

## AROMATEN(PHOSPHAN)METALL-KOMPLEXE

### VIII \*. SYNTHESE UND STRUKTUR EINES DIAROMATENRUTHENIUM-KOMPLEXES MIT $\pi$ -GEBUNDENEM TRIPHENYLPHOSPHAN-LIGANDEN \*\*

H. WERNER\*, H. KLETZIN und Ch. BURSCHKA

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

(Eingegangen den 9. Juni 1984)

#### Summary

$C_6Me_6RuCl_2(PR_3)$  compounds (I,  $PR_3 = PMe_3$ ; II,  $PR_3 = PPh_2$ ) react with  $AgPF_6$  in acetone via the intermediates  $[C_6Me_6RuCl(PR_3)(ac)]PF_6$  (IV, V) to give the dinuclear complexes  $[(C_6Me_6RuPR_3)_2(\mu-Cl)_2](PF_6)_2$  (VII, VIII). When  $[C_6Me_6RuCl(PPh_3)(ac)]PF_6$  (VI) is treated with  $CH_2Cl_2$ , a mixture of products is formed containing the compounds  $[C_6Me_6Ru(\eta^6-C_6H_5PPh_2)](PF_6)_2$  (X) and  $[(C_6Me_6Ru)_2(\mu-Cl)_3]PF_6$  (XI). The X-ray structural analysis of X shows a symmetrical arrangement of the ruthenium atom to both six-membered rings. The phosphorus atom of the  $\eta^6-C_6H_5PPh_2$  ligand is somewhat bent towards the metal; there is, however, no difference in the Ru–C bond lengths (average value 223 pm) between the metal and the two aromatic ring systems.

#### Zusammenfassung

Die Verbindungen  $C_6Me_6RuCl_2(PR_3)$  (I,  $PR_3 = PMe_3$ ; II,  $PR_3 = PPh_2$ ) reagieren mit  $AgPF_6$  in Aceton (ac) über die Zwischenstufen  $[C_6Me_6RuCl(PR_3)(ac)]PF_6$  (IV, V) zu den Zweikernkomplexen  $[(C_6Me_6RuPR_3)_2(\mu-Cl)_2](PF_6)_2$  (VII, VIII). Bei der Umsetzung von  $[C_6Me_6RuCl(PPh_3)(ac)]PF_6$  (VI) in  $CH_2Cl_2$  entsteht ein Produktgemisch, das die Verbindungen  $[C_6Me_6Ru(\eta^6-C_6H_5PPh_2)](PF_6)_2$  (X) und  $[(C_6Me_6Ru)_2(\mu-Cl)_3]PF_6$  (XI) enthält. Die Röntgenstrukturanalyse von X zeigt, dass das Rutheniumatom symmetrisch zu den beiden Sechsringen angeordnet ist. Das Phosphoratom des  $\eta^6-C_6H_5PPh_2$ -Liganden ist etwas in Richtung zum Metall abgewinkelt; die Ru–C-Bindungsabstände zu den beiden aromatischen Ringsystemen (Mittelwert 223 pm) unterscheiden sich jedoch nicht.

\* Für VII. Mitteilung siehe Ref. 1.

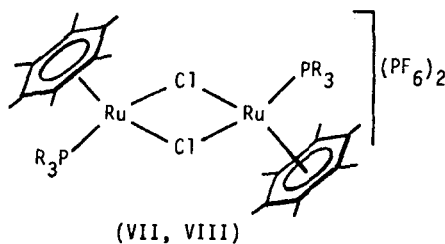
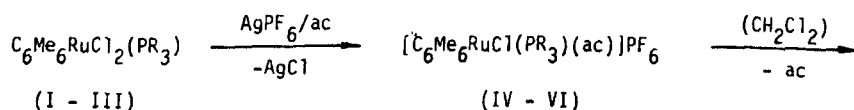
\*\* Herrn Professor Kurt Issleib zu seinem 65. Geburtstag am 19. November 1984 gewidmet.

Kürzlich haben wir über die Synthese von Aromatenruthenium(0)- und Aromatenosmium(0)-Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{ArMLL}'$  ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_6, \text{C}_6\text{Me}_6, 1,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me(i-Pr)}$ ;  $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ ;  $\text{L} = \text{PR}_3, \text{L}' = \text{PR}_3, \text{P(OR)}_3, \text{CO}, \text{CNR}, \text{C}_2\text{H}_4$  etc.) berichtet [1-3]. Die Synthese dieser Metall(0)-Verbindungen, die zu den Metall-Basen zählen [4], geht von den Komplexsalzen  $[\text{ArMXLL}']\text{PF}_6$  aus, die ihrerseits aus den Vorstufen  $[\text{ArMX}_2]_2$  bzw.  $\text{ArMX}_2\text{L}$  dargestellt werden [1,3,5]. Ist  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_6$  und  $\text{M} = \text{Ru}$ , so entstehen bei den Umsetzungen der zuletzt genannten einkernigen Verbindungen mit  $\text{AgPF}_6$  in Aceton (ac) entweder die Solvenskomplexe  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl(L)(ac)}]\text{PF}_6$  oder die zweikernigen Produkte  $[(\text{C}_6\text{H}_6\text{RuL})_2(\mu\text{-X})_2](\text{PF}_6)_2$ , die mit  $\text{L}'$  im allgemeinen sehr rasch zu  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuXLL}']\text{PF}_6$  reagieren [5].

