

# Cyclopentadienyl- und Pentamethylcyclopentadienyl-Rutheniumkomplexe mit Carboxylat-, Vinylester- und Carben-Liganden <sup>1</sup>

H. Werner <sup>\*</sup>, T. Braun, T. Daniel, O. Gevert, M. Schulz

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-97074 Würzburg, Germany*

Eingegangen 5 November 1996

---

## Abstract

Monomeric carboxylatoruthenium(II) complexes  $[C_5R_5Ru(\eta^2-O_2CR')(PPh_3)]$  ( $R = H, Me; R' = Me, ^iBu, CF_3$ ) were prepared by ligand displacement from  $[(C_5R_5)Ru(\eta^3-2-MeC_3H_4)(PPh_3)]$  and  $R'CO_2H$ . From a similar route, the tosylato and pentachlorophenolato derivatives  $[C_5H_5Ru(O_2SO(p-C_6H_4Me))(PPh_3)]_n$  and  $[C_5H_5Ru(\eta^2-OC_6Cl_5)(PPh_3)]$  were obtained. On treatment with  $PhNH_2$ ,  $CO$ ,  $PPh_3$  and  $O_2$ , they reacted to give the complexes  $[C_5H_5Ru(O_2SO(p-C_6H_4Me))(L)(PPh_3)]$  and  $[C_5H_5Ru(OC_6Cl_5)(CO)(PPh_3)]$  respectively. The reaction of  $[C_5R_5Ru(\eta^2-O_2CR')(PPh_3)]$  ( $R' = Me, ^iBu$ ) with terminal alkynes  $HC\equiv CR$  ( $R = CO_2Me, Ph$ ) yielded the vinylsterruthenium(II) compounds  $[C_5H_5Ru\{\kappa^2(C,O)-C(=CHR)OC(R')=O\}(PPh_3)]$  for which a resonance structure involving a carboxylato(vinylidene) species is postulated. The carbene half-sandwich type complexes  $[C_5H_5RuCl(=CRR')(PPh_3)]$  ( $R$  and  $R' = C_6H_4X$ ) were prepared in two steps from  $[C_5H_5Ru(\eta^2-O_2CMe)(PPh_3)]$ ,  $N_2CRR'$  and either  $Al_2O_3/Cl^-$  or  $Et_3NHCl$ . The molecular structure of  $[C_5Me_5Ru(\eta^2-O_2C^iBu)(PPh_3)]$  and  $[C_5H_5RuCl(=CPh_2)(PPh_3)]$  have been determined by X-ray single-crystal structural investigations.

## Zusammenfassung

Monomere Carboxylatoruthenium(II)-Komplexe  $[C_5R_5Ru(\eta^2-O_2CR')(PPh_3)]$  ( $R = H, Me; R' = Me, ^iBu, CF_3$ ) werden durch Ligandverdrängung aus  $[(C_5R_5)Ru(\eta^3-2-MeC_3H_4)(PPh_3)]$  und  $R'CO_2H$  synthetisiert. Auf ähnliche Weise sind die Tosylato- und Pentachlorphenolato-Derivate  $[C_5H_5Ru(O_2SO(p-C_6H_4Me))(PPh_3)]_n$  und  $[C_5H_5Ru(\eta^2-OC_6Cl_5)(PPh_3)]$  erhältlich. Bei Einwirkung von  $PhNH_2$ ,  $CO$ ,  $PPh_3$  und  $O_2$  reagieren diese zu den Komplexen  $[C_5H_5Ru(O_2SO(p-C_6H_4Me))(L)(PPh_3)]$  bzw.  $[C_5H_5Ru(OC_6Cl_5)(CO)(PPh_3)]$ . Die Reaktion von  $[C_5R_5Ru(\eta^2-O_2CR')(PPh_3)]$  ( $R' = Me, ^iBu$ ) mit terminalen Alkinen führt zu den Vinylsterruthenium(II)-Verbindungen  $[C_5H_5Ru\{\kappa^2(C,O)-C(=CHR)OC(R')=O\}(PPh_3)]$ , für welche eine Resonanzstruktur unter Berücksichtigung einer Carboxylato(vinyliden)-Grenzform postuliert wird. Die Carbenkomplexe vom Halbsandwichtyp  $[C_5H_5RuCl(=CRR')(PPh_3)]$  ( $R$  und  $R' = C_6H_4X$ ) werden in zwei Schritten aus  $[C_5H_5Ru(\eta^2-O_2CMe)(PPh_3)]$ ,  $N_2CRR'$  und entweder  $Al_2O_3/Cl^-$  oder  $Et_3NHCl$  hergestellt. Die Molekülstrukturen von  $[C_5Me_5Ru(\eta^2-O_2C^iBu)(PPh_3)]$  und  $[C_5H_5RuCl(=CPh_2)(PPh_3)]$  wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bestimmt. © 1997 Elsevier Science S.A.

**Keywords:** Ruthenium; Carboxylatoruthenium(II) complexes; Carbene ligands

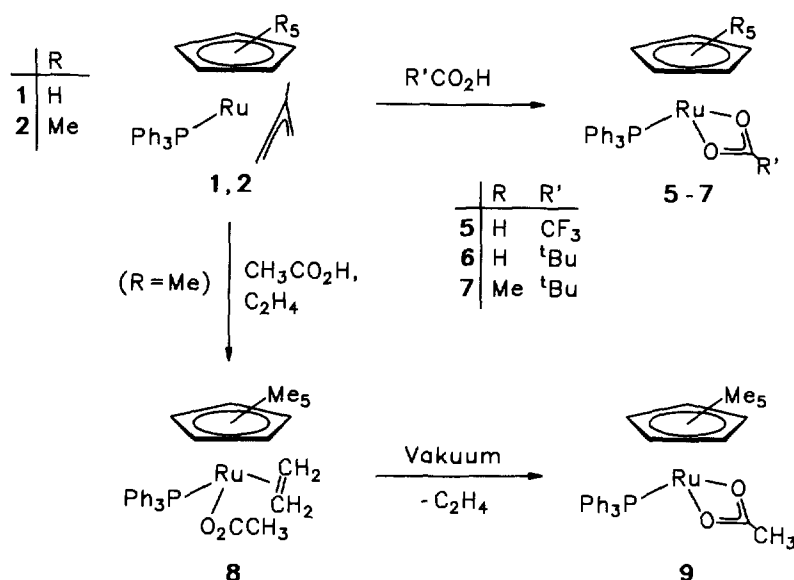
---

## 1. Einleitung

Nach der Isolierung und strukturellen Charakterisierung der monomeren Carboxylato-Komplexe  $[Rh(\eta^2-O_2CR)(P^iPr_3)_2]$  [1] haben wir kürzlich auch über einen Weg zur Synthese der Acetatoruthenium-Verbin-

<sup>\*</sup> Corresponding author.

<sup>1</sup> Herrn Professor Gottfried Huttner mit den besten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.



Schema 1.

dung  $[\text{CpRu}(\eta^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{PPh}_3)]$  (**3**)<sup>2</sup> berichtet [2]. Im Rahmen von Reaktivitätsstudien fanden wir, daß sich **3** hervorragend als Ausgangssubstanz zur Darstellung von Carben-Komplexen des Typs  $[\text{CpRuCl}(\text{=CR}_2)(\text{PPh}_3)]$  eignet [3]. Entsprechende Vinyliden-Verbindungen  $[\text{CpRuX}(\text{=C=CHR})(\text{PPh}_3)]$  [4] konnten wir durch Umsetzung von **3** mit terminalen Alkinen jedoch nicht erhalten. Vielmehr reagiert **3** mit  $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$  unter Bildung des cyclischen Vinylester-Komplexes  $[\text{CpRu}(\kappa^2(\text{C},\text{O})\text{-C}(\text{=CHCO}_2\text{Me})\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{O})(\text{PPh}_3)]$  (**4**) [2].

Auf der Suche nach weiteren reaktiven Halbsandwichkomplexen des Rutheniums gelang es uns jetzt, mit **3** vergleichbare Verbindungen mit chelatartig gebundenen anionischen Liganden darzustellen und deren Reaktivität zu untersuchen. Wie wir nachfolgend zeigen, sind ausgehend von  $[\text{CpRu}(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)(\text{PPh}_3)]$  (**1**) oder  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)(\text{PPh}_3)]$  (**2**) sowohl eine Tosylato- und Pentachlorphenolato-Verbindung als auch analoge Carboxylato-Komplexe erhältlich. Letztere eignen sich als Vorläufer zur Synthese von Carbonyl-, Vinylester- und Carbenruthenium-Verbindungen.

## 2. Darstellung und Reaktionen von Komplexen mit chelatisierenden Carboxylatoliganden

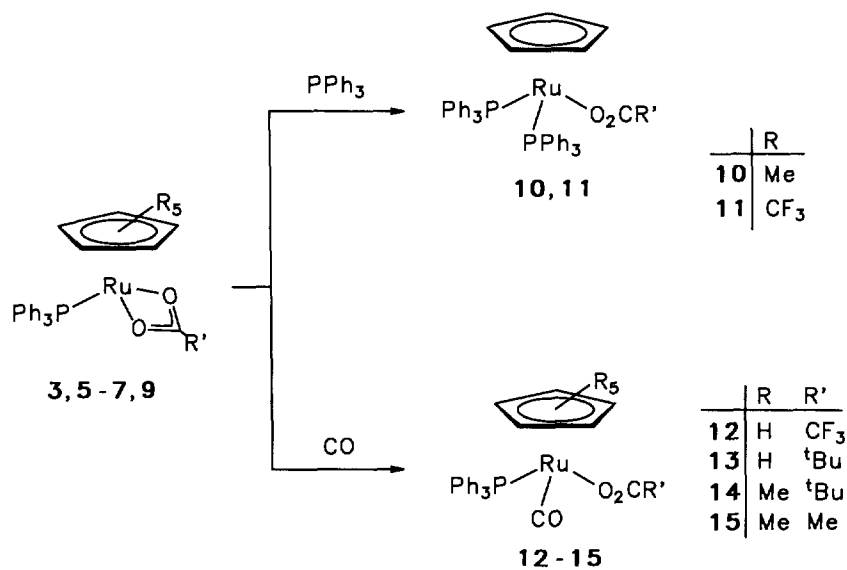
Der Methylallyl-Komplex **1** [5], der sich bereits für die Darstellung von **3** als geeignetes Ausgangsmaterial erwiesen hatte, reagiert mit Trifluoressigsäure oder Pivalinsäure unter Bildung der Verbindungen **5** und **6** (Schema 1). Die äußerst luftempfindlichen, orangefarben-

nen Feststoffe werden in Ausbeuten von ca. 80% isoliert. Eine Übertragung dieser Syntheseroute auf das  $\text{Cp}^*$ -System gelingt im Falle von Pivalinsäure. Durch Protonierung von **2** (die Darstellung von **2** erfolgt in Anlehnung an die Synthesevorschrift für **1** [5]) [6] entsteht praktisch quantitativ der Komplex **7**. Das zu **3** strukturanaloge  $\text{Cp}^*$ -Derivat **9** ist ausgehend von dem nur in Lösung stabilen Olefin-Komplex **8** erhältlich, den man wiederum durch Einwirkung von Essigsäure auf **1** in Gegenwart von Ethen erhält. Eine Überführung von **8** in **9** gelingt durch Entfernen des Olefinliganden im Vakuum.

