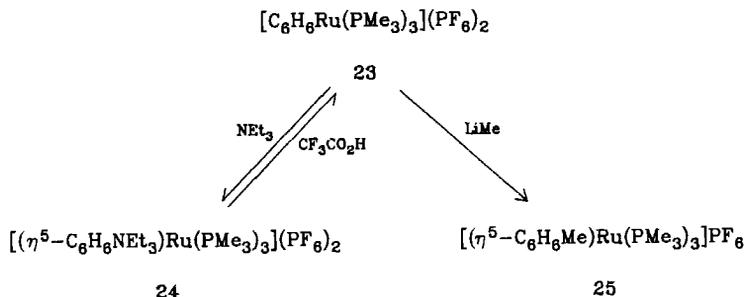
Die Umsetzung von **15** mit  $\text{PMe}_3$  zu **13** zeigt, daß das stärkere Nucleophil das schwächere aus der  $\text{C}_2\text{H}_4\text{PR}_3$ -Gruppierung verdrängt. Dabei ist eine primäre Dissoziation der  $\text{C}-\text{PR}_3$ -Bindung anzunehmen. Bei der Reaktion des (Hexamethylbenzol)ruthenium-Komplexes **21**<sup>3)</sup> mit  $\text{PMe}_3$  erfolgt ebenfalls eine Addition des Phosphans am Olefin unter Bildung von **22**; eine Substitution des Ethylens läßt sich auch hierbei nicht nachweisen.

Tab. 2. <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Daten der Komplexe **13**–**17** und **22** in  $\text{CD}_3\text{NO}_2$  (<sup>1</sup>H:  $\delta$  in ppm, int. TMS; <sup>31</sup>P:  $\delta$  in ppm, 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.; *J* und *N* in Hz)

	$\text{C}_6\text{R}_6$		$\text{PMe}_3$		$\text{C}_2\text{H}_4\text{PR}_3$ $\delta$	<i>J</i> <sub>PH</sub>	$\text{RuPMe}_3$		$\text{CH}_2\text{PR}_3$	
	$\delta$ (t)	<i>J</i> <sub>PH</sub>	$\delta$ (vt)	<i>N</i>			$\delta$ (d)	<i>J</i> <sub>PP</sub>	$\delta$ (t)	<i>J</i> <sub>PP</sub>
<b>13</b>	6.01	0.9	1.59	9.8	2.7 (m) [ $\text{C}_2\text{H}_4$ ] <sup>a)</sup> 1.88 (d) [ $\text{PMe}_3$ ]	13.8	4.83	3.3	23.45	3.3
<b>14</b>	6.09	1.0	1.66	9.6	2.65 (m) [ $\text{PCH}$ ] <sup>b)</sup> 1.50 (dd) [ $\text{CH}_3$ ] <sup>c)</sup>	14.6	4.20	3.0	38.34	3.0
<b>15</b>	6.09	0.9	1.39	9.6	3.45 (m) [ $\text{C}_2\text{H}_4$ ] <sup>a)</sup> 7.92 (m) [ $\text{C}_6\text{H}_5$ ] <sup>d)</sup>		3.94	3.3	18.46	3.3
<b>16</b>	6.01	0.9	1.59	9.8	2.8 (m) [ $\text{C}_2\text{H}_4$ ] <sup>a)</sup> 4.21 (d) [ $\text{OCH}_3$ ]	10.8	4.21	3.0	43.52	3.0
<b>17</b>	5.88	0.9	1.44	9.8	3.2 (m) [ $\text{C}_2\text{H}_4$ ] <sup>a)</sup> 7.52 (m) [ $\text{C}_6\text{H}_5$ ] <sup>d)</sup>		3.76	4.5	28.77	4.5
<b>22</b>	2.30	0.5	1.53	9.0	2.00 (d) [ $\text{PMe}_3$ ] <sup>d)</sup>	14.0	6.33	3.0	23.59	3.0

a) Zweites Signal der  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Protonen von Signal der  $\text{RuPMe}_3$ -Protonen verdeckt. —  
 b) Signale der  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Protonen nicht genau lokalisierbar wegen Überlappung mit Signalen der  $\text{RuPMe}_3$ - und  $\text{PCHCH}_3$ -Protonen. — c)  $J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz. — d) Signale der  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Protonen nicht genau lokalisierbar wegen Überlappung mit Signalen der  $\text{C}_6\text{Me}_6$ -,  $\text{RuPMe}_3$ - und  $\text{CPMe}_3$ -Protonen.