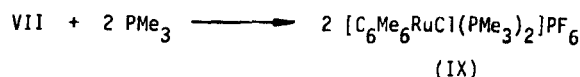
Bei der Übertragung dieser Ergebnisse auf die entsprechenden Hexamethylbenzoleruthenium(II)-Verbindungen erlebten wir einige Überraschungen, über die wir nachfolgend berichten. Im Mittelpunkt steht dabei die Isolierung und strukturelle Charakterisierung des neuartigen Diaromatenruthenium-Komplexes  $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{PPh}_2)](\text{PF}_6)_2$ , für den es in der Chemie der Elemente der VIII. Nebengruppe noch kein vergleichbares Beispiel gibt.

### Präparative Ergebnisse

Die schon früher beschriebenen Dichlororuthenium(II)-Verbindungen  $\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)$  (I-III) [5,6] reagieren mit  $\text{AgPF}_6$  in Aceton zu den orangefarbenen Produkten IV-VI, bei denen es sich laut den IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 1) um die zu  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}(\text{PR}_3)(\text{ac})]\text{PF}_6$  [5] analogen Solvenskomplexe handelt. Sie geben sehr leicht Aceton ab und gehen - für  $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3$  und  $\text{PMePh}_2$  - in die elementaranalytisch charakterisierten Zweikernverbindungen VII, VIII über. Ihre Struktur mit zwei Cl-Brückenliganden entspricht derjenigen der Benzol-Analoga  $[(\text{C}_6\text{H}_6\text{RuPR}_3)_2(\mu\text{-Cl})_2](\text{PF}_6)_2$  [5] und der von Wilkinson et al. beschriebenen Phosphan-Komplexe  $[(\text{PR}_3)_8\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_2]\text{X}_2$  [7]. Die Spaltung der Chlorbrücken



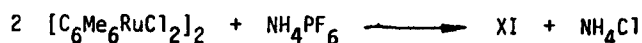
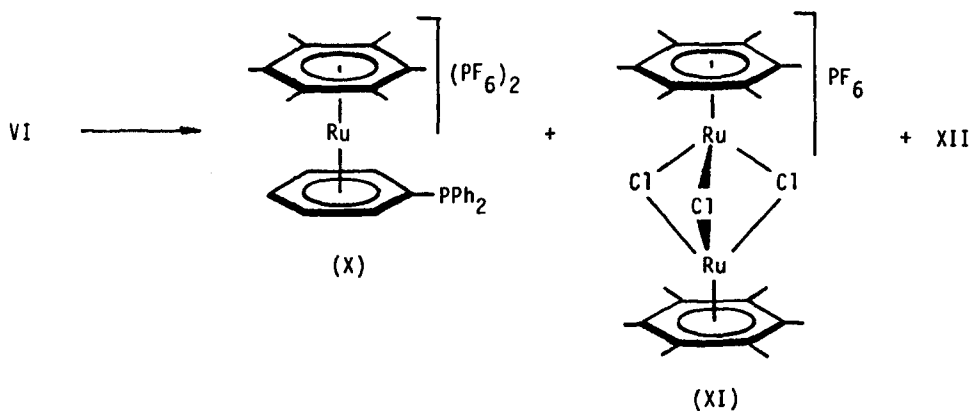
(I, IV, VII :  $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3$ ;  
II, V, VIII :  $\text{PR}_3 = \text{PMePh}_2$ ;  
III, VI :  $\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$ )



SCHEMA 1

gelingt erwartungsgemäss mit Phosphanen, wie es exemplarisch die Darstellung von IX aus VII und  $\text{PMe}_3$  zeigt (Schema 1).

Bei der Umsetzung der Triphenylphosphan-Verbindung VI in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  entsteht überraschenderweise nicht der zu VII und VIII analoge Zweikernkomplex  $[(\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuPPh}_3)_2(\mu\text{-Cl})_2](\text{PF}_6)_2$ . Beim Verfolgen der Reaktion im NMR-Rohr lässt sich zwar das Freiwerden von Aceton beobachten, gleichzeitig fällt jedoch ein farbloser Niederschlag aus, dessen Elementaranalyse der Zusammensetzung  $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{PPh}_3)](\text{PF}_6)_2$  (X) entspricht. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der nach der Abtrennung von X verbleibenden Lösung zeigt das Vorliegen von zwei weiteren  $\text{C}_6\text{Me}_6$ -haltigen Produkten XI und XII, die etwa in gleicher Konzentration vorhanden sind. Ihre Trennung ist trotz wiederholter Versuche weder säulenchromatographisch noch durch fraktionierte Kristallisation gelungen. Die Identifizierung von XI konnte durch Spektrenvergleich mit dem auf unabhängigen Wege dargestellten Komplex  $[(\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru})_2(\mu\text{-Cl})_3]\text{PF}_6$  erreicht werden. Entsprechende, dreifach chlorverbrückte Zweikernverbindungen  $[\text{ArRu}(\mu\text{-Cl})_3\text{RuAr}']\text{X}$  wurden früher bereits von Stephenson und Mitarbeiter erhalten [8,9]. Die Verbindung XII enthält einen Hexamethylbenzol-Ring und aufgrund der PH-Kopplung des Signals der  $\text{C}_6\text{Me}_6$ -Protonen ( $\delta$  1.70 ppm, d,  $J(\text{PH})$  0.8 Hz) einen Phosphor-haltigen Liganden. Eine Identität mit  $\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)$  [6] ist ausgeschlossen; die Löslichkeit weist vielmehr auf einen salzartigen Aufbau hin (Schema 2).



