

STUDIEN ZUR C–H-AKTIVIERUNG

II *. DER EINFLUSS DER LIGANDEN AUF DIE BILDUNG VON ARYL(HYDRIDO)RUTHENIUM(II)- UND -OSMIUM(II)-KOMPLEXEN AUS AROMATEN **

H. WERNER* und J. GOTZIG

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

(Eingegangen den 13. September 1984)

Summary

The complexes $trans\text{-MCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ ($M = \text{Ru, Os}$) react with CO and $\text{P}(\text{OMe})_3$ to give the mono- and disubstituted derivatives $trans,mer\text{-MCl}_2(\text{PMe}_3)_3\text{L}$ ($\text{L} = \text{CO, P}(\text{OMe})_3$) and $all\text{-}trans\text{-MCl}_2(\text{PMe}_3)_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$, respectively. On reaction of $trans\text{-RuCl}_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_4$ with CO and PMe_3 , the compounds $trans,mer\text{-RuCl}_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_3(\text{CO})$ and $trans,cis,cis\text{-RuCl}_2(\text{PMe}_3)_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ are synthesized. The reduction of $\text{MCl}_2(\text{PMe}_3)_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ with Na/Hg in benzene or toluene via $\{\text{M}(\text{PMe}_3)_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\}$ as an intermediate leads to subsequent intermolecular addition of the arene and to the aryl(hydrido)metal complexes $cis,trans,cis\text{-MH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PMe}_3)_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ ($M = \text{Ru, Os}$) and $\text{MH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ ($M = \text{Os}$). For $M = \text{Ru}$, in the presence of $\text{P}(\text{OMe})_3$, the ruthenium(0) compound $\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_3$ is formed. The hydrido(phenyl) complexes react with equimolar amounts of Br_2 or I_2 by elimination of benzene to produce the dihalogenometal compounds $cis,trans,cis\text{-MX}_2(\text{PMe}_3)_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$. The reaction of $trans\text{-RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ with Na/Hg in the presence of PPh_3 leads to the *ortho*-metalated complex $fac\text{-RuH}(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PMe}_3)_3$, which reacts with CH_3I , CS_2 , COS and HCl to give the compounds $mer\text{-RuI}(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PMe}_3)_3$, $fac\text{-Ru}(\text{SCHS})(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PMe}_3)_3$, $fac\text{-Ru}(\text{S}_2\text{CO})(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ and $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_3$, respectively. The paramagnetic 17-electron complexes $[\text{MCl}_2(\text{PMe}_3)_n\text{L}_{4-n}]\text{PF}_6$ are obtained on oxidation of $\text{MCl}_2(\text{PMe}_3)_n\text{L}_{4-n}$ with AgPF_6 . Their UV spectra exhibit a characteristic CT band. $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4]\text{PF}_6$ and $[\text{OsCl}_2(\text{PMe}_3)_4]\text{PF}_6$ react with CO and $\text{P}(\text{OMe})_3$ by reduction to form the corresponding ruthenium(II) and osmium(II) compounds $\text{MCl}_2(\text{PMe}_3)_n\text{L}_{4-n}$.

* Für I. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Herrn Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag am 23. Februar 1985 gewidmet.

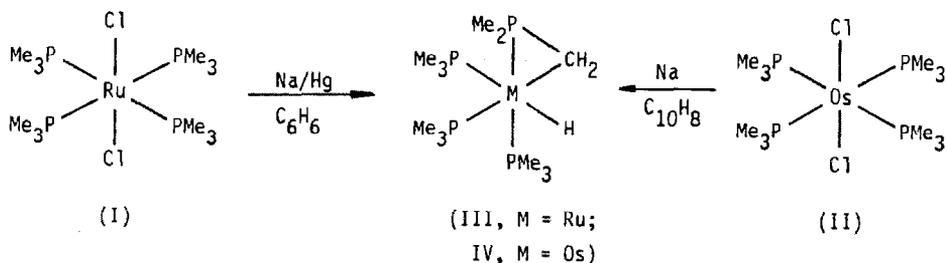
Zusammenfassung

Die Komplexe $trans\text{-MCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ ($M = \text{Ru, Os}$) reagieren mit CO und $\text{P}(\text{OMe})_3$ zu den mono- und disubstituierten Derivaten $trans,mer\text{-MCl}_2(\text{PMe}_3)_3\text{L}$ ($\text{L} = \text{CO, P}(\text{OMe})_3$) und $all\text{-}trans\text{-MCl}_2(\text{PMe}_3)_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$. Durch Reaktion von $trans\text{-RuCl}_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_4$ mit CO und PMe_3 werden die Verbindungen $trans,mer\text{-RuCl}_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_3(\text{CO})$ und $trans,cis,cis\text{-RuCl}_2(\text{PMe}_3)_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ synthetisiert. Die Reduktion von $\text{MCl}_2(\text{PMe}_3)_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ mit Na/Hg in Benzol bzw. Toluol ergibt über die Zwischenstufe $\{\text{M}(\text{PMe}_3)_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\}$ durch intermolekulare Addition des Aromaten die Aryl(hydrido)metall-Komplexe $cis,trans,cis\text{-MH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-}(\text{PMe}_3)_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ ($M = \text{Ru, Os}$) und $\text{MH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ ($M = \text{Os}$). Für $M = \text{Ru}$ bildet sich in Gegenwart von $\text{P}(\text{OMe})_3$ die Ruthenium(0)-Verbindung $\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_3$. Mit einer äquimolaren Menge Br_2 bzw. I_2 reagieren die Hydrido(phenyl)-Komplexe unter Abspaltung von Benzol zu den Dihalogometall-Verbindungen $cis,trans,cis\text{-MX}_2(\text{PMe}_3)_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$. Bei der Umsetzung von $trans\text{-RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ mit Na/Hg in Gegenwart von PPh_3 entsteht der *ortho*-metallierte Komplex $fac\text{-RuH}(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PMe}_3)_3$, dessen Reaktionen mit CH_3I , CS_2 , COS und HCl zu den Verbindungen $mer\text{-RuI}(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PMe}_3)_3$, $fac\text{-Ru}(\text{SCHS})(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PMe}_3)_3$, $fac\text{-Ru}(\text{S}_2\text{CO})(\text{CO})\text{-}(\text{PMe}_3)_3$ und $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_3$ führen. Die Oxidation von $\text{MCl}_2(\text{PMe}_3)_n\text{L}_{4-n}$ mit AgPF_6 ergibt die paramagnetischen 17-Elektronen-Komplexe $[\text{MCl}_2(\text{PMe}_3)_n\text{L}_{4-n}]\text{PF}_6$, deren UV-Spektren eine charakteristische CT-Bande aufweisen. $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4]\text{PF}_6$ und $[\text{OsCl}_2(\text{PMe}_3)_4]\text{PF}_6$ reagieren mit CO und $\text{P}(\text{OMe})_3$ unter Reduktion zu den entsprechenden Ruthenium(II)- und Osmium(II)-Verbindungen $\text{MCl}_2(\text{PMe}_3)_n\text{L}_{4-n}$.

Bei Untersuchungen zur Synthese von Ruthenium(0)- und Osmium(0)-Komplexen mit Trimethylphosphan als Liganden hatten wir gefunden, dass sich die Verbindungen $trans\text{-RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ und $trans\text{-OsCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ gegenüber Reduktionsmitteln unterschiedlich verhalten. Während $trans\text{-RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ (I) mit Natriumamalgam in Benzol unter intramolekularer Addition einer C-H-Bindung an das Metall zu $\text{RuH}(\eta^2\text{-CH}_2\text{PMe}_2)(\text{PMe}_3)_3$ (III) reagiert [2], ist die homologe Osmiumverbindung $trans\text{-OsCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ (II) sowohl gegenüber Na/Hg als auch gegenüber Na-K-Legierung inert [3]. Mit Natrium und Naphthalin in Tetrahydrofuran bildet sich aus II der Dreiring-Komplex $\text{OsH}(\eta^2\text{-CH}_2\text{PMe}_2)(\text{PMe}_3)_3$ (IV), dessen Umsetzung mit HCl zu dem *cis*-Isomeren von II führt [3]. Die Bildung von IV aus II gemäss Schema 1 überrascht insofern, als bei der Umsetzung der mit II gut vergleichbaren Verbindung $trans\text{-OsCl}_2(\text{dmpe})_2$ ($\text{dmpe} = \text{C}_2\text{H}_4(\text{PMe}_2)_2$) mit Na und C_{10}H_8 der Hydrido(naphthyl)Komplex $cis\text{-OsH}(\text{C}_{10}\text{H}_7)(\text{dmpe})_2$ entsteht [4,5]. Hierbei ist offensichtlich eine intermolekulare Addition des Aromaten an die zunächst gebildete Osmium(0)-Vorstufe $[\text{Os}(\text{dmpe})_2]$ im Vergleich zu einer intramolekularen C-H-Addition begünstigt.

Die vorliegende Arbeit ist der Frage gewidmet, wie sich eine Änderung der Ligandensphäre auf die Reaktivität von Verbindungen des Typs MCl_2L_4 bzw. $\text{MCl}_2\text{L}_{4-n}\text{L}'_n$ gegenüber Natrium in Gegenwart von Aromaten auswirkt. Wir berichten über die Darstellung von Aryl(hydrido)ruthenium(II)- und -osmium(II)-Komplexen durch intermolekulare Reaktion des Aromaten mit einem entsprechen-

SCHEMA 1



den Ruthenium(0)- bzw. Osmium(0)-Intermediat, über eine *intramolekulare* C–H-Aktivierung (*ortho*-Metallierung), die mit $L' = \text{PPh}_3$ eintritt, und über die Synthese einer Ruthenium(0)-Verbindung, in der neben $\text{P}(\text{OMe})_3$ erstmals auch PMe_3 als Ligand an das Metall gebunden ist [6].