Harte Basen wie z. B.  $\text{NEt}_3$ ,  $\text{NaOMe}$  und  $\text{LiMe}$  reagieren mit **8** in eindeutiger Weise unter Angriff am Aromaten und *nicht* am Ethylen. Es entstehen die  $\eta^5$ -Cyclohexadienyl-Verbindungen **18**–**20**, die den aus  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{PMe}_3)_3](\text{PF}_6)_2$  (**23**)<sup>5)</sup> darstellbaren Komplexen **24** und **25** an die Seite zu stellen sind. Die Addition von Triethylamin und Methanolat ist reversibel; bei Einwirkung von  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  auf **18**, **19** und **24** erhält man die Benzol-Verbindungen **8** bzw. **23** zurück.



Die Bildung der Komplexe **18–20** und **24, 25** (mit einer Ausbeute von ca. 70–75%) ist in zweifacher Hinsicht bemerkenswert. Zum einen besteht eine Beziehung in der Reaktivität von **8** und der Neutralverbindung  $[\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2]$ , die mit  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ , nicht jedoch mit Benzylamin oder 4-Methylpyridin reagiert<sup>10</sup>. Ein Olefinligand am Ruthenium(II) besitzt also offensichtlich allgemein eine Präferenz für weiche und nicht für harte Basen. Zum anderen fällt ein Unterschied im Verhalten von **8** und dem strukturanalogen Komplex  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4](\text{PF}_6)_2^{9,11}$  auf. Letzterer reagiert mit  $\text{NEt}_3$  ausschließlich, mit  $\text{NaOMe}$  und  $\text{NaBr}$  bevorzugt unter nucleophiler Addition am Ethylen, während ein Angriff am Ring in keinem Fall nachzuweisen ist. Die einleitend erwähnte empirische Regel<sup>7</sup>) wird also auch hier befolgt.

Tab. 3. <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Daten der Komplexe **18–20, 24** und **25** in  $\text{CD}_3\text{NO}_2$  (<sup>1</sup>H:  $\delta$  in ppm, int. TMS; <sup>31</sup>P:  $\delta$  in ppm, 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.; *J* und *N* in Hz)

	6- $\chi$ - $\eta^5$ - $\text{C}_6\text{H}_6$ a)				$\delta$ ( $\chi$ )	$J_{\text{HH}}$	$\text{PMe}_3$		$\text{C}_2\text{H}_4$	$J_{\text{PH}}$	$\text{PMe}_3$
	$\delta$ ( $\text{H}^6$ )	$\delta$ ( $\text{H}^{1,5}$ )	$\delta$ ( $\text{H}^{2,3,4}$ )	$\delta$ ( $\text{H}^2$ )			$\delta$	<i>N</i>	$\delta$ (t)		$\delta$
<b>18</b>	3.52	3.52	4.80	6.30	3.35(q) 1.38(t)	7.5	1.63(vt)	8.5	2.45	3.0	2.94(s)
<b>19</b>	3.90	3.90	4.18	5.87	3.00(s)		1.57(vt)	8.8	2.43	2.8	
<b>20</b>	2.68	3.50	4.50	6.13	0.40(d)	6.2	1.50(vt)	8.6	2.23	2.9	2.48(br)
<b>24</b>	3.45	b)	4.98	5.66	3.07(q) 1.25(t)	7.3	1.55 <sup>c)</sup>				-2.38 <sup>d)</sup>
<b>25</b>	2.62	3.11	4.75	5.50	0.54(d)	6.2	1.48 <sup>e)</sup>				-2.17 <sup>f)</sup>

