

## ETHYLEN(HYDRIDO)-METALLKOMPLEXE AUS $M(=CH_2)CH_3$ - VORSTUFEN: MODELLREAKTIONEN FÜR EINEN ELEMENTARSCHRITT DER FISCHER-TROPSCH-SYNTHESE\* \*\*

H. WERNER\*, H. KLETZIN, A. HÖHN, W. PAUL, W. KNAUP,

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)*

M.L. ZIEGLER und O. SERHADLI

*Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 13. November 1985)

### Summary

The compounds  $C_6Me_6Ru(CH_3)_2PR_3$ ,  $C_6H_6Os(CH_3)_2PMe_3$  and  $C_5H_5Ir(CH_3)_2PPr_3^i$  react with  $[CPh_3]PF_6$  in  $CH_2Cl_2$  to give the ethylene(hydrido)metal complexes  $[C_6Me_6RuH(C_2H_4)PR_3]PF_6$ ,  $[C_6H_6OsH(C_2H_4)PMe_3]PF_6$  and  $[C_5H_5IrH(C_2H_4)PPr_3^i]PF_6$ , respectively. Treatment of  $C_6Me_6RuCH_3(Cl)PMe_3$  with  $[CPh_3]PF_6$  leads to cleavage of the Ru-CH<sub>3</sub> bond instead of hydride elimination; in the presence of  $PMe_2Ph$  the compound  $[C_6Me_6RuCl(PMe_2Ph)PMe_3]PF_6$  is obtained. The reaction of  $C_5H_5RhCH_2OMe(PMe_3)CH_3$  with  $HBf_4$  gives  $[C_5H_5RhH(C_2H_4)PMe_3]BF_4$  and methanol. It is assumed that the formation of the ethylene(hydrido)metal complexes always occurs via a  $M(=CH_2)CH_3$  intermediate, radical intermediates not being observed. The crystal structure of  $[C_6Me_6RuH(C_2H_4)PPh_3]PF_6$  has been determined. The cation contains an octahedrally coordinated ruthenium atom with an Ru-H distance of 1.50 Å. The C-C distance in the ethylene ligand is 1.41(1) Å and thus is significantly longer than in the free olefin.

### Zusammenfassung

Die Verbindungen  $C_6Me_6Ru(CH_3)_2PR_3$ ,  $C_6H_6Os(CH_3)_2PMe_3$  und  $C_5H_5Ir(CH_3)_2PPr_3^i$  reagieren mit  $[CPh_3]PF_6$  in  $CH_2Cl_2$  zu den Ethylen(hydrido)metall-Komplexen  $[C_6Me_6RuH(C_2H_4)PR_3]PF_6$ ,  $[C_6H_6OsH(C_2H_4)PMe_3]PF_6$  und  $[C_5H_5IrH(C_2H_4)PPr_3^i]PF_6$ . Bei der Reaktion von  $C_6Me_6RuCH_3(Cl)PMe_3$  mit  $[CPh_3]PF_6$  findet keine Hydrideliminierung sondern eine Spaltung der Ru-CH<sub>3</sub>-

\* Teil der Dissertationen von H. Kletzin und W. Paul, Universität Würzburg 1984, der Diplomarbeit von A. Höhn, Universität Würzburg 1983, sowie der Zulassungsarbeit von W. Knaup, Universität Würzburg 1984.

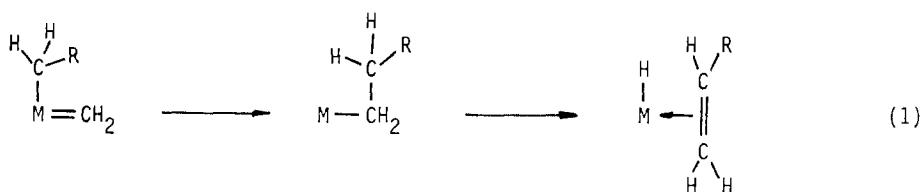
\*\* Herrn Professor Dr. Siegfried Hünig zu seinem 65. Geburtstag am 3. April 1986 gewidmet.

Bindung statt; in Gegenwart von  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  entsteht die Verbindung  $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})\text{PMe}_3]\text{PF}_6$ . Die Umsetzung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{OMe}(\text{PMe}_3)\text{CH}_3$  mit  $\text{HBF}_4$  führt zu  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_3]\text{BF}_4$  und Methanol. Die Bildung der Ethylen(hydrido)-Komplexe erfolgt in allen Fällen vermutlich über eine  $\text{M}(\text{=CH}_2)\text{CH}_3$ -Zwischenstufe; radikalische Intermediate sind nicht nachweisbar. Die Röntgenstrukturanalyse von  $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PPh}_3]\text{PF}_6$  (VI) zeigt, dass das Metall in dem Kation oktaedrisch koordiniert ist. Der  $\text{Ru-H}$ -Abstand beträgt 1.50 Å, der  $\text{C-C}$ -Abstand des koordinierten Ethylens 1.41(1) Å. Letzterer ist damit deutlich länger als im freien Olefin.

Zu den wichtigsten Reaktionstypen in der metallorganischen Chemie zählt die Insertion kleiner Moleküle, wie z.B.  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  oder  $\text{C}_2\text{H}_4$ , in die Metall-Kohlenstoff-Bindung [1]. Vom mechanistischen Standpunkt ist diese Insertion wahrscheinlich korrekter als Wanderung eines am Metall gebundenen Organylrestes  $\text{R}$  (Alkyl, Aryl etc.) an das eintretende und zunächst am Metall koordinierte Molekül zu betrachten, wie es zumindest für die Bildung einer Acylgruppe aus  $\text{R}$  und  $\text{CO}$  bewiesen ist [2].

Wie MO-Rechnungen von Berke und Hoffmann [3] gezeigt haben, sollte auch die Insertion einer  $\text{CH}_2$ -Einheit in eine  $\text{M-C}$ -Bindung ein energetisch sehr begünstigter Prozess sein. Eine solche Reaktion wird als einer der Elementarschritte bei der Fischer-Tropsch-Synthese angesehen [4], wobei man davon ausgeht, dass nach der Spaltung adsorbierter  $\text{CO}$ -Moleküle an der Oberfläche des Katalysators durch Hydrierung der gebildeten Carbid-Spezies Methylengruppen entstehen, die durch Einschubung in Oberflächen-Metall-Alkyl-Bindungen den Kettenaufbau bewirken. Durch  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung können sich dann aus den erhaltenen Alkylresten  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  ( $n \geq 2$ )  $\alpha$ -Olefine bilden, die bekanntlich Primärprodukte der Fischer-Tropsch-Synthese sind [4].