SCHEMA 2

Der aus VI beim Lösen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  entstehende und strukturell charakterisierte Komplex X zeigt in Nitromethan eine Leitfähigkeit, die einem 1:2-Elektrolyten entspricht. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet man im Bereich  $\delta \sim 6.5$  bis  $7.5$  ppm 3 Multipletts im Intensitätsverhältnis 2/3/10, von denen die beiden bei etwas höherem Feld (Gesamtintensität 5H) den Protonen des  $\pi$ -gebundenen Phenylrings zuzuordnen sind. Eine Hochfeldverschiebung des Signals der an das Metall gebundenen

TABELLE 1

<sup>1</sup>H- UND <sup>31</sup>P-NMR-DATEN DER KOMPLEXE IV–VII, X UND XI (Solvens: (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO für IV–VI und X, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> für VII und XI; Standard TMS int. (<sup>1</sup>H) bzw. 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext. (<sup>31</sup>P); δ in ppm; J in Hz)

Komplex	<sup>1</sup> H-NMR				δ(PC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	<sup>31</sup> P-NMR δ
	δ(C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub> )	J(PH)	δ(PCH <sub>3</sub> )	J(PH)		
IV <sup>a</sup>	2.20(d)	0.7	1.53(d)	9.6		
V <sup>a</sup>	1.90 <sup>b</sup>				7.60(m)	
VI <sup>a</sup>	1.87(d)	0.7			7.50(m)	
VII	2.10(d)	0.8	1.43(d)	9.8		3.54(s) <sup>d</sup>
X	2.72(d)	0.4			6.52(m) [2H] 7.07(m) [3H] 7.51(m) [10H]	-17.32(s)
XI	2.06(s)					

<sup>a</sup> δ(ac) 2.13(s). <sup>b</sup> Feinstruktur nicht aufgelöst. <sup>c</sup> Signal liegt unter Signal des Solvens. <sup>d</sup> In CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Kohlenstoffatome ist auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zu erkennen (genauere Angaben siehe im Experimentellen Teil); es resultiert hierfür nur ein Multiplett, während die C-Atome der beiden nicht-kordinierten Phenylringe 4 getrennte Signale mit unterschiedlichen PC-Kopplungskonstanten ergeben.

#### Kristallstruktur von [C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>Ru(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PPh<sub>2</sub>)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (X)

In Fig. 1 ist das Molekülmodell, in Tab. 2 sind die wichtigsten Abstände und Winkel angegeben. Das Ruthenium ist sandwichartig an 2 aromatische C<sub>6</sub>-Ringe koordiniert, die – von geringen Abweichungen abgesehen – planar sind (siehe Tab. 3). Sie nehmen zueinander eine Stellung ein, die gerade zwischen einer ideal "staggered"- und einer ideal "eclipsed"-Konformation liegt. Von den Schwerpunkten S bzw. S' der beiden Ringsysteme ist das Metallatom exakt gleich weit entfernt (171.9(9) pm); es befindet sich auch fast genau auf der Verbindungslinie von S zu S', bei einem Winkel S–Ru–S' von 177.6(4)°. Die Ringebenen C(1)–C(6) und C(13)–C(18) sind nicht ganz exakt parallel zueinander angeordnet und bilden einen Winkel von 2.93°. Die stärkste Annäherung resultiert dabei zwischen den Atomen C(1), C(2), C(3) und C(16), C(17).

Für das Atom C(13) ergibt sich eine von der Planarität etwas abweichende Koordination, da die Bindung C(13)–P geringfügig in Richtung auf das Ruthenium abgewinkelt ist. Das Phosphoratom ist um 12.2(3) pm aus der Ebene C(13)–C(18) herausgehoben. Abwinkelungen von Substituenten an C<sub>5</sub>- oder C<sub>6</sub>-Ringsystemen sind nicht ungewöhnlich und als Konsequenz aus den Überlappungsmöglichkeiten von Metallorbitalen und π- bzw. π\*-Orbitalen der Fünf- und Sechsringe erklärt worden [10]. Interessanterweise ist in dem Komplex (η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PMe<sub>2</sub>)Mo(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>, der wie die Verbindung X einen π-gebundenen Phenylphosphanliganden enthält, das P-Atom vom Molybdän weggerichtet [11], was vermutlich auf die hohe Ladungsdichte am Metall und die dadurch bedingte abstossende Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar am Phosphor zurückzuführen ist.