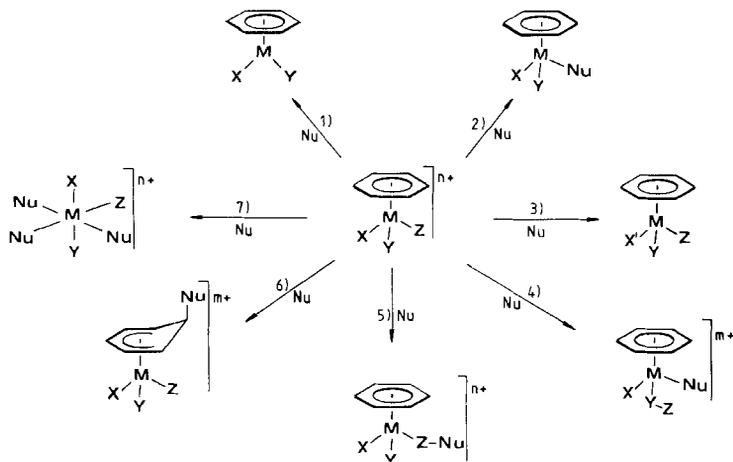
a) Alle Signale der Protonen  $\text{H}^{1-6}$  sind relativ breit; für die Signale von  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^{3,5}$  (Ausnahme **18, 19**),  $\text{H}^{2,6}$  (nur bei **20, 25**) und  $\text{H}^6$  (nur bei **24**) ist eine Tripletaufspaltung zu erkennen; für Zuordnung siehe Lit.<sup>5</sup>. — b) Signal liegt unter Signalgruppe der  $\text{NEt}_3$ -Protonen. — c) Bei Raumtemp. virtuell koppelndes Signal; bei  $-30^\circ\text{C}$   $\delta = 1.83$  (d),  $J_{\text{PH}} = 8.4$  Hz (1  $\text{PMe}_3$ ) und 1.37 (vt),  $N = 8.7$  Hz (2  $\text{PMe}_3$ ). — d) Bei Raumtemp. breites Signal; bei  $-30^\circ\text{C}$   $\text{AB}_2$ -Spektrum mit Zentren bei  $\delta = -6.67$  und  $-0.38$ . — e) Bei Raumtemp. virtuell koppelndes Signal; bei  $-30^\circ\text{C}$   $\delta = 1.76$  (d),  $J_{\text{PH}} = 8.4$  Hz (1  $\text{PMe}_3$ ) und 1.31 (vt),  $N = 8.0$  Hz (2  $\text{PMe}_3$ ). — f) Bei Raumtemp. breites Signal; bei  $-30^\circ\text{C}$   $\text{AB}_2$ -Spektrum mit Zentren bei  $\delta = -6.44$  und  $-0.11$ .

Tab. 3 gibt die <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Daten von **18–20, 24** und **25** wieder. Der Vergleich der chemischen Verschiebung und der Kopplungskonstanten der Cyclohexadienylprotonen mit denen der Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{PR}_3)\text{-Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{PR}'_3](\text{PF}_6)_2^{5)}$  und  $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{R})\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{X}]^{6)}$  läßt keinen Zweifel daran, daß das addierte Nucleophil Nu ( $\text{NEt}_3$ ,  $\text{OMe}^-$  oder  $\text{Me}^-$ ) in *exo*-Stellung am  $\text{sp}^3$ -hybridisierten C-Atom des Sechsrings gebunden ist. Die <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von **24** und **25** bei  $-30^\circ\text{C}$  zeigen darüber hinaus, daß bei tiefen Temperaturen eine eingeschränkte Drehbarkeit um die  $\text{Ru}-\text{C}_6\text{H}_6\text{Nu}$ -Bindungsachse vorliegt.

Schema 2 gibt ein zusammenfassendes Bild über die Reaktivität von Ruthenium- und Osmium-Halbsandwichkomplexen der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{M}(\text{X})(\text{Y})(\text{Z})]^{n+}$  ( $n = 1$  oder 2) gegenüber Nucleophilen. Es macht noch einmal das Wechselspiel von gebundenem Ligand und angreifendem Substrat deutlich, das im Ergebnis die Bildung sehr unterschiedlicher Produkte bewirkt.