Darstellung der Ruthenium(II)- und Osmium(II)-Verbindungen MCl_2L_4 , n

Aus früheren Arbeiten von Robinson sowie von Stephenson et al. ist bekannt, dass die Komplexe $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ und $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$ mit tertiären Phosphanen und Phosphiten, wie z.B. PMe_2Ph , PMePh_2 , $\text{P}(\text{OMe})_3$ und $\text{P}(\text{OAr})_3$, unter vollständigem Ligandenaustausch zu den Verbindungen *trans*- RuCl_2L_4 reagieren [7,8]. Die Umsetzungen von $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ und $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ mit PMe_3 verlaufen analog und ergeben in hohen Ausbeuten die Komplexe I [9–11] und II [3,12].

Im Gegensatz zu der Reaktion von $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ mit $\text{P}(\text{OMe})_3$, die zu *trans*- $\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_4$ (V) führt [8], wird bei der Einwirkung von Trimethylphosphit auf $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ nur ein PPh_3 -Ligand verdrängt. Die entstehende Verbindung $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ (VI), deren Zusammensetzung die Elementaranalyse bestätigt, ist in Lösung (selbst in Benzol oder Toluol) äusserst labil und zersetzt sich bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten unter Bildung violetter paramagnetischer Produkte. Das während der Zersetzung aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tab. 1) weist aufgrund des für die $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Protonen beobachteten virtuellen Triplets auf die in Schema 2 angegebene *all-trans*-Konfiguration hin.

SCHEMA 2

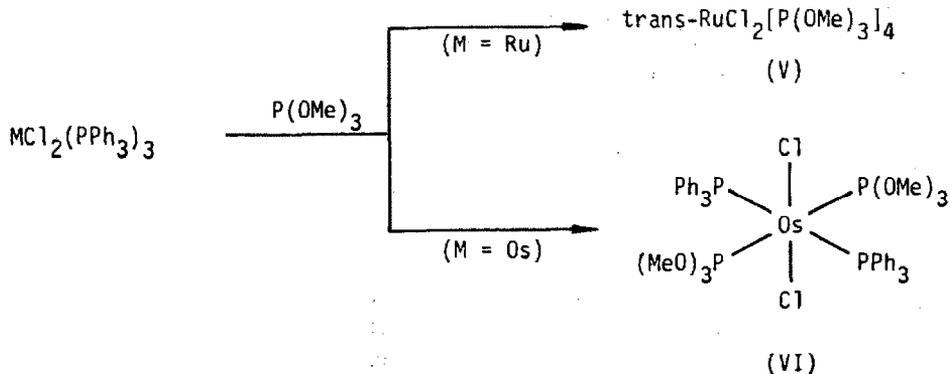
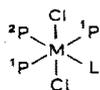


TABELLE 1

¹H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE II, VI-XIV, XVIII-XX UND XXIII IN C₆D₆ (δ in ppm, int. TMS; *J* und *N* in Hz)

Komplex	δ(PMe ₃) ^a	<i>N</i>	² <i>J</i> (PH)	⁴ <i>J</i> (PH)	δ(P(OMe) ₃) ^a	<i>N</i>	² <i>J</i> (PH)
II	1.62(vqui)	5.6					
VI ^b					3.12(vt)	10.1	
VII ^c	1.59(vt) [¹ P]	5.9			3.68(d)		10.2
	1.42(dd) [² P]		7.2	2.7			
VIII ^c	1.64(vt) [¹ P]	6.6			3.68(d)		10.4
	1.42(dd) [² P]		7.6	2.6			
IX	1.86(vt)	7.0			3.67(vt)	10.2	
X	1.87(vt)	7.3			3.86(vt)	10.0	
XI ^c	1.40(vt) [¹ P]	6.8					
	1.20(d) [² P]		8.0				
XII ^c	1.50(vt) [¹ P]	6.8					
	1.23(d) [² P]		7.8				
XIII ^c					3.79(vt) [¹ P]	10.8	
					3.81(d) [² P]		10.2
XIV	1.53(dvt)	8.0		2.9	3.74(vt)	10.1	
XVIII	1.60(vt)	6.9			3.68(vq)	10.6	
XIX ^d	1.68(vt)	7.3			3.63(vt)	10.4	
XX	1.51(vt)	8.5			3.18(vt)	11.2	
XXIII					3.83(vt) ^e	10.2	
					3.64(vt) ^f	10.2	

^a Nach ³¹P-Entkopplung stets Singulets. ^b δ(PPh₃) 7.30(m). ^c Zuordnung gemäss:

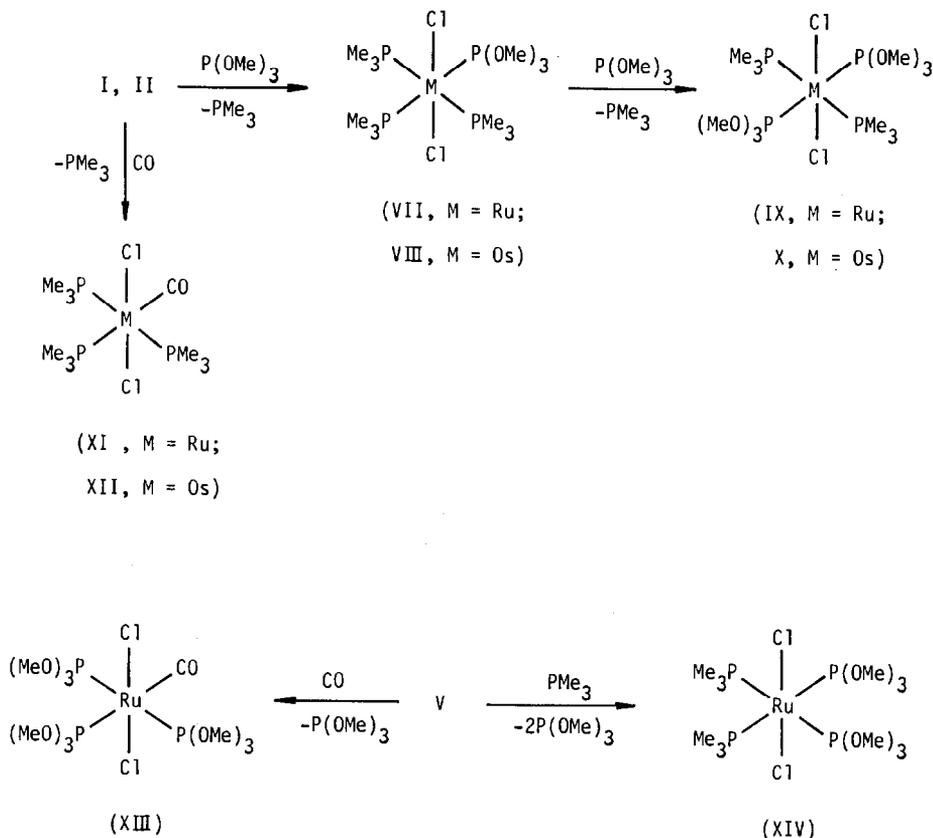


^d In CDCl₃/C₆H₆. ^e P(OMe)₃ in axialer Position. ^f P(OMe)₃ in äquatorialer Position.

Die zu VI strukturanalogen Komplexe IX und X sind in fast quantitativer Ausbeute durch Umsetzung benzolischer Lösungen von I bzw. II mit einem Überschuss an Trimethylphosphit bei längerem Erwärmen am Rückfluss erhältlich. Bei niedrigerer Temperatur, kürzeren Reaktionszeiten und einem Molverhältnis der Reaktanden von 1/1 entstehen die monosubstituierten Verbindungen VII und VIII, die wie die Komplexe IX und X luftstabil und in der Farbe von diesen nur schwer zu unterscheiden sind. Syntheseveruche mit unterschiedlichen Mengen der Edukte lassen erkennen, dass in verdünnten Lösungen die Bildung der disubstituierten Derivate IX und X begünstigt ist. Dies deutet darauf hin, dass die Zweitsubstitution nach einem dissoziativen Mechanismus verläuft. Vermutlich übt der zuerst eintretende P(OMe)₃-Ligand auf die *trans*-ständige PMe₃-Gruppe in VII bzw. VIII einen labilisierenden Einfluss aus und begünstigt so den Austausch eines weiteren Phosphans gegen P(OMe)₃.

Mit CO gelingt unter den gewählten Bedingungen stets nur die Verdrängung eines PMe₃-Liganden aus I bzw. II. Die für M = Os entstehende Verbindung XII (Schema 3) ist auch durch Reaktion von [OsCl₂(PMe₃)₄]PF₆ mit CO erhältlich [3]. (Im letzten Abschnitt dieser Arbeit wird darauf noch näher Bezug genommen). Der Trimethylphosphit-Komplex V reagiert mit CO ebenfalls nur unter Austausch eines P(OMe)₃-Liganden und der Bildung von XIII. Überraschenderweise bildet sich bei der

SCHEMA 3



Umsetzung von V mit PMe_3 die zu IX isomere Verbindung XIV, in der eine *trans,cis,cis*-Anordnung der Liganden vorliegt. Selbst bei Wahl äquimolarer Mengen von V und PMe_3 wird XIV (neben nicht-umgesetztem Ausgangsmaterial) isoliert, was auf eine hohe Labilität der Zwischenstufe $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)[\text{P(OMe)}_3]_3$ hinweist.

