

Ethynyl- und Butadiinylkomplexe des Eisens und Rutheniums mit terminalen Hauptgruppenelement-Substituenten, $\text{Cp}^* \text{Fe}(\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{X})\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{C} \equiv \text{CY}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{PPh}_2$; $\text{Y} = \text{H}, \text{PPh}_2, \text{P}^{(+)}\text{Ph}_2\text{Me}$) und $\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{X})\text{C} \equiv \text{CC} \equiv \text{CSiMe}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{C} \equiv \text{CC} \equiv \text{CSiMe}_3$)¹

Lutz Dahlenburg*, Andrea Weiß, Martina Bock, Achim Zahl

Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen, Germany

Eingegangen 18 Februar 1997

Abstract

Treatment of $\text{Cp}^* \text{Fe}(\text{dppe})\text{C} \equiv \text{CH}$ ($\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$), **1**, with an equimolar quantity of *t*-BuLi or with 2.5 equivalents of MeLi, followed by addition of ClPPh₂, yielded $\text{Cp}^* \text{Fe}(\text{dppe})\text{C} \equiv \text{CPh}_2$, **2**. With excess *t*- or *n*-BuLi, the ethylene bridge of the dppe ligand in **1** was also metallated, and further reaction with ClPPh₂ resulted in $\text{Cp}^* \text{Fe}(\text{tpe})\text{C} \equiv \text{CPh}_2$ ($\text{tpe} = \text{Ph}_2\text{PCH}(\text{PPh}_2)\text{CH}_2\text{PPh}_2$), **3**. Quaternization of **3** by MeI smoothly produced the phosphoniumethynyl derivative [$\text{Cp}^* \text{Fe}(\text{tpe})\text{C} \equiv \text{CPh}_2\text{Me}$]I, **4**. Reactions of *cis*-Ru(dppm)₂Cl₂ ($\text{dppm} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$) with LiC≡CC≡CSiMe₃, in situ generated from Me₃SiC≡CC≡CSiMe₃ and MeLi/LiBr in THF, gave *cis*-Ru(dppm)₂(C≡CC≡CSiMe₃)₂, **5**, *trans*-Ru(dppm)₂(C≡CC≡CSiMe₃)₂, **6**, and *trans*-Ru(dppm)₂(Cl)C≡CC≡CSiMe₃, **7**, depending on the solvent (ether or THF) and the molar ratios of the reactants. According to an X-ray structure analysis, the ethynyl ligand of **1** is structurally characterized by $d(\text{Fe}-\text{C})$, 1.876(13) and $d(\text{C} \equiv \text{C})$, 1.206(15) Å, the value of the angle Fe-C≡C being 176.3(11)°.

Zusammenfassung

Durch Umsetzung von $\text{Cp}^* \text{Fe}(\text{dppe})\text{C} \equiv \text{CH}$ ($\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$), **1**, mit einer äquimolaren Menge *t*-BuLi oder mit 2.5 Äquivalenten MeLi und anschließende Zugabe von ClPPh₂ wurde $\text{Cp}^* \text{Fe}(\text{dppe})\text{C} \equiv \text{CPh}_2$, **2**, erhalten. Bei Verwendung von *t*- oder *n*-BuLi im Überschuss wurde auch die Ethylenbrücke des dppe-Liganden von **1** metalliert, so daß die Folgereaktion mit ClPPh₂ zu $\text{Cp}^* \text{Fe}(\text{tpe})\text{C} \equiv \text{CPh}_2$ ($\text{tpe} = \text{Ph}_2\text{PCH}(\text{PPh}_2)\text{CH}_2\text{PPh}_2$), **3**, führte. Die Quaternisierung von **3** mit MeI lieferte in glatter Reaktion das Phosphoniumethinyl-Derivat [$\text{Cp}^* \text{Fe}(\text{tpe})\text{C} \equiv \text{CPh}_2\text{Me}$]I, **4**. Reaktionen zwischen *cis*-Ru(dppm)₂Cl₂ ($\text{dppm} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$) und LiC≡CC≡CSiMe₃, das aus Me₃SiC≡CC≡CSiMe₃ and MeLi/LiBr in THF in situ erzeugt wurde, ergaben je nach Lösemittel (Ether oder THF) und Molverhältnissen der Reaktanten *cis*-Ru(dppm)₂(C≡CC≡CSiMe₃)₂, **5**, *trans*-Ru(dppm)₂(C≡CC≡CSiMe₃)₂, **6**, und *trans*-Ru(dppm)₂(Cl)C≡CC≡CSiMe₃, **7**. Nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse weist der Ethynylligand von **1** folgende Strukturparameter auf: $d(\text{Fe}-\text{C})$, 1.876(13), $d(\text{C} \equiv \text{C})$, 1.206(15) Å; Winkel Fe-C≡C, 176.3(11)°. © 1997 Elsevier Science S.A.

Keywords: Iron; Ruthenium; Ethynyl; Butadiynyl; Phosphonioethynyl; X-ray structure analysis

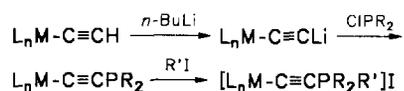
1. Einleitung

Organometallverbindungen mit Phosphonioethinyl-Liganden $\text{L}_n\text{M}^{(-)}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{P}^{(+)}\text{R}_2\text{R}'$ lassen sich ähnlich

wie die von Bestmann beschriebenen Phosphonioethinylborate [1,2] als Donor/Akzeptor-stabilisierte Derivate von Dikohlenstoff, C₂, betrachten. In einer vorausgegangenen Arbeit [3] konnten wir am Beispiel einiger kationischer Phosphonioethinylkomplexe des Rutheniums, [$\text{Cp}^* \text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{C} \equiv \text{CPR}_2\text{R}'$]⁺ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$; $\text{PR}_2\text{R}' = \text{PPh}_2\text{Me}, \text{PBu}_2^t\text{Me}, \text{PPh}_2\text{Pr}^n, \text{PBu}_2^t\text{Pr}^n$), zeigen, daß das ansonsten auf eher zufälligem

* Corresponding author. Fax: +49 9131 857387.

¹ Herrn Professor Dr. Gottfried Huttner zum 60. Geburtstag gewidmet.