Für eine Diskussion der Ru–C-Bindungsabstände können einige andere Aromatenruthenium-Komplexe zum Vergleich herangezogen werden. In den Verbindungen (η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)Ru(η<sup>4</sup>-C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>) [12] und (η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)Ru[η<sup>4</sup>-C<sub>6</sub>Me<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]

[13], in denen neben einem normal  $\pi$ -gebundenen Hexamethylbenzol- ein Dien-Ligand an das Metall koordiniert ist, findet man (im Mittel) Ru–C-Abstände zum  $\eta^6$ -C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>-Ring von 224 bzw. 223 pm, was mit dem Durchschnittswert für X übereinstimmt. Die Ladung des Komplexes (in X liegt ein Dikation vor) scheint also in dieser Beziehung keinen Einfluss auszuüben.

Für die Ru–C-Bindungslängen zu den Kohlenstoffatomen des Phenylphosphanrings ergeben sich für die Verbindungen X und  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{PPh}_2)\text{RuH}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  [14] etwas unterschiedliche Werte (im Mittel 223 bzw. 228 pm). Möglicherweise wirken sich hier sterische Einflüsse aus, die durch die Anhäufung von Phenylgruppen in dem Hydridoruthenium-Kation hervorgerufen werden könnten. In dem mit X ebenfalls vergleichbaren Komplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]\text{ClO}_4$  [15] betragen die Ru–C-Abstände zu dem  $\eta^6$ -koordinierten Sechsring 219.1(4) bis 221.4(4) pm, sind also etwas kürzer als in der von uns isolierten Diaromaten-Verbindung.

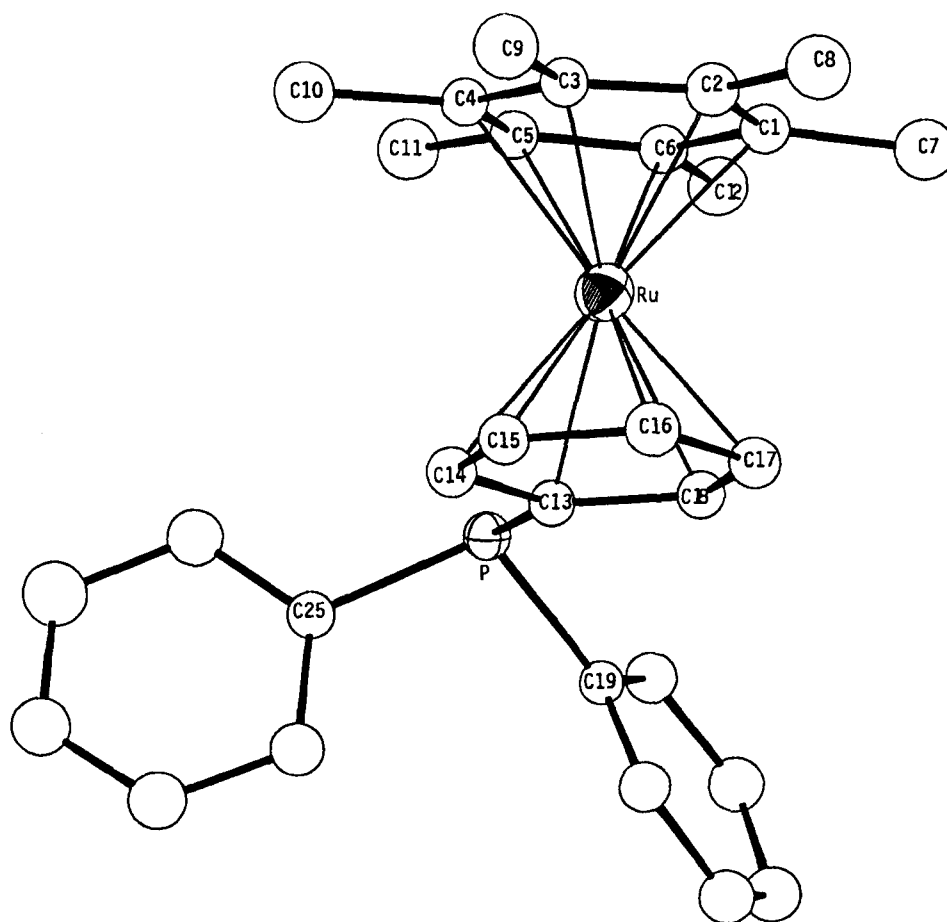


Fig. 1. Struktur des Kations von X.