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{MCl}_2\text{L}_3\text{L}'$ (VII, VIII, XI–XIII) besitzen nach Aussage der NMR-Spektren (Tab. 1) ausnahmslos eine *trans,mer*-Konfiguration. Die bereits in I und II vorgegebene *trans*-Anordnung der Chlorid-Liganden bleibt also bei der Substitution erhalten. Die gleiche Stereochemie wie VII, VIII, XI–XIII haben einige der von Chatt und Mitarbeitern beschriebenen Komplexe $\text{OsX}_2\text{L}(\text{PR}_3)_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} = \text{CO}, \text{CNR}, \text{RCN}$; $\text{PR}_3 = \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PEt}_2\text{Ph}$ etc.), die durch Reduktion von *mer*- $\text{OsX}_3(\text{PR}_3)_3$ mit Zn/Hg in Gegenwart von L zugänglich sind [13]. Beim Erwärmen lagern sie zum Teil in die *cis,mer*-Isomeren um. Bemerkenswert ist, dass in diesem Fall für $\text{L} = \text{CO}$ auch eine Disubstitution gelingt [13], selbst wenn ein Phosphan wie PEt_3 koordiniert ist, das sich in seinen Donor/Akzeptor-Eigenschaften nur wenig von PMe_3 unterscheidet. Möglicherweise spielen hier sterische Einflüsse eine Rolle.

In Tab. 2 sind die für die stereochemische Zuordnung der Komplexe $\text{MCl}_2\text{L}_{4-n}\text{L}'_n$ ebenfalls wichtigen ^{31}P -NMR-Daten zusammengestellt. Hinzuweisen ist besonders

TABELLE 2

³¹P-NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE II, IX, X, XIII, XIV, XVIII–XX UND XXIII IN C₆D₆ (δ in ppm, 85% H₃PO₄ ext.; J in Hz)

Komplex	δ(PMe ₃)	δ(P(OMe) ₃)	J(PP)
II ^f	–49.0(s)		
IX	–5.47(t)	130.79(t)	–52.1
X	–44.37(t)	83.28(t)	–39.5
XIII ^a		126.63 [^A P] 124.48 [^B P]	
XIV ^b	–11.91	137.19	
XVIII	10.10(q)	159.31(t)	65.5
XIX ^c	–20.10(t)	137.54(t)	41.7
XX	–45.87(t)	78.84(t)	28.3
XXIII		136.35(t) ^d 123.57(t) ^e	52.8 52.8

^a A₂B-Spinsystem; J(AB) 53.6 Hz. ^b AA'BB'-Spinsystem (siehe Fig. 1); J(AA') 40.9, J(BB') 60.3; J(AB) = J(A'B') = –54.2, J(AB') = J(A'B) = 476.9 Hz. ^c In CDCl₃. ^d P(OMe)₃ in axialer Position. ^e P(OMe)₃ in äquatorialer Position. ^f In Aceton-d₆.

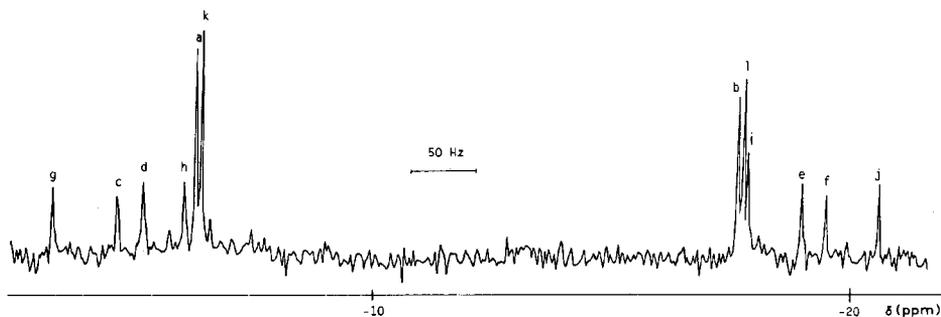


Fig. 1. ³¹P-NMR-Spektrum von *trans,cis,cis*-RuCl₂(PMe₃)₂[P(OMe)₃]₂ (XIV). Abgebildet ist das Signal der PMe₃-Liganden bei δ –11.91; für die Zuordnung der Linien siehe Lit. 14. Das Signal der P(OMe)₃-Liganden bei δ 137.19 ist zu dem abgebildeten Signal spiegelsymmetrisch.

auf das Spektrum des *trans,cis,cis*-Isomeren XIV, in dem die 24 Linien eines AA'BB'-Spinsystems zu erkennen sind (Fig. 1). Auf der Grundlage der Auswahlkriterien für solche Systeme [14] ist eine zweifelsfreie Zuordnung der Linien und damit auch eine genaue Berechnung der 4 Kopplungskonstanten möglich. Aus den errechneten Werten kann man folgern, dass in den *all-trans*-Verbindungen IX und X die PP-Kopplungskonstante vermutlich ebenfalls ein negatives Vorzeichen besitzt. Die ³¹P-NMR-Spektren von VII und VIII sind von höherer Ordnung (AA'BC-Spinsystem). Aus dem Vergleich mit dem Spektrum von XIV lässt sich ablesen, dass die PP-Kopplung der *trans*-ständigen PMe₃- und P(OMe)₃-Liganden ca. 460 Hz beträgt.

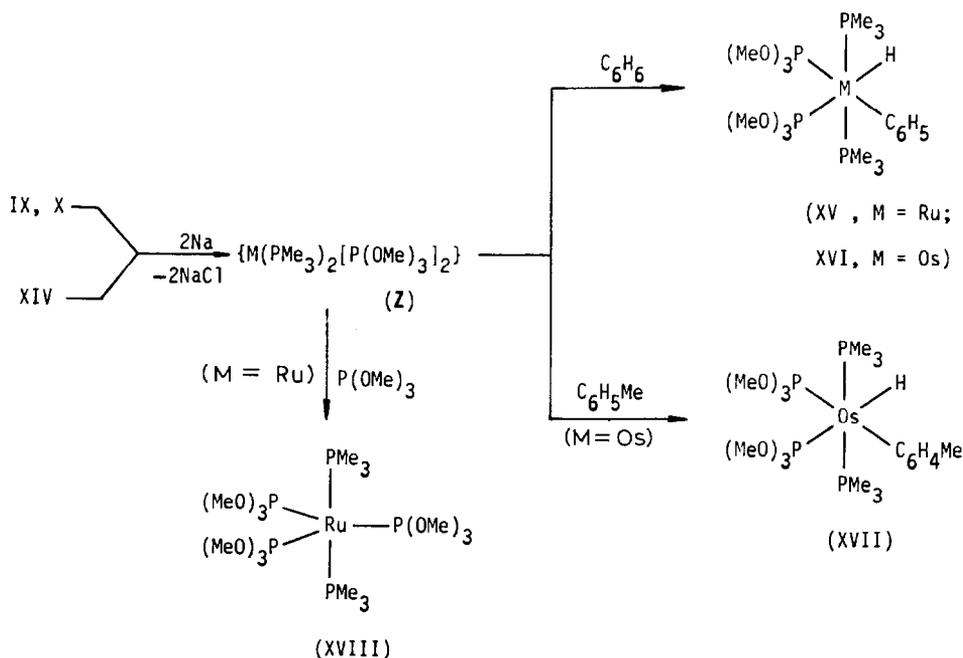
Aryl(hydrido)ruthenium(II)- und -osmium(II)-Komplexe durch intermolekulare C–H-Addition

Nach den vergeblichen Bemühungen, aus *trans*-RuCl₂(PMe₃)₄ (I) und *trans*-OsCl₂(PMe₃)₄ (II) eine Aryl(hydrido)-Verbindung MH(Ar)(PMe₃)₄ zu erhalten

[2,3,12], haben wir als nächstes die Reaktivität der monosubstituierten Derivate VII, VIII, XI und XII gegenüber Na bzw. Na/Hg in Benzol und Toluol untersucht. Bei diesen Umsetzungen entstehen stets Produktgemische, deren lösliche Anteile chromatographisch nicht getrennt werden können. Die in CD_3NO_2 aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren lassen erkennen, dass kein Hydrid-Komplex gebildet worden ist.

Erfolgreicher verliefen die Reaktionen der Bis(phosphan)bis(phosphit)-Verbindungen IX, X und XIV. Sie reagieren mit Na/Hg in Benzol zu den Hydrido(phenyl)Komplexen XV und XVI, die nach Umkristallisation aus Hexan als farblose, mässig luftempfindliche Feststoffe isoliert werden. Eine intramolekulare C-H-Addition, die zu einem Derivat von III bzw. IV führen könnte, ist nicht nachweisbar. Wir nehmen an (siehe Schema 4), dass die Bildung der Verbindungen XV und XVI über das durch Reduktion von $\text{MCl}_2(\text{PMe}_3)_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ entstehende, koordinativ ungesättigte Intermediat $\{\text{M}(\text{PMe}_3)_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\}$ (**Z**) erfolgt, das mit dem Aromaten (möglicherweise über eine $(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)\text{M}$ -Zwischenstufe [15,16]) zu dem Hydrido(phenyl)-Komplex reagiert.

SCHEMA 4



Für die Existenz von **Z** spricht, dass (i) für $\text{M} = \text{Ru}$ sowohl bei der Umsetzung des *all-trans*- als auch des *trans,cis,cis*-Isomeren das gleiche Produkt (XV) entsteht, und (ii) bei der Durchführung der Reaktion in Gegenwart von $\text{P}(\text{OMe})_3$ sich der Ruthenium(0)-Komplex XVIII bildet. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass die Addition des Phosphits (als dem besseren Nucleophil) an das 16-Elektronen-Teilchen $\{\text{M}(\text{PMe}_3)_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\}$ gegenüber derjenigen des Benzols offensichtlich begünstigt ist. Die Verbindung XVIII verkörpert im übrigen ein Brückenglied zwischen dem schon länger bekannten Pentakis(trimethylphosphit)ruthenium(0) [17] und dem noch nicht beschriebenen analogen Trimethylphosphan-Komplex $\text{Ru}(\text{PMe}_3)_5$, dessen

Synthese bisher weder uns [11,18] noch Wilkinson und Mitarbeitern [9] gelungen ist.