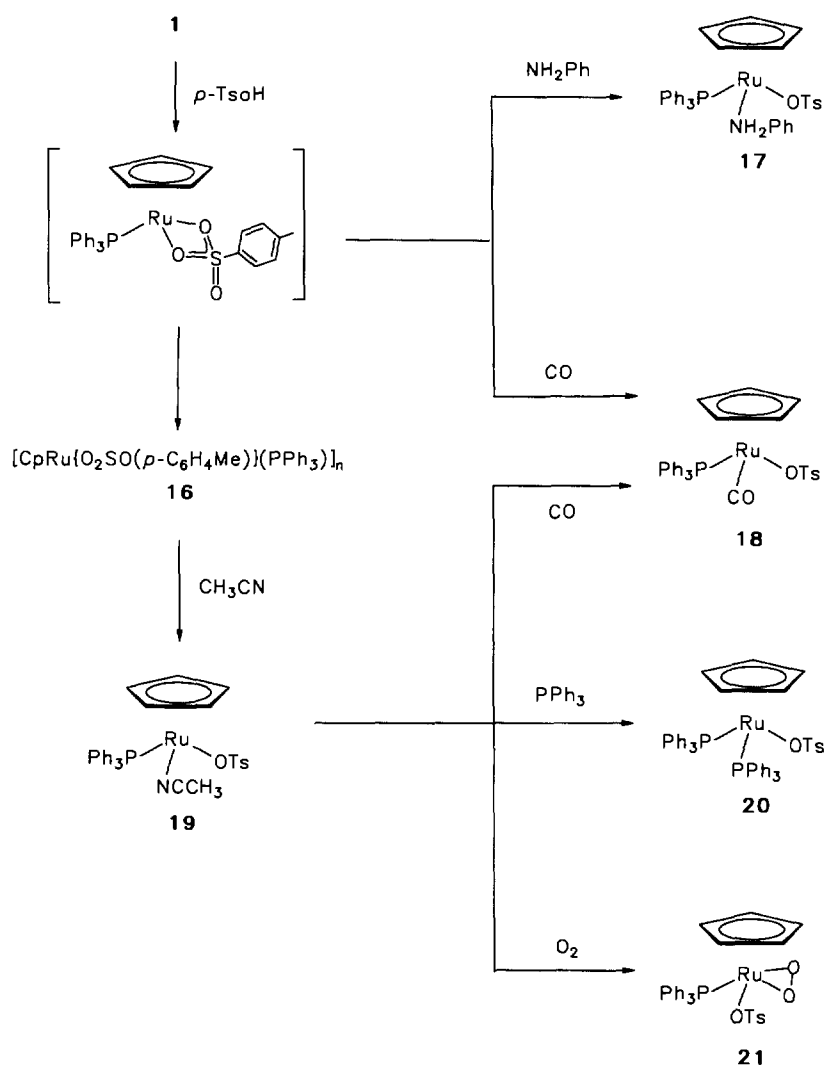
Der in Schema 1 gezeigte Strukturvorschlag für die Verbindungen **5–7** und **9** stützt sich in erster Linie auf die IR-spektroskopischen Daten sowie eine osmometrische Molmassebestimmung von **9**, welche für das Vorliegen einer monomeren Spezies spricht. Der geringe Unterschied zwischen der asymmetrischen und symmetrischen OCO-Valenzschwingung in den IR-Spektren weist jeweils auf eine *dihapto*-Koordination des Chelatliganden hin [7]. Eine ähnliche Struktur wie **7** oder **9** besitzen auch die von Liu et al. und Chaudret et al. beschriebenen Verbindungen  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CH})(\text{PCy}_3)]$  [8] bzw.  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{PCy}_3)]$  [9]. Aufgrund des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von **8** besteht kein Zweifel, daß es sich um einen Ethen-Komplex handelt, in dem der Acetatligand einzähnig gebunden ist. Die beiden Multipletts bei 3.32 und 2.62 ppm belegen dabei die Anwesenheit von koordiniertem Ethen [10].

Der hemilabile Charakter der Chelatliganden in **3**, **5–7** und **9** zeigt sich in spontanen Reaktionen mit  $\text{PPh}_3$  oder CO, was jeweils an der Farbänderung der Reaktionslösung von Rot nach Gelb zu erkennen ist. Die gelben, kaum oxidationsempfindlichen Feststoffe **10–15**

<sup>2</sup> Verwendete Abkürzungen: Cp = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, Cp\* = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>.



Schema 2.



Schema 3.

sind in fester Form unter Argon über Wochen haltbar und in den meisten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Pentan und Hexan, gut löslich. Als Beleg für die in Schema 2 gemachten Strukturvorschläge dienen vor allem die IR-Daten, die auf einzähnig gebundene Carboxylatoliganden hinweisen. Zusätzlich beobachtet man bei den Carbonyl-Komplexen **12–15** jeweils eine intensive  $\nu(\text{CO})$ -Bande zwischen 1910 und 1950  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3. Synthese und Reaktivität von $[\text{CpRu}(\text{O}_2\text{SO}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}))(\text{PPh}_3)]_n$ und $[\text{CpRu}\{\kappa^2(\text{O},\text{Cl})\text{-OC}_6\text{Cl}_5\}(\text{PPh}_3)]$

Das beschriebene Verhalten der Allyl-Verbindung **1** gegenüber Carbonsäuren gab den Anlass, auch Reaktionen von **1** mit anderen Brønsted-Säuren durchzuführen. Dabei war es für die Stabilisierung der Produkte wichtig, daß der anionische Ligand ein weiteres zur Metallkoordination befähigtes Donoratom trägt.

Bei Einwirkung von *p*-Toluolsulfonsäure auf **1** bildet sich spontan eine dunkelrote Lösung, aus der ein orangefarbener Feststoff der elementaranalytisch gesicherten Zusammensetzung  $[\text{CpRu}\{\text{O}_2\text{SO}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}))(\text{PPh}_3)]_n$  (**16**) ausfällt (Schema 3). Die dabei vermutlich primär entstandene Verbindung  $[\text{CpRu}\{\eta^2\text{-O}_2\text{SO}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}))(\text{PPh}_3)]$  läßt sich nicht isolieren, jedoch mit Anilin oder CO abfangen. Die spektroskopischen Daten von **18** und des nur in Lösung stabilen Komplexes **17** zeigen, daß es sich um die entsprechenden Additionsprodukte handelt. Die wahrscheinlich oligomere Verbindung **16** ist in allen gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich, reagiert jedoch glatt mit Acetonitril. Nach Abziehen des Solvens isoliert man mit 90% Ausbeute einen gelben Feststoff **19**, dessen analytische Zusammensetzung auf das Vorliegen eines 1:1-Adduktes hindeutet. Die Labilität des Acetonitrilliganden in **19** zeigt sich in Umsetzungen mit CO,  $\text{PPh}_3$  oder  $\text{O}_2$ . Die gebildeten Komplexe **18**, **20** und **21** wurden IR-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Typisch im IR-Spektrum von **21** ist vor

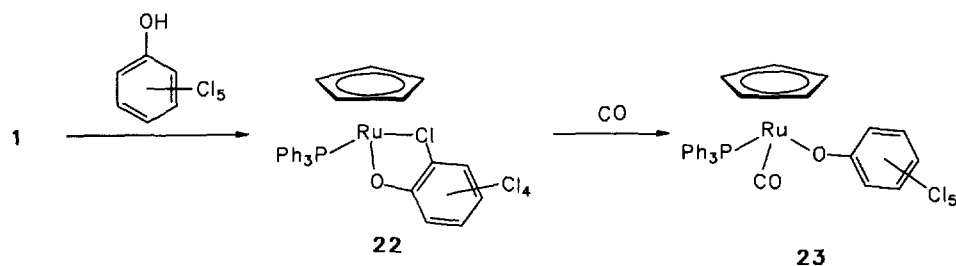
allem die Bande der  $\text{O}_2$ -Streckschwingung bei 840  $\text{cm}^{-1}$  [11].

Bei der Umsetzung von **1** mit Pentachlorphenol entsteht die Phenoloruthenium-Verbindung **22** (Schema 4), die in Lösung nur über Minuten stabil ist. Der gemachte Strukturvorschlag stützt sich daher in erster Linie auf die Reaktion mit CO, die zur Bildung von **23** führt. Besonders aussagekräftig im Hinblick auf die Charakterisierung von **23** ist die chemische Verschiebung des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signals für das *ipso*-Kohlenstoffatom des Pentachlorphenololiganden ( $\delta$  167.1) sowie die starke Absorptionsbande der  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzschwingung im IR-Spektrum bei 1940  $\text{cm}^{-1}$ . Eine Reihe von Verbindungen, die einen vergleichbar chelatartig koordinierten Liganden besitzen, wurden bereits von Crabtree et al. beschrieben [12]. Im Falle von  $[\text{OsH}\{\kappa^2(\text{O},\text{Cl})\text{-OC}_6\text{Cl}_5\}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$  gelang auch im eigenen Arbeitskreis bereits die Synthese eines Osmium-Komplexes mit  $\kappa^2$ -koordiniertem Pentachlorphenololiganden [13].

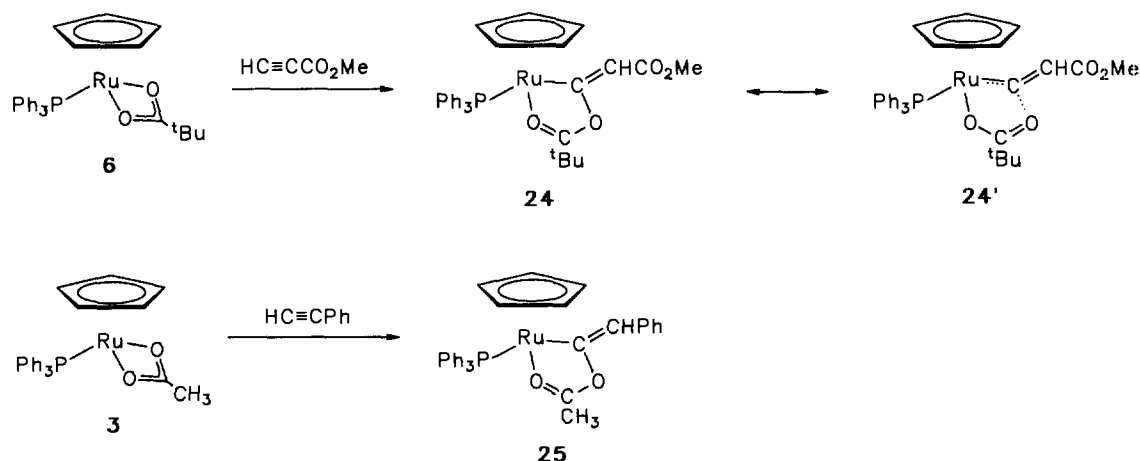
### 4. Reaktionen von $[\text{CpRu}(\eta^2\text{-O}_2\text{CR})(\text{PPh}_3)]$ ( $\text{R} = \text{CH}_3, ^i\text{Bu}$ ) mit 1-Alkinen

Die Labilität des Acetatoliganden in **3** und **6** zeigt sich nicht nur in den Reaktionen mit CO oder  $\text{PPh}_3$ , sondern auch im Verhalten gegenüber Propiolsäuremethylester und Phenylacetylen. Bei Umsetzung von **6** mit Propiolsäuremethylester oder von **3** mit Phenylacetylen entstehen die Vinylester-Komplexe **24** und **25** (Schema 5).

Die Zusammensetzung der als orangefarbene Feststoffe anfallenden Verbindungen wird durch korrekte Elementaranalysen und die spektroskopischen Daten belegt. Für die chelatartige Koordination der Vinylestergruppierung spricht jeweils das Signal für das metallgebundene Kohlenstoffatom im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei 228.1 (Hauptisomer, **24**), 221.7 (Nebenisomer, **24**) bzw. 196.5 ppm (**25**), das bei höherem Feld als die entsprechende Resonanz für  $[\text{CpRuCl}(\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me})(\text{PPh}_3)]$  [4] auftritt. Dennoch



Schema 4.



Schema 5.

