

Ethynylkomplexe des Rutheniums mit terminalen Hauptgruppenelement-Substituenten: Systematischer Aufbau metallgebundener Phosphoniumacetylid-Liganden $R'R_2P^{(+)}-C\equiv C|^{(-)}$

Lutz Dahlenburg^{*}, Andrea Weiß, Matthias Moll

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

Eingegangen 19 November 1996

Abstract

Treatment of Cp^*RuL_2Cl ($Cp^* = C_5Me_5$; $L = PPh_3, PMe_3$) with $Me_3SiC\equiv CH$ in the presence of $NH_4[PF_6]$ in CH_2Cl_2 yielded the expected vinylidene compounds $[Cp^*RuL_2=C=CH_2][PF_6]$ with $L = PPh_3$ (**1**) and PMe_3 (**1a**), which were deprotonated by $KOBu^t$ in THF to give the corresponding ethynyl complexes $Cp^*Ru(PPh_3)_2C\equiv CH$ (**2**) and $Cp^*Ru(PMe_3)_2C\equiv CH$ (**2a**). Metalation of **2** using n -BuLi or t -BuLi in THF–hexane, followed by reaction of the lithio intermediate $Cp^*Ru(PPh_3)_2C\equiv CLi$ with $ClER_3$ ($E = Si, Ge, Sn$) or $ClPR_2$, resulted in the formation of substituted derivatives, $Cp^*Ru(PPh_3)_2C\equiv CER_3$ [$ER_3 = SiMe_3$ (**3**), $GeMe_3$ (**4**), $SnBu_3^n$ (**5**)] and $Cp^*Ru(PPh_3)_2C\equiv CPR_2$ [$PR_2 = PPh_2$ (**6**), PBu_2^t (**7**)] respectively. Quaternization of **6** and **7** by alkyl iodides in toluene smoothly produced phosphonioethynyl complexes, $[Cp^*Ru(PPh_3)_2C\equiv CPR_2R']^+I^-$ [$PR_2R' = PPh_2Me$ (**8**), PBu_2^tMe (**9**), PPh_2Pr^n (**10**), $PBu_2^tPr^n$ (**11**)], the cations of which may be regarded as donor/acceptor-stabilized derivatives of dicarbon, C_2 .

Zusammenfassung

Die Umsetzung von Cp^*RuL_2Cl ($Cp^* = C_5Me_5$; $L = PPh_3, PMe_3$) mit $Me_3SiC\equiv CH$ in Gegenwart von $NH_4[PF_6]$ in CH_2Cl_2 ergab die erwarteten Vinylidenverbindungen $[Cp^*RuL_2=C=CH_2][PF_6]$ mit $L = PPh_3$ (**1**) und PMe_3 (**1a**), die mit $KOBu^t$ in THF zu den entsprechenden Ethynylkomplexen $Cp^*Ru(PPh_3)_2C\equiv CH$ (**2**) und $Cp^*Ru(PMe_3)_2C\equiv CH$ (**2a**) deprotoniert wurden. Metallierung von **2** mit n -BuLi oder t -BuLi in THF–Hexan und anschließende Reaktion des Lithiointermediats $Cp^*Ru(PPh_3)_2C\equiv CLi$ mit $ClER_3$ ($E = Si, Ge, Sn$) oder $ClPR_2$ führte zu den substituierten Derivaten $Cp^*Ru(PPh_3)_2C\equiv CER_3$ [$ER_3 = SiMe_3$ (**3**), $GeMe_3$ (**4**), $SnBu_3^n$ (**5**)] und $Cp^*Ru(PPh_3)_2C\equiv CPR_2$ [$PR_2 = PPh_2$ (**6**), PBu_2^t (**7**)]. Quaternisierungsreaktionen von **6** und **7** mit Alkyljodiden in Toluol ergaben in glatter Umsetzung Phosphonioethynyl-Komplexe des Typs $[Cp^*Ru(PPh_3)_2C\equiv CPR_2R']^+I^-$ [$PR_2R' = PPh_2Me$ (**8**), PBu_2^tMe (**9**), PPh_2Pr^n (**10**), $PBu_2^tPr^n$ (**11**)], deren Kationen als Donator/Akzeptor-stabilisierte Derivate von Dikohlenstoff, C_2 , aufgefaßt werden können. © 1997 Elsevier Science S.A.

Keywords: Ruthenium; Alkynyl; Phosphonioethynyl

1. Einleitung

Nach einem Konzept von Bestmann lassen sich "nackte" Kohlenstoff-Fragmente $-(C\equiv C)-_n$ durch Koordination eines Akzeptors an das eine und eines Donators an das andere endständige C-Atom stabilisieren [1]. Die experimentelle Bestätigung dieser Hypothese gelang durch die rationelle Synthese zwitterionischer Boratophosphonioacetylene $R_3B^{(-)}-(C\equiv C)-_n$

$-P^{(+)}Ph_2Me$ ($n = 1, 2$; $R = Ph, CH_2Ph$), welche aus den durch Umsetzung von lithiiertem $H-(C\equiv C)-_n-PPh_2$ mit Triorganylboren zugänglichen at-Komplexen $Li[R_3B-(C\equiv C)-_n-PPh_2]$ nach Alkylierung mit Methyljodid erhalten wurden [1,2]. Ersetzt man in ihnen die Lewis-Säure R_3B durch ein geeignetes Lewis-saures Übergangsmetallkomplex-Fragment L_nM , so erhält man (für $n = 1$) Organometallverbindungen mit Phosphoniumacetylid-Liganden, $L_nM^{(-)}-C\equiv C-P^{(+)}R_2R'$. Diese wurden bislang für folgende Kombinationen von Metallakzeptoren und P-Donatoren beschrieben: $W(CO)_5$, PPh_3 [3]; $BrM(CO)_4$, PPh_3 ($M = Mn, Re$)

^{*} Corresponding author.