Schema 1.

Wege erhaltene Oniumacetylid-System $R'_2R_2P^{(+)}-C\equiv C^{(-)}$ [4–9] in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls aus einer lithiierten Ethinyl-Vorstufe in übersichtlich verlaufenden Reaktionen stufenweise aufgebaut werden kann. Die von uns gewählte Synthese beruht auf dem nucleophilen Austausch von $Cp^*Ru(PPh_3)_2C\equiv CLi$ mit Chlorphosphanen und der elektrophilen Alkylierung der erhaltenen Phosphanylethinyl-Derivate mit Iodalkanen. Angesichts der generell recht guten Zugänglichkeit von Komplexen mit terminalen Ethinyl- und neuerdings auch Butadiinyl-Liganden, $L_nMC\equiv CH$ und $L_nMC\equiv CC\equiv CH$, hatten wir die Erwartung geäußert, daß die von uns beschriebene Reaktionsfolge (Schema 1) in einem weiter gespannten Rahmen zur gezielten Darstellung neuer Verbindungen mit Metall-Akzeptor/P-Donator-stabilisierten $-(C\equiv C-)_n$ -Ketten genutzt werden kann. Wir berichten hier über entsprechende Reaktionen des Eisenkomplexes $Cp^*Fe(dppe)C\equiv CH$ ($dppe = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$) und beschreiben gleichzeitig einige Rutheniumverbindungen mit silylsubstituierten Butadiinyl-Liganden, $Ru(dppe)_2(X)C\equiv CC\equiv CSiMe_3$ ($dppe = Ph_2PCH_2PPh_2$; $X = Cl$, $C\equiv CC\equiv CSiMe_3$), die wir im Rahmen der laufenden Untersuchungen als mögliche Vorstufen entsprechender Komplexe mit unsubstituierten C_4H -Liganden synthetisierten.

2. Ergebnisse

2.1. $Cp^*Fe(dppe)C\equiv CH$, Lithiierungsreaktionen und Folgeprodukte

Die Synthese des Ethinylkomplexes $Cp^*Fe(dppe)C\equiv CH$ (**1**) erfolgte in Analogie zur Darstellung von $Cp^*Ru(PPh_3)_2C\equiv CH$ [3] aus der Chlorverbindung $Cp^*Fe(dppe)Cl$, die mit $Me_3SiC\equiv CH$ in Gegenwart von $NH_4[PF_6]$ zunächst zum Vinylidenderivat $[Cp^*Fe(dppe) = C = CH_2][PF_6]$ umgesetzt wurde. Dessen Deprotonierung mit Kalium-*tert.*-butylat lieferte den gut kristallisierenden Komplex **1** in Ausbeuten > 70%. Dieser Syntheseweg wurde während unserer Arbeiten unabhängig auch von anderer Seite beschrieben [10]. Eine an Einkristallen von **1** durchgeführte Röntgenstrukturanalyse ergab für den C_2H -Liganden eine nahezu lineare Anbindung an das zentrale Eisenatom (Valenzwinkel $Fe-C\equiv CH$: $176.3(11)^\circ$). Die Länge der $C\equiv C$ -Dreifachbindung wurde zu $1.206(15)$ Å ermittelt, die der $Fe-C$ -Bindung zu $1.876(13)$ Å (Abb. 1). Im Rahmen ihrer Standardabweichungen

entsprechen diese Werte den Strukturparametern anderer röntgenographisch charakterisierter Alkynyleisenkomplexe, in denen sich die $Fe-C$ -Abstände zwischen $1.88(2)$ und $1.968(6)$ Å bewegen, die $C\equiv C$ -Bindungen Längen von $1.152(9)$ bis $1.222(4)$ Å aufweisen, und die $Fe-C\equiv CR$ -Winkel zwischen $174.4(4)$ und $179.3(6)^\circ$ schwanken [11].

Zur Darstellung eines Phosphonioethinyl-Derivats gemäß Schema 1 wurde Komplex **1** in THF mit Lithiumalkylen metalliert und das gebildete Lithioderivat mit Diphenylchlorphosphan in situ weiter umgesetzt. Diese Versuche ergaben, daß sowohl die Art des eingesetzten Organolithiumreagenzes als auch das gewählte molare Verhältnis der Reaktanden die Produktbildung stark beeinflussen:

Verwendet man zur Metallierung von **1** *t*-BuLi in äquimolarer Menge, so wird ausschließlich die acide Ethinyl-C-H-Bindung deprotoniert. Die Folgereaktion mit $CIPPh_2$ liefert dann den nach Schema 1 zunächst angestrebten Phosphanylethinyl-Komplex $Cp^*Fe(dppe)C\equiv CPh_2$ (**2**), dessen ^{31}P NMR-Spektrum durch zwei Singulett-Signale bei $\delta = -19.05$ ($C\equiv CPh_2$) und $\delta = 98.75$ ($dppe$) gekennzeichnet ist. Das NMR-Signal des an Eisen gebundenen Kohlenstoffatoms von **2** ist ein Triplett bei $\delta = 169.65$ ($^2J(P,C) = 36.6$ Hz); für den mit dem Phosphanylsubstituenten verknüpften ^{13}C -Kern beobachtet man ein Dublett bei $\delta = 89.19$ ($^1J(P,C) = 161.4$ Hz). Das Produkt **2** wird auch erhalten, wenn man anstelle von *tert.*-Butyllithium Methyllithium für die Metallierungsreaktion verwendet. Wegen der im Vergleich mit Me_3CH stärkeren C-H-Acidität von CH_4 liegt das Metallierungsgleichgewicht (**2**) mit $MeLi$ als Base aber weniger weit auf der rechten Seite als bei Einsatz von *t*-BuLi. Um einen präparativ brauchbaren Umsatz von **1**