Der Realisierung einer Reaktionsfolge nach Gl.1 in einem einfachen Modellsystem stand lange Zeit das Fehlen geeigneter stabiler Alkyl(methylen)metall-Komplexe entgegen.



Den ersten Beweis für die Bildung einer Olefin(hydrido)-Verbindung aus einer Alkyl(carben)-Vorstufe erbrachten Sharp und Schrock [5], die beim Erwärmen von  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{=CHCH}_3)\text{CH}_3$  nicht das zunächst erwartete  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{CH}_3$  sondern  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)\text{H}$  erhielten. Die Umlagerung von Alkyl(zirkonoxycarbon)niob-Komplexen wurde von Threlkel und Bercaw [6] wenig später in ähnlicher Weise interpretiert. Die einfachste Kombination, nämlich die Verknüpfung metallgebundener  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppen, findet nach Arbeiten von Maitlis et al. wahrscheinlich bei der Thermolyse der zweikernigen Rhodiumverbindung *cis*- $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCH}_3]_2(\mu\text{-CH}_2)_2$  statt, die neben Methan vor allem zu Ethylen und

Propen, entstanden durch einfache bzw. zweifache  $\text{CH}_2$ -Einschiebung in eine  $\text{Rh}-\text{CH}_3$ -Bindung, führt [7].

Die Umwandlung eines Dimethylmetall-Komplexes über eine  $\text{M}(\text{=CH}_2)\text{CH}_3$ -Zwischenstufe in eine Ethylen(hydrido)-Verbindung beschrieben erstmals Cooper und Mitarbeiter [8]. Sie setzten das  $\text{PF}_6$ -Salz des paramagnetischen  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{CH}_3)_2]^+$ -Kations mit Tritylradikalen (erzeugt aus dem "Dimeren", 3-Phenylmethyl-6-triphenylmethyl-1,4-hexadien) um und isolierten als Hauptprodukt  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ . Wir wählten etwa zur gleichen Zeit einen ähnlichen Weg, gingen jedoch von einer (von uns selbst erstmals hergestellten [9]) diamagnetischen Dimethylmetall-Verbindung aus und wandelten diese durch Hydridabspaltung mit Tritylkationen in einen Ethylen(hydrido)-Komplex um [10].

In der vorliegenden Mitteilung gehen wir ausführlich auf diese Untersuchungen ein und zeigen an mehreren Beispielen, dass  $\text{MH}(\text{C}_2\text{H}_4)$ -Komplexe aus  $\text{M}(\text{CH}_3)_2$ - sowie  $\text{MCH}_3(\text{CH}_2\text{OCH}_3)$ -Ausgangsverbindungen über  $\text{M}(\text{=CH}_2)\text{CH}_3$ -Zwischenstufen entstehen. Auf die Beziehung dieser Ergebnisse zu dem Problem der Metall-Basizität ist bereits in einem Übersichtsartikel kurz hingewiesen worden [11].

### Darstellung der Ethylen(hydrido)-Komplexe $[(\text{C}_n\text{R}_n)\text{MH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{L}]\text{PF}_6$ aus $(\text{C}_n\text{R}_n)\text{-M}(\text{CH}_3)_2\text{L}$

Die Dimethylruthenium-Verbindungen  $\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{CH}_3)_2\text{PR}_3$  (I–III) reagieren mit Säuren wie z.B.  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  [9] oder  $\text{HBF}_4$  in Ether [12] unter protolytischer Spaltung der  $\text{Ru}-\text{CH}_3$ -Bindungen. Bei Einsatz einer äquimolaren Menge  $\text{HX}$  können neutrale oder kationische Monomethylmetall-Komplexe isoliert werden [9,12]. Bei keiner dieser Reaktionen lassen sich Hinweise auf die Abspaltung eines Hydridions durch Angriff des Elektrophils ( $\text{H}^+$ ) an einer C–H-Bindung der  $\text{RuCH}_3$ -Gruppen finden.

Eine solche Hydridabspaltung findet jedoch bei der Einwirkung von  $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$  auf I–III statt. Nach Vereinigung der Reaktionspartner in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  und langsamen Aufwärmen erhält man nach Zugabe von Ether farblose, wenig luftempfindliche Kristalle, die laut Elementaranalyse die Zusammensetzung  $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{L}]\text{PF}_6$  (IV–VI) besitzen. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten sind in Tab. 1 angegeben. Eine Beteiligung des Lösungsmittels bei der Bildung der Ethylen(hydrido)-Komplekxkat-

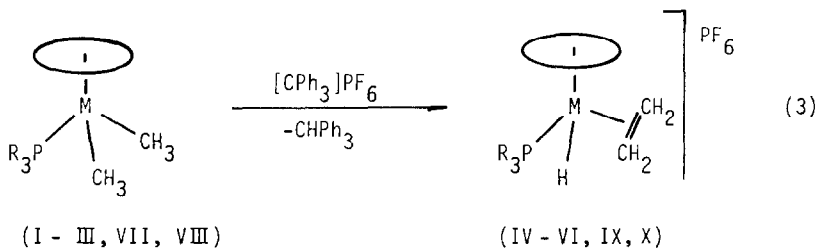
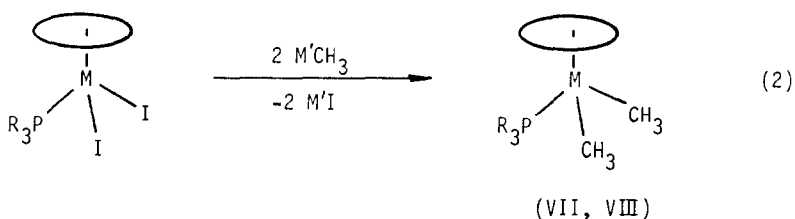
TABELLE 1


$^1\text{H-NMR}$ -DATEN DER KOMPLEXE IV–VI UND X IN  $\text{CD}_3\text{NO}_2$  ( $\delta$  in ppm, TMS int.;  $J$  in Hz)

Komplex	$\delta(\text{C}_n\text{R}_n)$	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{PR}_3)$	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{C}_2\text{H}_4)$	$\delta(\text{MH})$	$J(\text{PH})$
IV	2.35(dd) <sup>a</sup>	0.6	1.30(d)	10.0	1.65(m)	-11.05(d)	42.0
V	2.16(d)	0.7	1.93(s)	10.0	1.56(m)	-10.54(d)	36.0
			7.53(m)				
VI	1.96(d)	0.6	7.41(m)		1.61(m)	-10.52(d)	35.0
X	5.93(d)	2.0	1.26(dd) <sup>b,c</sup>	15.4	2.95(m)	-15.90(d)	24.0
			1.23(dd) <sup>b,d</sup>	14.6			
			2.23(m) <sup>e</sup>				

<sup>a</sup>  $J(\text{HH})$  0.3 Hz. <sup>b</sup> Diastereotope  $\text{CH}_3$ -Gruppen von  $\text{PPr}_3$ . <sup>c</sup>  $J(\text{HH})$  7.0 Hz. <sup>d</sup>  $J(\text{HH})$  7.5 Hz. <sup>e</sup> Signal der PCH-Protonen.

ionen ist auszuschliessen, da auch in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  nur die nichtdeutერიerten Produkte entstehen.