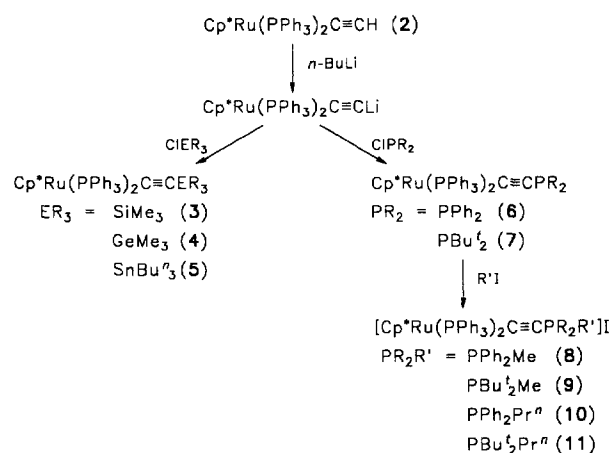
[4,5]; $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2$, PMe_3 [6]; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2$, PMe_2Ph [7]; $\text{Cl}_3\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2$, PPh_3 und $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$, PPh_3 [8]. Die zu ihnen führenden Wege, die wenig variabel und im allgemeinen auch nicht sehr ergiebig sind, beinhalten entweder Carbonyl–Ylid-Reaktionen unter Spaltung von CO- und Neuknüpfung von CC-Bindungen [3,5–7] oder Ligandübertragungen koordinierter Phosphane auf acetylenische C_2 -Fragmente [8]. Wir berichten in dieser Arbeit am Beispiel einiger kationischer Phosphonioethinyl-Komplexe des Rutheniums, $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{C}\equiv\text{CPR}_2\text{R}']^+$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$), über eine systematische und variiere Synthese solcher Systeme, welche auf dem nucleophilen Austausch zwischen $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{C}\equiv\text{CLi}$ und CIPR_2 und der daran anschließenden elektrophilen Alkylierung der gebildeten Phosphanylethinyl-Derivate $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{C}\equiv\text{CPR}_2$ beruht. Einige Alkynylverbindungen $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{C}\equiv\text{CER}_3$ mit terminalen Substituenten aus der IV. Hauptgruppe ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) werden ebenfalls beschrieben.

2. Ergebnisse

2.1. Alkynylkomplexe $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{C}\equiv\text{CH}$ und $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{C}\equiv\text{CER}_3$ ($n = 0$: $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; $n = 1$: $\text{E} = \text{P}$)

Die Umsetzung von $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ mit $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ in Gegenwart von $\text{NH}_4[\text{PF}_6]$ ergab in absolut wasserfreiem Methylenchlorid den für diese Reaktionsbedingungen zu erwartenden [9] Vinylidenkomplex $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2][\text{PF}_6]$ (1), der sich in THF-Suspension mit Kalium-*tert.*-butylat glatt zum Ethinylderivat $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{C}\equiv\text{CH}$ (2) deprotonieren ließ. Auf gleichem Wege wurden mit $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}$ als Edukt die PMe_3 -analogen Verbindungen $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2][\text{PF}_6]$ (1a) und $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{C}\equiv\text{CH}$ (2a) erhalten.

Der Ethinylkomplex 2 reagierte mit überschüssigem *n*- oder *t*-Butyllithium in THF–Hexan an seiner terminalen sp-C–H-Bindung zum Lithioderivat $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{C}\equiv\text{CLi}$, welches mit Elementhalogeniden der IV. Hauptgruppe, ClER_3 ($\text{ER}_3 = \text{SiMe}_3$, GeMe_3 , SnBu_3), in situ zu $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ (3), $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{C}\equiv\text{CGeMe}_3$ (4) und $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{C}\equiv\text{CSnBu}_3$ (5) weiter umgesetzt wurde. Entsprechende Substitutionsreaktionen der lithiierten Zwischenstufe mit Chlorphosphanen CIPR_2 ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Bu}^1$) ergaben die Phosphanylethinylkomplexe $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2$ (6) und $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{C}\equiv\text{CPBu}_2$ (7); Schema 1. Versuche zur Darstellung der von PMe_3 koordinierten Homologverbindungen $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{C}\equiv\text{CER}_3$ und $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{C}\equiv\text{CPR}_2$ verliefen weniger übersichtlich; lediglich $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ ließ sich in



Scheme 1.

dem aus $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{C}\equiv\text{CH}/n\text{-BuLi}$ und Trimethylchlorsilan gebildeten Reaktionsgemisch neben weitgehend unumgesetzt verbliebener Ausgangsverbindung spektroskopisch identifizieren.

