

Preliminary communication

ZUR REAKTION VON METALL-KOORDINIERTEM KOHLENMONOXID MIT YLIDEN

XX. "YLIDREAKTIONEN" EINFACHER DICARBONYL(PENTAMETHYL-CYCLOPENTADIENYL)RUTHENIUMKOMPLEXE

ANDREA STASUNIK und WOLFGANG MALISCH*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 8. Mai 1984)

Summary

Treatment of the dimer complex $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Ru}]_2$ (1) with HBF_4 in CH_2Cl_2 at room temperature yields the hydrido-bridged dinuclear complex $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_2(\text{CO})_4\text{H}]\text{BF}_4$ (2), and after refluxing in propionic anhydride $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_3\text{Ru}]\text{BF}_4$ (5) is obtained, UV-irradiation of 1 in the presence of H_2CHal_2 (Hal = Cl, I) or trimethylphosphine leads to the formation of $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Ru-Hal}$ (3a, 3b) or $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\text{RuH}$ (4) respectively. Exchange reactions of 3a, 3b with LiAlH_4 , NaOMe and Me_3P give the complexes $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{RuX}$ (6a, 6b) (X = H, OMe), $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\text{Ru-Hal}$ (7a, 7b) (Hal = Cl, I) and $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{Me}_3\text{P})_2\text{RuI}$ (8). The interaction of 3b or 5 with $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ leads to the formation of the ylide complex $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\text{RuCH}_2\text{PMe}_3]\text{Cl}$ (9) or the rutheniumacyl-ylide $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{RuC}(\text{O})\text{CH}=\text{PMe}_3$ (10). 4 reacts with $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ to give $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\text{RuMe}$ (11) and Me_3P via the intermediate formation of the phosphonium salt $\text{Me}_4\text{P}[\text{Ru}(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\text{-C}_5\text{Me}_5]$.

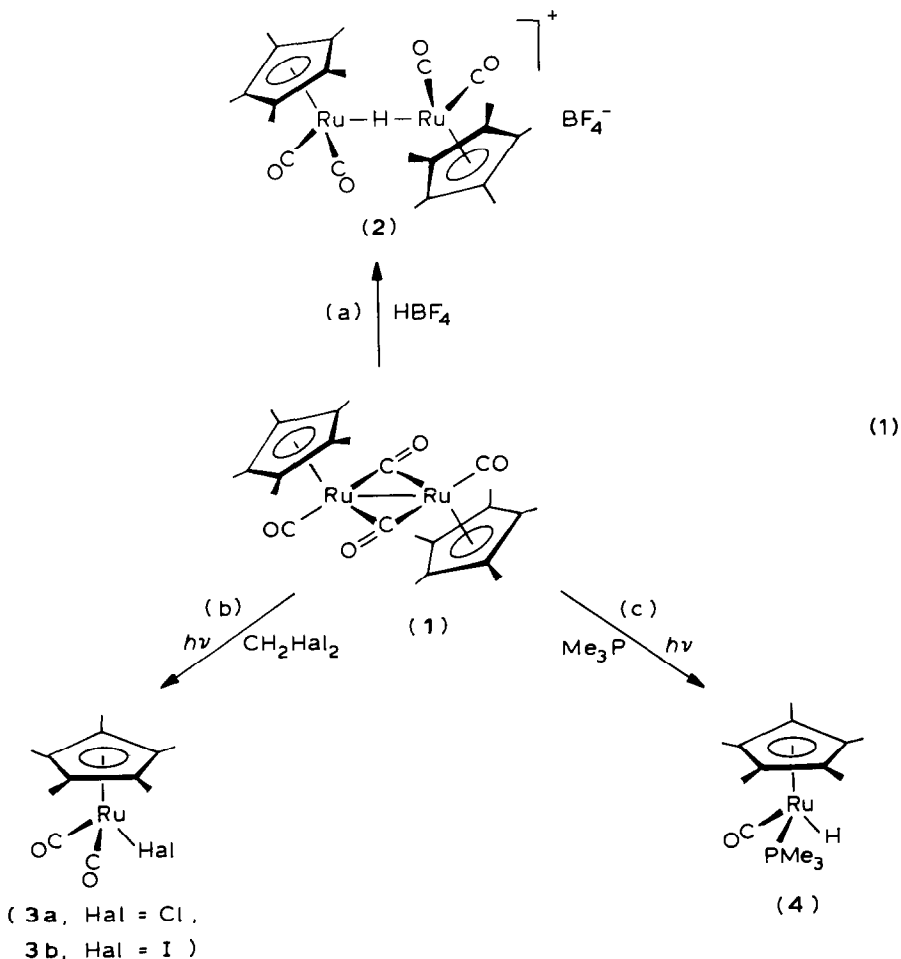
In vorangegangenen Mitteilungen wurde die Reaktion der Organo-eisenverbindungen $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2(\text{L})\text{Fe}]\text{BF}_4$ (L = CO, Me_3P) [2] und $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{FeH}$ [3] mit dem Phosphor-ylid $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ vorgestellt. Sie liefert unter Reduktion eines CO-Liganden des Eisenkations die Eisenacyl-phosphorylide $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})(\text{L})\text{FeC}(\text{O})\text{CH}=\text{PMe}_3$ [2] bzw. unter Methylierung des Eisenatoms die Alkyl-