Eine Aussage über die vermutliche Konfiguration der Zwischenstufe **Z** lässt sich aufgrund einer in jüngster Zeit erschienenen Arbeit von Saillard und Hoffmann treffen [19]. Die Autoren kommen auf der Basis von MO-Rechnungen zu dem Schluss, dass für die oxidative Addition einer C-H-Bindung an ein gewinkeltes d^8 -ML₄-Fragment eine geringere Aktivierungsenergie als für die Addition an ein quadratisch-planares d^8 -ML₄-Fragment erforderlich ist. Im Einklang damit und aufgrund der Stereochemie der Hydrido(phenyl)-Komplexe XV und XVI (für NMR-Daten siehe Tab. 3) sehen wir es als wahrscheinlich an, dass **Z** die Konfiguration (a) und nicht (b) besitzt, wobei die Ursache hierfür im Raumbedarf der

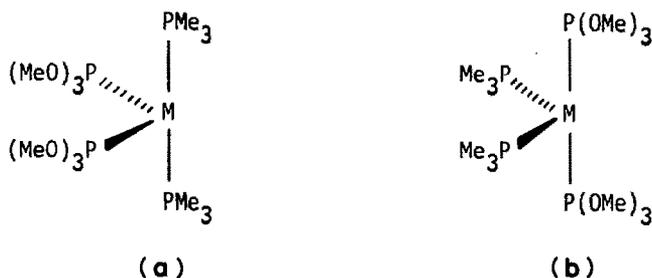
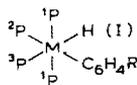


TABELLE 3

¹H- UND ³¹P-NMR-DATEN DER KOMPLEXE XV-XVII UND XXI (¹H: in C₆H₆, δ in ppm, int. TMS, *J* und *N* in Hz; ³¹P: in C₆D₆, δ in ppm, ext. 85% H₃PO₄, *J* in Hz). Numerierung der Phosphoratome Gemäss:



		XV	XVI	XVII	XXI
¹ H-NMR	δ(^{1,4} PMe ₃)	1.32(vt)	1.34(vt)	1.47(vt)	1.46(vt)
	<i>N</i>	6.6	7.3	7.4	7.5
	δ(² P(OMe) ₃)	3.53(d)	3.45(d)	3.52(d)	3.58(d)
	<i>J</i> (PH)	9.8	10.1	9.8	9.9
	δ(³ P(OMe) ₃)	3.47(d)	3.38(d)	3.44(d)	3.47(d)
	<i>J</i> (PH)	10.0	10.4	10.4	10.4
	δ(MH)	-8.10(dq)	-8.80(dq)	-9.0(dq)	
	<i>J</i> (^{1,2,4} PH)	26.0	22.0	22.0	
	<i>J</i> (³ PH)	156.0	126.0	126.0	
	δ(C ₆ H ₄ R)	-		2.45(s) ^a 2.52(s) ^b	
³¹ P-NMR	δ(^{1,4} PMe ₃)	0.39(dd)	-41.8(dd)	-41.89(dd)	-40.18(dd)
	<i>J</i> (^{1,4} P ² P)	35.7	23.8	23.8	25.3
	<i>J</i> (^{1,4} P ³ P)	38.7	28.3	28.3	28.3
	δ(² P(OMe) ₃)	157.67(dt)	115.8(dt)	116.03(dt)	100.02(dt) ^c
	<i>J</i> (² P ³ P)	32.7	19.4	19.4	25.3
	<i>J</i> (² P ^{1,4} P)	35.7	23.8	23.8	
	δ(³ P(OMe) ₃)	146.60(dt)	108.2(dt)	108.2(dt)	81.32(dt) ^c
	<i>J</i> (³ P ² P)	32.7	19.4	19.4	25.3
	<i>J</i> (³ P ^{1,4} P)	38.7	28.3	28.3	28.3

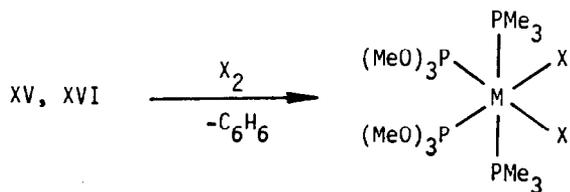
^a M in *meta*-Stellung zur Gruppe R. ^b M in *para*-Stellung zur Gruppe R. ^c Zuordnung zu ²P(OMe)₃ bzw. ³P(OMe)₃ nicht gesichert.

Liganden (symbolisiert durch den Tolman'schen Kegelwinkel [20]) liegen könnte. Die Struktur von XVIII (siehe Schema 4) stimmt mit diesem Vorschlag ebenfalls überein.

Zur Prüfung der Reaktivität des Intermediats Z gegenüber anderen C-H-Verbindungen haben wir den Komplex X ebenfalls mit Na/Hg in Toluol, *p*-Xylol und Cyclohexan umgesetzt. Eine oxidative Addition konnte unter den gewählten Bedingungen allerdings nur mit Toluol beobachtet werden. Das erhaltene Produkt XVII (siehe Schema 4) ist ein Gemisch zweier Isomere, in denen der Tolyrest einmal in *meta*- und einmal in *para*-Stellung zur Methylgruppe an das Metall gebunden ist. Das Verhältnis der Isomeren beträgt nach Lösen des kristallinen Produkts in C₆H₆ zunächst ca. 1/1.75, doch stellt sich nach mehreren Tagen ein 1/1-Gleichgewicht ein. Längeres Erwärmen auf 80°C ändert die Gleichgewichtslage nicht. Ein Austausch von C₆H₅Me gegen C₆H₆ oder im Fall von XVI von C₆H₆ gegen C₆D₆ konnte nicht nachgewiesen werden. Dies entspricht dem Verhalten des Hexamethylbenzoloruthenium-Komplexes C₆Me₆RuH(C₆H₅)PMe₃, der ebenfalls mit C₆D₆ nicht zu C₆Me₆RuD(C₆D₅)PMe₃ reagiert [1]. Eine gegenseitige Umwandlung der analogen Benzoloruthenium-Verbindungen C₆H₆RuH(C₆H₅)PPr₃ⁱ und C₆H₆RuD(C₆D₅)PPr₃ⁱ ist dagegen möglich [1].

Gegenüber Halogenen und Halogenomethanen verhalten sich die Komplexe XV und XVI ähnlich wie vergleichbare Aryl(hydrido)rhodium- und -iridium-Verbindungen [15,21–24]. Es fällt allerdings auf, dass XV und XVI bei Zugabe von CHBr₃ inert sind. Mit Br₂ bzw. I₂ findet bereitwillig Umsetzung statt, die bei Verwendung äquimolarer Mengen von XV bzw. XVI und X₂ in nahezu quantitativer Ausbeute zu den Verbindungen XIX und XX führt. Bei diesen Reaktionen erfolgt also nicht eine sukzessive Spaltung der M-H- und der M-C₆H₅-Bindung, sondern der Aromat wird offensichtlich durch das Halogen in einem Schritt eliminiert. Damit stimmt überein, dass nach der Einwirkung von 0.5 Mol Br₂ auf ein Mol XVI nicht ein Bromo(hydrido)- oder Bromo(phenyl)-Komplex sondern ein 1:1-Gemisch von Edukt und Produkt vorliegt.

Die Umsetzungen von XV und XVI mit Methyljodid liefern kein eindeutiges Resultat. Die Rutheniumverbindung reagiert bevorzugt zu dem Diiodo-Komplex XIX, während ausgehend von XVI unabhängig von Molverhältnis, Lösungsmittel und Temperatur stets ein Gemisch von zwei Verbindungen des Typs OsXY-(PMe₃)₂[P(OMe)₃]₂ entsteht. Eines der Produkte ist das Iodo(phenyl)-Derivat XXI, das nach chromatographischer Trennung und Reinigung in Form eines Addukts mit 0.5 Mol Hexan isoliert wird. Eine Identifizierung der zweiten Verbindung ist bisher nicht gelungen.



(XIX, M = Ru, X = I;

XX, M = Os, X = Br)

Die Reaktivität des Komplexes XXIV gegenüber Elektrophilen ist ähnlich derjenigen der Dreiring-Verbindung III [2]. Mit Methyljodid findet eine nucleophile Substitution statt. Es bildet sich zunächst die Zwischenstufe Z'' ($^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\delta(^2\text{PMe}_3)$ 0.79(d), $J(\text{PH})$ 7.8 Hz; $\delta(^3\text{PMe}_3) \approx 1.50$; $\delta(^4\text{PMe}_3) \approx 1.60$; für Numerierung siehe Tab. 4), welche die gleiche Stereochemie wie die Ausgangssubstanz besitzt und in Lösung zu der thermodynamisch stabileren Verbindung XXV isomerisiert.