Der Ethinylkomplex 2 ist im Infrarot-Spektrum durch eine $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bande bei 1925 cm^{-1} gekennzeichnet. Die $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Absorptionen der Silyl-, Germyl- und Stannyethinyl-Derivate 3–5 liegen mit ca. $1970\text{--}1995\text{ cm}^{-1}$ deutlich höher; gleiches gilt für die Phosphanylethinyl-Komplexe 6 und 7, die ebenfalls $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Wellenzahlen um 1970 cm^{-1} aufweisen. Dies ist ein erwarteter Effekt, da die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungen monosubstituierter Acetylene $\text{RC}\equiv\text{CH}$ generell merklich niedriger liegen als die ihrer disubstituierten Gegenstücke $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ [10]. Auch für ‘‘Metalloalkyne’’ trifft solches zu; so z.B. für $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PET}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ ($\text{R} = \text{H}$: $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, 1944 cm^{-1} ; $\text{R} = \text{SiMe}_3$: $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, 2021 cm^{-1}) [11]. Es ist daher nicht ohne weiteres möglich, die $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Wellenzahlen des terminalen Ethinylkomplexes 2 einerseits und seiner substituierten Derivate 3–7 andererseits mit möglichen Änderungen der $\text{RuC}\equiv\text{CE}$ -Bindungsstärke in Beziehung zu setzen.

Das NMR-Signal des metallierten Kohlenstoffatoms von 2 ist ein Triplett bei $\delta = 119.8$ ($^2J(\text{P},\text{C}) = 23.4\text{ Hz}$); das C-Atom des terminalen $\equiv\text{CH}$ -Fragments tritt als Singulett bei $\delta = 96.7$ in Resonanz. In den $-\text{ER}_3$ -substituierten Komplexen 3–5 sind sowohl die $\text{RuC}\equiv\text{C}$ -Triplets ($146 < \delta < 154$; $^2J(\text{P},\text{C}) \approx 23\text{ Hz}$) als auch die $\equiv\text{CER}_3$ -Singuletts ($108 < \delta < 116$) demgegenüber zu höheren Frequenzen verschoben. Diese Verhältnisse spiegeln den π -Akzeptorcharakter der $-\text{ER}_3$ -Gruppen wider und entsprechen denen in substituierten Alkinen $\text{HC}\equiv\text{CER}_3$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$), die relativ zum Stammkörper $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ($\delta = 71.9$) gleichfalls sowohl eine hochfrequente Verschiebung ihrer $\text{HC}\equiv\text{C}$ -Signale ($92 < \delta < 98$) als auch ihrer $\equiv\text{CER}_3$ -Resonanzen ($\delta \approx 87$) zeigen [12,13]; bzgl. ähnlicher Effekte in disubstituierten Alkinen $\text{Me}_3\text{SnC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$) vgl. Lit. [14]. Beim Phosphanylethinyl-Komplex 6 ist der direkt mit

dem Zentralmetall verknüpfte ^{13}C -Kern mit $\delta = 160.9$ im Vergleich mit **2** ebenfalls erheblich entschirmt; hingegen erscheint das P-gebundene Kohlenstoffatom mit einem Verschiebungswert von $\delta = 96.0$ ähnlich abgeschirmt wie der Methylidin-Kohlenstoff der unsubstituierten Ethinyl-Verbindung.

2.2. Phosphonioethinyl-Komplexe $[\text{Cp}^* \text{Ru}(\text{PPh}_3)_2 \text{C} \equiv \text{CPR}_2 \text{R}']$

Die Synthese der Titelverbindungen erfolgte in einfacher Weise durch Alkylierung von **6** und **7** mit Alkyljodiden $\text{R}'\text{I}$ in Toluol. Dabei wurden in Ausbeuten von meist mehr als 80% erhalten: $[\text{Cp}^* \text{Ru}(\text{PPh}_3)_2 \text{C} \equiv \text{CPh}_2 \text{Me}] \text{I}$ (**8**), $[\text{Cp}^* \text{Ru}(\text{PPh}_3)_2 \text{C} \equiv \text{CPBu}_2^t \text{Me}] \text{I}$ (**9**), $[\text{Cp}^* \text{Ru}(\text{PPh}_3)_2 \text{C} \equiv \text{CPh}_2 \text{Pr}^n] \text{I}$ (**10**) und $[\text{Cp}^* \text{Ru}(\text{PPh}_3)_2 \text{C} \equiv \text{CPBu}_2^t \text{Pr}^n] \text{I}$ (**11**); Schema 1.