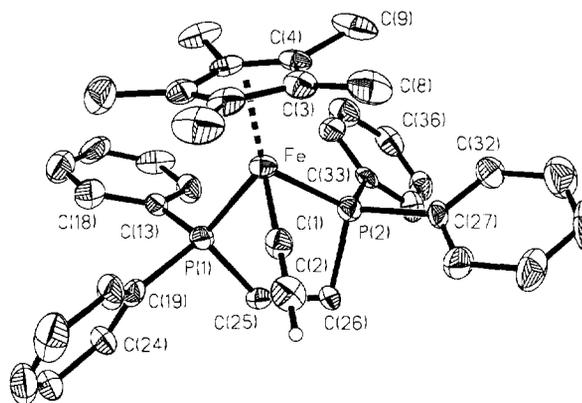
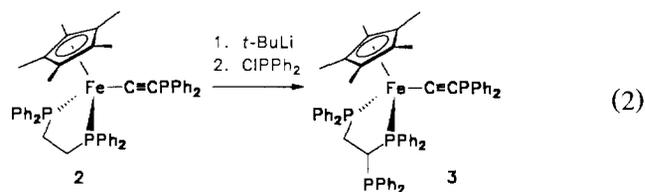


Abb. 1. Molekülstruktur von **1**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): $Fe-C(1)$, $1.876(13)$; $Fe-C(3)$, $2.088(12)$; $Fe-C(4)$, $2.104(10)$; $Fe-C(5)$, $2.120(11)$; $Fe-C(6)$, $2.126(12)$; $Fe-C(7)$, $2.137(11)$; $Fe-P(2)$, $2.177(3)$; $Fe-P(1)$, $2.175(4)$; $C(1)-C(2)$, $1.21(2)$; $P(1)-Fe-P(2)$, $85.50(12)$; $C(1)-Fe-P(1)$, $87.9(4)$; $C(1)-Fe-P(2)$, $85.9(4)$; $C(2)-C(1)-Fe$, $176.3(11)$.

zu **2** zu erzielen, ist es daher notwendig, Methyllithium im Überschuß (ca. 2.5 Äquivalente) anzuwenden.



Wählt man hingegen *t*-BuLi oder auch *n*-BuLi im Überschuß, so wird der Ethynyleisenkomplex **1** zweifach metalliert, zum einen an der Ethinyl-C-H-Bindung, zum anderen an einer der C-H-Bindungen des 1,2-(Diphenylphosphanyl)ethan-Liganden. Dies gibt sich in der Folgereaktion mit Diphenylchlorphosphan daran zu erkennen, daß das gebildete Produkt (**3**) zusätzlich zu den drei Ph₂P-Substituenten des Komplexes **2** noch einen vierten solchen Rest aufweist. Komplex **3** wurde auch durch Umsetzung des zuvor isolierten Phosphanylethinyl-Derivats **2** mit weiterem *n*- oder *t*-Butyllithium erhalten. Für die beobachtete Zweitmetallierung kommen solche C-H-Bindungen in Frage, welche durch ihre Nachbarschaft zu den vierbindigen Phosphor-Atomen im komplexierten dppe-Molekül deutlich acider werden, als sie es im metallierungsresistenten freien Liganden sind. Neben der *ortho-sp*²-C-H-Bindungen der terminalen Phenylsubstituenten sind dies auch die *sp*³-C-H-Bindungen der Ethylenbrücke. Aufschluß ergaben die mit der DEPT-Pulsfolge [12] aufgenommenen ¹³C{¹H}-NMR-Spektren von **3**. Im Verschiebungsbe- reich der Brücken-C-Atome führte die Subtraktion der mit den Pulswinkeln $\theta_1 = 45^\circ$ und $\theta_3 = 135^\circ$ getrennt gemessenen Spektren zu einem bei $\delta = 34.36$ zentrierten Methylen-Teilspektrum, das als doppeltes Dublett ($J(\text{P},\text{C}) = 14.3$ und 34.3 Hz) registriert wurde. Das Experiment mit $\theta_2 = 90^\circ$ lieferte bei $\delta = 36.68$ ein CH-Subspektrum als doppeltes Triplet mit $J(\text{P},\text{C}) = 45.5$ und $J(\text{P}_2,\text{C}) = 13.0$ Hz. Komplex **3** wird dadurch zweifelsfrei als ein an seiner Chelatbrücke substituiertes Derivat, $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{tppe})\text{C}\equiv\text{CPh}_2$ (tppe = Ph₂PCH(PPh₂)CH₂PPh₂), ausgewiesen.



Das bei der zu **3** führenden Reaktion (3) durch Metall/Halogen-Austausch am gesättigten C-Atom in der Koordinationssphäre des Eisenatoms aufgebaute 1,1,2-Tris(diphenylphosphanyl)ethan-System wurde schon früher durch basenkatalysierte P-H-Addition von Diphenylphosphan an 1,1-Bis(diphenylphosphanyl)ethen erhalten [13–16]. Für Tetracarbonylkomplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs wurde gezeigt, daß bei zweizähliger tppe-Koordination sowohl vier- als

auch fünfgliedrige Chelatringstrukturen realisiert werden können, $\text{M}(\text{CO})_4[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHCH}_2\text{PPh}_2]$ bzw. $\text{M}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{PPh}_2)\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ [15]. Diese sind ³¹P-NMR-spektroskopisch leicht zu unterscheiden, denn bei einer durch die geminalen Ph₂P-Substituenten zusammengehaltenen Vierringstruktur ist eine A₂M-Aufspaltung der Resonanzen zu fordern; hingegen verlangt die Fünfring-Koordination über die vicinalen P-Atome ein ABM-Spinsystem. Ein zusätzliches Kriterium sind die charakteristischen Beiträge der Chelatringgröße, Δ_{Ring} , zur Koordinationsverschiebung der ³¹P-NMR-Signale, die für fünfgliedrige Ringstrukturen deutlich positiv, für viergliedrige Ringe hingegen stark negativ ausfallen [17]. Das ³¹P-NMR-Spektrum von **3** zeigt ABMX-Aufspaltung (P_A, P_B: Ph₂P-1,2 (koord.); P_M: Ph₂P-1 (frei); P_X: Ph₂PC≡). Die dadurch belegte und aufgrund der Herkunft von **3** auch zu erwartende fünfgliedrige Chelatringstruktur wird zudem durch das nach [17] in charakteristischer Weise stark hochfrequent verschobene AB-Subspektrum ($\delta(\text{P}_A) = 99.17$, $\delta(\text{P}_B) = 90.06$) ausgewiesen. Der mit P_A und P_B spingekoppelte ³¹P-Kern des nichtkoordinierten tppe-Substituenten tritt demgegenüber bei sehr viel niedrigeren Frequenzen in Resonanz: $\delta(\text{P}_M) = -10.17$. Der ³¹P-Kern des Diphenylphosphanylethinyl-Liganden koppelt nicht und erscheint als Singulett bei $\delta(\text{P}_X) = -19.00$; d.h. er weist praktisch die gleiche chemische Verschiebung auf wie im dppe-Komplex **2**.