*XIX. Mitteilung vgl. Ref. 1. Diese Ergebnisse sind Teil der geplanten Dissertation A. Stasunik (Universität Würzburg).

verbindung $C_5Me_5(CO)(Me_3P)FeMe$ [3]. Wir haben jetzt diese, im Zusammenhang mit der Problematik der CO-Reduktion [4] bzw. der Homologisierung von Alkoholen [5] interessierenden Modellreaktionen auf die Ruthenium-analogen Verbindungen übertragen.

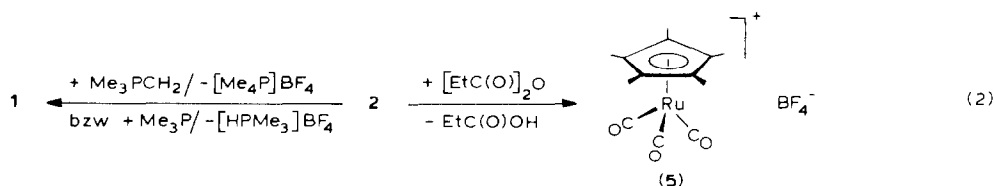
Da diese bisher nicht oder nur durch spezielle Verfahren verfügbar sind, wurden zunächst einfache Wege zu ihrer Synthese erarbeitet. Sie gehen von dem durch Reaktion von $Ru_3(CO)_{12}$ mit überschüssigem C_5Me_5H [6] in siedendem Dekan bzw. dem Chloro-verbrückten Zweikernkomplex $[(CO)_3RuCl_2]_2$ mit NaC_5Me_5 [7] problemlos zugänglichen Ruthenium-Dimeren **1** aus.

Umsetzung von **1** in CH_2Cl_2 mit etherischer HBF_4 liefert nach Gl. 1a in 87% Ausbeute den Wasserstoff-verbrückten Zweikernkomplex **2**, der als dunkelgelbes Kristallpulver anfällt [8]. Die Konstitution von **2** wird durch die $\nu(CO)$ -Banden bei 2044, 2018 und 1992 cm^{-1} und die Resonanz des metallgebundenen Wasserstoffs bei -17.65 ppm belegt. Unter photochemischen Bedingungen wandelt sich in Dichloro- bzw. Diiodomethan gelöstes **1**, wie das C_5H_5 -Homologe [9], praktisch quantitativ in die gelben, kristallinen Rutheniumhalogenide **3a**, **3b** um (Gl. 1b), während in Benzol in Gegenwart von Me_3P die Rutheniumwasserstoffverbindung **4** entsteht (Gl. 1c) [10].