Die erfolgte Oniumsalz-Bildung äußert sich in den Infrarotspektren von **8–11** in einem leichten Absinken der $\nu(\text{C} \equiv \text{C})$ -Absorptionen (ca. $25\text{--}30\text{ cm}^{-1}$) unter die $\nu(\text{C} \equiv \text{C})$ -Wellenzahlen der Startkomplexe **6–7**. Sehr viel prägnanter manifestiert sie sich ^{13}C -NMR-spektroskopisch: Während die Absorptionen der an das Phosphonium-Zentrum gebundenen C-Atome sowohl gegenüber dem Methylidin-Signal des Ethinylkomplexes **2** als auch gegenüber der $\equiv \text{CP}$ -Resonanz seines Phosphanyl-Derivats **6** (s.o.) leicht niederfrequent verschoben sind ($\delta(\equiv \text{CP}) \approx 82$), erfahren die Resonanzlagen der metallierten C-Atome von **8–11** ($192 < \delta(\text{RuC} \equiv) < 205$) sowohl im Vergleich mit **6** ($\delta = 160.9$) als auch ganz besonders bei Gegenüberstellung mit **2** ($\delta = 119.8$) sehr starke hochfrequente Verschiebungen. Diese für das Metalloalkin $\text{Cp}^* \text{Ru}(\text{PPh}_3)_2 \text{C} \equiv \text{CH}$ und dessen Metalloalkinylphosphonium-Derivate $[\text{Cp}^* \text{Ru}(\text{PPh}_3)_2 \text{C} \equiv \text{CPR}_2 \text{R}']^+$ angetroffene Situation entspricht völlig den ^{13}C -NMR-spektroskopischen Gegebenheiten in Propin, $\text{MeC}^\beta \equiv \text{C}^\alpha \text{H}$ ($\delta(\text{C}^\alpha) = 66.9$, $\delta(\text{C}^\beta) = 79.2$), und dem davon abgeleiteten Onium-Ion $[\text{MeC}^\beta \equiv \text{C}^\alpha \text{PPh}_3]^+$ ($\delta(\text{C}^\alpha) = 60.4$, $\delta(\text{C}^\beta) = 121.8$) [15]. Sie findet ihre Erklärung in der Überlagerung der Phosphonioethinyl-Struktur von **8–11** durch (Phosphoranyliden)ethenyliden-Beiträge, $[\text{Ru}] - \text{C} \equiv \text{C} - \text{P}^{(+)} \text{R}_2 \text{R}' \leftrightarrow [\text{Ru}]^{(+)} = \text{C} = \text{C} = \text{PR}_2 \text{R}'$, und reflektiert auf diese Weise den von anderer Seite [7,8] auch aus strukturanalytischen Befunden abgeleiteten π -Akzeptorcharakter des $\text{R}'\text{R}_2 \text{P}^{(+)} - \text{C} \equiv \text{C}^{(-)}$ -Liganden.

3. Schlußfolgerung

Phosphonioethinyl-Komplexe wie die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen **8–11** können ähnlich wie die von Bestmann et al. beschriebenen Phosphonioethinylborate [1] als Donor/Akzeptor-stabilisierte Derivate von Dikohlenstoff, C_2 , betrachtet werden, in

denen das kationische $16e^-$ -Fragment $[\text{Cp}^* \text{Ru}(\text{PPh}_3)_2]^+$ die Rolle des Akzeptors übernimmt. Unsere Ergebnisse zeigen, daß sich solche Komplexe aus einer lithiierten Ethinyl-Vorstufe und Chlorphosphanen über Phosphanylethinyl-Zwischenverbindungen übersichtlich aufbauen lassen. Komplexe mit terminalen Ethinyl- und im übrigen auch Butadiinyl-Liganden, $\text{L}_n \text{MC} \equiv \text{CH}$ und $\text{L}_n \text{MC} \equiv \text{CC} \equiv \text{CH}$, sind inzwischen für zahlreiche Metall-Ligand-Kombinationen $\text{L}_n \text{M}$ gesichert. Die Metallierung ihrer aciden CH-Funktion stößt im allgemeinen auf wenig Schwierigkeiten [16–18]. Es darf daher erwartet werden, daß die hier beschriebene Reaktionsfolge in einem weiter gespannten Rahmen zur gezielten Synthese neuer Verbindungen mit "nackten" Kohlenstoffketten (siehe Lit. [19] für Übersicht) genutzt werden kann, in denen die $-(\text{C} \equiv \text{C})_n$ -Brücken durch terminale Übergangsmetall-Akzeptor- und Hauptgruppenelement-Donator-Substituenten stabilisiert vorliegen.

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: Jeol FT-JNM-GX 270 und Jeol FT-JNM-EX 270 (269.6 MHz bei ^1H , 67.7 MHz bei ^{13}C , 109.4 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.

4.2. Ausgangsverbindungen

Zur Verfügung standen: $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Degussa, Hanau), $\text{NH}_4[\text{PF}_6]$, KOBU^t , ClSiMe_3 , ClSnBu_3^n , $\text{Me}_3\text{SiC} \equiv \text{CH}$ (Aldrich-Chemie, Steinheim), ClGeMe_3 (ABCR, Karlsruhe), ClPPh_2 (Merck-Schuchardt, Hohenbrunn) sowie ClPBu_2^t (Strem Chemicals, Kehl). Die Synthesen von $\text{Cp}^* \text{H}$ [20], PMe_3 [21], $\text{Cp}^* \text{Ru}(\text{PPh}_3)_2 \text{Cl}$ [22] und $\text{Cp}^* \text{Ru}(\text{PMe}_3)_2 \text{Cl}$ [23] erfolgten nach den zitierten, z.T. leicht modifizierten Literaturvorschriften.