Die tppe-Verbindung **3** besitzt zwei quaternisierbare P-Atome, zum einen in der Phosphanylethinylfunktion, zum anderen im nicht koordinierten PPh₂-Substituenten des Chelatliganden. Das Elektrophil Methyljodid greift chemospezifisch nur eines der beiden nucleophilen Zentren an, nämlich des P-Atom des Alkynylliganden unter Bildung von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{tppe})\text{C}\equiv\text{CPh}_2\text{Me}]$ (**4**). Dies gilt auch, wenn es im Überschuß verwendet wird. Das hervorstechende spektroskopische Charakteristikum der Phosphoniumethinyleinheit von **4** ist in der außerordentlichen Hochfrequenz-Verschiebung des ¹³C-Signals des an Eisen gebundenen C-Atoms ($\delta = 216.96$) und der starken direkten Kopplung $^1J(\text{P}^{+},\text{C}\equiv)$ von 191.0 Hz zu sehen.

2.2. Rutheniumkomplexe, $\text{Ru}(\text{dppm})_2(\text{X})\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}$, $\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CSiMe}_3$)

Die recht leichte Zugänglichkeit von Ethynylrutheniumkomplexen wie z.B. $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{C}\equiv\text{CH}$ [3], *all-trans*- $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ [18] und *trans*- $\text{Ru}(\text{dppm})_2(\text{Cl})\text{C}\equiv\text{CH}$ [19] veranlaßte uns zu Versuchen, diese Komplexe in ihre Butadiinyl-Homologen umzuwandeln. Allerdings stellte sich alsbald heraus, daß weder der C₂-Ligand von *trans*- $\text{Ru}(\text{dppm})_2(\text{Cl})\text{C}\equiv\text{CH}$ noch die Ethinylfunktion von $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{C}\equiv\text{CH}$ durch Metallierung und Reaktion mit Brom-

thynyltrimethylsilan, $\text{BrC} \equiv \text{CSiMe}_3$ [20], komplikationslos zu homologisieren waren.

Butadiinylkomplexe [18,19,21] erhielten wir aber aus *cis*- $\text{Ru}(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ und $\text{Me}_3\text{SiC} \equiv \text{CC} \equiv \text{CSiMe}_3$, wobei das Diin zuvor mit $\text{MeLi}/\text{LiBr}/\text{THF}$ in situ in das Diinylithium-Reagenz $\text{LiC} \equiv \text{CC} \equiv \text{CSiMe}_3$ [22] überführt wurde. So ergab der Dichlorokomplex als Suspension in Diethylether mit ca. vier Äquivalenten der Diinylithium-Spezies zwischen -78°C und Raumtemperatur ein rostrot *cis*-Bis(butadiinyl)-Produkt (**5**), das aus Chloroform/Pentan als CHCl_3 -Solvat *cis*- $\text{Ru}(\text{dppm})_2(\text{C} \equiv \text{CC} \equiv \text{CSiMe}_3)_2 \cdot x\text{CHCl}_3$ ($x \approx 1.5$) isoliert wurde. Die *cis*-Konfiguration von **5** folgt aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum, welches durch zwei AA'BB'-Pseudotriplets bei $\delta = -14.32$ und $\delta = -12.09$ ($J = 24.6$ Hz) gekennzeichnet ist. Die C_4 -Liganden ($\nu(\text{C} \equiv \text{C}) = 2108 \text{ cm}^{-1}$) weisen sich im ^{13}C -NMR-Spektrum durch deutlich voneinander separierte Resonanzen der einzelnen Alkynyl-C-Atome aus, deren Frequenzen nach Literaturdaten [18] in der Reihe $\text{C}-1 (\equiv \text{RuC}) > \text{C}-2 > \text{C}-3 > \text{C}-4$ fallen. Wir beobachteten im Dreifachbindungsbereich Signale bei $\delta = 97.09, 95.05$ und 69.71 ; d.h., eine der vier Resonanzen bleibt unter den Aufnahmebedingungen unbeobachtet, sei es durch ungünstige Relaxationsverhältnisse, sei es durch Überlagerung mit einem der anderen $\text{C} \equiv \text{C}$ -Signale oder mit den hochfrequent angrenzenden Phenyl-C-Absorptionen.

Führt man die Reaktion zwischen *cis*- $\text{Ru}(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ und $\text{LiC} \equiv \text{CC} \equiv \text{CSiMe}_3$ im molaren Verhältnis 1:4 in THF als Lösemittel aus und isoliert den erhaltenen Komplex aus Chloroform/Pentan, so erhält man *trans*- $\text{Ru}(\text{dppm})_2(\text{C} \equiv \text{CC} \equiv \text{CSiMe}_3)_2$ (**6**), u.z. wiederum als CHCl_3 -Addukt. Charakteristische IR- und NMR-Parameter von **6** sind: $\nu(\text{C} \equiv \text{C}) = 2107 \text{ cm}^{-1}$; $\delta(\text{PPh}_2) = -3.04$ (s); $\delta(\text{C} \equiv \text{CC} \equiv \text{C}) = 98.22, 95.63$ und 67.99 . Der Bis(butadiinyl)-Komplex **6** wurde überraschenderweise auch bei Versuchen erhalten, die auf die Darstellung eines Butadiinyl(ethinyl)-Derivats, $\text{Ru}(\text{dppm})_2(\text{C} \equiv \text{CC} \equiv \text{CSiMe}_3)\text{C} \equiv \text{CH}$, aus *trans*- $\text{Ru}(\text{dppm})_2(\text{Cl})\text{C} \equiv \text{CH}$ und $\text{LiC} \equiv \text{CC} \equiv \text{CSiMe}_3$ zielten. Diese zu **6** führende Reaktion verlangt die Verdrängung von Cl^- und C_2H^- vom Komplexzentrum, wobei die unerwartete Abspaltung des Acetylidions möglicherweise durch die Bildung von solvatstabilisiertem $[\text{LiC} \equiv \text{CH} \cdot x\text{OEt}_2]_n$ erleichtert wird.