## Schema 2

1)  $X = \text{PMe}_3$ ,  $Y = \text{C}_2\text{H}_3\text{R}$ ,  $Z = \text{H}$ ,  $\text{Nu} = \text{H}^-$  [Lit.<sup>4)</sup>]; 2)  $X = \text{PMe}_3$ ,  $Y = \text{CH}_3$ ,  $Z = \text{C}_2\text{H}_3\text{R}$ ,  $\text{Nu} = \text{I}^-$  [Lit.<sup>4)</sup>]; 3)  $X = Y = \text{P}(\text{OMe})_3$ ,  $Z = \text{I}$ ,  $X' = \text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2$ ,  $\text{Nu} = \text{I}^-$  [Lit.<sup>12)</sup>]; 4)  $X = \text{PMe}_3$ ,  $Y = \text{C}_2\text{H}_3\text{R}$ ,  $Z = \text{H}$ ,  $\text{Nu} = \text{PMe}_3$  ( $n = m$ ),  $\text{I}^-$  ( $m = 0$ ) [Lit.<sup>4)</sup>]; 5)  $X = \text{PMe}_3$ ,  $Y = \text{CH}_3$ ,  $\text{PMe}_3$ ,  $Z = \text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{Nu} = \text{PR}_3$  [Lit.<sup>4)</sup> und diese Arbeit]; 6)  $X = \text{CH}_3\text{CN}$ ,  $Y = Z = \text{Nu} = \text{PMe}_3$ ;  $X = Y = \text{PMe}_3$ ,  $Z = \text{I}$ ,  $\text{Nu} = \text{R}^-$ ;  $X = Y = \text{PMe}_3$ ,  $Z = \text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{Nu} = \text{NEt}_3$ ,  $\text{OMe}^-$ ,  $\text{Me}^-$  [Lit.<sup>5,6)</sup> und diese Arbeit]; 7)  $X = \text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{I}$ ,  $Y = \text{CNR}$ ,  $Z = \text{Nu} = \text{PMe}_3$  [Lit.<sup>13)</sup>]



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, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C. P. Kneis für  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -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 **1**, **3**–**7**, **21** und **23** erfolgte nach Literaturangaben<sup>3–5,14)</sup>. **4** und **5** wurden aus  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2$  und  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$  bzw.  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$  hergestellt, konnten jedoch nicht analysenrein, sondern nur im Gemisch mit  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuBr}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$  isoliert werden<sup>14)</sup>. Für die Synthese von **9** und **10** wurde das Gemisch verwendet. — NMR: Varian T 60, XL 100 und Bruker FT-WH 90. — Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$  in Nitromethan.

*Aceton*( $\eta^6$ -benzol)bis(trimethylphosphan)ruthenium(II)-bis(tetrafluorborat) (**2**): Eine Lösung von 100 mg (0.21 mmol) **1** in 3 ml Aceton wird mit 150 mg (0.79 mmol)  $[\text{OEt}_3]\text{BF}_4$  versetzt. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag, der sich beim Erwärmen auf  $50^\circ\text{C}$  wieder löst. Aus der Lösung fallen nach kurzer Zeit gelbe Kristalle aus. Die Fällung wird durch Zugabe von 3 ml Ether vervollständigt, der Niederschlag zweimal mit Aceton/Ether (50:50) und dreimal mit Ether gewaschen und aus Aceton/Ether umkristallisiert. Gelber, luftstabiler

Feststoff, Ausb. 85 mg (71%). — IR (Nujol):  $\nu(\text{CO}) = 1650 \text{ cm}^{-1}$ . —  $\Lambda = 185 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{F}_8\text{OP}_2\text{Ru}$  (563.1) Ber. C 31.99 H 5.38 Ru 17.95  
Gef. C 31.56 H 5.55 Ru 18.11

( $\eta^6$ -Benzol)(ethylen)bis(trimethylphosphan)ruthenium(II)-bis(hexafluorophosphat) (8): Eine Lösung von 111 mg (0.20 mmol) **3** in 2 ml Aceton wird unter Rühren mit 116 mg (0.30 mmol)  $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$  versetzt. Die Lösung färbt sich tieforange, und nach einigen min fällt ein farbloser Niederschlag aus. Durch Zugabe von 50  $\mu\text{l}$  Methanol wird das überschüssige  $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$  zerstört. Zur Vervollständigung der Kristallisation des Produkts werden 5 ml Ether zugesetzt. Nach 10 min Rühren wird die überstehende Lösung dekantiert, der verbleibende Feststoff 4mal mit je 5 ml Ether gewaschen und aus Nitromethan/Ether umkristallisiert: Farblose, luftstabile Kristalle, Ausb. 97 mg (71%). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 104.54$  (t,  $J_{\text{PC}} = 1.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ); 50.06 (s,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ); 21.15 [vt,  $N = 39.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ]. —  $\Lambda = 187 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{F}_{12}\text{P}_4\text{Ru}$  (649.4) Ber. C 25.89 H 4.36 Ru 15.56  
Gef. C 26.44 H 4.56 Ru 15.53