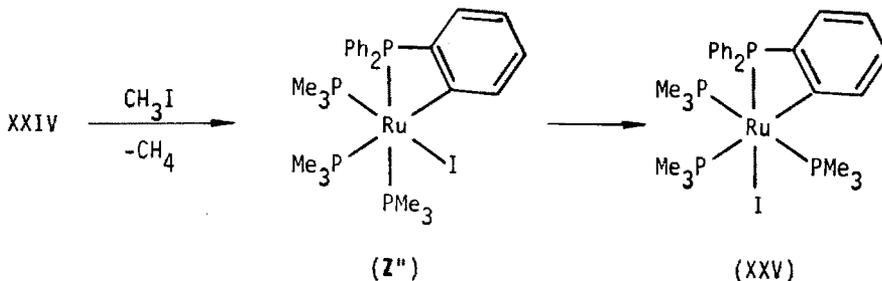


TABELLE 4

$^1\text{H-}$ UND $^{31}\text{P-NMR}$ -DATEN DER KOMPLEXE XXIV UND XXVI (δ in ppm; J in Hz; ^1H : int. TMS; ^{31}P : ext. 85% H_3PO_4 ; ^1H und ^{31}P von XXIV in C_6D_6 ; ^1H von XXVI in CH_2Cl_2 ; ^{31}P von XXVI in CDCl_3). Numerierung der Phosphoratome gemäss:

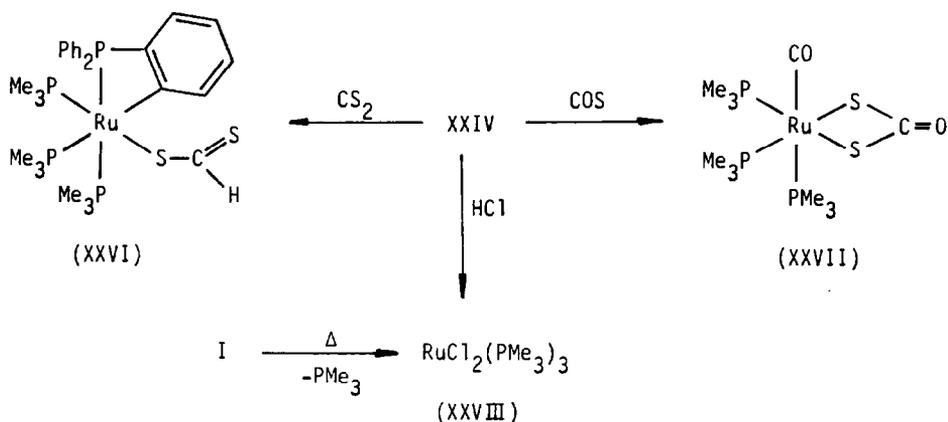


		XXIV	XXVI
$^1\text{H-NMR}$	$\delta(^2\text{PMe}_3)$	0.91(dd)	0.91(d)
	$^2J(\text{PH})$	5.6	7.5
	$^4J(\text{HH})$	0.6	
	$\delta(^3\text{PMe}_3)$	1.29(dd)	1.47(dd)
	$^2J(\text{PH})$	5.8	6.0
	$^4J(\text{PH})$	0.8	0.7
	$\delta(^4\text{PMe}_3)$	1.49(dd)	1.44(dd)
	$^2J(\text{PH})$	7.2	7.5
	$^4J(\text{PH})$	1.7	1.7
	$\delta(\text{RuH})$	-6.18(m) ^a	^b
	$\delta(\text{C}_6\text{H}_4)$	7.3(m)	7.4(m)
$^{31}\text{P-NMR}$	$\delta(^1\text{P})$	-21.55(ddd)	-39.54(ddd)
	$J(^1\text{P}^2\text{P})$	19.4	22.3
	$J(^1\text{P}^3\text{P})$	26.8	29.8
	$J(^1\text{P}^4\text{P})$	247.1	284.3
	$\delta(^2\text{P})$	-13.79(ddd)	-16.16(ddd)
	$J(^2\text{P}^1\text{P})$	19.4	22.3
	$J(^2\text{P}^3\text{P})$	23.8	26.8
	$J(^2\text{P}^4\text{P})$	25.3	19.4
	$\delta(^3\text{P})$	-5.21(ddd)	-0.06(ddd)
	$J(^3\text{P}^1\text{P})$	26.8	29.8
	$J(^3\text{P}^2\text{P})$	23.8	26.8
	$J(^3\text{P}^4\text{P})$	22.3	34.2
	$\delta(^4\text{P})$	4.57(ddd)	0.43(ddd)
	$J(^4\text{P}^1\text{P})$	247.1	284.3
	$J(^4\text{P}^2\text{P})$	25.3	19.4
$J(^4\text{P}^3\text{P})$	22.3	34.2	

^a Nach ^{31}P -Entkopplung: Singulett. ^b $\delta(\text{CH})$ 10.12(m).

Die Umsetzung von XXIV mit CS_2 liefert das Insertionsprodukt XXVI, das stabil ist und nicht wie im Fall von III [2] unter Öffnung des Metallacyclus durch das nicht am Metall gebundene Schwefelatom reagiert. Mit COS tritt keine analoge Reaktion ein, sondern es bildet sich unter Verdrängung von PPh_3 der Dithiocarbonat-Komplex XXVII (siehe Schema 6). Die Dihydrido-Verbindung *cis*- $\text{RuH}_2(\text{PMe}_3)_4$ verhält sich in dieser Beziehung analog [18]. Die Einwirkung einer etherischen Lösung von HCl auf XXIV führt ebenfalls zu einer Abspaltung von Triphenylphosphan und zugleich zu der Bildung von $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_3$ (XXVIII), das auch bei der Thermolyse von I (bei $70\text{--}75^\circ\text{C}$ in Benzol) entsteht. Die Molekulargewichtsbestimmung in Ethanol weist darauf hin, dass die Verbindung ähnlich wie $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ [30] in Lösung monomer und nicht dimer vorliegt. Möglicherweise wird die elektronische Absättigung des Zentralatoms durch die zusätzliche Wechselwirkung einer C-H-Bindung mit dem Metall erreicht, wie es im Fall von $\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$ durch eine Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen ist [31].

SCHEMA 6



Darstellung der 17-Elektronen-Komplexe $[\text{MCl}_2(\text{PMe}_3)_n\text{L}_{4-n}]\text{PF}_6$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$)

Der Einfluss des Metalls auf die Reaktivität der Verbindungen $\text{MCl}_2\text{L}_{4-n}\text{L}'_n$, der sich bei den Umsetzungen von IX und X mit Na/Hg und Benzol in den unterschiedlichen Reaktionsbedingungen äußert, kommt auch bei der Überführung in die paramagnetischen 17-Elektronen-Komplexe XXIX–XXXIII zum Ausdruck. Die ursprüngliche Absicht dieser Versuche war [32], durch Einwirkung von AgPF_6 auf I bzw. II in Gegenwart von PMe_3 Salze der Kationen $[\text{MCl}(\text{PMe}_3)_5]^+$ herzustellen und diese dann zu den Neutralkomplexen $\text{M}(\text{PMe}_3)_5$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) zu reduzieren. Statt der Substitution bewirkt das Silbersalz jedoch eine Oxidation der Dichlorverbindungen, die an einer charakteristischen Farbänderung von Gelb nach Dunkelgrün bzw. Tiefrot zu erkennen ist. Ausserdem scheidet sich metallisches Silber ab.

Ganz analog wie II reagieren auch die Osmium-Komplexe VIII, X und XII; die PF_6^- -Salze XXXI–XXXIII entstehen praktisch quantitativ. Für Ruthenium als Zentralatom gelingt die Oxidation nur im Fall von *trans*- $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ (I). In geringem Masse ist hierbei bereits die Spaltung einer Ru-Cl-Bindung, erkenntlich an der Bildung von AgCl , zu beobachten. Bei den Umsetzungen der Verbindungen VII,

Darstellung von trans-Dichlorotetrakis(trimethylphosphan)osmium(II) (II)

Eine Suspension von 1.0 g (0.95 mMol) $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ in 10 ml Hexan wird tropfenweise mit 0.5 ml (4.9 mMol) PMe_3 versetzt und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, der dreimal mit je 10 ml Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Nach Umkristallisation aus Aceton und Abkühlen erhält man orangegelbe Kristalle. Ausbeute 0.4 g (75%). Smp. 144°C (Zers.). (Gef.: C, 25.33; H, 6.39; Cl, 12.41. $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{OsP}_4$ ber.: C, 25.49; H, 6.37; Cl, 12.55%). MS (70 eV): m/e (I_r) 566 (5; M^+), 490 (55; $M^+ - \text{PMe}_3$), 455 (27; $M^+ - \text{PMe}_3 - \text{Cl}$), 414 (100; $M^+ - 2\text{PMe}_3$).

Darstellung von all-trans-Dichlorobis(trimethylphosphit)bis(triphenylphosphan)osmium(II) (VI)

Eine Suspension von 80 mg (0.08 mMol) $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ in 3 ml Hexan wird mit 90 μl $\text{P}(\text{OMe})_3$ versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei tritt ein Farbwechsel von Grün nach Hellgelb ein. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, 5mal mit je 3 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 76 mg (96%). (Gef.: C, 48.81; H, 4.64. $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{O}_6\text{OsP}_4$ ber.: C, 48.80; H, 4.68%).

Darstellung von trans,mer-Dichlorotris(trimethylphosphan)(trimethylphosphit)ruthenium(II) (VII)

Eine Suspension von 390 mg (0.82 mMol) I in 4 ml Benzol wird mit 0.1 ml (0.86 mMol) $\text{P}(\text{OMe})_3$ versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Es entsteht eine klare Lösung, die im Vakuum zur Trockne gebracht wird. Der Rückstand wird in 3 ml Benzol gelöst und die Lösung zur Abtrennung geringer Mengen von IX an Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Das Eluat wird auf ca. 3 ml eingengt und mit 10 ml Hexan versetzt. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, der nach dem Filtrieren dreimal mit je 10 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 327 mg (76%). Smp. 130°C (Zers.). (Gef.: C, 27.77; H, 7.25; P, 23.65. $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{P}_4\text{Ru}$ ber.: C, 27.49; H, 6.92; P, 23.63%). MS (70 eV): m/e (I_r) 448 (31; $M^+ - \text{PMe}_3$), 413 (50; $M^+ - \text{PMe}_3 - \text{Cl}$), 372 (44; $M^+ - 2\text{PMe}_3$), 324 (100; $M^+ - \text{PMe}_3 - \text{P}(\text{OMe})_3$).

Darstellung von trans,mer-Dichlorotris(trimethylphosphan)(trimethylphosphit)osmium(II) (VIII)

Die Darstellung erfolgt analog wie für VII beschrieben, allerdings wird das Reaktionsgemisch 15 h am Rückfluss erhitzt und bei der Aufarbeitung die Benzollösung an Al_2O_3 (neutral, Akt. stufe III) chromatographiert. Man erhält ein gelbes mikrokristallines Pulver. Ausbeute 79%. Smp. 124°C (Zers.). (Gef.: C, 23.69; H, 6.03; Os, 30.95. $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{OsP}_4$ ber.: C, 23.50; H, 5.92; Os, 31.01%). MS (70 eV): m/e (I_r) 614 (47; M^+), 538 (56; $M^+ - \text{PMe}_3$), 503 (10; $M^+ - \text{PMe}_3 - \text{Cl}$), 462 (48; $M^+ - 2\text{PMe}_3$), 414 (100; $M^+ - \text{PMe}_3 - \text{P}(\text{OMe})_3$).