4.3. Komplexsynthesen

4.3.1. $[\text{Cp}^* \text{Ru}(\text{PPh}_3)_2 = \text{C} = \text{CH}_2][\text{PF}_6]$ (**1**)

Eine Mischung aus 7.03 g (8.83 mmol) $\text{Cp}^* \text{Ru}(\text{PPh}_3)_2 \text{Cl}$, 3.16 g (19.39 mmol) $\text{NH}_4[\text{PF}_6]$ und 5.65 ml (3.93 g, 40.01 mmol) $\text{Me}_3\text{SiC} \equiv \text{CH}$ in 275 ml CH_2Cl_2 wurde in Gegenwart von Molekularsieb $4\text{ \AA}$ 3.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen und Filtrieren wurde auf ca. ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingengt und der Vinylidenkomplex **1** durch

Zugabe von 200 ml Diethylether als gelber feinkristalliner Niederschlag abgeschieden. Ausb.: 5.97 g (73%). Anal. Gef.: C, 61.77; H, 5.37. $C_{48}H_{47}F_6P_3Ru$ (931.89) ber.: C, 61.87; H, 5.08%. IR (KBr): $\nu(C=C)$, 1618st; $\nu(PF)$, 841sst cm^{-1} . 1H -NMR (CD_2Cl_2): δ = 1.25 (s; 15 H, $C_5(CH_3)_5$), 4.36 (t, $^4J(P,H) = 1.9$ Hz; 2 H, $=CH_2$). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ = 9.6 (s; $C_5(CH_3)_5$), 97.2 (s; $C_5(CH_3)_5$), 104.7 (s; $=CH_2$), 349.3 (t, $^2J(P,C) = 16.3$ Hz; Ru=C). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ = -145.0 (sept, $^1J(P,F) = 741$ Hz; $[PF_6]^-$), 47.8 (s, PPh_3).

4.3.2. $[Cp^*Ru(PMe_3)_2C=CH_2][PF_6]$ (**1a**)

Darstellung und Isolierung in Analogie zu **1** aus 1.62 g (3.82 mmol) $Cp^*Ru(PMe_3)_2Cl$, 1.26 g (7.73 mmol) $NH_4[PF_6]$ und 2.15 ml (1.50 g, 15.27 mmol) $Me_3SiC\equiv CH$ in CH_2Cl_2 . Ausb.: 1.74 g (81%). Anal. Gef.: C, 38.33; H, 6.37. $C_{18}H_{35}F_6P_3Ru$ (559.46) ber.: C, 38.64; H, 6.31%. IR (KBr): $\nu(C=C)$, 1628st; $\nu(PF)$, 839sst cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.55 ("d" (aufgefüllt), $^2J(P,H) + ^4J(P,H) = 9.7$ Hz [24]; 18 H, $P(CH_3)_3$), 1.88 (s (br); 15 H, $C_5(CH_3)_5$), 3.47 (t, $^4J(P,H) = 2.6$ Hz; 2 H, $=CH_2$). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ = 10.8 (s; $C_5(CH_3)_5$), 20.3 ("qui", $|^1J(P,C) + ^3J(P,C)| = 36.5$ Hz [25]; $P(CH_3)_3$), 89.5 (s; $C_5(CH_3)_5$), 102.8 (s; $=CH_2$), 345.4 (t, $^2J(P,C) = 15.0$ Hz; Ru=C). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ = -145.0 (sept, $^1J(P,F) = 740$ Hz; $[PF_6]^-$), 1.4 (s, PMe_3).

4.3.3. $Cp^*Ru(PPh_3)_2C\equiv CH$ (**2**)

5.87 g (6.30 mmol) **1** wurden in Gegenwart von 1.02 g (9.09 mmol) $KOBu^t$ in 350 ml THF 25 min bei Raumtemperatur gerührt. Der nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum verbleibende feste gelbe Rückstand wurde mit 400 ml Toluol in mehreren Portionen extrahiert. Nach Filtration über Kieselgur-Seesand wurde auf ca. 60 ml eingeeengt und die dabei einsetzende Abscheidung des gelben Komplexes **2** durch Zugabe von 70 ml Pentan vervollständigt. Ausb.: 3.81 g (77%). Anal. Gef.: C, 73.41; H, 5.80. $C_{48}H_{46}P_2Ru$ (785.91) ber.: C, 73.36; H, 5.90%. IR (KBr): $\nu(C\equiv C)$, 1925st cm^{-1} . 1H -NMR (CD_2Cl_2): δ = 1.15 (s; 15 H, $C_5(CH_3)_5$), 2.20 (t, $^4J(P,H) \leq 1.5$ Hz; 1 H, $\equiv CH$). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ = 10.5 (s; $C_5(CH_3)_5$), 95.4 (s; $C_5(CH_3)_5$), 96.7 (s; $\equiv CH$), 119.8 (t, $^2J(P,C) = 23.4$ Hz; RuC $\equiv$). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ = 50.5 (s).

4.3.4. $Cp^*Ru(PMe_3)_2C\equiv CH$ (**2a**)

Reaktionsführung und Aufarbeitung wie für **2** beschrieben. Ansatz: 1.63 g (2.91 mmol) **1a** und 0.48 g (4.28 mmol) $KOBu^t$ in 100 ml THF. Ausb. (nach Rekristallisation aus Pentan bei $-78^\circ C$): 1.16 g (96%). Anal. Gef.: C, 52.27; H, 8.44. $C_{18}H_{34}P_2Ru$ (413.49) ber.: C, 52.29; H, 8.29%. IR (KBr): $\nu(C\equiv C)$, 1925sst cm^{-1} . 1H -NMR (C_6D_6): δ = 1.26 ("d" (aufgefüllt), $^2J(P,H) + ^4J(P,H) = 8.6$ Hz [24]; 18 H, $P(CH_3)_3$), 1.88

(s (br); 15 H, $C_5(CH_3)_5$), 3.47 (t, $^4J(P,H) = 3.0$ Hz; 2 H, $=CH_2$). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ = 11.2 (s; $C_5(CH_3)_5$), 21.5 ("qui", $|^1J(P,C) + ^3J(P,C)| = 28.6$ Hz [25]; $P(CH_3)_3$), 87.3 (s; $C_5(CH_3)_5$), 91.6 (s; $\equiv CH_2$), 122.7 (t, $^2J(P,C) = 23.9$ Hz; RuC $\equiv$). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ = 6.7 (s).