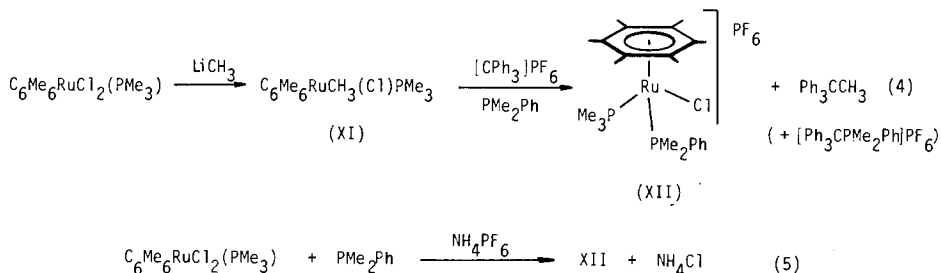


		M	PR <sub>3</sub>
I, IV	C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub>	Ru	PMe <sub>3</sub>
II, V	C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub>	Ru	PMePh <sub>2</sub>
III, VI	C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub>	Ru	PPh <sub>3</sub>
VII, IX	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Os	PMe <sub>3</sub>
VIII, X	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	Ir	PPr <sub>3</sub>

Die Verbindungen  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{CH}_3)_2\text{PMe}_3$  (VII) und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ir}(\text{CH}_3)_2\text{PPr}_3^i$  (VIII) hergestellt aus  $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2(\text{PMe}_3)$  und  $\text{LiCH}_3$  bzw.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{IrI}_2(\text{PPr}_3^i)$  und  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  [13] in Ether (Gl.2), verhalten sich gegenüber  $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$  ähnlich wie die Komplexe I–III. Bereits bei  $-78^\circ\text{C}$  findet in beiden Fällen eine Umsetzung statt, die neben  $\text{CHPh}_3$  nur zu  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_3]\text{PF}_6$  (IX) und  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{IrH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PPr}_3^i]\text{PF}_6$  (X) führt. Die Ausbeute an isoliertem Produkt ist in beiden Fällen ca. 65%. Die Verbindung IX wurde bereits früher durch Protonierung von  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_3$  mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  dargestellt [14]; ihre Identifizierung erfolgte daher durch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Der mit VIII vergleichbare Cobaltkomplex  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CH}_3)_2\text{PMe}_3$  [15] reagiert mit  $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  nicht zu  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_3]\text{PF}_6$  sondern zu  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_3(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$  [16]. Der Angriff des Triphenylcarbeniumions führt hier also nicht zu einer Hydrid- sondern zu einer Carbanion-Abspaltung, wie es auch von Tantalverbindungen bekannt ist [17].

Bei der Reaktion des Monomethylruthenium-Komplexes  $\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuCH}_3(\text{Cl})\text{PMe}_3$  (XI) mit  $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$  erfolgt ebenfalls eine Spaltung der Metall–C-Bindung. In Gegenwart von  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  erhält man ausschliesslich die Verbindung  $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})\text{PMe}_3]\text{PF}_6$  (XII) und nicht, wie bei einer Hydrideliminierung zu erwarten, den Komplex  $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuCl}(\text{CH}_2\text{PMe}_2\text{Ph})\text{PMe}_3]\text{PF}_6$ . Gleichzeitig entsteht  $[\text{Ph}_3\text{CPMe}_2\text{Ph}]\text{PF}_6$ , das von XII jedoch nicht vollständig abgetrennt werden kann. Zur analytischen und spektroskopischen Charakterisierung wurde der Bis(phos-

phan)-Komplex XII daher noch auf einem anderen Weg, und zwar durch Umsetzung von  $C_6Me_6RuCl_2(PMe_3)$  mit  $PMe_2Ph$  in Gegenwart von  $NH_4PF_6$  (siehe Gl.5), dargestellt. Das nach Gl.4 neben XII noch entstehende 1,1,1-Triphenylethan wurde massenspektroskopisch identifiziert.



### Untersuchungen zum Bildungsmechanismus der Ethylen(hydrido)-Komplexe

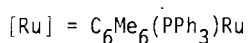
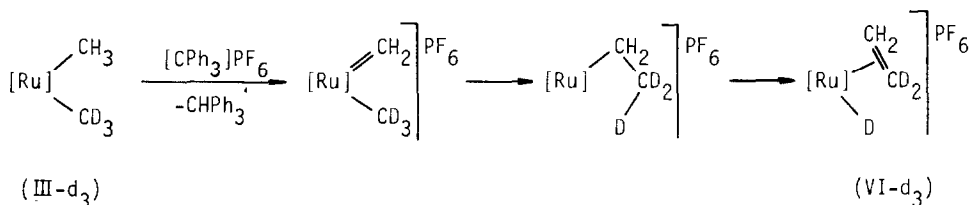
Parallel zu unseren ersten Arbeiten [10] haben Hayes und Cooper gezeigt, dass der von ihnen schon vorher isolierte Komplex  $[(C_5H_5)_2WH(C_2H_4)]PF_6$  nicht nur aus  $[(C_5H_5)_2W(CH_3)_2]PF_6$  und Tritylradikalen sondern auch aus  $(C_5H_5)_2W(CH_3)_2$  und  $[CPh_3]PF_6$  entsteht [18]. Das Tritylkation reagiert hierbei jedoch nicht direkt unter Hydridabspaltung sondern bewirkt zunächst einen Einelektronen-Transfer, der zur Bildung der beiden Radikale  $[(C_5H_5)_2W(CH_3)_2]^+$  und  $\cdot CPh_3$  führt. Diese setzen sich dann – wie ursprünglich schon beobachtet [8] – zu den angegebenen Produkten um.