TABELLE 2

AUSGEWÄHLTE INTERATOMARE ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (Grad) IM KATION VON X (C(19)–C(24) und C(25)–C(30) sind die Kohlenstoffatome der nicht an das Metall gebundenen Phenylringe)

Ru–C(1)	222.2(8)	Ru–C(13)	224.0(9)
Ru–C(2)	223.8(10)	Ru–C(14)	224.5(9)
Ru–C(3)	221.2(8)	Ru–C(15)	225.1(9)
Ru–C(4)	222.7(9)	Ru–C(16)	221.5(10)
Ru–C(5)	225.3(10)	Ru–C(17)	224.9(10)
Ru–C(6)	222.8(9)	Ru–C(18)	221.5(9)
P–C(13)	184.7(10)	C(13)–P–C(19)	99.7(4)
P–C(19)	180.5(9)	C(13)–P–C(25)	100.8(4)
P–C(25)	184.8(9)	C(19)–P–C(25)	105.9(4)
C(1)–C(2)	138.8(13)	C(13)–C(14)	146.3(14)
C(2)–C(3)	141.7(13)	C(14)–C(15)	141.0(14)
C(3)–C(4)	144.2(14)	C(15)–C(16)	142.2(14)
C(4)–C(5)	141.8(13)	C(16)–C(17)	144.8(14)
C(5)–C(6)	142.0(12)	C(17)–C(18)	141.7(14)
C(1)–C(6)	144.6(14)	C(13)–C(18)	141.9(12)
C(19)–C(20)	144.6(12)	C(25)–C(26)	134.1(14)
C(20)–C(21)	138.4(14)	C(26)–C(27)	141.7(16)
C(21)–C(22)	138.5(16)	C(27)–C(28)	141.6(17)
C(22)–C(23)	140.9(15)	C(28)–C(29)	133.6(16)
C(23)–C(24)	139.5(14)	C(29)–C(30)	140.4(15)
C(24)–C(19)	134.3(13)	C(25)–C(30)	141.8(13)

TABELLE 3

BESTE EBENEN UND ABWEICHUNGEN DAVON (pm) IM KATION VON X

Ebene 1 (C(1)–C(2)–C(3)–C(4)–C(5)–C(6)):	$0.3041x + 0.9134y - 0.2705z - 2.3619 = 0$
	C(1) 1.7(9) C(3) 1.9(9) C(5) -1.5(10)
	C(2) -3.7(10) C(4) 0.2(9) C(6) 0.6(9)
Ebene 2 (C(13)–C(14)–C(15)–C(16)–C(17)–C(18)):	$0.3496x + 0.903y - 0.2498z - 6.1286 = 0$
	C(13) 0.4(9) C(15) 1.4(10) C(17) 2.0(10)
	C(14) -0.5(9) C(16) -2.4(10) C(18) -0.9(9)
Ebene 3 (C(19)–C(20)–C(21)–C(22)–C(23)–C(24)):	$-0.6147x + 0.5507y - 0.5646z + 2.5114 = 0$
	C(19) 2.0(8) C(21) -0.7(11) C(23) 0.7(11)
	C(20) -1.1(9) C(22) 1.2(11) C(24) -2.4(10)
Ebene 4 (C(25)–C(26)–C(27)–C(28)–C(29)–C(30)):	$0.6303x - 0.6025y - 0.4896z - 12.59 = 0$
	C(25) -0.3(9) C(27) -2.8(13) C(29) 0.7(12)
	C(26) 1.8(11) C(28) 0.8(12) C(30) -0.7(10)

### Schlussbemerkung

Die Verbindung X ist unseres Wissens der erste dikationische Diaromatenmetall-Komplex, der einen  $\pi$ -gebundenen Triphenylphosphanliganden besitzt. Sandwich-

verbindungen des Rutheniums von der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{ArRuAr}']\text{X}_2$  sind erstmals von Bennett [16], später auch von Boekelheide [17] sowie von Rybinskaya et al. [18] dargestellt worden. Einen Rutheniumkomplex mit einem  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{PPh}_2$ -Liganden hat Sanders bereits 1973 mit der Verbindung  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{PPh}_2)\text{RuH}(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  beschrieben [19]. Das  $\text{BF}_4$ -Salz des gleichen Kations (dessen Struktur oben bereits kurz diskutiert wurde) erhielten Wilkinson und Mitarbeiter durch Protonierung von  $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$  oder  $\text{RuH}(\text{CO}_2\text{Me})(\text{PPh}_3)_3$  mit  $\text{HBF}_4$  [14,20]. Den Aufbau eines Komplexes mit zwei  $\pi$ -gebundenen Triphenylphosphanliganden haben Elschenbroich und Stohler [21] auf elegantem Wege durch Umsetzung von  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Li})_2$  mit  $\text{PPh}_2\text{Cl}$  erreicht. Wie in jüngster Zeit publizierte Arbeiten von Morris et al. [22] deutlich machen, scheint die Bereitschaft von Phenylphosphanen wie z.B.  $\text{PMePh}_2$  zu einer  $\eta^6$ -Koordination wesentlich grösser zu sein als bisher vermutet, so dass dieser Zweig der Aromatenmetall-Komplexchemie sicher noch weitere Früchte tragen wird.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen I–III erfolgte nach Literaturangaben [5,6].