4 wird nach Destillation bei 10^{-2} Torr als hellgelbes, unbegrenzt lagerfähiges Öl isoliert, das in allen gängigen Solventien sehr gut löslich ist. Es zeigt die Dublettresonanz des metallständigen Wasserstoffes bei -11.63 ppm mit $^2J(\text{HRuP})$ 40 Hz.

Die überraschende Bildung von 4 lässt sich, wie auch Kontrollexperimente belegen, über einen photoinduzierten CO/ Me_3P -Austausch an 1 erklären, der sich die Bildung des Rutheniumradikals $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\text{Ru}^\bullet$ [11] und dessen Stabilisierung durch Wasserstoffabstraktion vom Solvens anschliesst. 2, das nach Gl. 2a von den Basen Me_3PCH_2 oder Me_3P in das neutrale Ruthenium-Dimere 1 rückgeführt wird, ergibt nach 2-stündigem Kochen am Rückfluss in Propionsäureanhydrid das komplexe Rutheniumsalz 5 (Ausb. 68%, Schmp. 283°C) [12].



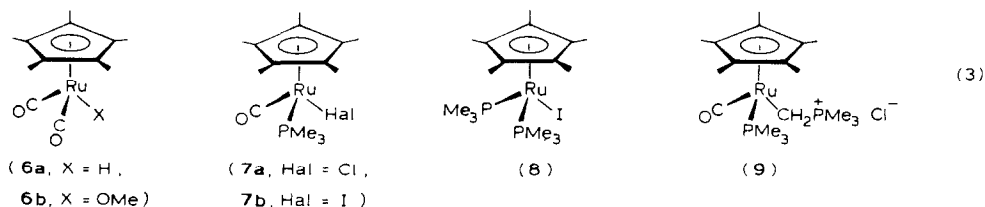
Weitere $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Ru}$ -Abkömmlinge sind durch Austauschexperimente an den folgenden Komplexen zugänglich:

3a: Cl/H- bzw. Cl/OMe-Austausch mit LiAlH_4 bzw. NaOMe in Benzol ergibt die Rutheniumwasserstoffverbindung 6a [9,13] bzw. den Methoxyrutheniumkomplex 6b.

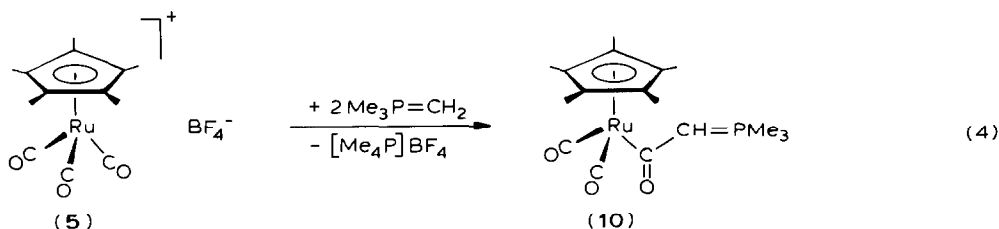
4: Bei Bestrahlung in CH_2Cl_2 resultiert hellgelbes, feinkristallines 7a.

3b: Photoinduzierter Ersatz von CO durch Me_3P liefert über das Monosubstitutionsprodukt 7b das bisphosphansubstituierte Rutheniumiodid 8 [14]. 7b ist auch bei 1/1 Ansatz nur im Gemisch mit 8 spektroskopisch charakterisierbar. Ausserdem wird das ionische Produkt $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ru}]\text{I}$ [14] erhalten, das bei Verwendung eines ca. 5 molaren Überschusses an Me_3P das Hauptprodukt repräsentiert.

7a: Einwirkung von $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ führt unter Chloridsubstitution zum Ylidkomplex 9.