Darstellung von all-trans-Dichlorobis(trimethylphosphan)bis(trimethylphosphit)ruthenium(II) (IX)

Eine Lösung von 380 mg (0.8 mMol) I in 50 ml Benzol wird mit 0.56 ml (4.8 mMol) $\text{P}(\text{OMe})_3$ versetzt und 2 Tage am Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf ca. 10 ml eingengt, die Lösung filtriert und das Filtrat zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in 5 ml Benzol gelöst und die Lösung mit 15 ml

Hexan versetzt. Es bildet sich ein hellgelber Niederschlag, der nach dem Filtrieren dreimal mit je 10 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird, Ausbeute 380 mg (83%). Smp. 152°C (Zers.). (Gef.: C, 25.58; H, 6.54; P, 21.78. $C_{12}H_{36}Cl_2O_6P_4Ru$ ber.: C, 25.19; H, 6.34; P, 21.65%). MS (70 eV): m/e (I_r) 572 (14; M^+), 448 (36; $M^+ - P(OMe)_3$), 413 (38; $M^+ - P(OMe)_3 - Cl$), 372 (43; $M^+ - P(OMe)_3 - PMe_3$), 334 (100; $M^+ - 2P(OMe)_3$).

Darstellung von all-trans-Dichlorobis(trimethylphosphan)bis(trimethylphosphit)-osmium(II) (X)

Die Darstellung erfolgt analog wie für IX beschrieben, allerdings wird die Reaktionslösung 3 Tage am Rückfluss erhitzt. Ausbeute 85%. Smp. 148°C (Zers.). (Gef.: C, 22.16; H, 5.35; Os, 28.53. $C_{12}H_{36}Cl_2O_6OsP_4$ ber.: C, 21.79; H, 5.45; Os, 28.76%). MS (70 eV): m/e (I_r) 662 (9; M^+), 586 (16; $M^+ - PMe_3$), 551 (7; $M^+ - PMe_3 - Cl$), 538 (77; $M^+ - P(OMe)_3$), 503 (17; $M^+ - P(OMe)_3 - Cl$), 462 (85; $M^+ - P(OMe)_3 - PMe_3$), 414 (100; $M^+ - 2P(OMe)_3$).

Darstellung von trans, mer-Dichloro(carbonyl)tris(trimethylphosphan)ruthenium(II) (XI)

In eine Lösung von 407 mg (0.85 mMol) I in 20 ml Benzol wird 3 h bei Raumtemperatur CO eingeleitet. Danach wird die Lösung auf ca. 5 ml eingengt und mit 20 ml Hexan versetzt. Es bildet sich ein hellgelber Niederschlag, der nach dem Filtrieren dreimal mit je 10 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 313 mg (86%). Smp. 123°C (Zers.). (Gef.: C, 27.83; H, 6.17; Ru, 23.40. $C_{10}H_{27}Cl_2OP_3Ru$ ber.: C, 28.05; H, 6.36; Ru, 23.61%). IR (KBr): $\nu(CO)$ 1950 cm^{-1} . MS (70 eV): m/e (I_r) 428 (3; M^+), 400 (24; $M^+ - CO$), 352 (4; $M^+ - PMe_3$), 324 (100; $M^+ - CO - PMe_3$).

Darstellung von trans, mer-Dichloro(carbonyl)tris(trimethylphosphan)osmium(II) (XII)

Die Darstellung erfolgt analog wie für XI beschrieben, allerdings wird die Reaktionslösung 2 Tage unter CO-Atmosphäre am Rückfluss erhitzt. Ausbeute 81%. Smp. 109°C (Zers.). (Gef.: C, 22.67; H, 5.06; Os, 36.45. $C_{10}H_{27}Cl_2OOSp_3$ ber.: C, 23.22; H, 5.26; Os, 36.76%). IR (KBr): $\nu(CO)$ 1930 cm^{-1} . MS (70 eV): m/e (I_r) 518 (14; M^+), 490 (54; $M^+ - CO$), 414 (100; $M^+ - CO - PMe_3$).

Darstellung von trans,mer-Dichloro(carbonyl)tris(trimethylphosphit)ruthenium(II) (XIII)

In eine Lösung von 165 mg (0.25 mMol) V in 10 ml Benzol wird 5 h bei Raumtemperatur CO eingeleitet und die Lösung danach 15 h unter CO-Atmosphäre gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 5 ml Benzol gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (neutral Akt.stufe III) mit Benzol chromatographiert. Das Eluat wird auf ca. 2 ml eingengt und mit 5 ml Hexan versetzt. Es bildet sich ein hellgelber Niederschlag, der nach dem Filtrieren dreimal mit je 3 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 118 mg (82%). Smp. 71°C (Zers.). (Gef.: C, 21.02; H, 4.51; Ru, 17.80. $C_{10}H_{27}Cl_2O_{10}P_3Ru$ ber.: C, 20.99; H, 4.76; Ru, 17.66%). IR (KBr): $\nu(CO)$ 2010 cm^{-1} . MS (70 eV): m/e (I_r) 572 (1; M^+), 544 (18; $M^+ - CO$), 509 (7; $M^+ - CO - Cl$), 420 (100; $M^+ - CO - P(OMe)_3$).

Darstellung von trans,cis,cis-Dichlorobis(trimethylphosphan)bis(trimethylphosphit)ruthenium(II) (XIV)

Eine Lösung von 120 mg (0.18 mMol) V in 5 ml Benzol wird mit 36 μ l (0.36 mMol) PMe_3 versetzt und 1 Tag bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand in 5 ml Benzol gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (neutral, Akt.stufe V) chromatographiert. Das Eluat wird auf ca. 3 ml eingengt und mit 5 ml Hexan versetzt. Es bildet sich ein hellgelber Niederschlag, der mehrmals mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 86 mg (83%). Smp. 139°C (Zers.). (Gef.: C, 24.85; H, 6.37; P, 21.85. $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{O}_6\text{P}_4\text{Ru}$ ber.: C, 25.19; H, 6.34; P, 21.65%). MS (70 eV): m/e (I_r) 572 (3; M^+), 496 (12; $M^+ - \text{PMe}_3$), 461 (54; $M^+ - \text{PMe}_3 - \text{Cl}$), 448 (28; $M^+ - \text{P(OMe)}_3$), 413 (41; $M^+ - \text{P(OMe)}_3 - \text{Cl}$), 372 (100; $M^+ - \text{PMe}_3 - \text{P(OMe)}_3$).

Darstellung von cis, trans, cis-Hydrido(phenyl)bis(trimethylphosphan)bis(trimethylphosphit)ruthenium(II) (XV)

Eine Lösung von 390 mg (0.68 mMol) IX in 10 ml Benzol wird mit 10.1 g 1%igem Natriumamalgam versetzt und 2 Tage bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in 15 ml Hexan gelöst, die Lösung filtriert, im Vakuum eingengt und an Al_2O_3 (neutral, Akt.stufe III) mit Benzol chromatographiert. Das fast farblose Eluat wird erneut zur Trockne gebracht und der Rückstand aus wenig Hexan umkristallisiert. Nach Abkühlen auf -78°C erhält man farblose Kristalle. Ausbeute 71 mg (18%). (Gef.: C, 37.35; H, 7.67; Ru, 17.42. $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{P}_4\text{Ru}$ ber.: C, 37.31; H, 7.31; Ru, 17.44%). IR (KBr): $\nu(\text{RuH})$ 1880 cm^{-1} . MS (70 eV): m/e (I_r) 580 (0.5; M^+), 502 (100; $M^+ - \text{C}_6\text{H}_6$), 426 (43; $M^+ - \text{C}_6\text{H}_6 - \text{PMe}_3$), 378 (96; $M^+ - \text{C}_6\text{H}_6 - \text{P(OMe)}_3$), 302 (28; $\text{Ru(PMe}_3\text{)P(OMe)}_3^+$).

Die Darstellung von XV gelingt auch ausgehend von XIV. Die Reaktionsführung und Aufarbeitung erfolgt analog. Ausbeute 20%.

Darstellung von cis,trans,cis-Hydrido(phenyl)bis(trimethylphosphan)bis(trimethylphosphit)osmium(II) (XVI)

Die Darstellung erfolgt analog wie für XV beschrieben. Ausbeute 21%. (Gef.: C, 32.55; H, 6.25; Os, 28.70. $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{OsP}_4$ ber.: C, 32.33; H, 6.33; Os, 28.45%). IR (KBr): $\nu(\text{OsH})$ 1955 cm^{-1} . MS (70 eV): m/e (I_r) 670 (1; M^+), 593 (61; $M^+ - \text{C}_6\text{H}_5$), 545 (100; $M^+ - \text{H} - \text{P(OMe)}_3$).

Darstellung von cis,trans,cis-Hydrido(tolyl)bis(trimethylphosphan)bis(trimethylphosphit)osmium(II) (XVII)

Eine Lösung von 370 mg (0.56 mMol) X in 10 ml Toluol wird mit 10.1 g 1%igem Natriumamalgam versetzt und 1 Tag bei 75°C kräftig gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt analog wie für XV beschrieben. Man erhält ein farbloses mikrokristallines Pulver. Ausbeute 57 mg (15%). (Gef.: C, 33.59; H, 6.94; Os, 27.65. $\text{C}_{19}\text{H}_{44}\text{O}_6\text{OsP}_4$ ber.: C, 33.43; H, 6.50; Os, 27.86%). IR (KBr): $\nu(\text{OsH})$ 1940 cm^{-1} . MS (70 eV): m/e (I_r) 684 (2; M^+), 608 (10; $M^+ - \text{PMe}_3$), 593 (100; $M^+ - \text{C}_7\text{H}_7$).