Wählt man für die Umsetzungen zwischen $\text{LiC} \equiv \text{CC} \equiv \text{CSiMe}_3$ und *cis*- $\text{Ru}(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ molare Verhältnisse der Reaktanden, die deutlich kleiner sind als 4:1, so tritt sowohl in Ether als auch in THF die Zweitsubstitution zugunsten der Bildung von *trans*- $\text{Ru}(\text{dppm})_2(\text{Cl})\text{C} \equiv \text{CC} \equiv \text{CSiMe}_3$ (**7**) zurück. Komplex **7** ließ sich bislang allerdings nicht analysenrein erhalten. Bei Einsatz von etwa zwei bis drei Äquivalenten der Organolithiumverbindung wurde stets auch das disubstituierte Derivat **6** in Anteilen von 20–30% gebildet. Wurden $\text{LiC} \equiv \text{CC} \equiv \text{CSiMe}_3$ und *cis*- $\text{Ru}(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ äquimolar

umgesetzt, so enthielt das Produkt neben **7** in der Regel noch geringe Anteile des unter diesen Bedingungen nicht vollständig umgesetzten Ausgangskomplexes. Die spektroskopischen Daten von **7** weichen von den für **6** gemessenen Werten nur unwesentlich ab: $\nu(\text{C} \equiv \text{C}) = 2107 \text{ cm}^{-1}$; $\delta(\text{PPh}_2) = -6.63$ (s); $\delta(\text{C} \equiv \text{CC} \equiv \text{C}) = 96.11, 95.95$ und 67.11 .

3. Schlussfolgerung

Die in [3] am Beispiel einiger Rutheniumverbindungen aufgezeigte Synthesestrategie für Phosphinoethinylkomplexe aus Ethinyl-Vorstufen erwies sich mit der gelungenen Darstellung des Eisenkomplexes **4** erwartungsgemäß wiederum als anwendbar. Allerdings zeigt die bei der Derivatisierung von **1** zu **4** beobachtete und unseres Wissens bislang beispiellose Metallierung der Ethylen-Brücke eines dppe-Chelatliganden auch, daß bei Lithierungsreaktionen von Alkynylkomplexen, die auf die Derivatisierung terminaler C_2H -Liganden zielen, C–H-Metallierungen von Stützligen als konkurrierende Prozesse vermehrt berücksichtigt werden müssen. Dies galt bislang im wesentlichen nur für die Ring–C–H-Bindungen in Cyclopentadienyl(ethinyl)-Komplexen [23]. Die Synthese von Butadiinylkomplexen unter Verwendung diacetylenischer C_4 -Reagenzien ist, wie am Beispiel der Rutheniumverbindungen **5–7** erneut [18,19] nachgewiesen, unproblematisch. Allerdings können Reaktionen, die auf die Verlängerung der C_2 -Bausteine von Ethinyl-Vorstufen zielen, u.U. Schwierigkeiten bereiten, denn ein entsprechender Aufbau von Butadiinyl-Systemen aus *trans*- $\text{Ru}(\text{dppm})_2(\text{Cl})\text{C} \equiv \text{CH}$ oder $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{C} \equiv \text{CH}$ gelang uns bisher nicht.

4. Experimenteller Teil

4.1. Arbeitstechnik und apparatives Instrumentarium

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoffatmosphäre in getrockneten, N_2 -gesättigten Lösemitteln durchgeführt. IR-Spektren: Mattson PolarisTM. NMR-Spektren: Bruker DPX 300 (300.13 MHz bei ^1H , 75.74 MHz bei ^{13}C und 121.49 MHz bei ^{31}P); ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen relativ zu einem internen TMS-Standard; Referenzierung der ^{31}P -NMR-Spektren gegen H_3PO_4 extern; Verschiebungen zu tiefem Feld mit positivem Vorzeichen. Röntgenstrukturanalyse: Enraf-Nonius CAD4.

4.2. Ausgangsverbindungen

Zur Verfügung standen: *t*-BuLi (1.5 M in Pentan), MeLi/LiBr (1.5 M in Ether) (Aldrich-Chemie, Stein-

heim), $\text{Me}_3\text{SiC} \equiv \text{CC} \equiv \text{CSiMe}_3$ (Lancaster Synthesis, Mühlheim am Main), CIPPh_2 (Merck-Schuchardt, Hohenbrunn). Die Synthesen von $\text{Cp}^* \text{Fe}(\text{dppe})\text{C} \equiv \text{CH}$ (**1**) [10], *cis*- $\text{Ru}(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ [**24**] und *trans*- $\text{Ru}(\text{dppm})_2(\text{Cl})\text{C} \equiv \text{CH}$ [**19**] erfolgten nach den zitierten, z.T. leicht modifizierten Literaturvorschriften.

4.3. Komplexsynthesen

4.3.1. $\text{Cp}^* \text{Fe}(\text{dppe})\text{C} \equiv \text{CPhPh}_2$ (**2**)

Eine Lösung von 0.23 g (0.37 mmol) **1** in 20 ml THF wurde mit 0.25 ml einer 1.5 M Lösung von *t*-BuLi in Pentan 10 min bei -70°C , dann 10 min bei 0°C gerührt. Nach Zugabe von Diphenylchlorphosphan (0.07 ml, 0.38 mmol) ließ man 2 h bei Raumtemperatur reagieren und entfernte dann das Lösemittel im Vakuum. Der Rückstand wurde in 15 ml Toluol aufgenommen und nach Filtration über Celite®/Seesand im Vakuum eingedampft. Es verblieben 0.09–0.26 g (30–88%) **2** als oranger Feststoff, der mit Pentan gewaschen wurde. Anal. Gef.: C, 79.62; H, 6.31. $\text{C}_{50}\text{H}_{49}\text{FeP}_3$ (798.72) ber.: C, 79.19; H, 6.18%. IR (KBr): $\nu(\text{C} \equiv \text{C})$, 1964 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.48$ (s; 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.8, 2.6 (je m; je 2H, C_2H_4). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 9.18$ (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 29.4 (m, C_2H_4), 87.14 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 89.19 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 161.4$ Hz; $\equiv \text{CP}$), 169.65 (t, $^2J(\text{P},\text{C}) = 36.6$ Hz; $\text{RuC} \equiv$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -19.05$ (s; $\equiv \text{CPhPh}_2$), 98.75 (s; dppe).