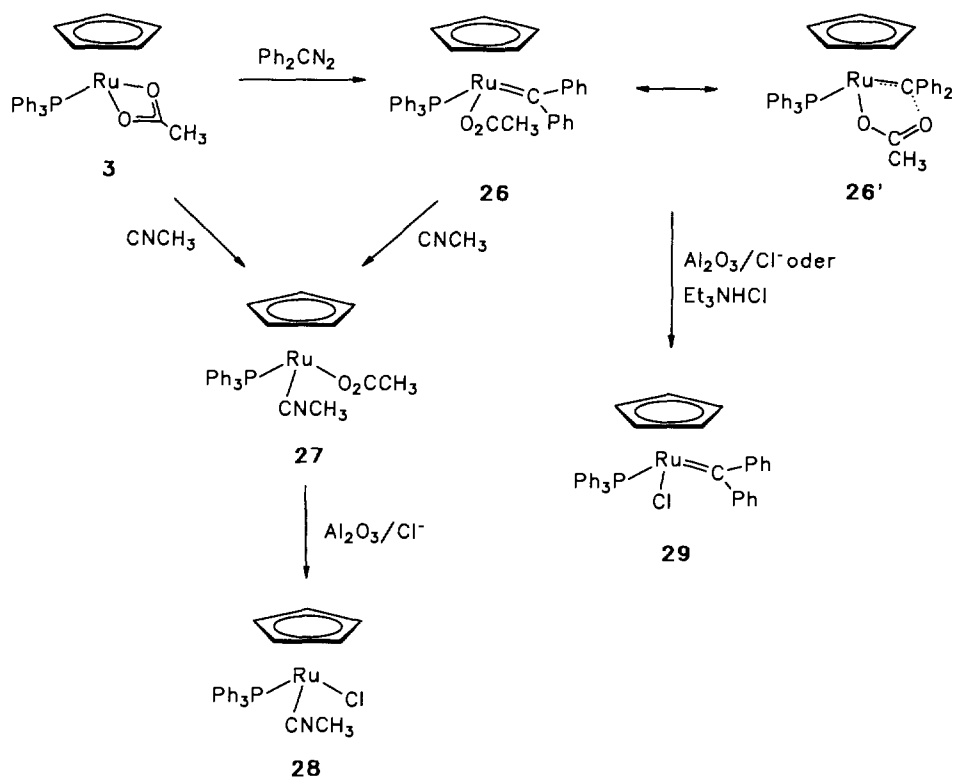
sind die gefundenen Signale für das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom in **24** stärker als erwartet zu tiefem Feld verschoben, so daß ähnlich wie im Falle von **4** ein Doppelbindungscharakter für die Ru–C-Bindung diskutiert werden muß [2]. Am besten erklären läßt sich diese Situation durch die Formulierung einer mesomeren Vinyliden-Grenzstruktur **24'** (Schema 5). Während von **25** in Lösung nur ein Isomer vorliegt, läßt sich für **24** NMR-spektroskopisch ein Gleichgewicht zwischen zwei Isomeren beobachten. Wir vermuten, daß es sich bei dem dynamischen Prozess um eine *E/Z*-Isomerisierung an der exocyclischen Doppelbindung handelt, welche sich sehr gut durch die Formulierung eines Acetato(vinyliden)-Komplexes als Zwischenstufe erklären läßt. Temperaturabhängige  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Messungen ergeben bei einer Koaleszenztemperatur von 293 K (36.2 MHz) eine freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  von  $58.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  [14]. Wir nehmen an, daß wie im Fall von **3** das Hauptisomer in der *Z*-Form, in der das olefinische Proton eine *trans*-Stellung zum Metall einnimmt, vorliegt. Mechanistisch verläuft die Bildung von **24** und **25** wahrscheinlich ebenfalls über eine Acetato(vinyliden)-Zwischenstufe, die unter nucleophilem Angriff des freien Acetato-Sauerstoffatoms am  $\text{C}_\alpha$ -Atom der  $\text{Ru}=\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me}$ -Einheit zu dem Chelat-Fünfring reagiert. Ein ähnlicher Reaktionsverlauf wurde bereits bei der Bildung von  $[\text{Ru}\{\kappa^2(\text{C},\text{O})-\text{C}(=\text{CHPh})\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{O}\}(\text{CO})\{\eta^1-\text{OC}(\text{CH}_3)_2\}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$  postuliert [15].

## 5. Reaktionen von $[\text{CpRu}(\eta^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{PPh}_3)]$ mit Diazoalkanen

In Fortführung der bisher vorgestellten Untersuchungen sowie der Arbeiten mit Carbenrhodium-Komplexen

[16] haben wir den Acetato-Komplex **3** auch mit Diazoalkanen umgesetzt. Im Fall von  $\text{N}_2\text{CPh}_2$  gelingt die Isolierung eines gelbgrünen Feststoffes, dessen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ein breites Signal bei 156.4 ppm erkennen läßt, das möglicherweise den *ipso*-Kohlenstoffatomen der Phenylgruppen eines Carbenliganden zuzuordnen ist [17]. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um eine Verbindung der Struktur  $[\text{CpRu}(\eta^1\text{-O}_2\text{CCH}_3)(=\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)]$  (**26**) (Schema 6). Eine bei tiefem Feld zu erwartende Resonanz für ein Carbenkohlenstoffatom ist allerdings nicht zu erkennen. Deshalb kann die Beteiligung einer metallacyclischen Grenzstruktur **26'** an der Bindungssituation in **26**, ähnlich wie in  $[\text{CpRu}\{\kappa^2(\text{C},\text{O})-\text{C}(=\text{CHCO}_2\text{Me})\text{OC}(\text{R})=\text{O}\}(\text{PPh}_3)]$  (**4**:  $\text{R} = \text{CH}_3$ , **24**:  $\text{R} = \text{tBu}$ ) [2] oder in dem von Roper und Mitarbeitern beschriebenen Chelatkomplex  $\text{trans}[\text{RuPh}\{\kappa^2(\text{C},\text{O})-\text{CH}_2\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{O}\}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  [18], nicht ausgeschlossen werden.

Die Vermutung, daß es sich bei **26** um eine Carben-Verbindung handelt, wird durch Reaktionen mit Methylisocyanid und vor allem mit  $\text{Et}_3\text{NHCl}$  bestätigt. Bei der Umsetzung von **26** mit  $\text{CNMe}$  erhält man unter Substitution des Carbenliganden den Komplex **27**. Als organisches Nebenprodukt entsteht dabei  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CPh}_2$ , was durch das Auftreten von zweikernigen Intermediaten erklärbar ist [19]. Verbindung **27** läßt sich auf einfachere Art auch durch Umsetzung von **3** mit Methylisocyanid darstellen. Durch Chromatographie an neutralem  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cl}^-$  ist es auch problemlos möglich, **27** in das Chloro-Derivat **28** zu überführen. Die Isonitril-Komplexe **27** und **28** sind gelbe kristalline Feststoffe, an deren Zusammensetzung und Struktur aufgrund der analytischen und vor allem IR-spektroskopischen Daten kein Zweifel besteht [20]. Während alle Versuche, **4** in die Vinyliden-Verbindung



Schema 6.

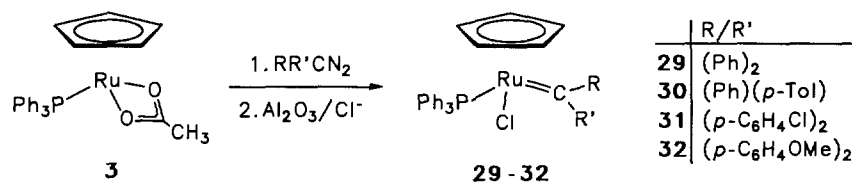
[CpRuCl(=C=CHCO<sub>2</sub>Me)(PPh<sub>3</sub>)] [**4**] zu überführen, fehlschlugen, ist im Falle von **26** durch Umsetzung mit Et<sub>3</sub>NHCl oder durch Chromatographie der Reaktionslösung an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cl<sup>-</sup> ein Austausch des anionischen Liganden möglich. Nach entsprechender Aufarbeitung gelingt die Isolierung eines grünen Pulvers, bei dem es sich laut der elementaranalytischen und spektroskopischen Daten um den Carben-Komplex **29** handelt. Die analogen Verbindungen **30–32** (Schema 7) sind auf gleichem Wege durch Reaktion von **3** mit dem entsprechenden Diazoalkan und anschließender Chromatographie der Reaktionslösung an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cl<sup>-</sup> zugänglich.

Die Komplexe **29–32** sind kaum luftempfindlich und können gut über längere Zeit unter Argonatmosphäre gelagert werden. Charakteristisch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ist vor allem jeweils das Dublett im Tieffeldbereich für das Carben-Kohlenstoffatom bei ca.

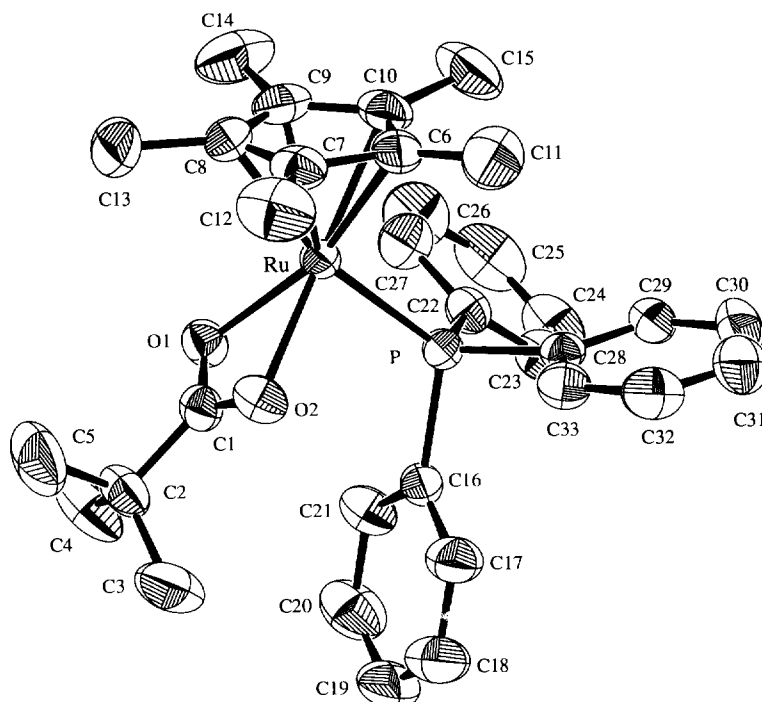
320 ppm. Eine mit **29–32** vergleichbare Struktur besitzen die von Winter et al. synthetisierten, jedoch heteroatomstabilisierten Carben-Verbindungen [CpRuX{=C(OEt)Ph}(CO)] (X = SnPh<sub>3</sub>, I) [21,22].

## 6. Die Molekülstruktur der Komplexe **7** und **29**

Zur Absicherung der Strukturvorschläge für die dargestellten η<sup>2</sup>-Acetato- und Carben-Verbindungen wurden von **7** und **29** Kristallstrukturanalysen durchgeführt. Wie Abb. 1 zeigt, liegt **7** auch im Kristall monomer vor. Der Carboxylatoligand ist chelatartig mit nahezu gleichen C–O- und Ru–O-Bindungsabständen (siehe Tabelle 1) und einem fast idealen Winkel von 118.6(5)° am sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatom C1 an das Rutheniumzentrum koordiniert. Mit 2.200(3) Å und 2.202(4) Å sind die Abstände für die Ru–O-Bindungen



Schema 7.

Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes **7** im Kristall.

mit denjenigen in  $[(S)\text{-Binap}]\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{C}^t\text{Bu})_2$  sehr gut vergleichbar [23]. Auch der kleine Öffnungswinkel der Carboxylatogruppe O1–Ru–O2 von  $59.0(1)^\circ$  besitzt erwartungsgemäß nahezu die gleiche Größe wie die O–Ru–O–Winkel in  $[(S)\text{-Binap}]\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{C}^t\text{Bu})_2$  [ $60.6(2)^\circ$ ,  $60.0(3)^\circ$ ].

Die Liganden in **29** ordnen sich nahezu pseudo-oktaedrisch um das Metallzentrum an (Abb. 2). Aufgrund des *trans*-Einflusses des Carbenliganden ist die Cyclopentadienyleinheit nicht völlig symmetrisch an das Rutheniumzentrum gebunden. Der Ru–C1-Bindungsabstand (Tabelle 2) von  $1.92(2) \text{ \AA}$  entspricht dem einer

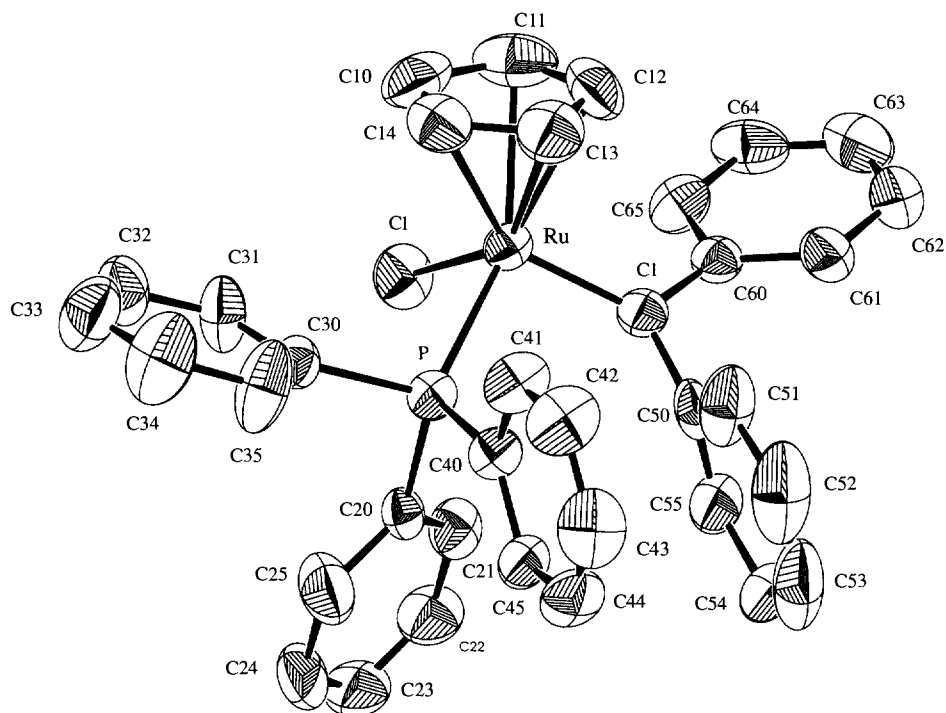
Abb. 2. Molekülstruktur des Komplexes **29** im Kristall.