Für die in Gl.3 zusammengefassten Reaktionen haben wir bisher keine Hinweise auf einen analogen Elektronenübertragungs-Mechanismus gefunden. Bei Durchführung der Umsetzung von III mit  $[CPh_3]PF_6$  in  $CH_2Cl_2$  in einem NMR-Röhrchen war unterhalb  $-70^\circ C$  (d.h. vor der beginnenden Bildung von VI und  $CHPh_3$ ) weder eine auffällige Verbreiterung der Signale von III (durch Anwesenheit paramagnetischer Zwischenverbindungen) noch verstärkte Absorption oder Emission durch CIDNP-Effekte [19] zu beobachten. Der Osmiumkomplex VII reagiert bereits bei  $-78^\circ C$  mit  $[CPh_3]PF_6$ , ohne dass dabei das Auftreten anderer Teilchen als IX und  $CHPh_3$  nachzuweisen ist.

Auch ein ESR-Experiment lieferte keine zusätzliche Information. Eine auf  $-180^\circ C$  gekühlte Probe von VIII und  $[CPh_3]PF_6$  in  $CH_2Cl_2$  wurde im Probekanal des ESR-Gerätes auf  $-80^\circ C$  erwärmt und danach in Temperaturintervallen von  $3-4^\circ C$  jeweils ein Spektrum aufgenommen. Im Messbereich von  $1.8308 > g > 2.2678$ , in dem das Signal von  $\cdot CPh_3$  auftritt ( $g = 2.00260$  [20]), konnte keine Veränderung beobachtet werden, d.h. Tritylradikale liegen nicht in messbaren Konzentrationen vor.

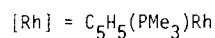
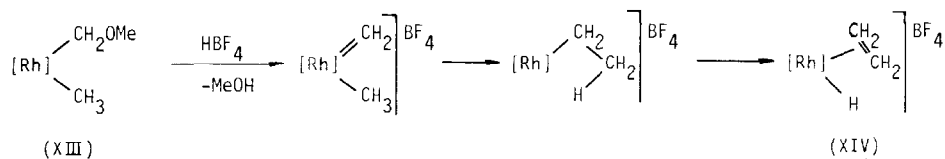
Zur Beantwortung der Frage, ob die Bildung des Ethylen-Liganden in den isolierten Produkten durch  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Hydrid-Verschiebung aus den intermediär gebildeten Ethyl-Verbindungen erfolgt, wurde die deuterierte Verbindung  $C_6Me_6RuCH_3(CD_3)PPh_3$  (III- $d_3$ ) dargestellt. Dies gelang durch Reaktion von  $C_6Me_6RuCH_3(OCOCF_3)PPh_3$  [9] mit  $LiCD_3$  in Benzol/Ether, wobei mit einem Anteil von ca. 20% auch  $C_6Me_6Ru(CD_3)_2PPh_3$  (III- $d_6$ ) entsteht. Die Einwirkung von  $[CPh_3]PF_6$  auf das 4/1-Gemisch von III- $d_3$ /III- $d_6$  ergibt ein Produkt, dessen

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kein Hydrid-Signal enthält. Daraus lässt sich schliessen, dass bei dem Angriff des Tritylkations auf den Komplex III- $d_3$  die Spaltung einer C-H-Bindung erfolgt und aus der anschliessend gebildeten Ru- $\text{CH}_2\text{CD}_3$ -Zwischenstufe durch  $\beta$ -Eliminierung das Komplexkation mit Ru-D-Bindung entsteht. Eine  $\alpha$ -Eliminierung aus  $[\text{Ru}]-\text{CH}_2\text{CD}_3^+$  würde über  $[\text{Ru}]\text{H}(\text{=CHCD}_3)^+$  zu  $[\text{Ru}]\text{H}(\text{CHD=CD}_2)^+$  führen.



### Bildung einer $\text{Rh}(\text{=CH}_2)\text{CH}_3$ -Zwischenstufe durch Methanol-Abspaltung

Die Bisalkylrhodium-Verbindung XIII, die durch Umsetzung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{-OME}(\text{PMe}_3)\text{I}$  [21] mit  $\text{LiCH}_3$  bei  $-40^\circ\text{C}$  zugänglich ist, reagiert mit  $\text{HBF}_4$  in Benzol/Ether mit sehr guter Ausbeute zu dem Ethylen(hydrido)-Komplex XIV. Dieser wurde von uns schon früher durch Protonierung der Metall-Base  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_3$  mit  $\text{HBF}_4$  dargestellt [22]. Bezüglich der Bildung von XIV aus XIII nehmen wir an, dass das Proton der Säure am Ether-Sauerstoff angreift und nach Abspaltung von Methanol sich eine kationische  $\text{Rh}(\text{=CH}_2)\text{CH}_3$ -Zwischenstufe bildet. Methylwanderung führt dann zu einer Ethylrhodium-Verbindung, aus der durch  $\beta$ -Hydrid-Verschiebung der Ethylen(hydrido)-Komplex entsteht. Ein Abfangen der Methyl(methylen)-Zwischenstufe durch Zugabe von  $\text{PMe}_3$  oder  $\text{SbPh}_3$  misslang, was darauf hindeutet, dass die Umwandlung von  $[\text{Rh}](\text{=CH}_2)\text{CH}_3^+$  zu  $[\text{Rh}]-\text{C}_2\text{H}_5^+$  sehr schnell erfolgt. Der Versuch, das  $\text{PF}_6$ -Salz des Kations  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_3]^+$  durch Umsetzung von XIII mit  $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu erhalten, führte zu keinem Erfolg.



Über die Bildung einer Ethylmetall-Verbindung aus einer  $\text{M}(\text{CH}_2\text{OME})\text{CH}_3$ -Vorstufe haben Thorn und Tulip bereits 1981 berichtet [23]. Sie setzten *mer*- $\text{Ir}(\text{CH}_2\text{OME})\text{CH}_3(\text{PMe}_3)_3\text{Br}$  mit  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Br}$  um und erhielten in 50% Ausbeute den Komplex *mer*- $\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{PMe}_3)_3\text{Br}_2$ . Dieses Ergebnis wurde so interpretiert, dass sich intermediär nach Abspaltung von Dimethoxymethan eine  $\text{Ir}(\text{=CH}_2)\text{CH}_3$ -Zwischenstufe bildet, die nach spontaner Methylgruppen-Wanderung und Addition eines Bromidions das isolierte Produkt ergibt. Die Reaktion der Rhodiumverbin-

dung *mer*-Rh(CH<sub>2</sub>OMe)CH<sub>3</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br mit Me<sub>3</sub>SiBr als OMe-abspaltendem Reagens verläuft wesentlich langsamer als die Umsetzung des entsprechenden Iridiumkomplexes und führt über RhC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> nach  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung zu *mer*-RhH(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> und Ethylen [24].