4.3.2. $\text{Cp}^* \text{Fe}(\text{tppe})\text{C} \equiv \text{CPhPh}_2$ (**3**)

Die Darstellung erfolgte in Analogie zu **2** aus 0.45 g (0.73 mmol) **1**, 1.20 ml 1.5 M *t*-BuLi/Pentan und 0.36 ml (1.94 mmol) CIPPh_2 in THF zwischen -70 und 20°C . Ausb.: 0.62 g (86%) **3** als oranger Feststoff. Anal. Gef.: C, 75.42; H, 6.01. $\text{C}_{62}\text{H}_{58}\text{FeP}_4$ (982.90) ber.: C, 75.77; H, 5.95%. IR (KBr): $\nu(\text{C} \equiv \text{C})$, 1958 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.45$ (s; 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2.2, 2.6, 3.6 (je m; je 1H, CHCH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 10.15$ (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 34.36 (dd, $J(\text{P},\text{C}) = 14.3$ u. 34.3 Hz; CH_2), 36.68 (dt, $J(\text{P},\text{C}) = 45.5$, $J(\text{P}_2,\text{C}) = 13.0$ Hz; CH), 88.38 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 90.64 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 192.7$ Hz; $\equiv \text{CP}$), $\text{RuC} \equiv$ nicht beobachtet. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): ABMX-System (P_A , P_B : $\text{Ph}_2\text{P}_{\text{koordin}}$; P_M : $\text{Ph}_2\text{P}_{\text{frei}}$; P_X : $\text{Ph}_2\text{PC} \equiv$) mit $\delta(\text{P}_A) = 99.17$, $\delta(\text{P}_B) = 90.06$, $\delta(\text{P}_M) = -10.17$, $\delta(\text{P}_X) = -19.00$, $J(\text{P}_A,\text{P}_B) = 27.3$, $J(\text{P}_A,\text{P}_M) = 19.4$, $J(\text{P}_B,\text{P}_M) = 8.2$, $J(\text{P}_A,\text{P}_X) \cong J(\text{P}_B,\text{P}_X) \cong J(\text{P}_M,\text{P}_X) \cong 0$ Hz.

4.3.3. $[\text{Cp}^* \text{Fe}(\text{tppe})\text{C} \equiv \text{CPhPh}_2\text{Me}]$ (**4**)

Die Lösung von 0.31 g (0.32 mmol) **3** in 70 ml Toluol wurde bei -40°C tropfenweise mit einer Lösung von 0.06 ml (0.96 mmol) Methylidid in 5 ml Toluol versetzt. Es wurde zunächst 15 min in der Kälte, dann 90 min bei Raumtemperatur gerührt. Der nach Abziehen des Lösemittels verbleibende Rückstand wurde nach Aufnehmen in Ether (10 ml) durch Zugabe von Pentan

umgefällt. Ausb.: 0.35 g (96%) **4** als gelber Feststoff. Anal. Gef.: C, 66.64; H, 5.65. $\text{C}_{63}\text{H}_{61}\text{FeP}_4$ (1124.84) ber.: C, 67.27; H, 5.47%. IR (KBr): $\nu(\text{C} \equiv \text{C})$, 1929 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.29$ (s; 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2.31 (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 13.36$ Hz; 3H, CH_3), 2.2, 2.5, 2.8 (je m; je 1H, CHCH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 9.84$ (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 16.39 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 67.4$ Hz; CH_3), 34.9, 36.5 (je m; CHCH_2), 87.24 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 191.0$ Hz; $\equiv \text{CP}$), 90.54 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 216.9 (m; $\text{RuC} \equiv$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): ABMX-System (P_A , P_B : $\text{Ph}_2\text{P}_{\text{koordin}}$; P_M : $\text{Ph}_2\text{P}_{\text{frei}}$; P_X : $\text{Ph}_2\text{PC} \equiv$) mit $\delta(\text{P}_A) = 102.88$, $\delta(\text{P}_B) = 89.30$, $\delta(\text{P}_M) = -9.45$, $\delta(\text{P}_X) = -23.64$, $J(\text{P}_A,\text{P}_B) = 24.7$, $J(\text{P}_A,\text{P}_M) = 24.6$, $J(\text{P}_B,\text{P}_M) = 16.7$, $J(\text{P}_A,\text{P}_X) = 3.0$, $J(\text{P}_B,\text{P}_X) = 4.8$, $J(\text{P}_M,\text{P}_X) \cong 0$ Hz.

4.3.4. *cis*- $\text{Ru}(\text{dppm})_2(\text{C} \equiv \text{CC} \equiv \text{CSiMe}_3)_2$ (**5**)

Eine auf -78°C gekühlte Lösung von 758 mg (3.90 mmol) $\text{Me}_3\text{SiC} \equiv \text{CC} \equiv \text{CSiMe}_3$ in 20 ml Ether wurde mit 2.6 ml einer 1.5 M etherischen Lösung von Methyl-lithium (bromidhaltig) versetzt und anschließend unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur 2 h gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf -78°C wurde diese Lösung in eine auf gleichfalls -78°C temperierte Suspension von 1.00 g (1.06 mmol) *cis*- $\text{Ru}(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ gespritzt. Es wurde 2 h in der Kälte gerührt, danach bei Raumtemperatur von nicht umgesetzten Resten des Dichlorokomplexes durch Filtration getrennt und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in 10 ml Chloroform gelöst. Nach Filtration und Abziehen aller flüchtigen Komponenten im Vakuum verblieben 600 mg (44%) des rostroten Komplexes **5** als Solvat mit ca. 1.5 Mol CHCl_3 . Anal. Gef.: C, 60.81; H, 5.20. $\text{C}_{64}\text{H}_{62}\text{P}_4\text{RuSi}_2 \cdot 1.5\text{CHCl}_3$ (1291.41) ber.: C, 60.92; H, 4.96%. IR (KBr): $\nu(\text{C} \equiv \text{C})$, 2108 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.12$ (s; 18H, CH_3), 4.6 (br; 4H, CH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.80$ (s; CH_3), 48.28 ('qui', $J(\text{P},\text{C}) = 10.6$ Hz; CH_2), 69.71 (s), 95.05 (s), 97.09 (br) (je $\equiv \text{C}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = -14.32$, -12.09 (je 't', $J(\text{P},\text{C}) = 24.6$ Hz).