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **7**

Ru–P	2.322(1)	Ru–C6	2.159(6)
Ru–O1	2.200(3)	Ru–C7	2.158(6)
Ru–O2	2.202(4)	Ru–C8	2.148(6)
C1–O1	1.266(6)	Ru–C9	2.136(5)
C1–O2	1.254(4)	Ru–C10	2.158(5)
C1–C2	1.520(8)		
P–Ru–O1	90.4(1)	Ru–O2–C1	91.3(3)
P–Ru–O2	89.1(1)	O1–C1–O2	118.6(5)
O1–Ru–O2	59.0(1)	O1–C1–C2	120.5(4)
Ru–O1–C1	91.0(2)	O2–C1–C2	120.9(5)

Ruthenium–Kohlenstoff-Doppelbindung [21,22,24–26] und ist sowohl mit den gefundenen Abständen in  $[\text{CpRuI}\{\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}\}(\text{CO})]$  (1.934 Å) [21],  $[\text{CpRu}\{\text{C}(\text{Ph})-\eta^3\text{-PhCC}(\text{Ph})\text{CHPh}\}]$  [1.896(5) Å] [24] oder  $[\text{CpRu}\{\kappa^2(\text{C},\text{C})-\text{[C}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-CH}_2\text{]}\}(\text{CO})]$  [1.949(5) Å] [25] gut vergleichbar.

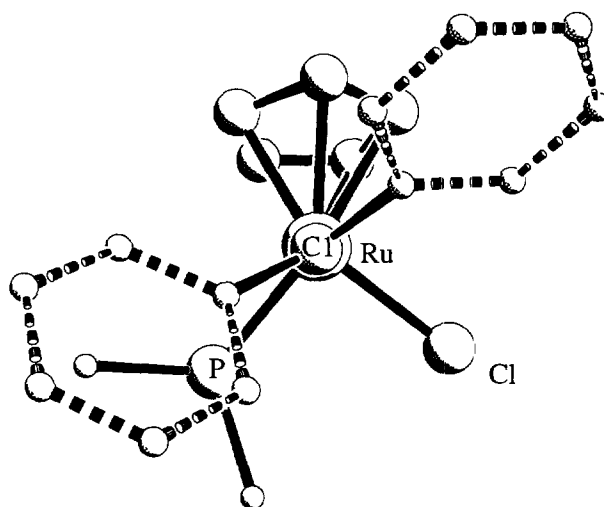
Überraschend ist, daß die Phenylgruppen des Carbenliganden nicht wie in  $[\text{CpRuI}\{\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}\}(\text{CO})]$  vertikal in Richtung des Cyclopentadienylrings, sondern eher horizontal angeordnet sind [21]. Auffallend ist in diesem Zusammenhang auch, daß – wie die Torsionswinkel P–Ru–C1–C50 (23.72°) und P–Ru–C1–C60 (–166.49°) zeigen – die Ebene der Carbeneinheit nahezu ekliptisch zur Ru–P-Bindung steht (Abb. 3).

Wie MO-Rechnungen von Hoffmann und Mitarbeitern zeigen, hat dies seinen Grund darin, daß die Orientierung des Carbenliganden durch dessen Akzeptororbital mit p-Symmetrie bestimmt wird [27]. Dieses wiederum sollte sich am HOMO des asymmetrischen  $[\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)]$ -Fragmentes orientieren. Aus einer optimalen Wechselwirkung des leeren p-Orbitals am  $\alpha$ -C-Atom mit dem HOMO des Metalls resultiert dann, verbunden mit der senkrecht auf dem p-Orbital stehenden Ebene der Carbeneinheit, die entsprechende räumliche Anordnung. Überträgt man diese Überlegungen auf **29**, so ist wegen des  $\pi$ -Donorvermögens des Chloroliganden die beschriebene

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungs- und Torsionswinkel (°) von **29**; Cp<sup>+</sup> repräsentiert den Schwerpunkt des Cyclopentadienylrings

Ru–C1	1.92(2)	Ru–C10	2.337(14)
Ru–Cl	2.387(3)	Ru–C11	2.31(2)
Ru–P	2.202(4)	Ru–C12	2.27(2)
C1–C50	1.49(2)	Ru–C13	2.21(2)
C1–C60	1.47(2)	Ru–C14	2.300(12)
C1–Ru–P	97.1(5)	C60–C1–C50	111.5(12)
C1–Ru–Cl	102.6(5)	Ru–C1–C50	128.1(11)
P–Ru–Cl	89.9(1)	Ru–C1–C60	121.7(11)
Cl–Ru–C1–C50	116.05	P–Ru–C1–C60	–166.49
Cl–Ru–C1–C60	–75.16	Cp <sup>+</sup> –Ru–C1–C50	–115.44
P–Ru–C1–C50	23.72	Cp <sup>+</sup> –Ru–C1–C60	55.35

Abb. 3. Molekülstruktur des Komplexes **29** im Kristall; Sicht entlang der Ru=C-Bindungsachse.

sterisch ungünstigere Gruppierung von PPh<sub>3</sub> und Carbeneinheit erklärbar.

## 7. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Argon in Schlenkrohrtechnik durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen **1** [5], **2** [6] und **3** [2] sowie die Diazomethane [28] wurden nach Literaturangaben hergestellt. Die Bestimmung der Zersetzungspunkte erfolgte durch DTA. NMR-Spektren wurden mit den Geräten Jeol FX 90 Q, Bruker AC 200 und Bruker AMX 400, IR-Messungen mit dem Gerät Perkin Elmer 1420, das Massenspektrum an einem Finnigan MAC Ts Q 7000 (ESI) aufgenommen.

### 7.1. Darstellung von $[\text{CpRu}(\eta^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{PPh}_3)]$ (**5**)

Eine Lösung von 85 mg (0.17 mmol) **1** in 2 ml Toluol wird mit einer Lösung von 14  $\mu$ l (0.17 mmol) Trifluoressigsäure in 1 ml Toluol versetzt. Die Lösung verfärbt sich dabei spontan von Gelb nach Rot und wird sofort im Vakuum zur Trockne gebracht. Den zurückbleibenden orangefarbenen Feststoff wäscht man zweimal mit je 2 ml kaltem Pentan und trocknet das erhaltene orangefarbene mikrokristalline Pulver im Hochvakuum. Ausbeute: 81 mg (88%); Schmp. 95 °C (Zers.). (Gef.: C, 55.49; H, 4.10. C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub>PRu ber.: C, 55.46; H, 3.72%). <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, d<sub>8</sub>-Toluol, 223 K):  $\delta$  7.85 (m, 15H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.37 (s, br, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (36.2 MHz, d<sub>8</sub>-Toluol, 223 K):  $\delta$  49.7 (s, br).

### 7.2. Darstellung von $[\text{CpRu}(\eta^2\text{-O}_2\text{C}^t\text{Bu})(\text{PPh}_3)]$ (**6**)

Eine Lösung von 139 mg (0.29 mmol) **1** in 5 ml Benzol wird mit 0.31 ml (0.32 mmol) einer 1.02 M



Lösung von Pivalinsäure in Benzol versetzt und 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene rote Lösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht und der ölige Feststoff bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zweimal mit je 2 ml Pentan gewaschen. Man erhält ein orangefarbenes mikrokristallines Pulver, das im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 123 mg (83%); Schmp.  $56^{\circ}\text{C}$  (Zers.). (Gef.: C, 63.47; H, 5.44.  $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{PRu}$  ber.: C, 63.50; H, 5.52%). IR ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\nu(\text{OCO}_{\text{as}}) = 1490$ ,  $\nu(\text{OCO}_{\text{sym}}) = 1425\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7.33 (m, 15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3.98 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 1.33 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  45.6 (s).

### 7.3. Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{C}^t\text{Bu})(\text{PPh}_3)]$ (7)

Eine Lösung von 273 mg (0.49 mmol) **2** in 5 ml Benzol wird mit 1.8 ml (0.50 mmol) einer 0.28 M Lösung von Pivalinsäure in Benzol versetzt und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Die nunmehr rote Lösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht, der rotbraune Rückstand mit 2 ml Pentan ( $-30^{\circ}\text{C}$ ) gewaschen und das erhaltene orangefarbene mikrokristalline Pulver im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 279 mg (95%); Schmp.  $76^{\circ}\text{C}$  (Zers.). (Gef.: C, 65.86; H, 6.68.  $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{O}_2\text{PRu}$  ber.: C, 66.09; H, 6.55%). IR ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\nu(\text{OCO}_{\text{as}}) = 1495$ ,  $\nu(\text{OCO}_{\text{sym}}) = 1420\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7.80, 7.07 (jeweils m, 15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 1.41 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 1.00 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  190.3 (s,  $\text{O}_2\text{C}$ ), 136.3 (d,  $J(\text{PC}) = 33.0\text{ Hz}$ , *ipso*-C von  $\text{PC}_6\text{H}_5$ ), 134.7 (d,  $J(\text{PC}) = 13.1\text{ Hz}$ , *ortho*-C von  $\text{PC}_6\text{H}_5$ ), 129.0 (d,  $J(\text{PC}) = 1.8\text{ Hz}$ , *para*-C von  $\text{PC}_6\text{H}_5$ ), 127.9 (d,  $J(\text{PC}) = 9.0\text{ Hz}$ , *meta*-C von  $\text{PC}_6\text{H}_5$ ), 78.6 (d,  $J(\text{PC}) = 3.1\text{ Hz}$ ,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 40.0 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 27.4 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 10.0 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  45.3 (s).

### 7.4. Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^1\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)]$ (8)

In eine Lösung von 20 mg (0.04 mmol) **2** in 1 ml  $d_6$ -Benzol wird im NMR-Rohr 1 min lang Ethen geleitet. Danach wird die Lösung mit 2  $\mu\text{l}$  (0.04 mmol) Essigsäure versetzt. Die  $^1\text{H-NMR}$ - sowie  $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopischen Daten der Lösung belegen das Vorliegen von **8**.  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7.76, 7.04 (jeweils m, 15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3.32 (m, 2H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 2.62 (m, 2H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 1.17 (s, 3H,  $\text{O}_2\text{CCH}_3$ ), 1.16 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  52.8 (s).

### 7.5. Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{PPh}_3)]$ (9)

In eine Lösung von 276 mg (0.50 mmol) **2** in 5 ml Toluol wird bei  $0^{\circ}\text{C}$  1 min lang Ethen eingeleitet und die Lösung anschließend mit 29  $\mu\text{l}$  (0.50 mmol) Essigsäure versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch 30 min gerührt, danach

das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der rotbraune Rückstand mit 2.5 ml Pentan gewaschen und das erhaltene orangefarbene mikrokristalline Pulver im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 264 mg (95%); Schmp.  $64^{\circ}\text{C}$  (Zers.). (Gef.: C, 64.35; H, 6.03; Molmasse 500.5 (osmometrisch in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).  $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{PRu}$  ber.: C, 64.62; H, 5.97%; Molmasse: 557.6). IR ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\nu(\text{OCO}_{\text{as}}) = 1440$ ,  $\nu(\text{OCO}_{\text{sym}}) = 1425\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7.75, 7.04 (jeweils m, 15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 2.83 (d,  $J(\text{PH}) = 1.1\text{ Hz}$ , 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 1.38 (s, 3H,  $\text{O}_2\text{CCH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  182.1 (s,  $\text{O}_2\text{C}$ ), 136.0 (d,  $J(\text{PC}) = 36.2\text{ Hz}$ , *ipso*-C von  $\text{PC}_6\text{H}_5$ ), 134.7 (d,  $J(\text{PC}) = 12.5\text{ Hz}$ , *ortho*-C von  $\text{PC}_6\text{H}_5$ ), 129.0 (s, *para*-C von  $\text{PC}_6\text{H}_5$ ), 127.9 (d,  $J(\text{PC}) = 9.6\text{ Hz}$ , *meta*-C von  $\text{PC}_6\text{H}_5$ ), 78.3 (d,  $J(\text{PC}) = 2.5\text{ Hz}$ ,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 24.2 (s,  $\text{O}_2\text{CCH}_3$ ), 10.3 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  46.5 (s).