### Kristallstruktur von [C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>RuH(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)PPh<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> (VI)

Durch Eindiffundieren von Ether in eine Methylenchlorid-Lösung wurden Einkristalle von VI erhalten und die Struktur des Komplexsalzes röntgenographisch bestimmt. In Fig. 1 ist der Aufbau des Kations, in Tab. 2 sind die wichtigsten Abstände und Winkel angegeben. Der Sechsring ist innerhalb der Fehlergrenzen planar und die Abstände des Metalls zu den C-Atomen C(31) und C(32) des Ethylens sind innerhalb von  $2\sigma$  gleich. Der C-C-Abstand im Ethylenliganden ist gegenüber dem freien Olefin erwartungsgemäss aufgeweitet und beträgt 1.41(1) Å. Die Ru-P-Bindungslänge entspricht der Erwartung.

Die Position des metallgebundenen Wasserstoffatoms wurde aufgrund von sterischen Überlegungen festgelegt. Dazu wurde zunächst die Mitte M des Abstands C(31)-C(32) bestimmt und daraus der Winkel P-Ru-M zu 90.2° berechnet. Unter der naheliegenden Annahme einer oktaedrischen Koordination am Metall wurde schliesslich ein in der Differenz-Fourier-Synthese beobachtetes schwaches Maximum verfeinert und ein Ru-H-Abstand von 1.50 Å ermittelt. Dieser ist etwas kleiner als in anderen Rutheniumhydrid-Komplexen (z.B. RuH(C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>)(dmpe)<sub>2</sub>: Ru-H 1.67 Å [25]; RuHCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und RuH(O<sub>2</sub>CMe)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: Ru-H 1.68 Å [26,27]; [( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PPh<sub>2</sub>)RuH(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>: Ru-H ca. 1.68 Å [28]; RuH<sub>2</sub>(CO)(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>: Ru-H

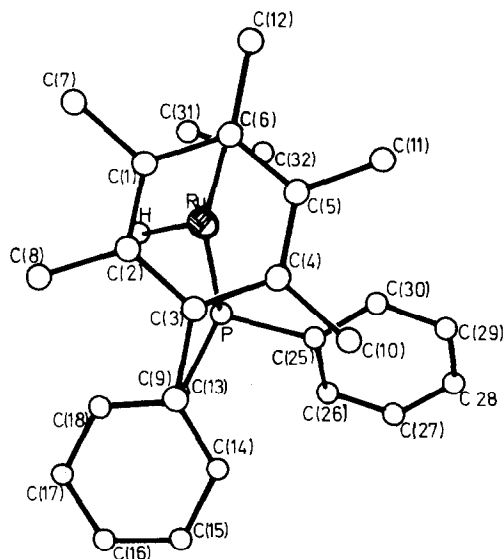


Fig. 1. Struktur des Kations von VI. (Der Übersichtlichkeit halber wurde eine des drei am Phosphor gebundenen Phenylgruppen weggelassen.)

TABELLE 2

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSABSTÄNDE (Å) UND -WINKEL (Grad) IM KATION VON VI  
(C(19)–C(24) sind die Kohlenstoffatome des in Fig. 1 nicht gezeichneten Phenylrings; M ist die Mitte der  
Bindung C(31)–C(32))

Ru–P	2.297(2)	C(2)–C(8)	1.516(16)	P–Ru–C(31)	97.0(3)
Ru–H	1.50	C(3)–C(9)	1.514(16)	P–Ru–C(32)	83.5(2)
Ru–C(1)	2.284(10)	C(4)–C(10)	1.518(14)	P–Ru–M	90.2(2)
Ru–C(2)	2.290(9)	C(5)–C(11)	1.498(15)	P–Ru–H	64.8
Ru–C(3)	2.317(9)	C(6)–C(12)	1.550(16)		
Ru–C(4)	2.337(9)			Ru–P–C(13)	113.2(3)
Ru–C(5)	2.361(8)	C(13)–C(14)	1.400(13)	Ru–P–C(19)	112.8(3)
Ru–C(6)	2.295(8)	C(13)–C(18)	1.387(13)	Ru–P–C(25)	117.4(3)
Ru–C(31)	2.168(10)	C(14)–C(15)	1.407(15)	C(13)–P–C(19)	105.1(4)
Ru–C(32)	2.194(9)	C(15)–C(16)	1.363(17)	C(13)–P–C(25)	104.2(4)
		C(16)–C(17)	1.374(19)	C(19)–P–C(25)	102.8(4)
P–C(13)	1.826(8)	C(17)–C(18)	1.381(16)		
P–C(19)	1.845(8)	C(19)–C(20)	1.420(14)	C(1)–C(2)–C(3)	120.6(9)
P–C(25)	1.835(8)	C(19)–C(24)	1.390(13)	C(2)–C(3)–C(4)	119.6(8)
		C(20)–C(21)	1.384(16)	C(3)–C(4)–C(5)	121.0(4)
C(31)–C(32)	1.410(13)	C(21)–C(22)	1.353(19)	C(4)–C(5)–C(6)	118.1(9)
		C(22)–C(23)	1.378(16)	C(5)–C(6)–C(1)	122.1(9)
C(1)–C(2)	1.417(14)	C(23)–C(24)	1.375(15)	C(6)–C(1)–C(2)	118.7(9)
C(2)–C(3)	1.412(14)	C(25)–C(26)	1.408(12)	C(7)–C(1)–C(2)	119.5(10)
C(3)–C(4)	1.451(12)	C(25)–C(30)	1.420(12)	C(7)–C(1)–C(6)	121.8(10)
C(4)–C(5)	1.404(13)	C(26)–C(27)	1.380(13)		
C(5)–C(6)	1.427(14)	C(27)–C(28)	1.393(16)	C(31)–Ru–C(32)	37.7(4)
C(6)–C(1)	1.434(14)	C(28)–C(29)	1.365(16)	C(31)–C(32)–Ru	70.1(5)
C(1)–C(7)	1.517(16)	C(29)–C(30)	1.374(15)	C(32)–C(31)–Ru	72.2(5)

1.59 Å [29]) liegt jedoch im allgemeinen Erwartungsbereich für die Abstände von Übergangsmetall-Wasserstoff-Bindungen [30].

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N<sub>2</sub>-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen I–III, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>RuCH<sub>3</sub>(OCOCF<sub>3</sub>)PPh<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>RuCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>) [9], VIII [13], C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>RhCH<sub>2</sub>-OMe(PMe<sub>3</sub>)I [21] und C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>OsI<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>) [31] erfolgte nach Literaturangaben. NMR: Varian EM 360, XL 100 und Bruker WH 90-FT. IR: Perkin–Elmer 457. MS: Varian MAT CH 7 (70 eV). Leitfähigkeitswerte  $\Lambda$  in CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>. Schmelzpunkte durch DTA.