4.3.5. $Cp^*Ru(PPh_3)_2C\equiv CSiMe_3$ (**3**)

Zu einer Lösung von 0.39 g (0.50 mmol) **2** in 50 ml THF wurden bei $-70^\circ C$ 0.75 ml einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan gespritzt. Nach 10 min Rühren wurde bei $0^\circ C$ mit 0.25 ml (1.98 mmol) $ClSiMe_3$ versetzt und noch weitere 10 min unter Eiskühlung sowie anschließend 50 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wurde im Vakuum bis zur Trockne eingedampft, der gelbe Rückstand in ca. 40 ml Toluol aufgenommen und über Kieselgur-Seesand filtriert. Das Filtrat wurde bis auf ein geringes Restvolumen eingeeengt und dann mit Pentan verdünnt. Der sich dabei als gelber Niederschlag abscheidende Komplex **3** wurde aus THF durch Übersichten mit Pentan bei $-20^\circ C$ umkristallisiert. Ausb.: 0.33 g (77%). Anal. Gef.: C, 70.88; H, 6.90. $C_{51}H_{54}P_2RuSi$ (858.10) ber.: C, 71.39; H, 6.34%. IR (KBr): $\nu(C\equiv C)$, 1993sst cm^{-1} . 1H -NMR (CD_2Cl_2): δ = 0.21 (s; 9 H, $Si(CH_3)_3$), 1.15 (s; 15 H, $C_5(CH_3)_5$). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ = 1.8 (s; $Si(CH_3)_3$), 9.5 (s; $C_5(CH_3)_5$), 93.8 (s; $C_5(CH_3)_5$), 116.3 (s; $\equiv CSi$), 153.6 (t, $^2J(P,C) = 22.2$ Hz; RuC $\equiv$). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ = 50.3 (s).

4.3.6. $Cp^*Ru(PPh_3)_2C\equiv CGeMe_3$ (**4**)

Darstellung, wie für **3** beschrieben, aus 0.39 g (0.50 mmol) **2**, 0.75 ml 1.6 M *n*-BuLi-Hexan und 0.15 ml (1.20 mmol) $ClGeMe_3$ in THF. Nach Filtration des Toluolextrakts über Kieselgur-Seesand wurde das Lösemittel im Vakuum vollständig entfernt und der Rückstand in 3 ml THF wiederaufgelöst. Durch Zugabe von 15 ml Pentan wurde **4** als gelbes Pulver in einer Ausbeute von 0.30 g (66%) erhalten. Anal. Gef.: C, 68.19; H, 6.07. $C_{51}H_{54}GeP_2Ru$ (902.60) ber.: C, 67.87; H, 6.03%. IR (KBr): $\nu(C\equiv C)$, 1995sst cm^{-1} . 1H -NMR (C_6D_6): δ = 0.64 (s; 9 H, $Ge(CH_3)_3$), 1.27 (s; 15 H, $C_5(CH_3)_5$). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ = 1.1 (s; $Ge(CH_3)_3$), 9.5 (s; $C_5(CH_3)_5$), 93.5 (s; $C_5(CH_3)_5$), 113.0 (s; $\equiv CGe$), 146.6 (t, $^2J(P,C) = 23.1$ Hz; RuC $\equiv$). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ = 50.7 (s).

4.3.7. $Cp^*Ru(PPh_3)_2C\equiv CSnBu_3^n$ (**5**)

Darstellung aus 0.39 g (0.50 mmol) **2**, 0.75 ml 1.6 M *n*-BuLi-Hexan und 0.32 ml (1.19 mmol) $ClSnBu_3^n$ in THF, wie für **3** angegeben. Der Toluolextrakt wurde im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und der dabei als Öl verbleibende gelbe Komplex **5** durch intensives Digerieren mit Pentan in feinkristalline Form überführt. Ausb.: 0.37 g (69%). Anal. Gef.: C, 66.85; H, 7.24. $C_{60}H_{72}P_2RuSn$ (1074.96) ber.: C, 67.04; H,

6.75%. IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, 1968 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 1.02 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.4 Hz; 9 H, CH_3), 1.24 (m; 6 H, CH_2), 1.31 (s; 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.58 (m; 6 H, CH_2), 1.92 (m; 6 H, CH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ = 9.6 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 11.8, 14.8, 27.9, 29.8 (je s; SnBu_3), 93.7 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 108.4 (s; $\equiv\text{CSn}$), 153.2 (t, $^2J(\text{P,C})$ = 22.7 Hz; $\text{RuC}\equiv$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ = 51.0 (s).