### 7.6. Darstellung von $[\text{CpRu}(\eta^1\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{PPh}_3)_2]$ (10)

Eine Lösung von 91 mg (0.19 mmol) **3** in 5 ml Toluol wird mit einer Lösung von 30 mg (0.19 mmol)  $\text{PPh}_3$  in 5 ml Toluol versetzt. Das nunmehr gelbe Reaktionsgemisch wird 5 min gerührt, danach wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand bei  $-78^{\circ}\text{C}$  aus Toluol/Pentan (1:1) umkristallisiert. Nach zweimaligem Waschen mit je 3 ml kaltem Pentan erhält man ein gelbes mikrokristallines Pulver, das im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 100 mg (70%); Schmp.  $154^{\circ}\text{C}$  (Zers.). (Gef.: C, 69.30; H, 4.77.  $\text{C}_{43}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru}$  ber.: C, 68.88; H, 5.11%). IR (KBr):  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1625\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7.16 (m, 30H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.46 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 2.21 (s, 3H,  $\text{O}_2\text{CCH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  177.6 (t,  $J(\text{PC}) = 1.5\text{ Hz}$ ,  $\text{O}_2\text{C}$ ), 140.8 (m, *ipso*-C von  $\text{PC}_6\text{H}_5$ ), 134.2 (vt,  $N = 10.0\text{ Hz}$ , *ortho*-C von  $\text{PC}_6\text{H}_5$ ), 128.9 (s, *para*-C von  $\text{PC}_6\text{H}_5$ ), 127.7 (vt,  $N = 8.4\text{ Hz}$ , *meta*-C von  $\text{PC}_6\text{H}_5$ ), 80.0 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 25.2 (s,  $\text{O}_2\text{CCH}_3$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  43.4 (s).

### 7.7. Darstellung von $[\text{CpRu}(\eta^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\text{PPh}_3)_2]$ (11)

Eine Lösung von 98 mg (0.18 mmol) **5** in 5 ml Toluol wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit einer Lösung von 47 mg (0.18 mmol)  $\text{PPh}_3$  in 5 ml Toluol versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand bei  $-78^{\circ}\text{C}$  aus 10 ml Toluol/Pentan (1:1) umkristallisiert. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der Rückstand bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zweimal mit je 3 ml Pentan gewaschen. Zurück bleibt ein gelbes feinkristallines Pulver, das im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 101 mg (70%); Schmp.  $163^{\circ}\text{C}$  (Zers.). (Gef.: C, 64.16; H, 4.68.  $\text{C}_{43}\text{H}_{35}\text{F}_3\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru}$  ber.: C, 64.26; H, 4.39%). IR (KBr):  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1675\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7.26 (m, 30H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.30 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  42.1 (s).

### 7.8. Darstellung von $[CpRu(\eta^1-O_2CCF_3)(CO)(PPh_3)]$ (12)

In eine Lösung von 110 mg (0.27 mmol) **5** in 4 ml Toluol wird bei  $-78^\circ C$  1 min lang CO geleitet. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 1 ml Toluol gelöst und die Lösung mit Toluol an Aluminiumoxid (neutral, Aktivitätsstufe V, Säulenlänge 3 cm) chromatographiert. Das Eluat wird im Vakuum vom Solvens befreit und der Rückstand bei  $-78^\circ C$  aus 10 ml Pentan/Toluol (3:1) umkristallisiert. Man erhält ein hellgelbes mikrokristallines Pulver, welches mit 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 78 mg (60%); Schmp.  $168^\circ C$  (Zers.). (Gef.: C, 54.27; H, 3.32.  $C_{26}H_{20}F_3O_3PRu$  ber.: C, 54.84; H, 3.54%). IR (KBr):  $\nu(C\equiv O) = 1950$ ,  $\nu(C=O) = 1690\text{ cm}^{-1}$ .  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  7.23 (m, 15H,  $C_6H_5$ ), 4.45 (s, 5H,  $C_5H_5$ ).  $^{13}C$ -NMR (50.3 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  205.1 (d,  $J(PC) = 20.8\text{ Hz}$ , CO), 164.2 (q,  $J(FC) = 35.3\text{ Hz}$ ,  $O_2C$ ), 134.9 (d,  $J(PC) = 31.7\text{ Hz}$ , *ipso*-C von  $PC_6H_5$ ), 135.2 (d,  $J(PC) = 11.0\text{ Hz}$ , *ortho*-C von  $PC_6H_5$ ), 131.3 (d,  $J(PC) = 2.4\text{ Hz}$ , *para*-C von  $PC_6H_5$ ), 129.3 (d,  $J(PC) = 11.0\text{ Hz}$ , *meta*-C von  $PC_6H_5$ ), 116.2 (q,  $J(FC) = 291.8\text{ Hz}$ ,  $CF_3$ ), 85.2 (d,  $J(PC) = 2.4\text{ Hz}$ ,  $C_5H_5$ ).  $^{31}P$ -NMR (81.0 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  52.3 (s).

### 7.9. Darstellung von $[CpRu(\eta^1-O_2C^tBu)(CO)(PPh_3)]$ (13)

In eine Lösung von 82 mg (0.16 mmol) **6** in 5 ml Toluol wird bei Raumtemperatur 1 min lang CO geleitet. Die nunmehr gelbe Lösung wird mit 10 ml Pentan versetzt und auf  $-78^\circ C$  gekühlt. Dabei bildet sich ein hellgelber Niederschlag, von welchem die Mutterlauge abdekantiert wird. Nach dem Waschen mit 5 ml Pentan wird das erhaltene feinkristalline Pulver im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 80 mg (90%); Schmp.  $239^\circ C$  (Zers.). (Gef.: C, 62.82; H, 5.03.  $C_{29}H_{29}O_3PRu$  ber.: C, 62.47; H, 5.24%). IR (KBr):  $\nu(C\equiv O) = 1945$ ,  $\nu(C=O) = 1625\text{ cm}^{-1}$ .  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  7.28 (m, 15H,  $C_6H_5$ ), 4.59 (s, 5H,  $C_5H_5$ ), 1.19 (s, 9H,  $C(CH_3)_3$ ).  $^{13}C$ -NMR (50.3 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  206.6 (d,  $J(PC) = 22.2\text{ Hz}$ , CO), 184.6 (d,  $J(PC) = 1.8\text{ Hz}$ ,  $O_2CC(CH_3)_3$ ), 136.1 (d,  $J(PC) = 46.2\text{ Hz}$ , *ipso*-C von  $PC_6H_5$ ), 134.7 (d,  $J(PC) = 11.1\text{ Hz}$ , *ortho*-C von  $PC_6H_5$ ), 131.0 (d,  $J(PC) = 2.8\text{ Hz}$ , *para*-C von  $PC_6H_5$ ), 129.1 (d,  $J(PC) = 7.4\text{ Hz}$ , *meta*-C von  $PC_6H_5$ ), 85.8 (d,  $J(PC) = 1.9\text{ Hz}$ ,  $C_5H_5$ ), 40.5 (s,  $C(CH_3)_3$ ), 29.9 (s,  $C(CH_3)_3$ ).  $^{31}P$ -NMR (81.0 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  54.4 (s).

### 7.10. Darstellung von $[Cp^*Ru(\eta^1-O_2C^tBu)(CO)(PPh_3)]$ (14)

In eine Lösung von 62 mg (0.10 mmol) **7** in 3 ml Toluol wird bei Raumtemperatur 30 s lang CO geleitet.

Die Lösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht und der gelbe Rückstand mit 2 ml Pentan gewaschen. Man erhält ein gelbes mikrokristallines Pulver, das im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 37 mg (57%); Schmp.  $201^\circ C$  (Zers.). (Gef.: C, 64.84; H, 6.41.  $C_{34}H_{39}O_3PRu$  ber.: C, 65.06; H, 6.26%). IR (KBr):  $\nu(C\equiv O) = 1910$ ,  $\nu(C=O) = 1610\text{ cm}^{-1}$ .  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  7.62, 7.02 (jeweils m, 15H,  $C_6H_5$ ), 1.38 (d,  $J(PH) = 1.8\text{ Hz}$ , 15H,  $C_5Me_5$ ), 1.21 (s,  $C(CH_3)_3$ ).  $^{13}C$ -NMR (50.3 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  209.4 (d,  $J(PC) = 22.0\text{ Hz}$ , CO), 182.4 (s,  $O_2C$ ), 135.8 (d,  $J(PC) = 41.5\text{ Hz}$ , *ipso*-C von  $PC_6H_5$ ), 134.1 (d,  $J(PC) = 11.0\text{ Hz}$ , *ortho*-C von  $PC_6H_5$ ), 129.8 (d,  $J(PC) = 3.4\text{ Hz}$ , *para*-C von  $PC_6H_5$ ), 128.2 (d,  $J(PC) = 9.2\text{ Hz}$ , *meta*-C von  $PC_6H_5$ ), 95.1 (d,  $J(PC) = 2.5\text{ Hz}$ ,  $C_5Me_5$ ), 39.1 (s,  $C(CH_3)_3$ ), 29.3 (s,  $C(CH_3)_3$ ), 9.5 (s,  $C_5Me_5$ ).  $^{31}P$ -NMR (81.0 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  52.9 (s).

### 7.11. Darstellung von $[Cp^*Ru(\eta^1-O_2CCH_3)(CO)(PPh_3)]$ (15)

In eine Lösung von 39 mg (0.07 mmol) **9** in 3 ml Toluol wird bei Raumtemperatur 1 min lang CO geleitet. Die Lösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht und der gelbe Rückstand mit 2 ml Pentan gewaschen. Man erhält ein gelbes mikrokristallines Pulver, das im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 36 mg (88%); Schmp.  $211^\circ C$  (Zers.). (Gef.: C, 64.06; H, 5.88.  $C_{31}H_{33}O_3PRu$  ber.: C, 63.57; H, 5.68%). IR (KBr):  $\nu(C\equiv O) = 1925$ ,  $\nu(C=O) = 1625\text{ cm}^{-1}$ .  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  7.74, 7.13 (jeweils m, 15H,  $C_6H_5$ ), 2.04 (s, 3H,  $O_2CCH_3$ ), 1.51 (d,  $J(PH) = 2.0\text{ Hz}$ , 15H,  $C_5Me_5$ ).  $^{31}P$ -NMR (81.0 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  53.9 (s).

### 7.12. Darstellung von $[CpRu(O_2SO(p-C_6H_4Me))(PPh_3)]_n$ (16)

Eine Lösung von 62 mg (0.13 mmol) **1** in 2 ml Toluol wird mit 0.21 ml (0.13 mmol) einer 0.61 M Lösung von *p*-Toluolsulfonsäure in THF versetzt und die nunmehr dunkelrote Lösung 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fällt ein orangefarbener Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum zur Trockne gebracht und der verbleibende Rückstand zweimal mit je 2 ml Toluol gewaschen. Man erhält ein orangefarbenes mikrokristallines Pulver, das i. Vak. getrocknet wird. Ausbeute: 81 mg (88%); Schmp.  $109^\circ C$  (Zers.). (Gef.: C, 59.90; H, 4.70; S, 5.42.  $(C_{30}H_{27}O_3PRuS)_n$  ber.: C, 60.09; H, 4.54; S, 5.35%).

### 7.13. Darstellung von $[CpRu(\eta^1-OSO_2(p-C_6H_4Me))(NH_2Ph)(PPh_3)]$ (17)

Eine Lösung von 62 mg (0.13 mmol) **1** in 2 ml  $C_6D_6$  wird zuerst mit einer Lösung von 2.5 mg (0.13 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure in 1 ml  $C_6D_6$  und anschließend mit 12  $\mu$ l (0.13 mmol) Anilin versetzt. Die  $^1H$ -NMR-,  $^{13}C$ -

NMR- und IR-Spektren belegen das Vorliegen von **17**. IR ( $C_6D_6$ ):  $\nu(NH) = 3300, 3350\text{ cm}^{-1}$ .  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  7.87 (d,  $J(HH) = 8.0\text{ Hz}$ , 2H,  $p\text{-}C_6H_4Me$ ), 7.50, 6.97 (jeweils m, 15H,  $C_6H_5$ ), 6.75 (d,  $J(HH) = 8.0\text{ Hz}$ , 2H,  $p\text{-}C_6H_4Me$ ), 5.31 (s, br, 1H,  $NH_2$ ), 4.00 (s, 5H,  $C_5H_5$ ), 3.62 (s, br, 1H,  $NH_2$ ), 2.06 (s, 3H,  $CH_3$ ).  $^{31}P$ -NMR (36.2 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  46.5 (s).

#### 7.14. Darstellung von $[CpRu\{\eta^1\text{-}OSO_2(p\text{-}C_6H_4Me)\}(CO)(PPh_3)]$ (**18**)

Eine Lösung von 70 mg (0.15 mmol) **1** in 2 ml Toluol wird bei Raumtemperatur mit 0.20 ml (0.15 mmol) einer 0.61 M Lösung von  $p$ -Toluolsulfonsäure in THF versetzt. Anschließend wird sofort 30 s lang CO eingeleitet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der gelbe Rückstand zweimal mit je 5 ml Pentan gewaschen. Man erhält ein gelbes mikrokristallines Pulver, das im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 73 mg (77%); Schmp. 88 °C (Zers.). (Gef.: C, 59.41; H, 4.42; S, 5.54.  $C_{31}H_{27}O_4PRuS$  ber.: C, 59.32; H, 4.34; S, 5.10%). IR (KBr):  $\nu(C\equiv O) = 1960\text{ cm}^{-1}$ .  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  7.73, 7.56, 7.00, 6.73 (jeweils m, 19H,  $C_6H_5$  und  $C_6H_4$ ), 4.67 (s, 5H,  $C_5H_5$ ), 1.91 (s, 3H,  $CH_3$ ).  $^{31}P$ -NMR (81.0 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  49.9 (s).