*Darstellung von C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>RuCH<sub>3</sub>(CD<sub>3</sub>)PPh<sub>3</sub> (III-d<sub>3</sub>) und C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>Ru(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub> (III-d<sub>6</sub>)*

Eine Lösung von 311.6 mg (0.48 mMol) C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>RuCH<sub>3</sub>(OCOCF<sub>3</sub>)PPh<sub>3</sub> in 10 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit 0.65 ml (0.52 mMol) einer 0.8 molaren Lösung von CD<sub>3</sub>Li in Ether versetzt und kurze Zeit gerührt. Durch nachfolgende Zugabe von Methanol wird der Überschuss an CD<sub>3</sub>Li zerstört. Die Lösung wird über Silicagel mit Benzol chromatographiert, das Eluat im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand dreimal mit kaltem Pentan gewaschen. Der nach Trocknen im Hochvakuum erhaltene gelbe Feststoff wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch als III-d<sub>3</sub> identifiziert. Neben III-d<sub>3</sub> ist mit einem Anteil von ca. 20% auch C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>Ru-



$(\text{CD}_3)_2\text{PPh}_3$  (III- $d_6$ ) enthalten. Ausbeute 86 mg (32%). III- $d_6$  wurde auf unabhängigem Wege ausgehend von  $\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)$  und  $\text{LiCD}_3$ , analog wie für III beschrieben [9], hergestellt. Ausbeute 62%. MS:  $m/e$  ( $I_r$ ) 562 (10%;  $M^+$ ), 526 (100;  $M^+ - \text{C}_2\text{D}_6$ ).

*Darstellung der Komplexe  $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PR}_3]\text{PF}_6$  (IV–VI)*

Eine Lösung von 0.50 mMol I–III in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und tropfenweise mit einer ebenfalls gekühlten Lösung von 194 mg (0.50 mMol)  $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$  in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur und Zugabe von Ether erhält man einen nahezu farblosen Niederschlag, der im Fall von IV und V in 5 ml Aceton gelöst und über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe IV) chromatographiert wird. Im Fall von VI wird der Niederschlag aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle. Ausbeute 45–70%.

IV:  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  15.58(s). (Gef.: C, 39.91; H, 6.54; Ru, 19.40.  $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{P}_2\text{Ru}$  ber.: C, 39.77; H, 6.28; Ru, 19.68%).

V: IR (Nujol):  $\nu(\text{RuH})$  2025  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  45.33(s).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  16.83(s),  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ ; 16.94(d),  $J(\text{PC})$  38.9 Hz,  $\text{PCH}_3$ ; 39.80(m),  $\text{C}_2\text{H}_4$ ; 110.94(d),  $J(\text{PC})$  2.9 Hz,  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ ; 129.65–133.39(m),  $\text{C}_6\text{H}_5$ , Verdopplung der Signale durch Diastereotopie.  $\Lambda$  70  $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Mol}^{-1}$ . (Gef.: C, 51.28; H, 6.08; Ru, 16.05.  $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{P}_2\text{Ru}$  ber.: C, 50.85; H, 5.69; Ru, 15.85%).

VI: IR (Nujol):  $\nu(\text{RuH})$  2050  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  64.10(s).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  16.72(s),  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ ; 41.55(m),  $\text{C}_2\text{H}_4$ ; 111.93(d),  $J(\text{PC})$  2.0 Hz,  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ ; 131.9(d),  $J(\text{PC})$  51.5 Hz, C(1) von  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; 129.9(d),  $J(\text{PC})$  10.2 Hz und 135.0(d),  $J(\text{PC})$  10.3 Hz, C(2,6) und C(3,5) von  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; 132.4(d),  $J(\text{PC})$  2.2 Hz, C(4) von  $\text{C}_6\text{H}_5$ .  $\Lambda$  65  $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Mol}^{-1}$ . (Gef.: C, 54.96; H, 5.49; Ru, 14.68.  $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{F}_6\text{P}_2\text{Ru}$  ber.: C, 54.93; H, 5.47; Ru, 14.45%).

*Darstellung von  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{CH}_3)_2\text{PMe}_3$  (VII)*

Eine Suspension von 598 mg (1.0 mMol)  $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2(\text{PMe}_3)$  in 30 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit einem ca. 10-fachen Überschuss  $\text{CH}_3\text{Li}$  (0.6 molar in Ether) versetzt und 7 Tage gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf  $10^\circ\text{C}$  gekühlt und überschüssiges  $\text{CH}_3\text{Li}$  mit Methanol zerstört. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand mit 20 ml Benzol versetzt, die Lösung filtriert und das Filtrat über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) chromatographiert. Das Eluat wird im Vakuum eingeeengt, mit Pentan versetzt und auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Man erhält hellgelbe Kristalle. Ausbeute 260 mg (69%). Smp.  $79^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  4.59(d),  $J(\text{PH})$  0.7 Hz,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; 1.23(d),  $J(\text{PH})$  9.2 Hz,  $\text{PMe}_3$ ; 0.96(d),  $J(\text{PH})$  8.4 Hz,  $\text{Os}(\text{CH}_3)_2$ .  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  -44.32(s). (Gef.: C, 35.71; H, 5.72; Os, 50.35.  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{OsP}$  ber.: C, 35.28; H, 5.65; Os, 50.79%).

*Darstellung von  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_3]\text{PF}_6$  (IX) aus VII*

Analog wie für IV–VI beschrieben. Farblose Kristalle nach Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether. Charakterisierung durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum [14].

*Darstellung von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{IrH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PPr}_3]\text{PF}_6$  (X)*

Eine auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von 54 mg (0.12 mMol) VIII in 3 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird tropfenweise mit einer Lösung von 47 mg (0.12 mMol)  $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$  in 1 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur und Zugabe von

Ether bildet sich ein farbloser, wenig luftempfindlicher Niederschlag, der abfiltriert und aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether umkristallisiert wird. Ausbeute 46 mg (64%).  $\Lambda$   $93 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$ . (Gef.: C, 32.37, H, 5.11.  $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{F}_6\text{IrP}_2$  ber.: C, 32.48; H, 5.28%).

*Darstellung von  $\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuCH}_3(\text{Cl})\text{PMe}_3$  (XI)*

Eine Lösung von 536 mg (1.31 mMol)  $\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)$  in 30 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit 1.3 ml einer 1-molaren Lösung von  $\text{CH}_3\text{Li}$  in Ether versetzt. Nach 2 h Rühren wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in 10 ml Benzol gelöst und die Lösung über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe IV) chromatographiert. Das gelbe Eluat wird auf wenige ml eingengt und mit Ether versetzt. Man erhält einen gelben Feststoff, der abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 250 mg (46%). Smp.  $128^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.83(d),  $J(\text{PH})$  0.6 Hz,  $\text{C}_6\text{Me}_6$ ; 1.23(d),  $J(\text{PH})$  9.0 Hz,  $\text{PMe}_3$ ; 0.83(d),  $J(\text{PH})$  8.0 Hz,  $\text{RuCH}_3$ .  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  5.07(s). (Gef.: C, 49.10; H, 7.94; Ru, 25.46.  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{ClPRu}$  ber.: C, 49.29; H, 7.76; Ru, 25.92%).