#### *Darstellung der Solvenskomplexe $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuCl}(\text{PR}_3)(\text{ac})]\text{PF}_6$ (IV–VI)*

Zu einer Lösung von 1.0 mMol I–III in 10 ml Aceton wird langsam eine Lösung von 253 mg (1.0 mMol)  $\text{AgPF}_6$  in 10 ml Aceton zugegeben. Nach 5 Min Rühren wird ausgefallenes  $\text{AgCl}$  abfiltriert, das Filtrat auf wenige ml eingedunstet und mit Ether versetzt. Es bildet sich ein orangefarbiger Niederschlag, der filtriert, zweimal mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 60–70%. Die Charakterisierung erfolgte durch das IR-Spektrum ( $\nu(\text{CO})$   $1660\text{ cm}^{-1}$ ; für IV–VI) und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tab. 1).

#### *Darstellung von $[(\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuPMe}_3)_2(\mu\text{-Cl})_2](\text{PF}_6)_2$ (VII)*

Eine Lösung von 261 mg (0.45 mMol) IV in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird 15 Min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Ether entsteht ein orange-farbiger Niederschlag, der nach dem Abdekantieren der überstehenden Lösung mehrmals mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 161 mg (69%). (Gef.: C, 34.38; H, 5.52; Ru, 18.98.  $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{F}_{12}\text{P}_4\text{Ru}_2$  ber.: C, 34.66; H, 5.24; Ru, 19.44%).

#### *Darstellung von $[(\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuPMePh}_2)_2(\mu\text{-Cl})_2](\text{PF}_6)_2$ (VIII)*

Die Darstellung erfolgt ausgehend von 351 mg (0.5 mMol) V analog wie für VII beschrieben. Ausbeute 242 mg (75%). (Gef.: C, 45.83; H, 5.17; Ru, 15.39.  $\text{C}_{50}\text{H}_{62}\text{Cl}_2\text{F}_{12}\text{P}_4\text{Ru}_2$  ber.: C, 46.63; H, 4.85; Ru, 15.69%). Äquivalentleitfähigkeit in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ :  $\Lambda$   $160\text{ cm}^2\ \Omega^{-1}\ \text{Mol}^{-1}$ .

#### *Darstellung von $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (IX) aus VII*

Eine Lösung von 83 mg (0.08 mMol) VII in 5 ml Nitromethan wird mit  $50\ \mu\text{l}$  (0.49 mMol)  $\text{PMe}_3$  versetzt und 10 Min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen der Lösung auf ca. die Hälfte des Volumens wird durch Zugabe von Ether ein gelber Niederschlag gefällt, der filtriert und aus Aceton/Ether umkristallisiert wird.

Ausbeute 63 mg (66%). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit dem einer authentischen Probe [5].

*Darstellung von  $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{PPh}_2)](\text{PF}_6)_2$  (X)*

Eine Lösung von 115 mg (0.15 mMol) VI in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei Raumtemperatur gerührt. Bereits nach wenigen Minuten fällt aus der zunächst klaren orange-farbigen Lösung ein farbloser Niederschlag aus, der nach ca. 30 Min abfiltriert und dreimal mit je 1 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen wird. Nach Umkristallisation aus Aceton/Ether erhält man farblose Kristalle. Ausbeute 13 mg (11%). (Gef.: C, 43.93; H, 4.60; Ru, 12.45.  $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{F}_{12}\text{P}_3\text{Ru}$  ber.: C, 44.18; H, 4.08; Ru, 12.39%). Äquivalentleitfähigkeit in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ :  $\Lambda$  199  $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Mol}^{-1}$ .  $^{13}\text{C-NMR}$  (Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  16.86(d),  $J(\text{PC})$  2.9 Hz ( $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ ); 95.17(m) ( $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{PPh}_2$ ); 110.29(s) ( $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ ); 130.14(d),  $J(\text{PC})$  8.8 Hz; 131.76(d),  $J(\text{PC})$  1.4 Hz; 132.66(d),  $J(\text{PC})$  8.1 Hz; 135.37(d),  $J(\text{PC})$  23.5 Hz (alle 4 Signale von  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ).

In dem nach dem Abfiltrieren des farblosen Niederschlags erhaltenen Filtrat liegen laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum noch zwei  $\text{C}_6\text{Me}_6$ -haltige Verbindungen vor. Ihre Trennung durch Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, Akt. stufe V) mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelingt nicht; es findet dabei teilweise Zersetzung statt. Auch durch Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether oder  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ /Ether wird keine Trennung erreicht.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch wird eine der beiden Verbindungen als XI identifiziert.