#### 7.15. Darstellung von $[CpRu\{\eta^1\text{-}OSO_2(p\text{-}C_6H_4Me)\}(NCCH_3)(PPh_3)]$ (**19**)

Eine Suspension von 76 mg (0.13 mmol für  $n = 1$ ) **16** in 3 ml Benzol wird mit 2 ml  $CH_3CN$  versetzt und die entstandene hellgelbe Lösung im Vakuum zur Trockne gebracht. Zurück bleibt ein hellgelber Feststoff, der zweimal mit je 2 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 77 mg (92%); Schmp. 108 °C (Zers.). (Gef.: C, 59.38; H, 4.80; N, 2.41; S, 4.62.  $C_{32}H_{30}NO_3PRuS$  ber.: C, 59.99; H, 4.72; N, 2.19; S, 5.00%). IR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu(C\equiv N) = 2260\text{ cm}^{-1}$ .  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  7.58 (d,  $J(HH) = 8.0\text{ Hz}$ , 2H,  $p\text{-}C_6H_4Me$ ), 7.38 (m, 15H,  $C_6H_5$ ), 7.13 (d,  $J(HH) = 8.0\text{ Hz}$ , 2H,  $p\text{-}C_6H_4Me$ ), 4.42 (s, 5H,  $C_5H_5$ ), 2.25, 2.00 (jeweils s, jeweils 3H,  $p\text{-}C_6H_4Me$ , NCMe).  $^{31}P$ -NMR (81.0 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  50.9 (s).

#### 7.16. Umsetzung von $[CpRu\{\eta^1\text{-}OSO_2(p\text{-}C_6H_4Me)\}(NCCH_3)(PPh_3)]$ (**19**) mit CO

In eine Lösung von 66 mg (0.11 mmol) **19** in 3 ml Benzol wird für 30 s CO eingeleitet. Die  $^{31}P$ -NMR- sowie IR-spektroskopische Untersuchung der Lösung bestätigt das Vorliegen von **18** (vgl. Sektion 7.14).

#### 7.17. Darstellung von $[CpRu\{\eta^1\text{-}OSO_2(p\text{-}C_6H_4Me)\}(PPh_3)_2]$ (**20**)

Eine Lösung von 60 mg (0.09 mmol) **19** in 5 ml  $CH_2Cl_2$  wird mit 2.5 mg (0.09 mmol)  $PPh_3$  versetzt und

5 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der gelbe Rückstand zweimal mit je 5 ml Pentan gewaschen. Man erhält ein hellgelbes mikrokristallines Pulver, das im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 77 mg (89%); Schmp. 54 °C (Zers.). (Gef.: C, 66.32; H, 5.05; S, 3.12.  $C_{48}H_{42}O_3P_2RuS$  ber.: C, 66.81; H, 4.91; S, 3.71%).  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  7.75, 7.09 (jeweils m, 34H,  $C_6H_5$  und  $C_6H_4$ ), 4.48 (s, 5H,  $C_5H_5$ ), 2.30 (s, 3H,  $CH_3$ ).  $^{31}P$ -NMR (81.0 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  39.8 (s).

#### 7.18. Darstellung von $[CpRu\{\eta^1\text{-}OSO_2(p\text{-}C_6H_4Me)\}(O_2)(PPh_3)]$ (**21**)

In eine Lösung von 64 mg (0.10 mmol) **19** in 5 ml  $CH_2Cl_2$  wird 30 s lang Sauerstoff eingeleitet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der hellgelbe Rückstand zweimal mit je 5 ml Pentan gewaschen. Man erhält ein gelbes mikrokristallines Pulver, das im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 47 mg (74%); Schmp. 75 °C (Zers.). (Gef.: C, 57.29; H, 4.24; S, 5.00.  $C_{30}H_{27}O_5PRuS$  ber.: C, 57.05; H, 4.31; S, 5.08%). IR (KBr):  $\nu(O_2) = 840\text{ cm}^{-1}$ .  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  7.72, 7.65, 6.97, 6.67 (jeweils m, 19H,  $C_6H_5$  und  $C_6H_4$ ), 4.53 (s, 5H,  $C_5H_5$ ), 1.89 (s, 3H,  $CH_3$ ).  $^{31}P$ -NMR (81.0 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  25.8 (s).

#### 7.19. Darstellung von $[CpRu\{\kappa^2(O,Cl)\text{-}OC_6Cl_5\}(PPh_3)]$ (**22**)

Eine Lösung von 146 mg (0.30 mmol) **1** in 10 ml Benzol wird mit einer Lösung von 80 mg (0.30 mmol) Pentachlorphenol in 1 ml Benzol versetzt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene gelbe Suspension wird über Filterflocken filtriert, das Filtrat anschließend im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand dreimal mit je 5 ml Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man ein orangefarbenes mikrokristallines Pulver. Ausbeute: 152 mg (73%); Schmp. 51 °C (Zers.). (Gef.: C, 49.73; H, 3.01.  $C_{29}H_{20}Cl_5OPRu$  ber.: C, 50.21; H, 2.91%).  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 7.35$  (m, 15H,  $C_6H_5$ ), 3.90 (s, 5H,  $C_5H_5$ ).  $^{31}P$ -NMR (81.0 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  42.5 (s).

#### 7.20. Darstellung von $[CpRu(OC_6Cl_5)(CO)(PPh_3)]$ (**23**)

In eine Lösung von 70 mg (0.10 mmol) **22** in 5 ml  $CH_2Cl_2$  wird 2 min lang CO eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird 10 min bei Raumtemperatur gerührt und das Solvens im Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wird anschließend dreimal mit je 3 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 65 mg (90%); Schmp. 110 °C (Zers.). (Gef.: C, 51.21; H, 3.06.  $C_{30}H_{20}Cl_5O_2PRu$  ber.: C, 49.92; H, 2.79%). IR (KBr):  $\nu(C\equiv O) = 1940\text{ cm}^{-1}$ .  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  7.34 (m, 15H,  $C_6H_5$ ), 4.15 (s, 5H,  $C_5H_5$ ).  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ , 100.6 MHz):  $\delta$  205.4 (d,  $J(PC) = 18.6\text{ Hz}$ , CO),

167.1 (s, *ipso*-C von  $C_6Cl_5$ ), 134.8 (d,  $J(PC) = 47.2$  Hz, *ipso*-C von  $PC_6H_5$ ), 134.3 (d,  $J(PC) = 10.8$  Hz, *ortho*-C von  $PC_6H_5$ ), 130.9 (d,  $J(PC) = 2.1$  Hz, *para*-C von  $PC_6H_5$ ), 129.5, 128.8, 127.1 (jeweils s,  $C_6Cl_5$ ), 128.8 (d,  $J(PC) = 10.5$  Hz, *meta*-C von  $PC_6H_5$ ), 84.7 (d,  $J(PC) = 1.0$  Hz,  $C_5H_5$ ).  $^{31}P$ -NMR (81.0 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  48.7 (s).

#### 7.21. Darstellung von $[CpRu\{\kappa^2(C,O)-C(=CHCO_2Me)OC(tBu)=O\}(PPh_3)]$ (24)

Eine Lösung von 156 mg (0.36 mmol) **6** in 3 ml Benzol wird bei 0 °C mit 33  $\mu$ l (0.36 mmol) Propiolsäuremethylester versetzt, wobei eine Farbänderung von Tiefrot nach Gelb zu beobachten ist. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in 1 ml Toluol gelöst und die Lösung mit Toluol als Laufmittel an Aluminiumoxid (neutral, Aktivitätsstufe V, Säulenlänge 2 cm) chromatographiert. Das Eluat wird im Vakuum zur Trockne gebracht, der gelbe Rückstand in 15 ml Pentan gelöst und die Lösung 20 h auf  $-78$  °C gekühlt. Man erhält orangefarbene Kristalle, die abfiltriert, mit 1 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 110 mg (50%); Schmp. 79 °C (Zers.). (Gef.: C, 62.85; H, 5.79.  $C_{32}H_{33}O_4PRu$  ber.: C, 62.63; H, 5.42%). IR (KBr):  $\nu(C=O_{Ester}) = 1700$ ,  $\nu(C=O_{Ring}) = 1651$ ,  $\nu(C=C) = 1540$   $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $d_8$ -Toluol, 298 K):  $\delta$  7.49 (m, 16H,  $C_6H_5$  und  $=CHCO_2CH_3$ ), 4.79 (s, br, 5H,  $C_5H_5$ ), 3.81 (s, br, 3H,  $CO_2CH_3$ ), 1.06 (s, br, 9H,  $C(CH_3)_3$ ).  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $d_8$ -Toluol, 243 K); Hauptisomer:  $\delta$  7.53 (m,  $C_6H_5$  und  $=CHCO_2CH_3$ ), 4.96 (s, 5H,  $C_5H_5$ ), 3.90 (s, 3H,  $CO_2CH_3$ ), 0.98 (s, 9H,  $C(CH_3)_3$ ); Nebenisomer:  $\delta$  7.53 (m,  $C_6H_5$  und  $=CHCO_2CH_3$ ), 4.57 (s, 5H,  $C_5H_5$ ), 3.75 (s, 3H,  $CO_2CH_3$ ), 1.19 (s, 9H,  $C(CH_3)_3$ ).  $^{13}C$ -NMR (100.6 MHz,  $d_8$ -Toluol, 223 K); Hauptisomer:  $\delta$  228.1 (d,  $J(PC) = 18.6$  Hz, RuC), 187.0 (s,  $O_2CC(CH_3)_3$ ), 171.1 (s,  $CO_2CH_3$ ), 137.1 (d,  $J(PC) = 41.1$  Hz, *ipso*-C von  $PC_6H_5$ ), 134.3 (d,  $J(PC) = 11.4$  Hz, *ortho*-C von  $PC_6H_5$ ), 129.3 (s, *para*-C von  $PC_6H_5$ ), 127.6 (d,  $J(PC) = 11.8$  Hz, *meta*-C von  $PC_6H_5$ ), 113.5 (s,  $=CHCO_2CH_3$ ), 79.4 (s,  $C_5H_5$ ), 50.1 (s,  $CO_2CH_3$ ), 37.0 (s,  $C(CH_3)_3$ ), 26.8 (s,  $C(CH_3)_3$ ); Nebenisomer:  $\delta$  221.7 (d,  $J(PC) = 20.0$  Hz, RuC), 188.1 (s,  $O_2CC(CH_3)_3$ ), 161.4 (s,  $CO_2CH_3$ ), 136.4 (d,  $J(PC) = 40.7$  Hz, *ipso*-C von  $PC_6H_5$ ), 133.9 (d,  $J(PC) = 11.2$  Hz, *ortho*-C von  $PC_6H_5$ ), 129.4 (s, *para*-C von  $PC_6H_5$ ), 127.7 (d,  $J(PC) = 11.8$  Hz, *meta*-C von  $PC_6H_5$ ), 111.3 (s,  $=CHCO_2CH_3$ ), 77.7 (s,  $C_5H_5$ ), 49.5 (s,  $CO_2CH_3$ ), 37.7 (s,  $C(CH_3)_3$ ), 27.0 (s,  $C(CH_3)_3$ ).  $^{31}P$ -NMR (36.2 MHz,  $d_8$ -Toluol, 323 K):  $\delta$  56.2 (s).  $^{31}P$ -NMR (36.2 MHz,  $d_8$ -Toluol, 243 K):  $\delta$  56.0, 59.6 (jeweils s).