*Darstellung von  $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})\text{PMe}_3]\text{PF}_6$  (XII)*

(a) Eine auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von 60 mg (0.15 mMol) XI in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird tropfenweise mit einer Lösung von 58 mg (0.15 mMol)  $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$  versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich dabei schwach rot. Nach 10 min Rühren wird die Lösung mit 44  $\mu\text{l}$  (0.24 mMol)  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  versetzt und langsam erwärmt. Bei ca.  $-50^\circ\text{C}$  tritt eine Farbänderung nach gelb ein. Nach Zugabe von Ether erhält man einen hellgelben Niederschlag, der aus XII und  $[\text{Ph}_3\text{CPMe}_2\text{Ph}]\text{PF}_6$  besteht. Eine vollständige Trennung liess sich weder durch Umkristallisation (aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether oder Aceton/Ether) noch durch Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Eluierungsmittel erreichen.

(b) Eine Lösung von 160 mg (0.39 mMol)  $\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)$  und 0.4 ml (2.15 mMol)  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  in 15 ml Methanol wird mit 127 mg (0.78 mMol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  versetzt und 10 Min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Ether bildet sich ein gelber Niederschlag, der mehrmals mit einem Methanol/Ether-(1/3)-Gemisch gewaschen und aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether umkristallisiert wird. Ausbeute 185 mg (72%).  $\Lambda$   $75 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  7.50(m),  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; 1.94(t),  $J(\text{PH})$  0.6 Hz,  $\text{C}_6\text{Me}_6$ ; 1.84(d),  $J(\text{PH})$  9.0 Hz, 1  $\text{CH}_3$  von  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ; 1.71(d),  $J(\text{PH})$  10.0 Hz, 1  $\text{CH}_3$  von  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ; 1.63(d),  $J(\text{PH})$  10.0 Hz,  $\text{PMe}_3$ .  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  8.68(d),  $J(\text{PP})$  61.0 Hz,  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ; 0.84(d),  $J(\text{PP})$  61.0 Hz,  $\text{PMe}_3$ . (Gef.: 41.69; H, 6.03; Ru, 15.15.  $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{ClF}_6\text{P}_3\text{Ru}$  ber.: C, 41.98; H, 5.82; Ru, 15.36%).

*Darstellung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{OMe}(\text{PMe}_3)\text{CH}_3$  (XIII)*

Eine auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von 294 mg (0.74 mMol)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_2\text{-OMe}(\text{PMe}_3)\text{I}$  in 12 ml Ether wird unter kräftigem Rühren mit 3 ml (2.25 mMol) einer etherischen  $\text{CH}_3\text{Li}$ -Lösung versetzt. Nach 3 h Rühren bei  $-20$  bis  $-40^\circ\text{C}$  wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand mehrmals mit Pentan extrahiert. Die Pentan-Lösung wird im Vakuum auf wenige ml eingengt und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Es bildet sich ein braunes Öl, das auch bei längerem Stehen nicht kristallisiert. Ausbeute 67 mg (28%). MS:  $m/e$  ( $I_r$ ) 304 (5%;  $M^+$ ), 289 (4;  $M^+ - \text{CH}_3$ ), 273 (11;  $M^+ - \text{OCH}_3$ ), 259 (8;  $M^+ - \text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 244 (100;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)^+$ ), 168 (67;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  5.51(ddd),  $J(\text{HH})$  5.4,  $J(\text{PH})$  4.4,  $J(\text{RhH})$  1.4 Hz, 1 H von  $\text{CH}_2\text{OMe}$ ; 5.18(dd),  $J(\text{PH})$  2.2,  $J(\text{RhH})$  0.4 Hz,

$C_5H_5$ ; 3.87(ddd),  $J(HH)$  5.4,  $J(PH)$  6.9,  $J(HH)$  1.6 Hz, 1 H von  $CH_2OMe$ ; 3.22(s),  $OCH_3$ ; 1.08(dd),  $J(PH)$  10.2,  $J(RhH)$  1.1 Hz,  $PMe_3$ ; 0.42(dd),  $J(PH)$  4.8,  $J(RhH)$  2.6 Hz,  $RhCH_3$ .  $^{31}P$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  18.32(d),  $J(RhP)$  180.1 Hz.  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  90.30(s),  $C_5H_5$ ; 66.30(dd),  $J(RhC)$  30.5,  $J(PC)$  13.5 Hz,  $CH_2OMe$ ; 59.60(s)  $OMe$ ; 18.12(d),  $J(PC)$  31.3 Hz,  $PMe_3$ ; -18.4(dd),  $J(RhC)$  32.5,  $J(PC)$  15.0 Hz,  $RhCH_3$ .

TABELLE 3

RELATIVE ATOMKOORDINATEN ( $\times 10^4$ ) VON VI (P(2) ist das Phosphoratom des  $PF_6$ -Anions)

Atom	x	y	z
Ru	2848(1)	7500(1)	1613(1)
P	2008(1)	8005(1)	0042(2)
C(1)	3443(5)	6605(6)	2911(11)
C(2)	3089(5)	6265(5)	1681(11)
C(3)	3214(5)	6581(5)	182(11)
C(4)	3709(5)	7097(5)	-0098(10)
C(5)	4075(4)	7435(6)	1098(10)
C(6)	3932(4)	7189(5)	2602(11)
C(7)	3306(9)	6333(8)	4509(13)
C(8)	2594(7)	5628(6)	2018(19)
C(9)	2893(5)	6096(7)	-1151(15)
C(10)	3899(8)	7292(7)	-1720(11)
C(11)	4619(5)	8022(7)	0839(16)
C(12)	4332(5)	7582(9)	3905(13)
C(13)	1550(4)	7322(4)	-1120(10)
C(14)	1637(5)	7296(5)	-2694(10)
C(15)	1298(6)	6747(6)	-3551(13)
C(16)	0868(7)	6257(6)	-2827(15)
C(17)	0762(7)	6279(6)	-1289(15)
C(18)	1120(5)	6798(5)	-0442(12)
C(19)	1299(4)	8487(4)	1085(9)
C(20)	0959(5)	8125(7)	2312(12)
C(21)	0468(5)	8501(8)	3184(11)
C(22)	0316(5)	9218(6)	2927(12)
C(23)	0631(6)	9562(6)	1709(14)
C(24)	1123(5)	9218(5)	0807(11)
C(25)	2307(4)	8702(4)	-1319(8)
C(26)	1845(5)	8968(4)	-2445(10)
C(27)	2075(6)	9448(6)	-2352(10)
C(28)	2784(6)	9661(5)	-3547(13)
C(29)	3235(6)	9422(6)	-2442(13)
C(30)	3020(5)	8952(5)	-1312(13)
P(2)	0256(1)	5286(2)	2903(3)
F(1)	0772(4)	5006(6)	1596(8)
F(2)	-0211(4)	5561(5)	4250(8)
F(3)	0626(7)	6064(5)	2837(12)
F(4)	0812(5)	5024(5)	4112(10)
F(5)	-0306(6)	5545(7)	1707(12)
F(6)	-0118(6)	4496(7)	3829(12)
C(31)	2628(5)	8181(6)	3573(10)
C(32)	2941(4)	8632(5)	2458(9)
H	2181	7437	2192