4.3.8. $\text{Cp}^* \text{Ru}(\text{PPh}_3)_2 \text{C}\equiv\text{C} \text{PPh}_2$ (**6**)

Ähnlich wie bei der Synthese von **3** wurden 0.41 g (0.52 mmol) **2**, 0.61 ml 1.7 M *t*-BuLi–Pentan und 0.20 ml (1.11 mmol) ClPPh_2 in THF umgesetzt. Zur Aufarbeitung des Toluolextrakts wurde dieser im Vakuum eingedampft und der gelbe Rückstand mit 20 ml Diethylether–Pentan (1:3) ausgerührt. Der zurückbleibende Feststoff wurde abfiltriert und in 5 ml THF wiederaufgelöst. Durch Verdünnen mit 60 ml Ether wurde von einem hellgrauen Begleitprodukt getrennt und das Lösemittel erneut abkondensiert. Nochmaliges Digerieren des Rückstands mit einer Mischung aus 5 ml Diethylether und 15 ml Pentan ergab Komplex **6** als gelbes Pulver in einer Ausbeute von 0.43 g (85%). Anal. Gef.: C, 74.19; H, 5.81. $\text{C}_{60}\text{H}_{55}\text{P}_3\text{Ru}$ (970.09) ber.: C, 74.29; H, 5.71%. IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, 1971 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 1.25 (s; 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ = 9.7 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 94.3 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 96.0 (d, $^1J(\text{P,C})$ = 100.8 Hz; $\equiv\text{CP}$), 160.9 (t, $^2J(\text{P,C})$ = 27.1 Hz; $\text{RuC}\equiv$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ = –17.9 (s; PPh_2), 51.3 (s; PPh_3).

4.3.9. $\text{Cp}^* \text{Ru}(\text{PPh}_3)_2 \text{C}\equiv\text{C} \text{PBu}_2$ (**7**)

In Analogie zur Synthese von **3** wurden 0.39 g (0.50 mmol) **2** mit 0.62 ml 1.7 M *t*-BuLi–Pentan und 0.46 ml (2.42 mmol) ClPBu_2 in THF umgesetzt. Der Toluolextrakt wurde bis auf ein Restvolumen von ca. 2 ml eingengt und Komplex **7** durch Zugabe von 20 ml Pentan als gelber Niederschlag gefällt. Ausb.: 0.42 g (90%). Anal. Gef.: C, 72.14; H, 7.54. $\text{C}_{56}\text{H}_{63}\text{P}_3\text{Ru}$ (930.12) ber.: C, 72.32; H, 6.83%. IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, 1966 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 1.28 (s; 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.56 (d, $^3J(\text{P,H})$ = 11.3 Hz; 18 H, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ = 30.9 (s; PBu_2), 51.8 (s; PPh_3).

4.3.10. $[\text{Cp}^* \text{Ru}(\text{PPh}_3)_2 \text{C}\equiv\text{C} \text{PPh}_2 \text{Me}]$ (**8**)

Eine gerührte Lösung von 0.29 g (0.30 mmol) **6** in 15 ml Toluol wurde bei –60 °C mit 0.06 ml (0.96 mmol) Methyljodid, aufgenommen in 5 ml Toluol, tropfenweise versetzt. Bei langsamem Erwärmen auf 0 °C (90 min) und anschließend auf Raumtemperatur (45 min) bildete sich ein blaßgelber Niederschlag, der nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Vakuum mit 10 ml Pentan digeriert, abfiltriert und durch Umfällen aus THF–Pentan gereinigt wurde. Ausb.: 0.28 g (84%). Anal. Gef.: C, 65.95; H, 5.44. $\text{C}_{61}\text{H}_{58}\text{IP}_3\text{Ru}$ (1112.03)

ber.: C, 65.89; H, 5.26%. IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, 1946 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.15 (s; 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2.69 (d, $^2J(\text{P,H})$ = 13.5 Hz; 3 H, PCH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ = 9.6 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 16.5 (d, $^1J(\text{P,C})$ = 67.7 Hz; PCH_3), 83.1 (d, $^1J(\text{P,C})$ = 190.2 Hz; $\equiv\text{CP}$), 96.7 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 206.0 (m; $\text{RuC}\equiv$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ = –21.4 (s; PPh_2Me), 49.4 (s; PPh_3).

4.3.11. $[\text{Cp}^* \text{Ru}(\text{PPh}_3)_2 \text{C}\equiv\text{C} \text{PBu}_2 \text{Me}]$ (**9**)

Darstellung und Isolierung erfolgten, wie für **8** beschrieben, aus 0.28 g (0.30 mmol) **7** und 0.06 ml (0.96 mmol) Methyljodid in Toluol. Ausb.: 0.20 g (62%). Anal. Gef.: C, 63.65; H, 6.12. $\text{C}_{57}\text{H}_{66}\text{IP}_3\text{Ru}$ (1072.06) ber.: C, 63.86; H, 6.21%. IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, 1942 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.18 (s; 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.49 (d, $^3J(\text{P,H})$ = 15.9 Hz; 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.04 (d, $^2J(\text{P,H})$ = 11.1 Hz; 3 H, PCH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ = 7.8 (d, $^1J(\text{P,C})$ = 56.5 Hz; PCH_3), 9.9 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 27.3 (s; $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 35.7 (d, $^1J(\text{P,C})$ = 51.1 Hz; $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 82.1 (d, $^1J(\text{P,C})$ = 161.4 Hz; $\equiv\text{CP}$), 96.2 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 193.0 (m; $\text{RuC}\equiv$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.0 (s; PPh_2Me), 50.1 (s; PPh_3).