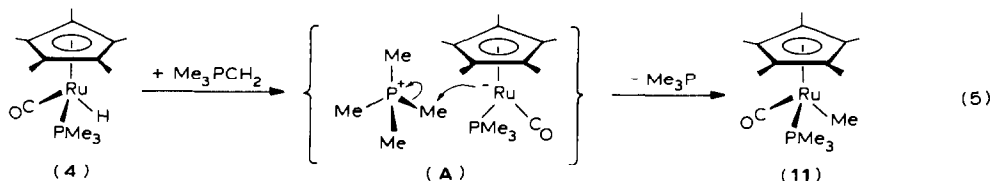


“Periphere” Reaktion an einem CO-Liganden tritt bei der Behandlung von 5 mit $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ ein. Ylidaddition am Carbonylkohlenstoff und Umylidierung durch ein zweites Molekül Ylid ergibt das Ruthenium-acylylid 10 als gelbe, kristalline Festsubstanz in 60% Ausbeute.



Aussagen hinsichtlich der Struktur von **10** ermöglicht die bei 1471 cm^{-1} erscheinende $\nu(\text{C}(\text{O}))$ -Bande und das bei 3.49 ppm auftretende Dublett für das ylidische Proton, das eine $^2J(\text{HCP})$ -Kopplung von 37 Hz besitzt. Danach ist für **10** mit einer intensiven, zum Aufbau einer Phosphonioenolat-Einheit führenden $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Ru}-\text{C}_{\text{Acyl}}-\pi$ -Wechselwirkung zu rechnen, wie sie für den entsprechenden $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Vertreter durch Röntgenstrukturanalyse belegt ist [15].

Die Rutheniumwasserstoffverbindung **4** reagiert bei Einwirkung von $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ in Benzol bei 80°C unter Me_3P -Eliminierung zum Methylkomplex **11**, wobei vermutlich die Stufe des Tetramethylphosphoniumruthenats **A** durchlaufen wird.



Damit ist ein weiteres Beispiel der glatten Methylierung eines anionischen Metallzentrums durch ein Tetramethylphosphonium-Ion gefunden [3, 16]. Der Methylgruppentransfer an **5** erfordert aber ungleich schärfere Reaktionsbedingungen als beim Einsatz von $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\text{FeH}$.

Experimenteller Teil

2: Ausb. 305 mg (87%). Dunkelgelbes Kristallpulver. Schmp. 63°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): δ 2.06 (s, 30H, C_5Me_5), -17.65 ppm (s, 1H, RuH).

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 2044w , 2018vs , 1992vs cm^{-1} . Gef.: C, 42.79; H, 4.42.

$\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{BF}_4\text{O}_4\text{Ru}_2$ (672.45) ber.: C, 42.87; H, 4.65%.

3a, 3b: Ausb. 368 mg (98%)/ 342 mg (78%). Maisgelbes/dunkelgelbes Kristallpulver. Schmp. 134°C . **3a:** $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): δ 1.49 ppm (s, C_5Me_5). IR (Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2030s , 1988vs cm^{-1} . Gef.: C, 44.48; H, 4.67. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ClO}_2\text{Ru}$ (327.77) ber.: C, 43.97; H, 4.61%. MS (bez. auf ^{35}Cl , ^{102}Ru , 70 eV , 40°C): $m/e = 328$ (15%, M^+), 300 (19%, $[M - \text{CO}]^+$), 272 (70%, $[M - 2\text{CO}]^+$), 236 (100%, $[M - 2\text{CO}, -\text{Cl}]^+$).

Carbonyl(hydrido)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)ruthenium(II) (**4**). Die Lösung von 681 mg (1.17 mmol) $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Ru}]_2$ (**1**) in 25 ml Benzol wird mit 354 mg (4.60 mmol) Me_3P versetzt und mit UV-Licht (Quarzlampe TQ 718, 700 W , Hanau) 5 h bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungs-

mittels und des überschüssigen Reagens im Vakuum wird der rotbraune, ölige Rückstand bei 170°C/10⁻² Torr destilliert. Ausb. 307 mg (77%). Hellgelbes Öl. ¹H-NMR (C₆H₆): δ 2.00 (dd, ⁴J(HCCMP) 1.5 Hz, ⁴J(HCCMH) 0.6 Hz, 15H, C₅Me₅), 1.13 (d, ²J(HCP) 9.2 Hz, 9H, Me₃P), -11.63 ppm (d, ²J(HMP) 40 Hz, 1H, RuH). ³¹P-{¹H}-NMR (C₆D₆): δ 10.70 ppm. IR (Pentan): ν(CO) 1923 cm⁻¹. Gef.: C, 49.22; H, 7.39. C₁₄H₂₅OPRu (341.39) ber.: C, 49.25; H, 7.38%.