### Darstellung von $[C_5H_5RhH(C_2H_4)PMe_3]BF_4$ (XIV) aus XIII

Zu einer Lösung von 40 mg (0.13 mMol) XIII in 4 ml Benzol wird unter kräftigem Rühren eine 50%ige etherische Lösung von  $HBF_4$  solange zugetropft, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Nach Abdekantieren des Solvens wird der Rückstand mit Ether und Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 36 mg (76%). Charakterisierung durch  $^1H$ -NMR-Spektrum [22].

### Röntgenstrukturanalyse von VI

Die röntgenographische Untersuchung wurde mit einem aus  $CH_2Cl_2$ /Ether erhaltenen Einkristall der Grösse  $0.4 \times 0.5 \times 0.3$  mm auf einem AED-Vierkreisdiffraktometer durchgeführt (Mo- $K_\alpha$ , Graphit-Monochromator,  $\lambda$  0.71069 Å). Es resultierte eine rhombische Elementarzelle mit  $a$  18.860(2),  $b$  18.164(3) und  $c$  8.833(3) Å,  $V$  3025.8 Å<sup>3</sup>, Raumgruppe  $Pcam$  ( $D_{2h}^{11}$ ),  $Z = 8$ ,  $d$ (ber.) 1.53 g cm<sup>-3</sup>. Es wurden 3966 unabhängige Reflexe gemessen ( $2^\circ \leq 2\theta \leq 27^\circ$ ). Die Lageparameter des Rutheniumatoms wurden einer Patterson-, die der Nicht-Wasserstoffatome Differenz-Fourier-Synthesen entnommen. Die Wasserstoffatome (mit Ausnahme des metallgebundenen H-Atoms) wurden nach idealer Geometrie berechnet. Mit den in Tab. 3 angegebenen Atomparametern ergaben sich die Werte  $R_{iso} = 0.09$  und  $R_{aniso} = 0.0569$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50284, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Frau Dr.G. Lange sind wir für die Massenspektren, Herrn Dr.W. Buchner und Herrn C.P. Kneis für die  $^{13}C$ - und  $^{31}P$ -NMR-Spektren, Herrn Dr.D. Scheutzow für die Hilfe bei den ESR-Messungen und Frau U. Neumann und Frl. R. Schedl für die Durchführung der Elementaranalysen sehr zu Dank verbunden. Ein besonderer Dank gilt den Firmen DEGUSSA und BASF für mehrere grosszügige Chemikalienspenden.

### Literatur

- (a) F.A. Cotton und G. Wilkinson, Anorganische Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1982. Kap. 27.5 und 29.3; (b) J.P. Collman und L.S. Hegeudus, Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, University Science Books, Mill Valley 1980, Kap. 5.
- (a) A. Wojcicki, Adv. Organomet. Chem., 11 (1973) 87; (b) F. Calderazzo, Angew. Chem., 89 (1977) 305; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 16 (1977) 299; (c) E.J. Kuhlman und J.J. Alexander, Coord. Chem. Rev., 33 (1980) 195; (d) T.C. Flood, Top. Stereochem., 12 (1981) 37.
- H. Berke und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 7224.
- (a) F. Fischer und H. Tropsch, Brennst.-Chem., 7 (1926) 97; (b) P. Biloen, J.N. Helle, W.M.H. Sachtler, J. Catal., 58 (1979) 95; (c) R.C. Brady III und R. Pettit, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 6181; (d) C.K. Rofer-DePoorter, Chem. Rev., 81 (1981) 447.
- P.R. Sharp und R.R. Schrock, J. Organomet. Chem., 171 (1979) 43.
- R.S. Threlkel und J.E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 2650.
- K. Isobe, D.G. Andrews, B.E. Mann und P.M. Maitlis, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1981) 809.
- J.C. Hayes, G.D.N. Pearson und N.J. Cooper, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 4648.
- H. Werner und H. Kletzin, J. Organomet. Chem., 228 (1982) 289.

- 10 H. Kletzin, H. Werner, O. Serhadli und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 49; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 46.
- 11 H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 927.
- 12 H. Kletzin und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 291 (1985) 213.
- 13 H. Werner und A. Höhn, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 105.
- 14 R. Werner und H. Werner, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 2074.
- 15 W. Hofmann und H. Werner, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 119.
- 16 L. Hofmann, Dissertation Universität Würzburg 1984.
- 17 R.R. Schrock und P.R. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 2389.
- 18 J.C. Hayes und N.J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 5570.
- 19 C. Richard und P. Granger, *NMR Basic Principles and Progress*, Vol. 8 (1974) 5.
- 20 K. Scheffler und H.B. Stegmann, *Elektronenspinresonanz*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1970, S. 303.
- 21 H. Werner, W. Paul, R. Feser, R. Zolk und P. Thometzek, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 261.
- 22 H. Werner und R. Feser, *J. Organomet. Chem.*, 232 (1982) 351.
- 23 D.L. Thorn und T.H. Tulip, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 5984.
- 24 D.L. Thorn, *Organometallics*, 4 (1985) 192.
- 25 U.A. Gregory, S.D. Ibekwe, B.T. Kilbourn und D.R. Russel, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 1118.
- 26 A.C. Skapski und P.G.H. Troughton, *Chem. Commun.*, (1968) 1230.
- 27 A.C. Skapski und F.A. Stephens, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 390.
- 28 J.C. McConway, A.C. Skapski, L. Phillips, R.J. Young und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 327.
- 29 J.W. Bruno, J.C. Huffman und K.G. Caulton, *Inorg. Chim. Acta*, 89 (1984) 167.
- 30 A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford 1984, Kap. 8.
- 31 H. Werner und R. Werner, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3766.