#### 7.22. Darstellung von $[CpRu\{\kappa^2(C,O)-C(=CHPh)OC(CH_3)=O\}(PPh_3)]$ (25)

Eine Lösung von 165 mg (0.34 mmol) **3** in 3 ml Benzol wird mit 38  $\mu$ l (0.34 mmol) Phenylacetylen versetzt und die Reaktionsmischung sofort im Vakuum zur Trockne gebracht. Anschließend extrahiert man den Rückstand dreimal mit je 5 ml Pentan und kühlt die vereinigten Extrakte auf  $-78$  °C ab. Nach 20 h erhält man einen orangefarbenen Feststoff, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 90 mg (45%); Schmp. 81 °C (Zers.). (Gef.: C, 67.06; H, 4.80.  $C_{33}H_{29}O_2PRu$  ber.: C, 67.22; H, 4.96%). IR (KBr):  $\nu(C=O) = 1615$ ,  $\nu(C=C) = 1550$   $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $d_8$ -Toluol, 223 K):  $\delta$  7.56 (m, 20H,  $PC_6H_5$  und  $=CHC_6H_5$ ), 6.44 (d,  $J(PH) = 1.8$  Hz, 1H,  $=CHC_6H_5$ ), 4.77 (s, 5H,  $C_5H_5$ ), 1.23 (s, 3H,  $CH_3$ ).  $^{13}C$ -NMR (100.6 MHz,  $d_8$ -Toluol, 223 K):  $\delta$  196.5 (d,  $J(PC) = 23.1$  Hz, RuC), 178.9 (s,  $O_2C$ ), 138.6 (s, *ipso*-C von  $=CHC_6H_5$ ), 134.8 (d,  $J(PC) = 39.3$  Hz, *ipso*-C von  $PC_6H_5$ ), 132.9 (d,  $J(PC) = 11.0$  Hz, *ortho*-C von  $PC_6H_5$ ), 129.3, 129.9 (jeweils s, *para*-C von  $PC_6H_5$  und *ortho*-C von  $=CHC_6H_5$ ), 127.8 (d,  $J(PC) = 8.6$  Hz, *meta*-C von  $PC_6H_5$ ), 127.2 (s, *meta*-C von  $=CHC_6H_5$ ), 123.7 (s, *para*-C von  $=CHC_6H_5$ ), 121.7 (d,  $J(PC) = 1.9$  Hz,  $=CHC_6H_5$ ), 77.3 (s,  $C_5H_5$ ), 16.8 (s,  $CH_3$ ).  $^{31}P$ -NMR (36.2 MHz,  $d_8$ -Toluol):  $\delta$  60.6 (s, br).

#### 7.23. Darstellung von $[CpRu(\eta^1-O_2CCH_3)(CPh_2)(PPh_3)]$ (26)

Eine Lösung von 85 mg (0.18 mmol) **3** in 5 ml Toluol wird mit 34 mg (0.35 mmol)  $Ph_2CN_2$  versetzt und 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Solvens im Vakuum entfernt und der verbleibende gelbgrüne Rückstand zweimal mit 3 ml Pentan gewaschen. Ausbeute: 82 mg (70%); Schmp. 62 °C (Zers.). (Gef.: C, 69.37; H, 4.95.  $C_{38}H_{33}O_2PRu$  ber.: C, 69.82; H, 5.09%). IR ( $C_6H_6$ ):  $\nu(C=O) = 1635$   $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  7.72, 7.38, 7.07 (jeweils m, 25H,  $C_6H_5$ ), 4.37 (s, 5H,  $C_5H_5$ ), 1.59 (s, 3H,  $CH_3$ ).  $^{13}C$ -NMR (100.6 MHz,  $d_8$ -Toluol, 223 K):  $\delta$  180.2 (s,  $O_2C$ ), 156.4 (s, *ipso*-C von  $CC_6H_5$ ), 137.5 (d,  $J(PC) = 37.4$  Hz, *ipso*-C von  $PC_6H_5$ ), 133.7 (d,  $J(PC) = 10.5$  Hz, *ortho*-C von  $PC_6H_5$ ), 128.9 (s, *para*-C von  $CC_6H_5$ ), 128.4 (s, *para*-C von  $PC_6H_5$ ), 127.2 (d,  $J(PC) = 8.6$  Hz, *meta*-C von  $PC_6H_5$ ), 126.4, 124.1 (jeweils s, *ortho*-C und *meta*-C von  $CC_6H_5$ ), 77.9 (d,  $J(PC) = 2.7$  Hz,  $C_5H_5$ ), 18.7 (s,  $CH_3$ ). Das Signal für das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des Carbenliganden konnte nicht genau lokalisiert werden.  $^{31}P$ -NMR (162.0 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  46.7 (s).

#### 7.24. Darstellung von $[CpRu(\eta^1-O_2CCH_3)(CNCH_3)(PPh_3)]$ (27)

(a) Eine Lösung von 169 mg (0.26 mmol) **26** in 5 ml Benzol wird mit 14  $\mu$ l (0.26 mmol) Methylisonitril ver-

setzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 30 ml Hexan extrahiert und der zurückbleibende gelbe Feststoff im Vakuum getrocknet. Die  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Daten beweisen das Vorliegen von **27**. Der Hexanextrakt wird im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand in 1 ml Benzol gelöst. Die Lösung wird mit Hexan an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert (neutral, Aktivitätsstufe V, Säulenlänge 3 cm), wobei man eine farblose Fraktion eluiert, die nach Entfernen des Solvens im Vakuum einen farblosen Feststoff liefert. Ein Vergleich der IR-spektroskopischen Daten belegt das Vorliegen von  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CPh}_2$ . Ausbeute an **27**: 54 mg (40%).

(b) Eine Lösung von 89 mg (0.18 mmol) **3** in 5 ml Toluol wird mit  $10\ \mu\text{l}$  (0.18 mmol) Methylisonitril versetzt, wobei eine Farbänderung von Dunkelrot nach Hellgelb eintritt. Nach 1 min Rühren bei Raumtemperatur entfernt man das Solvens im Vakuum, wäscht den Rückstand zweimal mit je 3 ml Pentan und trocknet das hellgelbe feinkristalline Pulver im Hochvakuum. Ausbeute: 69 mg (72%); Schmp.:  $95\ ^\circ\text{C}$  (Zers.). (Gef.: C, 61.76; H, 5.03; N, 2.40.  $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{NO}_2\text{PRu}$  ber.: C, 61.36; H, 4.96; N, 2.65%). IR (KBr):  $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2110$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1600\ \text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7.40 (m, 15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.72 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 2.30 (d,  $J(\text{PH}) = 1.5\ \text{Hz}$ , 3H,  $\text{CNCH}_3$ ), 2.03 (s, 3H,  $\text{O}_2\text{CCH}_3$ ).  $^{31}\text{P}$ -NMR (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  59.5 (s).

#### 7.25. Darstellung von $[\text{CpRuCl}(\text{CNCH}_3)(\text{PPh}_3)]$ (**28**)

Eine Lösung von 100 mg (0.19 mmol) **27** in 2 ml Toluol wird mit Toluol an  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cl}^-$  (neutral, Aktivitätsstufe V, Säulenlänge 10 cm) chromatographiert. Das Eluat wird anschließend im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand mit 3 ml Pentan gewaschen und das gelbe mikrokristalline Pulver im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 44 mg (30%); Schmp.  $95\ ^\circ\text{C}$  (Zers.). (Gef.: C, 59.44; H, 4.80; N, 2.66.  $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{ClNPRu}$  ber.: C, 59.47; H, 4.59; N, 2.77%). IR (KBr):  $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2105\ \text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7.41 (m, 15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.52 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 2.26 (d,  $J(\text{PH}) = 1.5\ \text{Hz}$ , 3H,  $\text{CNCH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  162.5 (d, br,  $J(\text{PC}) = 24.0\ \text{Hz}$ ,  $\text{CNCH}_3$ ), 138.0 (d,  $J(\text{PC}) = 42.0\ \text{Hz}$ , *ipso*-C von  $\text{PC}_6\text{H}_5$ ), 134.6 (d,  $J(\text{PC}) = 10.8\ \text{Hz}$ , *ortho*-C von  $\text{PC}_6\text{H}_5$ ), 129.7 (d,  $J(\text{PC}) = 2.3\ \text{Hz}$ , *para*-C von  $\text{PC}_6\text{H}_5$ ), 128.3 (d,  $J(\text{PC}) = 9.7\ \text{Hz}$ , *meta*-C von  $\text{PC}_6\text{H}_5$ ), 82.0 (d,  $J(\text{PC}) = 2.0\ \text{Hz}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 29.3 (s,  $\text{CNCH}_3$ ).  $^{31}\text{P}$ -NMR (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  53.1 (s).

#### 7.26. Darstellung von $[\text{CpRuCl}(\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)]$ (**29**)

(a) Eine Lösung von 170 mg (0.35 mmol) **3** in 5 ml Toluol wird mit 68 mg (0.35 mmol)  $\text{Ph}_2\text{CN}_2$  versetzt und 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Solvens

wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in 2 ml Toluol gelöst und die Lösung mit Toluol als Laufmittel an  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cl}^-$  (neutral, Aktivitätsstufe V, Säulenlänge 6 cm) chromatographiert. Das Eluat wird im Vakuum zur Trockne gebracht, das verbleibende grüne Pulver mit 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 113 mg (51%).

(b) Eine Lösung von 93 mg (0.19 mmol) **3** in 5 ml Toluol wird mit 27 mg (0.19 mmol)  $\text{Ph}_2\text{CN}_2$  versetzt und 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Solvens im Vakuum entfernt, der Rückstand in 5 ml Aceton gelöst und die Lösung mit 39 mg (0.29 mmol)  $\text{Et}_3\text{NHCl}$  versetzt. Nach weiteren 30 min Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch erneut im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit 2 ml Toluol extrahiert. Der Extrakt wird mit Toluol als Laufmittel an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, Aktivitätsstufe V, Säulenlänge 4 cm) chromatographiert, das Eluat im Vakuum zur Trockne gebracht und das verbleibende grüne Pulver mit 5 ml Pentan gewaschen. Ausbeute: 64 mg (62%); Schmp.  $102\ ^\circ\text{C}$  (Zers.). (Gef.: C, 69.11; H, 4.48; Ru, 16.15.  $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{ClPRu}$  ber.: C, 68.62; H, 4.80; Ru, 16.04%).  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7.52, 7.32, 6.94, 6.83 (jeweils m, 25H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.69 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  327.5 (d,  $J(\text{PC}) = 16.2\ \text{Hz}$ , RuC), 164.5 (d,  $J(\text{PC}) = 4.8\ \text{Hz}$ , *ipso*-C von  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ), 136.6 (d,  $J(\text{PC}) = 42.4\ \text{Hz}$ , *ipso*-C von  $\text{PC}_6\text{H}_5$ ), 134.7 (d,  $J(\text{PC}) = 10.0\ \text{Hz}$ , *ortho*-C von  $\text{PC}_6\text{H}_5$ ), 129.3 (d,  $J(\text{PC}) = 2.0\ \text{Hz}$ , *para*-C von  $\text{PC}_6\text{H}_5$ ), 127.8 (d,  $J(\text{PC}) = 9.6\ \text{Hz}$ , *meta*-C von  $\text{PC}_6\text{H}_5$ ), 127.6, 127.0, 125.4 (jeweils s, *para*-C, *ortho*-C und *meta*-C von  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ), 88.8 (d,  $J(\text{PC}) = 2.7\ \text{Hz}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ).  $^{31}\text{P}$ -NMR (162.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  47.5 (s). MS (34 eV):  $m/z$  ( $I_r$ ) = 595 (100,  $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ), 427 [3.7,  $(\text{CpRu}(\text{PPh}_3)^+]$ , 333 [2.0,  $(\text{CpRu}(\text{CPh}_2)^+]$ .

#### 7.27. Darstellung von $[\text{CpRuCl}(\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}))(\text{PPh}_3)]$ (**30**)

Wie unter 7.26. (a) für **29** beschrieben, erhält man Verbindung **30** ausgehend von 120 mg (0.25 mmol) **3** und 52 mg (0.25 mmol) Phenyl(*p*-tolyl)diazomethan als grünes Pulver. Ausbeute: 116 mg (72%); Schmp.  $100\ ^\circ\text{C}$  (Zers.). (Gef.: C, 68.68; H, 5.01.  $\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{ClPRu}$  ber.: C, 68.99; H, 5.01%).  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7.71, 7.54, 6.94 (jeweils m, 24H,  $\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 4.72 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 1.91 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  323.0 (d,  $J(\text{PC}) = 16.2\ \text{Hz}$ , RuC), 164.3 (d,  $J(\text{PC}) = 5.6\ \text{Hz}$ , *ipso*-C von  $\text{CC}_6\text{H}_5$  oder *ipso*-C von *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ ), 162.4 (d,  $J(\text{PC}) = 4.1\ \text{Hz}$ , *ipso*-C von  $\text{CC}_6\text{H}_5$  oder *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ ), 138.3 (s, *para*-C von *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ ), 136.7 (d,  $J(\text{PC}) = 42.1\ \text{Hz}$ , *ipso*-C von  $\text{PC}_6\text{H}_5$ ), 134.7 (d,  $J(\text{PC}) = 9.8\ \text{Hz}$ , *ortho*-C von  $\text{PC}_6\text{H}_5$ ), 129.4 (d,  $J(\text{PC}) = 1.9\ \text{Hz}$ , *para*-C von  $\text{PC}_6\text{H}_5$ ), 128.0 (s, *para*-C von  $\text{CC}_6\text{H}_5$ ), 127.8 (d,  $J(\text{PC}) = 9.5\ \text{Hz}$ , *meta*-C von  $\text{PC}_6\text{H}_5$ ), 127.0, 126.8,

126.6, 124.9 (jeweils *s*, *ortho*-C und *meta*-C von  $C_6H_5$  und *p*- $C_6H_4Me$ ), 88.5 (d,  $J(PC) = 3.6$  Hz,  $C_5H_5$ ), 21.5 (*s*,  $CH_3$ ).  $^{31}P$ -NMR (81.0 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  48.4 (*s*).