Darstellung von Bis(trimethylphosphan)tris(trimethylphosphit)ruthenium(0) (XVIII)

Eine Lösung von 260 mg (0.45 mMol) XIV in 10 ml Benzol wird zuerst mit 10.1 g 1%igem Natriumamalgam, danach mit 0.1 ml (0.9 mMol) P(OMe)_3 versetzt und 1

Tag bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in 10 ml Hexan gelöst, die Lösung filtriert und das Solvens im Vakuum entfernt. Es verbleibt ein farbloser Feststoff, der sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist und selbst beim Aufbewahren bei 0°C langsam ölig wird. Ausbeute 190 mg (68%). (Gef.: C, 28.33; H, 7.51; P, 24.71. $C_{15}H_{45}O_9P_5Ru$ ber.: C, 28.81; H, 7.25; P, 24.76%). MS (70 eV): m/e (I_r) 626 (27; M^+), 550 (33; $M^+ - PMe_3$), 502 (98; $M^+ - P(OMe)_3$), 426 (100; $M^+ - PMe_3 - P(OMe)_3$), 378 (99; $M^+ - 2P(OMe)_3$), 302 (42; $Ru(PMe_3)P(OMe)_3^+$).

Darstellung von cis,trans,cis-Diiodobis(trimethylphosphan)bis(trimethylphosphit)ruthenium(II) (XIX)

Eine Lösung von 93 mg (0.16 mMol) XV in 2 ml Benzol wird tropfenweise mit einer benzolischen Lösung von 40 mg (0.16 mMol) I_2 versetzt und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird auf etwa die Hälfte eingeeengt und mit 3 ml Hexan versetzt. Es bildet sich ein hellgelber Niederschlag, der filtriert, dreimal mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 112 mg (93%). Smp. 112°C (Zers.). (Gef.: C, 19.51; H, 4.99; I, 33.85. $C_{12}H_{36}I_2O_6P_4Ru$ ber.: C, 19.09; H, 4.81; I, 33.61%).

Darstellung von cis,trans,cis-Dibromobis(trimethylphosphan)bis(trimethylphosphit)osmium(II) (XX)

Die Darstellung erfolgt analog wie für XIX beschrieben, ausgehend von 50 mg (0.07 mMol) XVI und 0.18 ml einer Lösung von 0.1 ml Brom in 5 ml Benzol. Man erhält einen hellgelben mikrokristallinen Feststoff. Ausbeute 48 mg (91%). Smp. 101°C (Zers.). (Gef.: C, 19.64; H, 4.94; Os, 25.15. $C_{12}H_{36}Br_2O_6OsP_4$ ber.: C, 19.21; H, 4.84; Os, 25.35%). MS (70 eV): m/e (I_r) 752 (31; M^+), 676 (47; $M^+ - PMe_3$), 672 (45; $M^+ - Br$), 628 (21; $M^+ - P(OMe)_3$), 552 (100; $M^+ - PMe_3 - P(OMe)_3$).

Darstellung von cis,trans,cis-Iodo(phenyl)bis(trimethylphosphan)bis(trimethylphosphit)osmium(II) · 0.5Hexan (XXI)

Eine Lösung von 180 mg (0.27 mMol) XVI in 3 ml Benzol wird mit 85 μ l (1.35 mMol) Methyljodid versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der hellbraune Rückstand wird in 5 ml Benzol gelöst und an Al_2O_3 (neutral, Akt.stufe V) zunächst mit Benzol und danach mit Benzol/THF chromatographiert. Das Eluat wird im Vakuum zur Trockne gebracht und in 3 ml Hexan gelöst. Nach Abkühlen auf $-78^\circ C$ bildet sich ein farbloser Niederschlag, der mit wenig kaltem Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Die Verbindung enthält auch nach mehrstündigem Trocknen noch 0.5 Mol Hexan. Ausbeute 61 mg (28%). (Gef.: C, 30.19; H, 5.78. $C_{21}H_{48}IO_6OsP_4$ ber.: C, 30.08; H, 5.89%).

Darstellung von cis-Dihydridotetrakis(trimethylphosphit)ruthenium(II) (XXII) aus V

Eine Lösung von 390 mg (0.58 mMol) V in 10 ml Benzol wird mit 10.1 g 1%igem Na/Hg versetzt und 12 h bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird sublimiert (10^{-2} Torr, $75-80^\circ C$) und das Sublimat in 3 ml Hexan gelöst. Nach Abkühlen auf $-78^\circ C$ erhält man farblose Kristalle. Ausbeute 125 mg (36%). Die Charakterisierung erfolgt durch das 1H -NMR-Spektrum [26]. Bei Verwendung von THF als Lösungsmittel für die Reduktion wird ebenfalls XXII isoliert.

Darstellung von cis-Diodotetrakis(trimethylphosphit)ruthenium(II) (XXIII)

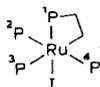
Eine Lösung von 60 mg (0.1 mMol) XXII in 2 ml Benzol wird mit 31 μ l (0.5 mMol) Methyljodid versetzt und 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird im Vakuum auf ca. 0.5 ml eingengt und mit 3 ml Hexan versetzt. Es bildet sich ein hellgelber Niederschlag, der dreimal mit je 3 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 80 mg (94%). (Gef.: C, 17.38; H, 4.21; I, 29.64. $C_{12}H_{36}I_2O_{12}P_4Ru$ ber.: C, 16.93; H, 4.26; I, 29.82%.

Darstellung von fac-RuH(η^2 - $C_6H_4PPh_2$)(PMe_3)₃ (XXIV)

Eine Lösung von 200 mg (0.42 mMol) I und 550 mg (2.1 mMol) PPh_3 in 20 ml Benzol wird mit 10.1 g 1%igem Natriumamalgam versetzt und 7 Tage bei 70–75°C kräftig gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht. Es verbleibt ein öliger Rückstand, der nach Rühren mit 20 ml Hexan in einen gelben Feststoff übergeht. Dieser wird filtriert, 5mal mit je 10 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 147 mg (59%). Smp. 78°C (Zers.). (Gef.: C, 55.30; H, 7.30; Ru, 16.85. $C_{27}H_{42}P_4Ru$ ber.: C, 54.82; H, 7.16; Ru, 17.08%). IR (KBr): $\nu(RuH)$ 1840 cm^{-1} . MS (70 eV): m/e (I_r) 592 (6; M^+), 516 (100; $M^+ - PMe_3$), 440 (51; $M^+ - 2PMe_3$), 364 (26; $M^+ - 3PMe_3$), 330 (13; $M^+ - PPh_3$), 254 (22; $M^+ - PMe_3 - PPh_3$).

Darstellung von mer-RuI(η^2 - $C_6H_4PPh_2$)(PMe_3)₃ (XXV)

Eine Lösung von 75 mg (0.13 mMol) XXIV in 3 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit 40 μ l (0.65 mMol) Methyljodid versetzt. Unter Gasentwicklung tritt eine Trübung der Lösung ein. Nach 5 min Rühren und Zugabe von 5 ml Hexan bildet sich ein gelber Niederschlag, der filtriert und aus CH_2Cl_2 /Hexan umkristallisiert wird. Das laut 1H -NMR-Spektrum vorliegende *fac/mer*-Isomerenmisch wird durch 3 h Rühren in CH_2Cl_2 in das isomerenreine Produkt umgewandelt. Ausbeute 86 mg (92%). Smp. 183°C (Zers.). (Gef.: C, 45.33; H, 5.66; I, 17.87. $C_{27}H_{41}IP_4Ru$ ber.: C, 45.20; H, 5.76; I, 17.69%). 1H -NMR (CH_2Cl_2): δ ($^{2,4}PMe_3$) 0.92(vt), N 5.9 Hz; δ (3PMe_3) 1.56(d), $J(PH)$ 5.2 Hz; δ ($C_6H_{4,5}$) 6.9–8.1(m). Zuordnung gemäss:



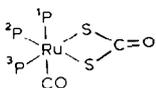
Darstellung von fac-Ru(SCHS)(η^2 - $C_6H_4PPh_2$)(PMe_3)₃ (XXVI)

Eine Lösung von 70 mg (0.12 mMol) XXIV in 3 ml Benzol wird mit 14 μ l (0.24 mMol) CS_2 versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 5 ml Hexan bildet sich ein gelber Feststoff, der filtriert, dreimal mit je 3 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 72 mg (90%). Smp. 66°C (Zers.). (Gef.: C, 50.65; H, 6.27; Ru, 14.85; S, 9.43. $C_{28}H_{42}P_4RuS_2$ ber.: C, 50.37; H, 6.34; Ru, 15.14; S, 9.60%.)

Darstellung von fac-Carbonyl(dithiocarbonat)tris(trimethylphosphan)ruthenium(II) (XXVII)

In eine Lösung von 95 mg (0.16 mMol) XXIV in 5 ml Benzol wird bei Raumtemperatur COS eingeleitet. Nach 4 h wird das Gefäss verschlossen, die Lösung 1 Tag unter COS-Atmosphäre gerührt und nach Druckausgleich (N_2) mit 5 ml Hexan versetzt. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, der filtriert, in wenig

CH_2Cl_2 gelöst und an Al_2O_3 (neutral, Akt.stufe III) mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ (1/1) chromatographiert wird. Das Eluat wird auf ca. 2 ml eingengt und mit 5 ml Hexan versetzt. Der gebildete gelbe Feststoff wird filtriert, dreimal mit je 3 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 56 mg (78%). Smp. 93°C (Zers.). (Gef.: C, 29.66; H, 6.27; Ru, 22.31; S, 14.63. $\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{P}_3\text{RuS}_2$ ber.: C, 29.40; H, 6.06; Ru, 22.49; S, 14.27%). IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1965, 1920, 1680*, 1580 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta(^1\text{PMe}_3)$ 1.37(d), $J(\text{PH})$ 7.7 Hz; $\delta(^{2,3}\text{PMe}_3)$ 1.46(vt), N 8.2 Hz. $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(^1\text{PMe}_3)$ -19.77(t), $J(\text{PP})$ 37.2 Hz; $\delta(^2\text{PMe}_3)$ -4.96(d), $J(\text{PP})$ 37.2 Hz. Zuordnung gemäss:



Darstellung von Dichlorotris(trimethylphosphan)ruthenium(II) (XXVIII)

(a) Eine Lösung von 65 mg (0.11 mMol) XXIV in 10 ml Ether wird mit einem Überschuss einer etherischen Lösung von HCl versetzt. Es bildet sich sehr rasch ein hellgelber Niederschlag, der filtriert, dreimal mit je 5 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 41 mg (94%).