*Darstellung von  $[(\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru})_2(\mu\text{-Cl})_3]\text{PF}_6$  (XI)*

Eine Lösung von 425 mg (0.64 mMol)  $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuCl}_2]_2$  und 196 mg (1.2 mMol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in 30 ml Methanol wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene gelbe Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit Wasser und zweimal mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nach Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether erhält man gelbe Kristalle. Ausbeute 366 mg (74%). (Gef.: C, 36.92; H, 4.49; Ru, 25.58.  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Cl}_3\text{F}_6\text{PRu}_2$  ber.: C, 37.05; H, 4.66; Ru, 25.98%). Äquivalentleitfähigkeit in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ :  $\Lambda$  72  $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Mol}^{-1}$ .

*Röntgenstrukturanalyse von X*

Einkristalle für die Strukturbestimmung wurden durch langsame Diffusion von Ether in eine Aceton-Lösung von X erhalten. Die röntgenographische Untersuchung eines ca.  $0.3 \times 0.3 \times 0.15$  mm grossen Kristalls auf einem Syntex-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer (Mo- $K_\alpha$ , Graphit-Monochromator,  $\lambda$  71.069 pm) ergab eine rhombische Elementarzelle mit  $a$  1134.1(2),  $b$  1565.7(2),  $c$  1811.0(3) pm,  $V$   $3198.5 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>, Raumgruppe  $P2_1ab$ ,  $Z = 4$ ,  $d(\text{ber.})$  1.69 g cm<sup>-3</sup>. Die Zellkonstanten wurden als Ergebnis einer least-squares-Rechnung, basierend auf 19 zentrierten Reflexen im Bereich  $24^\circ \leq 2\theta \leq 27^\circ$ , erhalten. Intensitätsmessungen ( $\omega$ -scan,  $\Delta\omega = 0.8^\circ$ ) innerhalb eines Oktanten der Reflexionskugel ( $4^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ ) umfassten 2872 Reflexe, von denen 2671 symmetrieunabhängig und 2591 als beobachtet klassifiziert waren ( $F_0 \geq 3\sigma(F_0)$ ). Sie wurden über  $\Psi$ -Kurven von 12 ausgewählten Reflexen bezüglich Absorption korrigiert ( $\mu_{\text{Mo}}$  0.73 mm<sup>-1</sup>). Die Lösung der Struktur erfolgte über Patterson-, Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen (2591 Reflexe, 249 Variable), wobei nur für das Metall und die Fluor-Atome anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt wurden. Mit den in Tab. 4 angegebenen Atomparametern ergaben sich die Werte  $R_1 = 0.049$  und  $R_2 = 0.059$ . Die verbleibende Restelektronendichte betrug maximal  $0.5 \times 10^{-4}$  e pm<sup>-3</sup>. Die Rechnungen wurden mit Programmen des Systems Syntex-XTL unter



TABELLE 4

ATOMKOORDINATEN UND ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN IN DER KRISTALL-  
STRUKTUR VON X (P(1) und P(2) sind die Phosphoratome der  $\text{PF}_6^-$ -Anionen, P(3) das Phosphoratom  
des  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{PPh}_2$ -Liganden);  $B$  BZW.  $B_{\text{eq}}$  IN  $\times 10^4 \text{ pm}^2$