### 7.28. Darstellung von $[CpRuCl] = C(p-C_6H_4Cl)_2(PPH_3)$ (**31**)

Wie unter 7.26. (a) für **29** beschrieben, erhält man Verbindung **31** ausgehend von 190 mg (0.39 mmol) **3** und 103 mg (0.39 mmol) 4,4'-Dichlordiphenyldiazomethan als grünes Pulver. Ausbeute: 170 mg (62%); Schmp. 138 °C (Zers.). (Gef.: C, 61.74; H, 4.08.  $C_{36}H_{28}Cl_2PRu$  ber.: C, 61.86; H, 4.04%).  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  7.39, 7.05, 6.94, 6.83 (jeweils *m*, 23H,  $C_6H_5$  und  $C_6H_4$ ), 4.58 (*s*, 5H,  $C_5H_5$ ).  $^{13}C$ -NMR (100.6 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  316.1 (d,  $J(PC) = 16.5$  Hz, RuC), 162.3 (d,  $J(PC) = 5.1$  Hz, *ipso*-C von *p*- $C_6H_4Cl$ ), 136.0 (d,  $J(PC) = 42.3$  Hz, *ipso*-C von  $PC_6H_5$ ), 134.6 (d,  $J(PC) = 9.7$  Hz, *ortho*-C von  $PC_6H_5$ ), 133.9 (*s*, *para*-C von *p*- $C_6H_4Cl$ ), 129.6 (d,  $J(PC) = 1.9$  Hz, *para*-C von  $PC_6H_5$ ), 128.0 (d,  $J(PC) = 9.5$  Hz, *meta*-C von  $PC_6H_5$ ), 127.4, 126.5 (jeweils *s*, *ortho*-C und *meta*-C von *p*- $C_6H_4Cl$ ), 88.9 (d,  $J(PC) = 3.1$  Hz,  $C_5H_5$ ).  $^{31}P$ -NMR (162.0 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  47.4 (*s*).

### 7.29. Darstellung von $[CpRuCl] = C(p-C_6H_4OMe)_2(PPH_3)$ (**32**)

Wie unter 7.26. (a) für **29** beschrieben, erhält man Verbindung **32** ausgehend von 200 mg (0.41 mmol) **3** und 104 mg (0.41 mmol) Di-(*p*-anisyl)diazomethan als grünes Pulver. Ausbeute: 82 mg (29%); Schmp. 118 °C (Zers.). (Gef.: C, 5.78; H, 4.75.  $C_{38}H_{34}ClO_2PRu$  ber.: C, 66.13; H, 4.97%).  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  7.78, 6.90, 6.82, 6.22 (jeweils *m*, 23H,  $C_6H_5$  und  $C_6H_4$ ), 4.67 (*s*, 5H,  $C_5H_5$ ), 3.08 (*s*, 6H,  $CH_3$ ).  $^{13}C$ -NMR (100.6 MHz,  $d_8$ -Toluol, 213 K):  $\delta$  162.6 (d,  $J(PC) = 4.9$  Hz, *ipso*-C von *p*- $C_6H_4OMe$ ), 157.9 (*s*, *para*-C von *p*- $C_6H_4OMe$ ), 136.2 (d,  $J(PC) = 42.3$  Hz, *ipso*-C von  $PC_6H_5$ ), 134.5 (d,  $J(PC) = 10.0$  Hz, *ortho*-C von  $PC_6H_5$ ), 128.8, 127.9 (jeweils *s*, *para*-C von  $PC_6H_5$  und *ortho*-C von *p*- $C_6H_4OMe$ ), 127.4 (d,  $J(PC) = 9.1$  Hz, *meta*-C von  $PC_6H_5$ ), 112.0 (*s*, *meta*-C von *p*- $C_6H_4OMe$ ), 87.0 (*s*,  $C_5H_5$ ), 54.4 (*s*,  $OCH_3$ ). Das Signal für das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des Carbenliganden konnte nicht genau lokalisiert werden.  $^{31}P$ -NMR (81.0 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  49.0 (*s*).

### 7.30. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **7** und **29**

Weitere Angaben zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-406003 (**7**) bzw. CSD-406004 (**29**), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

**7**: Kristalle aus Aceton bei  $-78$  °C; Kristallgröße  $0.30 \times 0.20 \times 0.15$  mm<sup>3</sup>; Kristallsystem triklin; Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2);  $a = 10.071(3)$ ,  $b = 11.079(3)$ ,  $c = 15.234(5)$  Å;  $\alpha = 101.87(2)^\circ$ ,  $\beta = 97.53(2)^\circ$ ,  $\gamma = 113.17(2)^\circ$ ;  $V = 1486(1)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ;  $d_{\text{ber}} = 1.340$  g cm<sup>-3</sup>;  $\mu$  für Mo-K $\alpha = 0.600$  mm<sup>-1</sup>,  $\lambda = 0.70930$  Å, Graphitmonochromator, Zirkon-Filter (Faktor 15.4), Enraf—Nonius CAD4 Diffraktometer, Meßmethode  $\omega/2\theta$ -scan, Meßbereich max.  $2\theta = 50^\circ$ , gemessene Reflexe 5524, unabhängige Reflexe 5198, beobachtete Reflexe 4136 [ $I > 2\sigma(I)$ ], alle 5198 unabhängigen Reflexe zur Verfeinerung verwendet; LP- und lineare Zerfallskorrektur (Intensitätsverlust 16.5%); Lösung der Struktur mit direkten Methoden (SHELXS-86), anisotrope Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome durch Methode der kleinsten Fehlerquadrate.  $R = 0.039$ ,  $R_w = 0.088$ ; Reflex/Parameter-Verhältnis: 15.4; Restelektronendichte  $+0.343/-0.258$  eÅ<sup>-3</sup>.

**29**: Kristalle aus  $CH_2Cl_2$ /Hexan bei  $-20$  °C; Kristallgröße  $0.18 \times 0.18 \times 0.15$  mm<sup>3</sup>; Kristallsystem monoklin; Raumgruppe  $Cc$  (Nr. 9);  $a = 18.340(5)$ ,  $b = 9.722(2)$ ,  $c = 19.546(5)$  Å;  $\beta = 123.12(2)^\circ$ ;  $V = 2919.7(1)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $d_{\text{ber}} = 1.434$  g cm<sup>-3</sup>;  $\mu$  für Mo-K $\alpha = 0.699$  mm<sup>-1</sup>,  $\lambda = 0.70930$  Å, Graphitmonochromator, Zirkon-Filter (Faktor 15.4), Enraf—Nonius CAD4 Diffraktometer, Meßmethode  $\omega/\theta$ -scan, Meßbereich max.  $2\theta = 68^\circ$ , gemessene Reflexe 6403, unabhängige Reflexe 6102, beobachtete Reflexe 2133 [ $I > 2\sigma(I)$ ], 6099 Reflexe zur Verfeinerung verwendet; LP-Korrektur; Lösung der Struktur nach der Patterson-Methode (SHELXS-93), anisotrope Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome durch Methode der kleinsten Fehlerquadrate.  $R = 0.067$ ,  $R_w = 0.174$ ; Reflex/Parameter-Verhältnis: 17.3; Restelektronendichte  $+0.462/-1.019$  eÅ<sup>-3</sup>.

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347) und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Unser Dank gilt außerdem Frau M.-L. Schäfer, Herrn C. Grünwald und Herrn Dr. W. Buchner für NMR-Messungen, Herrn Dr. M. Herderich für massenspektroskopische Untersuchungen, Herrn C.P. Kneis für Elementaranalysen, Frau R. Schedl für DTA-Messungen sowie Frau K. Manger für engagierte experimentelle Mitarbeit. Der Degussa AG sind wir für wertvolle Chemikalienspenden zu besonderem Dank verpflichtet.

### Literaturverzeichnis

- [1] M. Schäfer, J. Wolf und H. Werner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 1341; H. Werner, M. Schäfer, O. Nürnberg und J. Wolf, *Chem. Ber.*, 127 (1994) 27.

- [2] T. Daniel, N. Mahr, T. Braun und H. Werner, *Organometallics*, **12** (1993) 1475.
- [3] T. Braun, O. Gevert und H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995) 7291.
- [4] T. Braun, P. Meuer und H. Werner, *Organometallics*, **15** (1996) 4075.
- [5] H. Lehmkuhl, H. Mauermann und R. Benn, *Liebigs Ann. Chem.*, (1980) 754.
- [6] T. Braun, *Dissertation*, Universität Würzburg, 1996.
- [7] S.D. Robinson und M.F. Uttley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1912; D.A. Tocher, R.O. Gould, T.A. Stephenson, M.A. Bennett, J.P. Ennett, T.W. Matheson, L. Sawyer und V.K. Shah, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 1571; G.B. Deacon und R.J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, **33** (1980) 227.
- [8] C.S. Yi und N. Liu, *Organometallics*, **14** (1995) 2616.
- [9] T. Arliguie, B. Chaudret, F.A. Jalon, A. Otero, J.A. Lopez und F.J. Lahoz, *Organometallics*, **10** (1991) 1888.
- [10] R. Mynott, H. Lehmkuhl, E.-M. Kreuzer und E. Joußen, *Angew. Chem.*, **102** (1990) 314; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29** (1990) 289; H. Lehmkuhl, J. Grundke und R. Mynott, *Chem. Ber.*, **116** (1983) 159; H. Lehmkuhl, J. Grundke, G. Schroth und R. Benn, *Z. Naturforsch.*, **39b** (1985) 1050; J.W. Faller und B.V. Johnson, *J. Organomet. Chem.*, **88** (1975) 101.
- [11] K. Kirchner, K. Mauthner, K. Mereiter und R. Schmid, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993) 892; J.S. Valentine, *Chem. Rev.*, **73** (1973) 235.
- [12] R.J. Kulawiec und R.H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.*, **99** (1990) 89.
- [13] M.A. Tena, O. Nürnberg und H. Werner, *Chem. Ber.*, **126** (1993) 1597.
- [14] F. Fribolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH, Weinheim, 1988, pp. 245–251.
- [15] M.A. Esteruelas, F.J. Lahoz, A.M. López, E. Oñate und L.A. Oro, *Organometallics*, **13** (1994) 1669.
- [16] P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf und H. Werner, *Angew. Chem.*, **105** (1993) 1498; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32** (1993) 1480; H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, **500** (1995) 331; P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf und H. Werner, *Angew. Chem.*, **106** (1994) 82; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33** (1994) 97.
- [17] P. Schwab, M.B. France, J.W. Ziller und R.H. Grubbs, *Angew. Chem.*, **107** (1995) 2179; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34** (1995) 2039; P. Schwab, R.H. Grubbs und J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 100.
- [18] D.S. Bohle, G.R. Clark, C.E.F. Rickard, W.R. Roper, W.E.B. Shepard und L.J. Wright, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 563; *J. Organomet. Chem.*, **358** (1988) 411.
- [19] J.H. Merrifield, G.-Y. Lin, W.A. Kiel und J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 5811.
- [20] M.I. Bruce und R.C. Wallis, *Aust. J. Chem.*, **34** (1981) 209.
- [21] H. Adams, N.A. Bailey, C. Ridgway, B.F. Taylor, S.J. Walters und M.J. Winter, *J. Organomet. Chem.*, **394** (1990) 349.
- [22] H. Adams, C.A. Maloney, J.E. Muir, S.J. Walters und M.J. Winter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 1511.
- [23] T. Ohta, H. Takaya und R. Noyori, *Inorg. Chem.*, **27** (1988) 566.
- [24] M. Crocker, M. Green, K.R. Nagle, A.G. Orpen, H.-P. Neumann, C.E. Morton und C.J. Schaverien, *Organometallics*, **9** (1990) 1422.
- [25] J. Yang, J. Yin, K.A. Abboud und W.M. Jones, *Organometallics*, **13** (1994) 971.
- [26] M.O. Albers, D.J.A. de Waal, D.C. Liles, D.J. Robinson, E. Singleton und M.B. Wiege, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1680; M.I. Bruce, M.G. Humphrey, M.R. Snow und E.R.T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.*, **314** (1986) 213; M.I. Bruce, G.A. Koutsantonis, M.J. Lidell und E.R.T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.*, **420** (1991) 253.
- [27] B.E.R. Schilling, R. Hoffmann und J.W. Faller, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 592.
- [28] L.I. Smith und K.L. Howard, *Org. Synth. Coll. Vol.*, **3** (1955) 351.