( $\eta^6$ -Benzol)(propen)bis(trimethylphosphan)ruthenium(II)-bis(hexafluorophosphat) (9) und ( $\eta^6$ -Benzol)(1-buten)bis(trimethylphosphan)ruthenium(II)-bis(hexafluorophosphat) (10): Eine Lösung von 200 mg eines Gemisches von **4** bzw. **5** und  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuBr}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$  in 3 ml Nitromethan wird unter Rühren mit 193 mg (0.50 mmol)  $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$  versetzt. Im Fall von **5** muß die Lösung ca. 5 min auf  $80^\circ\text{C}$  erwärmt werden. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog zu **8**. Ausb. 60–70% (bez. auf **4** bzw. **5**).

**9**:  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 104.54$  (t,  $J_{\text{PC}} = 1.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ); 77.71 (s) und 53.51 (s), ( $\text{C}_2\text{H}_3$ ); 25.18 (s, =  $\text{CHCH}_3$ ); 21.41 (dd) und 21.00 (dd) [ $J_{\text{PC}} = 36.8$  und  $2.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ].

**9**:  $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{F}_{12}\text{P}_4\text{Ru}$  (663.4) Ber. C 27.16 H 4.57 Ru 15.24  
Gef. C 26.89 H 4.85 Ru 15.04

**10**:  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{F}_{12}\text{P}_4\text{Ru}$  (667.4) Ber. C 28.37 H 4.77 Ru 14.92  
Gef. C 28.58 H 4.88 Ru 15.27

( $\eta^6$ -Benzol)(ethylen)bis(trimethylphosphan)osmium(II)-bis(hexafluorophosphat) (11) und ( $\eta^6$ -Benzol)(propen)bis(trimethylphosphan)osmium(II)-bis(hexafluorophosphat) (12): Darstellung analog **8**, ausgehend von **6** bzw. **7**. Im Fall von **12** wird erst nach 2 h Rühren Methanol und Ether zugesetzt. Ausb. 92% **11** bzw. 74% **12**.

**11**:  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{F}_{12}\text{OsP}_4$  (738.5) Ber. C 22.77 H 3.83 Os 25.75  
Gef. C 22.36 H 3.61 Os 26.15

**12**:  $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{F}_{12}\text{OsP}_4$  (752.5) Ber. C 24.00 H 4.03 Os 25.24  
Gef. C 23.95 H 4.09 Os 25.05

Komplexe  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_4\text{PR}_3)(\text{PMe}_3)_2](\text{PF}_6)_2$  (**13**–**16**): Eine Lösung von 80 mg (0.12 mmol) **8** in 1 ml Nitromethan wird mit 0.20 mmol  $\text{PR}_3$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $i\text{Pr}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $\text{OMe}$ ) versetzt und 20 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von Ether bildet sich ein farbloser Niederschlag, der mehrmals mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 90–95%.

( $\eta^6$ -Benzol)bis(trimethylphosphan)[2-(trimethylphosphonio)ethyl]ruthenium(II)-bis(hexafluorophosphat) (**13**):  $\Lambda = 171 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{F}_{12}\text{P}_5\text{Ru}$  (725.5) Ber. C 28.14 H 5.15 Ru 13.93  
Gef. C 28.30 H 5.00 Ru 13.13

( $\eta^6$ -Benzol)[2-(triisopropylphosphonio)ethyl]bis(trimethylphosphan)ruthenium(II)-bis(hexafluorophosphat) (**14**):  $\Lambda = 164 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{49}\text{F}_{12}\text{P}_5\text{Ru}$  (809.6) Ber. C 34.13 H 6.11 Ru 12.48  
Gef. C 34.08 H 5.84 Ru 12.30

( $\eta^6$ -Benzol)bis(trimethylphosphan)[2-(triphenylphosphonio)ethyl]ruthenium(II)-bis(hexafluorophosphat) (**15**):  $\Lambda = 175 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$\text{C}_{32}\text{H}_{43}\text{F}_{12}\text{P}_3\text{Ru}$  (911.7) Ber. C 42.16 H 4.76 Ru 11.09  
Gef. C 42.06 H 4.71 Ru 11.32