6a: vgl. Ref. 13. **6b:** Eine Lösung von 50 mg (0.15 mmol) **3a** in 8 ml Benzol wird mit einer Spatelspitze NaOMe versetzt. Nach 30 h Rühren bei Raumtemperatur wird gebildetes **6b** abgetrennt und bei -78°C aus Pentan ausgefroren. Ausb. 31 mg (64%). Hellgelbes Pulver. Schmp. 46°C (Zers.). ¹H-NMR (C₆H₆): δ 3.46 (s, 3H, OCH₃), 1.85 ppm (s, 15H, C₅Me₅). IR (C₆H₆): ν(CO) 2001 s, 1941 vs cm⁻¹. Gef.: C, 47.98; H, 5.47. C₁₃H₁₈O₃Ru (323.35) ber.: C, 48.29; H, 5.61%.

Carbonyl(chloro)(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)-ruthenium(II) (7a). Eine Lösung von 100 mg (0.29 mmol) C₅Me₅(CO)(Me₃P)RuH (**4**) in 20 ml CH₂Cl₂ wird 30 min mit UV-Licht (Quarzlampe Q 150, Hanau) bestrahlt. Lösungsmittel und entstandenes CH₃Cl werden im Vakuum abgedampft. Anschliessend wird der hellgelbe Rückstand mit 10 ml Pentan gerührt und **7a** nach Abfiltrieren im Vakuum getrocknet. Ausb. 102 mg (93%). Hellgelbes Kristallpulver. Schmp. 155–156°C. ¹H-NMR (C₆H₆): δ 1.64 (d, ⁴J(HCCMP) 1.8 Hz, 15H, C₅Me₅), 1.24 ppm (d, ²J(HCP) 9.6 Hz, 9H, Me₃P). ³¹P-{¹H}-NMR (C₆D₆): δ 7.97 ppm. IR (C₆H₆): ν(CO) 1924 cm⁻¹. Gef.: C, 44.95; H, 6.58; Cl, 9.41. C₁₄H₂₄ClOPRu (375.84) ber.: C, 44.74; H, 6.44; Cl, 9.43%.

Carbonyl(iodo)(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)-ruthenium(II)/Iodo(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)-ruthenium(II) (7b/8). Eine Lösung von 178 mg (0.42 mmol) C₅Me₅(CO)₂RuI (**3b**) und 39 mg (0.51 mmol) PMe₃ wird mit UV-Licht (Quarzlampe Q150, Hanau) bestrahlt. Nach 3 h hat sich ein Gemisch aus **7b/8** gebildet. Nach Zugabe von weiterem Phosphan und erneutem Bestrahlen lässt sich **8** isolieren. Ausb. 165 mg (76%). Orangefarbenes Pulver. Schmp. 98°C.

7b: ¹H-NMR (C₆H₆): δ 1.80 (d, ⁴J(HCCMP) 1.7 Hz, 15H, C₅Me₅), 1.35 ppm (d, ²J(HCP) 9.2 Hz, 9H, CH₃P). IR (C₆H₆): ν(CO) 1931 cm⁻¹.

8: ¹H-NMR (C₆H₆): δ 1.75 (t, ⁴J(HCCMP) 1.5 Hz, 15H, C₅Me₅), 1.38 ppm (vt, $N = |^2J(\text{HCP}) + ^4J(\text{HCCMP})| = 8.0$ Hz, 18H, CH₃P). ³¹P-{¹H}-NMR (C₆D₆): -1.06 ppm. Gef.: C, 37.50; H, 6.89; I, 24.39. C₁₆H₃₃IP₂Ru (515.35) ber.: C, 37.29; H, 6.45; I, 24.62%.