(b) Eine Lösung von 85 mg (0.18 mMol) I in 5 ml Benzol wird 3 Tage auf $70-75^\circ\text{C}$ erhitzt. Es bildet sich ein hellgelber Niederschlag, der wie oben beschrieben aufgearbeitet wird. Ausbeute 61 mg (85%). Smp. 256°C (Zers.). (Gef.: C, 27.10; H, 6.81; Ru, 25.60; Mol.-Gew. 465 (osmometr. in Ethanol). $\text{C}_9\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{P}_3\text{Ru}$ ber.: C, 27.01; H, 6.80; Ru, 25.25%; Mol.-Gew. 400.21). $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta(\text{PMe}_3)$ 1.43 (virtuell koppelnd), N 9.2 Hz. $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{PMe}_3)$ 21.45(s).

Darstellung der Komplexe $[\text{MCl}_2\text{L}_{4-n}\text{L}'_n]\text{PF}_6$ (XXIX-XXXIII)

Eine Lösung von 0.15 mMol der entsprechenden Ausgangsverbindung $\text{MCl}_2\text{L}_{4-n}\text{L}'_n$ (I,II,VIII,X,XII) in 5 ml CH_2Cl_2 wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 38 mg (0.15 Mol) AgPF_6 in 5 ml CH_2Cl_2 versetzt. Es tritt sofort die typische Farbe des gebildeten Produkts auf. Nach 30 min Rühren wird die Lösung von ausgefallenem Silber abfiltriert, das Filtrat auf ca. 3 ml eingengt und mit 10 ml Hexan versetzt. Es bildet sich ein tieffarbiger Niederschlag, der filtriert, dreimal mit je 5 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute für XXIX 80%, sonst 90-95%. Bestimmung der magnetischen Momente nach der Methode von Evans [35]. Äquivalentleitfähigkeit Λ in CH_3NO_2 .

XXIX: Dunkelgrüner Feststoff. Zers. Pkt. 74°C . (Gef.: C, 22.92; H, 5.52; P, 25.08. $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{P}_5\text{Ru}$ ber.: C, 23.20; H, 5.84; P, 24.93%). μ 1.78 B.M. Λ 96.7 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Mol}^{-1}$.

XXX: Leuchtend roter Feststoff. Zers. Pkt. 88°C . (Gef.: C, 20.40; H, 4.86; Os, 26.44. $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{OsP}_5$ ber.: C, 20.28; H, 5.07; Os, 26.78%). μ 1.68 B.M. Λ 95.9 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Mol}^{-1}$.

XXXI: Tiefblauer Feststoff. Zers. Pkt. 103°C . (Gef.: C, 18.45; H, 4.01. $\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{OOSp}_4$ ber.: C, 18.14; H, 4.11%). IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 2020 cm^{-1} . μ 1.93 B.M. Λ 88.9 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Mol}^{-1}$.

XXXII: Rotvioletter Feststoff. Zers. Pkt. 65°C . (Gef.: C, 19.50; H, 4.80; Os,

* Fermi-Resonanz zwischen CO-Valenzschwingung und erster Oberschwingung der asymmetrischen CS-Valenzschwingung.

25.30. $C_{12}H_{36}Cl_2F_6O_3OsP_5$ ber.: C, 19.01; H, 4.78; Os, 25.08%. μ 1.75 B.M. Λ 76.2 $cm^2 \Omega^{-1} Mol^{-1}$.

XXXIII: Blauvioletter Feststoff. Zers. Pkt. 178°C. (Gef.: C, 18.27; H, 4.44; Os, 23.65. $C_{12}H_{36}Cl_2F_6O_6OsP_5$ ber.: C, 17.94; H, 4.52; Os, 23.68%). μ 1.66 B.M. Λ 84.8 $cm^2 \Omega^{-1} Mol^{-1}$.

Darstellung von all-trans-RuCl₂(PMe₃)₂[P(OMe)₃]₂ (IX) aus XXIX

Eine Suspension von 95 mg (0.15 mMol) XXIX in 10 ml Benzol wird mit 0.11 ml (0.92 mMol) P(OMe)₃ versetzt. Unter Rühren entsteht innerhalb weniger min eine klare hellgelbe Lösung, die im Vakuum auf ca. 3 ml eingengt wird. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat mit 10 ml Hexan versetzt. Das ausfallende Produkt wird wie oben für IX beschrieben aufgearbeitet. Ausbeute 58 mg (68%).

Darstellung von all-trans-OsCl₂(PMe₃)₂[P(OMe)₃]₂ (X) aus XXX

Die Darstellung erfolgt analog wie vorstehend für IX beschrieben, allerdings muss die Suspension von XXX und P(OMe)₃ in Benzol 3 Tage am Rückfluss erhitzt werden. Ausbeute 58%.

Darstellung von trans, mer-MCl₂(CO)(PMe₃)₃ (XI, XII) aus XXIX bzw. XXX

Eine Suspension von 0.34 mMol XXIX bzw. XXX in 15 ml Benzol wird 3 Tage unter CO-Atmosphäre am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung filtriert und das Filtrat wie oben für XI bzw. XII beschrieben aufgearbeitet. Ausbeute 60–70%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln sowie den Firmen BASF und DEGUSSA für wertvolle Chemikalienspenden. Frau Dr. G. Lange sind wir für die Massenspektren, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C.P. Kneis für NMR-Messungen sowie Frau U. Neumann und Frl. R. Schedl für die Durchführung von Elementaranalysen sehr zu Dank verbunden.

Literatur

- 1 H. Kletzin und H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 873.
- 2 H. Werner und R. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) C60.
- 3 H. Werner und J. Gotzig, *Organometallics*, 2 (1983) 547.
- 4 U.A. Gregory, S.D. Ihekwe, B.T. Kilbourn und D.R. Russel, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1118; zur vorher erfolgten Darstellung der entsprechenden Rutheniumverbindung siehe: J. Chatt und J.M. Davidson, *J. Chem. Soc.*, (1965) 843.
- 5 C.A. Tolman, S.D. Ittel, A.D. English und J.P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 4080.
- 6 Über einen Teil der Ergebnisse wurde bereits berichtet: H. Werner, Hauptvortrag auf der II. Internationalen Konferenz über "The Chemistry of the Platinum Group Metals", Edinburgh, 1.–6. Juli 1984.
- 7 J.J. Levison und S.D. Robinson, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 639.
- 8 P.W. Armit und T.A. Stephenson, *J. Organomet. Chem.*, 57 (1973) C80; P.W. Armit, A.S.F. Boyd und T.A. Stephenson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 1663; W.J. Sime und T.A. Stephenson, *J. Organomet. Chem.*, 161 (1978) 245.

- 9 R.A. Jones, F.M. Real, G. Wilkinson, A.M.R. Galas, M.B. Hursthouse und K.M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc., Dalton, Trans.*, (1980) 511.
- 10 H. Schmidbaur und G. Blaschke, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 584.
- 11 R. Werner, Dissertation Universität Würzburg 1981.
- 12 A.S. Alves, D.S. Moore, R.A. Andersen und G. Wilkinson, *Polyhedron*, 1 (1982) 83.
- 13 J. Chatt, D.P. Melville und R.L. Richards, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1169.
- 14 H. Günther, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 861.
- 15 W.D. Jones und F.J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 4240; 106 (1984) 1650.
- 16 J.R. Sweet und W.A.G. Graham, *Organometallics*, 2 (1983) 135.
- 17 A.D. English, S.D. Ittel, C.A. Tolman, P. Meakin und J.P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 117.
- 18 J. Gotzig, Dissertation Universität Würzburg 1984.
- 19 J.-Y. Saillard und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 2006.
- 20 C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313.
- 21 M.D. Rausch, R.G. Gastinger, S.A. Gardner, R.K. Brown und J.S. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 7870.
- 22 A.H. Janowicz und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 352; 105 (1983) 3929.
- 23 J.K. Hoyano und W.A.G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3723.
- 24 R.A. Periana und R.G. Bergman, *Organometallics*, 3 (1984) 508.
- 25 D.H. Gerlach, W.G. Peet und E.L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 4545.
- 26 P. Meakin, E.L. Muetterties und J.P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 75.
- 27 M.I. Bruce, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 73; G.W. Parshall, *Catalysis*, 1 (1977) 334.
- 28 D.J. Cole-Hamilton und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 797; (1979) 1283.
- 29 G.P. Pez, R.A. Grey und J. Corsi, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 7528.
- 30 T.A. Stephenson und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28 (1966) 945.
- 31 F.G. Moers, P.T. Beurskens und J.H. Noordik, *Cryst. Struct. Commun.*, 11 (1982) 1655.
- 32 J. Gotzig, Diplomarbeit Universität Würzburg 1982.
- 33 S.M. Tetrick und R.A. Walton, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 379.
- 34 P.R. Hoffmann und K.G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 4221.
- 35 D.F. Evans, *J. Chem. Soc.*, (1959) 2003.
- 36 W.R. Roper und L.J. Wright, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) C5.