( $\eta^6$ -Benzol)[2-(trimethoxyphosphonio)ethyl]bis(trimethylphosphan)ruthenium(II)-bis(hexafluorophosphat) (**16**):  $\Lambda = 170 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{F}_{12}\text{O}_3\text{P}_5\text{Ru}$  (773.5) Ber. C 26.40 H 4.83 Ru 13.07  
Gef. C 26.31 H 4.53 Ru 12.81

Die Reaktion von **8** mit  $\text{P}(\text{O}^i\text{Ph})_3$  wurde analog durchgeführt. Nach Zugabe von Ether isolierte man einen farblosen Feststoff, der neben ( $\eta^6$ -Benzol)bis(trimethylphosphan)[2-(triphenoxyphosphonio)ethyl]ruthenium(II)-bis(hexafluorophosphat) (**17**) noch **8** enthielt. Eine vollständige Trennung gelang nicht; **17** wurde daher  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert (Tab. 2).

(Ethylen)[exo-6-(triethylammonio)- $\eta^5$ -cyclohexadienyl]bis(trimethylphosphan)ruthenium(II)-bis(hexafluorophosphat) (**18**): Eine Lösung von 65 mg (0.10 mmol) **8** in 1 ml Nitromethan wird mit 25  $\mu\text{l}$  (0.30 mmol)  $\text{NEt}_3$  10 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe einer Lösung von 100  $\mu\text{l}$   $\text{NEt}_3$  in 4 ml Ether bildet sich ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert, dreimal mit je 4 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 52 mg (70%). —  $\Lambda = 167 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 101.20$  (s,  $\text{C}^{2,4}$  von  $\text{C}_6\text{H}_6$ ); 94.67 (t,  $J_{\text{PC}} = 2.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}^3$  von  $\text{C}_6\text{H}_6$ ); 83.62 (t,  $J_{\text{PC}} = 2.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}^{1,5}$  von  $\text{C}_6\text{H}_6$ ); 48.18 (s,  $\text{NCH}_2$ ); 45.35 (s,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ); 36.90 (s,  $\text{C}^6$  von  $\text{C}_6\text{H}_6$ ); 19.54 (virtuell koppelndes Signal,  $\text{PMe}_3$ ); 9.97 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{43}\text{F}_{12}\text{NP}_4\text{Ru}$  (750.6) Ber. C 32.00 H 5.79 N 1.87 Ru 13.47  
Gef. C 31.73 H 5.74 N 2.40 Ru 14.20

(Ethylen)(exo-6-methoxy- $\eta^5$ -cyclohexadienyl)bis(trimethylphosphan)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (**19**): Eine Suspension von 65 mg (0.10 mmol) **8** in 2 ml Methanol wird mit einer Lösung von  $\text{NaOMe}$  (hergestellt aus 3.0 mg (0.13 mmol) Na und 1 ml Methanol) versetzt. Nach etwa 1 min Rühren entsteht eine klare Lösung, aus der danach ein farbloser Niederschlag ausfällt. Die Fällung wird nach weiteren 20 min Rühren durch Zugabe von 3 ml Ether vervollständigt, die überstehende Lösung vom Niederschlag dekantiert und dieser dreimal mit je 2 ml Ether gewaschen. Trocknen i. Vak. ergibt ein farbloses Pulver, Ausb. 41 mg (73%). —  $\Lambda = 83 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{F}_6\text{OP}_3\text{Ru}$  (535.4) Ber. C 33.64 H 5.85 Ru 18.88  
Gef. C 33.62 H 5.56 Ru 18.78

(Ethylen)(exo-6-methyl- $\eta^5$ -cyclohexadienyl)bis(trimethylphosphan)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (**20**): Eine Suspension von 65 mg (0.10 mmol) **8** in 1 ml Ether wird mit 0.5 ml einer 1.5 M Lösung von Methylithium in Ether versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 5 ml Ether läßt man den farblosen Niederschlag absitzen und dekantiert die überstehende Lösung. Der Niederschlag wird dreimal mit je 4 ml Ether gewaschen, getrocknet und aus 0.5 ml Nitromethan/5 ml Ether umkristallisiert. In Nitromethan unlös-

liche Anteile werden vor der Zugabe des Ethers durch Zentrifugieren entfernt. Ausb. 40 mg (77%). —  $\Lambda = 93 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{F}_6\text{P}_3\text{Ru}$  (519.4) Ber. C 34.68 H 6.03 Ru 19.46  
Gef. C 34.21 H 5.69 Ru 20.30