Carbonyl(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)-ruthenium(II)-iodid. Eine Lösung von 150 mg (0.36 mmol) C₅Me₅(CO)₂Ru-I (**3b**) in 15 ml Benzol wird mit 125 mg (1.65 mmol) PMe₃ versetzt und 75 min mit UV-Licht bestrahlt (Quarzlampe Q 150, Hanau). Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, 2× mit je 3 ml Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. 161 mg (83%). Weisses Pulver. Schmp. 282°C. ¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ 1.95 (t, ⁴J(HCCMP) 1.58 Hz, 15H, C₅Me₅), 1.64 ppm (vt, $N = |^2J(\text{HCP}) + ^4J(\text{HCCMP})| = 9.6$ Hz, 18H, CH₃P). ³¹P-{¹H}-NMR (CH₂Cl₂/CD₃CN): δ 0.00 ppm. IR (CH₂Cl₂): ν(CO) 1963 cm⁻¹. Gef.: C, 37.93; H, 6.33; I, 23.26. C₁₇H₃₃IOP₂Ru (543.37) ber.: C, 37.78; H, 6.12; I, 23.35%. Λ_{mol} (mol⁻¹ cm² S): 165 (c 1.51×10⁻⁴ mol/l).

Carbonyl(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)[trimethyl-

(methylen)phosphoran] ruthenium(II)-chlorid (9). Eine Lösung aus 74 mg (0.19 mmol) $C_5Me_5(CO)(Me_3P)RuCl$ (7a) und 10 ml Et_2O wird bei $-60^\circ C$ mit 17 mg (0.19 mmol) $Me_3P=CH_2$ versetzt. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wird entstandenes 9 abfiltriert, mehrmals mit Et_2O nachgewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. 55 mg (62%). Gelbes Pulver. Schmp. $176^\circ C$ (Zers.). (Zers.).

1H -NMR (CH_2Cl_2): δ 1.81 (d, 9H, $^2J(HCP)$ 13.2 Hz, $CPCH_3$), 1.78 (d, 15H, $^4J(HCCMP)$ 1.65 Hz, C_5Me_5), 1.41 (d, 9H, $^2J(HCP)$ 9.2 Hz, $RuPCH_3$), 0.75 ppm (m, 2H, CH_2). ^{31}P -NMR (CD_3CN): δ 34.48 (d, $^3J(PCMP)$ 4.47 Hz, CP), 11.97 ppm (d, $^3J(PCMP)$ 4.47 Hz, RuP). IR (CH_2Cl_2): $\nu(CO)$ 1903 vs cm^{-1} . Gef.: C, 46.03; H, 7.51; Cl, 7.56. $C_{18}H_{35}ClOP_2Ru$ (465.95) ber.: C, 46.39; H, 7.57; Cl, 7.61%.

Dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphoranyliden-acetyl)ruthenium(II) (10). Zur Suspension aus 109 mg (0.27 mmol) $[C_5Me_5(CO)_3Ru]BF_4$ (5) und 15 ml Pentan tropft man bei $-60^\circ C$ unter intensivem Rühren 48 mg (0.54 mmol) Me_3PCH_2 , gelöst in 5 ml Pentan. Nach Auftauen auf Raumtemperatur und 30 min Rühren wird das Reaktionsgemisch im Vakuum zur Trockene gebracht. Extraktion des Rückstandes mit 20 ml Pentan (hierbei fallen 46 mg (97%) $[Me_4P]BF_4$ an) liefert nach Ausfrieren bei $-78^\circ C$ 10. Ausb. 65 mg (60%). Hellbraunes, feinkristallines Pulver. Schmp. $84^\circ C$ (Zers.). 1H -NMR (C_6H_6): δ 3.49 (d, $^2J(HCP)$ 37 Hz, 1H, CHP), 2.03 (s, 15H, C_5Me_5), 1.02 ppm (d, $^2J(HCP)$ 13.1 Hz, 9H, CH_3P). ^{31}P - $\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ -10.21 ppm. IR (Benzol): $\nu(CO)$ 1991s, 1925 vs, $\nu(C(O))$ 1471 cm^{-1} . Gef.: C, 49.13; H, 6.05. $C_{17}H_{25}O_3PRu$ (409.43) ber.: C, 49.87; H, 6.15%.