Atom	x	y	z	B bzw. $B_{\text{eq}}$
Ru	0.25000(0)	0.48242(4)	0.74341(3)	2.54(2)
P(1)	0.2228(3)	0.1510(2)	0.9429(2)	4.92(6)
P(2)	0.1714(3)	0.0608(2)	0.5724(2)	4.26(6)
P(3)	0.0434(2)	0.6603(2)	0.7619(1)	3.36(5)
F(11)	0.2475(11)	0.1923(8)	1.0203(4)	12.0(6)
F(12)	0.1984(11)	0.1077(5)	0.8666(6)	13.4(8)
F(13)	0.2967(8)	0.0685(5)	0.9666(7)	10.3(6)
F(14)	0.1503(8)	0.2311(5)	0.9183(5)	8.8(5)
F(15)	0.3431(8)	0.1871(6)	0.9105(6)	10.0(6)
F(16)	0.1067(9)	0.1108(7)	0.9706(8)	12.7(7)
F(21)	0.1419(14)	0.1235(8)	0.6374(6)	13.6(8)
F(22)	0.1992(11)	-0.0004(7)	0.5076(5)	10.9(7)
F(23)	0.1781(8)	-0.0187(5)	0.6271(4)	7.7(4)
F(24)	0.0335(7)	0.0456(8)	0.5642(5)	10.1(6)
F(25)	0.3056(7)	0.0789(8)	0.5838(6)	10.4(6)
F(26)	0.1628(9)	0.1375(6)	0.5176(5)	9.6(5)
C(1)	0.2617(10)	0.3928(5)	0.8386(4)	3.6(2)
C(2)	0.3195(9)	0.3546(7)	0.7795(5)	4.0(2)
C(3)	0.2677(9)	0.3467(5)	0.7087(4)	3.4(2)
C(4)	0.1462(8)	0.3720(6)	0.6999(5)	3.3(2)
C(5)	0.0826(9)	0.4070(6)	0.7602(5)	3.4(2)
C(6)	0.1401(8)	0.4183(6)	0.8292(5)	3.4(2)
C(7)	0.3237(11)	0.4076(8)	0.9119(6)	5.5(2)
C(8)	0.4478(12)	0.3271(8)	0.7888(7)	5.8(3)
C(9)	0.3329(12)	0.3090(8)	0.6424(7)	6.1(3)
C(10)	0.0882(11)	0.3629(8)	0.6236(6)	5.2(2)
C(11)	-0.0471(12)	0.4303(8)	0.7506(6)	5.4(2)
C(12)	0.0731(10)	0.4577(7)	0.8942(6)	5.0(2)
C(13)	0.1910(9)	0.6196(6)	0.7369(4)	3.0(2)
C(14)	0.2144(8)	0.5883(6)	0.6622(5)	3.7(2)
C(15)	0.3258(9)	0.5529(6)	0.6458(5)	3.8(2)
C(16)	0.4131(10)	0.5435(7)	0.7016(6)	4.4(2)
C(17)	0.3918(9)	0.5763(6)	0.7751(5)	3.9(2)
C(18)	0.2796(8)	0.6113(6)	0.7918(5)	3.3(2)
C(19)	0.0852(8)	0.7526(6)	0.8163(4)	2.8(1)
C(20)	0.0124(9)	0.7664(6)	0.8807(5)	3.8(2)
C(21)	0.0333(10)	0.8370(7)	0.9252(6)	4.4(2)
C(22)	0.1243(10)	0.8930(7)	0.9082(6)	4.6(2)
C(23)	0.1972(9)	0.8782(7)	0.8466(5)	4.4(2)
C(24)	0.1761(9)	0.8057(6)	0.8032(5)	3.8(2)
C(25)	-0.0066(8)	0.7032(6)	0.6721(5)	3.3(2)
C(26)	-0.0972(10)	0.6625(7)	0.6398(6)	4.5(2)
C(27)	-0.1449(12)	0.6942(8)	0.5728(7)	6.0(3)
C(28)	-0.0886(11)	0.7653(7)	0.5390(6)	5.1(2)
C(29)	0.0026(10)	0.8043(7)	0.5715(6)	4.9(2)
C(30)	0.0477(10)	0.7759(6)	0.6394(5)	4.2(2)

Verwendung analytisch approximierter Atomformfaktoren für ungeladene Atome (lt. International Tables) und Berücksichtigung anomaler Dispersion durchgeführt \*.

### Dank

Unser Dank richtet sich an die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln sowie an die Firma DEGUSSA für wertvolle Chemikalienspenden. Herrn R. Zolk danken wir für die Anfertigung des ORTEP-Diagramms, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C.P. Kneis für die  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren und Frau U. Neumann für die Durchführung der Elementaranalysen.

### Literatur

- 1 H. Werner und R. Weinand, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1518.
- 2 R. Werner und H. Werner, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3781.
- 3 R. Werner und H. Werner, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 2074.
- 4 H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 927.
- 5 H. Werner und R. Werner, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3766.
- 6 H. Werner und H. Kletzin, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) 289.
- 7 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.
- 8 D.R. Robertson, T.A. Stephenson und T. Arthur, *J. Organomet. Chem.*, 162 (1978) 121.
- 9 T. Arthur und T.A. Stephenson, *J. Organomet. Chem.*, 208 (1981) 369.
- 10 S.F.A. Kettle, *Inorg. Chim. Acta*, 1 (1967) 303.
- 11 R. Mason, K.M. Thomas and G.A. Heath, *J. Organomet. Chem.*, 90 (1975) 195.
- 12 G. Huttner und S. Lange, *Acta Cryst.*, B 28 (1972) 2049.
- 13 J.W. Hull Jr. and W.L. Gladfelter, *Organometallics*, 1 (1982) 1716.
- 14 J.C. McConway, A.C. Skapski, L. Phillips, R.J. Young and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 327.
- 15 R. Usón, L.A. Oro, M.A. Ciriano, M.M. Naval, M.C. Apreda, C. Foces-Foces, F.H. Cano and S. Garcia-Blanco, *J. Organomet. Chem.*, 256 (1983) 331.
- 16 M.A. Bennett und T.W. Matheson, *J. Organomet. Chem.*, 175 (1979) 87.
- 17 E.D. Laganis, R.G. Finke und V. Boekelheide, *Tetrahedron Lett.*, 21 (1980) 4405.
- 18 M.I. Rybinskaya, V.S. Kaganovich und A.R. Kudinov, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) 215; M.I. Rybinskaya, A.R. Kudinov und V.S. Kaganovich, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) 279.
- 19 J.R. Sanders, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 743.
- 20 D.J. Cole-Hamilton, R.J. Young und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 1995.
- 21 Ch. Elschenbroich und F. Stohler, *J. Organomet. Chem.*, 67 (1974) C51.
- 22 H. Azzian, R. Luck, R.H. Morris und H. Wong, *J. Organomet. Chem.*, 238 (1982) C24; R. Luck und R.H. Morris, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) 221.

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer 50950, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.