4.3.12. $[\text{Cp}^* \text{Ru}(\text{PPh}_3)_2 \text{C}\equiv\text{C} \text{PPh}_2 \text{Pr}^n]$ (**10**)

0.29 g (0.30 mmol) **6** in 15 ml Toluol wurden mit 0.15 ml (1.54 mmol) *n*-Propyljodid, gelöst in 5 ml Toluol, unter Eiskühlung versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und 3 h Rühren wurde aufgearbeitet, wie für **8** beschrieben. Ausb.: 0.30 g (88%). Anal. Gef.: C, 65.52; H, 5.47. $\text{C}_{63}\text{H}_{62}\text{IP}_3\text{Ru}$ (1140.09) ber.: C, 66.37; H, 5.48%. IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, 1942 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.06 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 6.9 Hz; 3 H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.14 (s; 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.56 (m; 2 H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.83 (m; 2 H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ = 9.6 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 15.3 (d, $^3J(\text{P,C})$ = 18.9 Hz; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 16.2 (d, $^2J(\text{P,C})$ = 4.1 Hz; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 30.4 (d, $^1J(\text{P,C})$ = 63.2 Hz; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 82.1 (d, $^1J(\text{P,C})$ = 187.2 Hz; $\equiv\text{CP}$), 96.6 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 204.2 (m; $\text{RuC}\equiv$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ = –17.0 (s; PPh_2Pr^n), 49.2 (s; PPh_3).

4.3.13. $[\text{Cp}^* \text{Ru}(\text{PPh}_3)_2 \text{C}\equiv\text{C} \text{PBu}_2 \text{Pr}^n]$ (**11**)

Darstellung und Isolierung in Analogie zu **8** aus 0.31 g (0.33 mmol) **7** und 0.16 ml (1.65 mmol) *n*-Propyljodid in Toluol. Ausb.: 0.33 g (91%). Anal. Gef.: C, 64.66; H, 6.42. $\text{C}_{59}\text{H}_{70}\text{IP}_3\text{Ru}$ (1100.11) ber.: C, 64.41; H, 6.41%. IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, 1932 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.13 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.6 Hz; 3 H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.18 (s; 15 H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.48 (d, $^3J(\text{P,H})$ = 15.2 Hz; 18 H, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 1.85 (m; 2 H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.23 (m; 2 H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ = 9.9 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 16.3 (d, $^3J(\text{P,C})$ = 16.1 Hz; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 18.9 (d, $^2J(\text{P,C})$ = 5.4 Hz; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 25.4 (d, $^1J(\text{P,C})$ = 51.1 Hz; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 27.8 (s; $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 36.8 (d, $^1J(\text{P,C})$ = 49.8 Hz; $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 81.1 (d, $^1J(\text{P,C})$ =

158.7 Hz; $\equiv\text{CP}$), 96.1 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 191.0 (m; $\text{RuC}\equiv$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 15.3$ (s; $\text{P}(\text{Bu})_2\text{Pr}^n$), 49.9 (s; PPh_3).

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 und 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 und F. Hampel, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1198; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 1205.
- [3] W.C. Kaska, D.K. Mitchell und R.F. Reichelderfer, *J. Organomet. Chem.*, 47 (1973) 391.
- [4] S.Z. Goldberg, E.N. Duesler und K.N. Raymond, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1397.
- [5] W.C. Kaska, D.K. Mitchell, R.F. Reichelderfer und W.D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2847.
- [6] H. Blau, K.-H. Griessmann und W. Malisch, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) C5.
- [7] R.E. Cramer, K.T. Higa und J.W. Gilje, *Organometallics*, 4 (1985) 1140.
- [8] K. Sünkel, *J. Organomet. Chem.*, 436 (1992) 101.
- [9] M.I. Bruce, *Chem. Rev.*, 91 (1991) 197.
- [10] L.J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies*, Methuen, London, 1968, p. 76.
- [11] Y. Sun, N.J. Taylor und A.J. Carty, *Organometallics*, 11 (1992) 4293.
- [12] H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Georg Thieme, Stuttgart, 1984, p. 273.
- [13] K. Kamienska-Trela, *J. Organomet. Chem.*, 159 (1978) 15.
- [14] B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.*, 145 (1978) 183.
- [15] Th.A. Albright, W.J. Freeman und E.E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 2946.
- [16] A. Wong, P.C.W. Kang, C.D. Tagge und D.R. Leon, *Organometallics*, 9 (1990) 1992.
- [17] W. Weng, T. Bartik, M. Brady, B. Bartik, J.A. Ramsden, A.M. Arif und J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 11922.
- [18] T. Bartik, B. Bartik, M. Brady, R. Dembinski und J.A. Gladysz, *Angew. Chem.*, 108 (1996) 467; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 35 (1996) 414.
- [19] H. Lang, *Angew. Chem.*, 106 (1994) 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33 (1994) 547.
- [20] F.X. Kohl und P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) 119.
- [21] W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 4 (1974) 149.
- [22] (a) P.M. Treichel, D.A. Komar und P.J. Vincenti, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 14 (1984) 383. (b) F.M. Conroy-Lewis und S.J. Simpson, *J. Organomet. Chem.*, 322 (1987) 221. (c) M.S. Chinn und D.M. Heinekey, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 5166.
- [23] T.D. Tilley, R.H. Grubbs und J.E. Bercaw, *Organometallics*, 3 (1984) 274.
- [24] R.K. Harris, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 2275.
- [25] D.A. Redfield, J.H. Nelson und L.W. Cray, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 10 (1974) 727.