4.3.5. *trans*- $\text{Ru}(\text{dppm})_2(\text{C} \equiv \text{CC} \equiv \text{CSiMe}_3)_2$ (**6**)

(a) Für die Darstellung des Komplexes wurden 215 mg (1.11 mmol) $\text{Me}_3\text{SiC} \equiv \text{CC} \equiv \text{CSiMe}_3$ mit 0.73 ml der MeLi/LiBr-Lösung (1.5 M in Ether) metalliert und dann mit 250 mg (0.27 mmol) *cis*- $\text{Ru}(\text{dppm})_2\text{Cl}_2$ umgesetzt. Die Reaktion wurde unter den für **5** beschriebenen Darstellungs- und Aufarbeitungsbedingungen durchgeführt, allerdings nicht in Ether sondern in THF (25 ml) als Lösemittel. Ausb.: 200 mg (55%) brauner Komplex **6** als Solvat mit ca. 2 Mol CHCl_3 . (b) Durch Umsetzung von 100 mg (0.11 mmol) *trans*- $\text{Ru}(\text{dppm})_2(\text{Cl})\text{C} \equiv \text{CH}$ mit 0.26 mmol $\text{Me}_3\text{SiC} \equiv \text{CC} \equiv \text{CSiMe}_3/\text{MeLi}$ (bromidhaltig) in 10 ml Ether wurde das Bis(chloroform)-Addukt von **6** in einer Ausbeute von 45 mg (30%) erhalten. Anal. Gef.: C, 58.40; H,

4.54. $C_{64}H_{62}P_4RuSi_2 \cdot 2CHCl_3$ (1351.10) ber.: C, 58.67%; H, 4.77%. IR (KBr): $\nu(C \equiv C)$, 2107 cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.02$ (s; 18H, CH_3), 4.6 (br; 4H, CH_2). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.00$ (s; CH_3), 51.48 ('qui', $J(P,C) = 10.7$ Hz; CH_2), 67.99 (s), 95.63 (br), 98.22 (s) (je $\equiv C$). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -3.04$ (s).

4.3.6. *trans-Ru(dppm)₂(Cl)C \equiv CC \equiv CSiMe₃* (7)

Nach Erzeugung des $LiC \equiv CC \equiv CSiMe_3$ -Reagenzes aus 160 mg (0.82 mmol) $Me_3SiC \equiv CC \equiv CSiMe_3$ und der äquimolaren Menge bromidhaltigen Methyllithiums in 20 ml THF bei $-78^\circ C$ wurde mit 770 mg (0.82 mmol) *cis-Ru(dppm)₂Cl₂* in 50 ml THF umgesetzt, wobei man die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Nicht umgesetzte Ausgangsverbindung und entstandenes $LiCl$ wurden über Seesand abfiltriert, das grüne Filtrat auf ein Drittel seines Volumens eingeeengt und Komplex 7 durch Zugabe von 15 ml Pentan als grüner Niederschlag gefällt. Dieser enthielt nach Auskunft des ^{31}P NMR-Spektrums noch ca. 5% des Dichlorokomplexes *cis-Ru(dppm)₂Cl₂*, der auch durch Umfällen nicht völlig entfernt werden konnte. Ausb.: 350 mg (ca. 40%). IR (KBr): $\nu(C \equiv C)$, 2107 cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.06$ (s; 9H, CH_3), 4.9 (m; 4H, CH_2). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.07$ (s; CH_3), 50.77 ('qui', $J(P,C) = 11.6$ Hz; CH_2), 67.11 (s), 95.95 (br), 96.11 (s) (je $\equiv C$). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -6.63$ (s).

4.4. Röntgenstrukturanalyse von *Cp*Fe(dppe)C \equiv CH* (I)

Einkristalline orange Stäbchen aus Benzol/Pentan; Kristallgröße ca. $0.05 \times 0.33 \times 0.43$ mm; Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.7107$ Å); $M_r = 614.49$ ($C_{38}H_{40}FeP_2$); monoklin $P2_1/n$; $a = 12.499(2)$ Å, $b = 18.988(2)$ Å, $c = 13.998(2)$ Å, $\beta = 106.34(1)^\circ$, $V = 3188.0(8)$ Å³; $Z = 4$, $D_c = 1.280$ g cm^{-3} ; $\mu(Mo-K\alpha) = 0.599$ mm⁻¹. $\omega/2\theta$ -scan ($5^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$; $-13 \leq h \leq 13$, $-1 \leq k \leq 20$, $-1 \leq l \leq 15$); 3407 unabhängige Reflexe ($R_{int} = 0.079$) mit 1710 signifikanten Struktur Faktoren ($I > 2\sigma(I)$; keine Absorptionskorrektur). Lösung durch Direkte Methoden (SIR 92 [25]); Verfeinerung nach Vollmatrix-LSQ-Verfahren; anisotrope Auslenkungsparameter für alle Nicht-H-Atome; H-Atome in geometrisch idealisierten Positionen ($U_{iso} = 1.5 U_{eq}$ des vorausgehenden C-Atoms); Gütefaktoren; $wR = 0.225$ ($R = 0.193$) für alle 3407 Daten, $R = 0.068$ für 1710 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$; minimierte Funktion: $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$ mit $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.013 P^2 + 3.56 P)]$, wobei $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$ (SHELXL 93 [26]); Ergebnisse in Tabelle 1 und Abb. 1. Weitere Einzelheiten zur Kristall-