( $\eta^6$ -Hexamethylbenzol)bis(trimethylphosphan)[2-(trimethylphosphonio)ethyl]ruthenium(II)-bis(hexafluorophosphat) (**22**): Analog **13**, ausgehend von 30 mg (0.050 mmol) **21** und 10  $\mu\text{l}$  (0.10 mmol)  $\text{PMe}_3$ . Farbloses Pulver, Ausb. 28 mg (79%).

$\text{C}_{23}\text{H}_{49}\text{F}_{12}\text{P}_5\text{Ru}$  (809.6) Ber. C 34.12 H 6.11 Ru 12.48  
Gef. C 34.03 H 6.09 Ru 12.53

[*exo-6*-(Triethylammonio)- $\eta^5$ -cyclohexadienyl]tris(trimethylphosphan)ruthenium(II)-bis(hexafluorophosphat) (**24**): Analog **18**, ausgehend von 70 mg (0.10 mmol) **23**. Farbloses, mikrokristallines Pulver, Ausb. 58 mg (70%). —  $\Lambda = 188 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{48}\text{F}_{12}\text{NP}_5\text{Ru}$  (798.6) Ber. C 31.58 H 6.06 N 1.76 Ru 12.66  
Gef. C 31.30 H 6.19 N 1.98 Ru 12.47

(*exo-6*-Methyl- $\eta^5$ -cyclohexadienyl)tris(trimethylphosphan)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (**25**): Analog **20**, ausgehend von 70 mg (0.10 mmol) **23**. Farblose Kristalle, Ausb. 43 mg (75%). —  $\Lambda = 97 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{P}_4\text{Ru}$  (567.4) Ber. C 33.87 H 6.41 Ru 17.80  
Gef. C 33.37 H 6.14 Ru 18.80

Reaktion von **18**, **19**, **24** mit Trifluoressigsäure: Eine Lösung von 0.10 mmol **18**, **19** oder **24** in 1 ml Methanol wird mit 23  $\mu\text{l}$  (0.20 mmol)  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  versetzt und 20 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 2 ml Ether fällt ein farbloser Niederschlag aus, der aus Nitromethan/Ether umkristallisiert und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch als **8** bzw. **23** identifiziert wird. Ausbeute praktisch quantitativ.

- <sup>1)</sup> VIII. Mitteil.: H. Werner, H. Kletzin und C. Burschka, J. Organomet. Chem. **276**, 231 (1984).  
<sup>2)</sup> H. Werner, Angew. Chem. **95**, 932 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 927 (1983).  
<sup>3)</sup> R. Werner und H. Werner, Chem. Ber. **115**, 3781 (1982).  
<sup>4)</sup> R. Werner und H. Werner, Chem. Ber. **116**, 2074 (1983).  
<sup>5)</sup> H. Werner und R. Werner, Chem. Ber. **117**, 142 (1984).  
<sup>6)</sup> H. Werner, R. Werner und C. Burschka, Chem. Ber. **117**, 152 (1984).  
<sup>7)</sup> S. G. Davies, M. L. H. Green und D. M. P. Mingos, Tetrahedron **34**, 3047 (1978).  
<sup>8)</sup> H. Werner und R. Werner, Chem. Ber. **115**, 3766 (1982).  
<sup>9)</sup> H. Werner, R. Feser und L. Hofmann, J. Organomet. Chem., im Druck.  
<sup>10)</sup> M. Stephenson und R. J. Mawby, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1981**, 2112.  
<sup>11)</sup> H. Werner, R. Feser und R. Werner, J. Organomet. Chem. **181**, C7 (1979).  
<sup>12)</sup> U. Schubert, R. Werner, L. Zinner und H. Werner, J. Organomet. Chem. **253**, 363 (1983).  
<sup>13)</sup> H. Werner und R. Weinand, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 1518 (1983).  
<sup>14)</sup> R. Werner, Dissertation, Univ. Würzburg 1981.

[31/85]