Carbonyl(methyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)ruthenium(II) (11). 50 mg (0.15 mmol) $C_5Me_5(CO)_2RuH$ (6a) werden mit 199 mg (2.21 mmol) Me_3PCH_2 versetzt und in 10 ml Benzol 8 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen werden Solvens, überschüssiges Ylid und Me_3P im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit 10 ml Pentan behandelt. Beim Abkühlen des Extraktes auf $-78^\circ C$ kristallisiert 11. Ausb. 39 mg (76%). Orange-gelbe Kristalle. Schmp. $63^\circ C$ (Zers.). 1H -NMR (C_6H_6): δ 1.80 (d, $^4J(HCCMP)$ 2.6 Hz, 15H, C_5Me_5), 1.11 (d, $^2J(HCP)$ 9.8 Hz, 9H, CH_3P), 0.13 ppm (d, $^3J(HCMP)$ 7.6 Hz, 3H, CH_3). ^{31}P - $\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ 12.05 ppm. IR (C_6H_6): $\nu(CO)$ 1896 vs, br cm^{-1} . Gef.: C, 50.02; H, 7.43. $C_{15}H_{27}OPRu$ (355.42) ber.: C, 50.69; H, 7.66%.

Dank. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen. Der Fa. Degussa AG, Hanau, danken wir für eine Chemikalienspende.

Literatur

- 1 S. Voran und W. Malisch, Chem. Ber., zur Publikation eingereicht.
- 2 A. Stasunik und W. Malisch, J. Organomet. Chem., 247 (1983) C47.
- 3 W. Angerer, K. Fiederling, G. Grötsch und W. Malisch, Chem. Ber., 116 (1983) 3947.
- 4 Ch.K. Rofer-De Poorter, Chem. Rev., 81 (1981) 447; W.A. Herrmann, Angew. Chem., 94 (1982) 118.
- 5 H. Bahrman, W. Lipp und B. Cornils, Chem. Ztg., 106 (1982) 249.
- 6 R.B. King, M.Z. Iqbal und A.D. King, Jr., J. Organomet. Chem., 171 (1979) 53.
- 7 M.J. Cleare und W.P. Griffith, J. Chem. Soc. A, (1969) 372.
- 8 Über die entsprechende Reaktion von $[Cp(CO)_2Fe]_2$ berichteten P. Legzdins, D.T. Martin, C.R. Nurse und B. Wassink, Organometallics, 2 (1983) 1238.

- 9 A. Efraty und G. Elbaze, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) 331; A. Eisenstadt, R. Tannenbaum und A. Efraty, *ibid.*, 221 (1981) 317.
- 10 Durch analoge Photoreaktion von $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ und Me_3P ist $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\text{FeH}$ erhaltlich. W. Angerer und W. Malisch, in Vorbereitung.
- 11 G.O. Nelson, *Organometallics*, 2 (1983) 1474.
- 12 $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{RuI}$ mit AgBF_4 unter CO-Druck liefert ebenfalls 5; vgl. Lit. 11.
- 13 A. Stasunik und W. Malisch, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 14 Zur Synthese von $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{Me}_3\text{P})_2\text{RuCl}(\text{Br})$ und $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{Me}_3\text{P})_2\text{RuCO}]\text{PF}_6$ vgl. auch T.D. Tilley, R.H. Grubbs und J.E. Bercaw, *Organometallics*, 3 (1984) 274; K. Tabatabaian und C. White, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2020.
- 15 H. Blau, W. Malisch, K. Blank, S. Voran und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 202 (1980) C33.
- 16 W. Malisch, H. Blau und F.J. Haaf, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 2956; K. Fiederling, I. Grob und W. Malisch, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) 299.