Tabelle 1

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (Å² $\times 10^3$) von I; U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U_{eq}
Fe	7263(1)	1002(1)	2098(1)	40(1)
P(1)	8288(2)	1891(2)	1919(2)	40(1)
P(2)	6972(2)	1598(2)	3328(2)	42(1)
C(1)	8520(10)	638(6)	3041(9)	48(3)
C(2)	9322(11)	370(7)	3613(10)	65(4)
C(3)	6375(10)	57(6)	1940(10)	52(3)
C(4)	5638(9)	606(6)	1514(10)	46(3)
C(5)	5968(10)	921(6)	748(9)	50(3)
C(6)	6927(11)	550(7)	654(9)	53(3)
C(7)	7149(10)	3(6)	1371(10)	56(4)
C(8)	6326(11)	-432(6)	2768(11)	76(5)
C(9)	4574(9)	735(7)	1784(11)	84(5)
C(10)	5302(11)	1416(7)	-28(9)	78(5)
C(11)	7469(12)	635(8)	-170(10)	92(5)
C(12)	8023(11)	-573(6)	1486(11)	90(5)
C(13)	7750(9)	2527(6)	919(8)	45(3)
C(14)	6969(10)	3039(6)	980(10)	56(4)
C(15)	6518(11)	3483(6)	157(12)	69(4)
C(16)	6806(13)	3420(9)	-699(11)	81(5)
C(17)	7606(13)	2936(9)	-741(11)	85(5)
C(18)	8066(10)	2496(7)	52(10)	61(4)
C(19)	9669(10)	1755(8)	1750(8)	54(4)
C(20)	10071(10)	1097(8)	1662(9)	68(4)
C(21)	11119(16)	986(12)	1509(12)	109(7)
C(22)	11763(15)	1583(15)	1502(13)	111(8)
C(23)	11421(12)	2252(12)	1622(10)	91(6)
C(24)	10366(11)	2349(8)	1749(9)	67(4)
C(25)	8609(9)	2439(6)	3055(8)	44(3)
C(26)	8263(8)	2101(6)	3896(8)	44(3)
C(27)	6732(11)	1148(6)	4406(8)	48(3)
C(28)	7570(12)	782(7)	5064(10)	67(4)
C(29)	7409(15)	447(8)	5898(11)	87(5)
C(30)	6374(18)	477(8)	6065(12)	88(5)
C(31)	5519(15)	830(9)	5415(13)	97(5)
C(32)	5695(12)	1155(7)	4586(10)	71(4)
C(33)	5903(9)	2305(6)	3120(10)	42(3)
C(34)	5801(10)	2716(7)	3900(10)	57(3)
C(35)	5029(12)	3248(7)	3744(11)	61(4)
C(36)	4362(11)	3382(7)	2846(13)	68(4)
C(37)	4452(10)	2987(7)	2037(12)	72(4)
C(38)	5220(10)	2454(6)	2187(9)	52(3)

strukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-406560, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Frankfurt) und von der Firma Degussa (Hanau) in großzügiger Weise unterstützt.

Literaturverzeichnis

- [1] H.J. Bestmann, H. Behl, H.M. Bremer, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1303; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1219.
- [2] H.J. Bestmann, D. Hadawi, H. Behl, M. Bremer, F. Hampel, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1198; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 1205.
- [3] L. Dahlenburg, A. Weiß, M. Moll, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [4] W.C. Kaska, D.K. Mitchell, R.F. Reichelderfer, *J. Organomet. Chem.* 57 (1973) 391.
- [5] S.Z. Goldberg, E.N. Duesler, K.N. Raymond, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 1397.
- [6] W.C. Kaska, D.K. Mitchell, R.F. Reichelderfer, W.D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2847.
- [7] H. Blau, K.-H. Griessmann, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* 263 (1984) C5.
- [8] R.E. Cramer, K.T. Higa, J.W. Gilje, *Organometallics* 4 (1985) 1140.
- [9] K. Sünkel, *J. Organomet. Chem.* 436 (1992) 101.
- [10] N. Le Narvor, L. Toupet, C. Lapinte, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 7129.
- [11] J. Manna, K.D. John, M.D. Hopkins, *Adv. Organomet. Chem.* 38 (1995) 79.
- [12] D.M. Doddrell, D.T. Pegg, M.R. Bendall, *J. Magn. Reson.* 48 (1982) 323.
- [13] L. Weber, D. Wewers, R. Boese, *Chem. Ber.* 118 (1985) 3570.
- [14] J.L. Bookham, W. McFarlane, I.J. Colquhoun, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1986) 1041.
- [15] J.L. Bookham, W. McFarlane, I.J. Colquhoun, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1988) 503.
- [16] H. Schmidbaur, C. Paschalidis, G. Reber, G. Müller, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1241.
- [17] P.E. Garrou, *Chem. Rev.* 81 (1981) 229.
- [18] (a) Y. Sun, N.J. Taylor, A.J. Carty, *J. Organomet. Chem.*, 423 (1992) C43. (b) Y. Sun, N.J. Taylor, A.J. Carty, *Organometallics*, 11 (1992) 4293.
- [19] D. Touchard, P. Haquette, N. Pirio, L. Toupet, P.H. Dixneuf, *Organometallics* 12 (1993) 3132.
- [20] J.A. Miller, G. Zweifel, *Synthesis* (1983) 128.
- [21] M.I. Bruce, M. Ke, P.J. Low, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1996) 2405 und die dort zitierte Literatur.
- [22] A.B. Holmes, C.L.D. Jennings-White, A.H. Schulthess, B. Akinde, D.R.M. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1979) 840.
- [23] (a) J.A. Ramsden, F. Agbossou, D.R. Senn, J.A. Gladysz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1991) 1360. (b) J.A. Ramsden, W. Weng, J.A. Gladysz, *Organometallics*, 11 (1992) 3635.
- [24] B. Chaudret, G. Commenges, R. Poilblanc, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1984) 1635.
- [25] A. Altomare, O. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M.C. Burla, G.M. Poldori and M. Camalli, SIR 92 – Program Package for Solving Crystal Structures by Direct Methods, Bari, Perugia und Rom, 1992; *J. Appl. Crystallogr.* 27 (1994) 435.
- [26] G.M. Sheldrick, SHELXL 93 – Program for the Refinement of Crystal Structures from Diffraction Data, Göttingen, 1993.