

Walter Hieber und Peter John

Raumisomere Dicarbyldihalogenruthenium(II)-Komplexe, $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{X}_2$, mit ein- und zweizähligen Liganden¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 13. Januar 1970)

Bei der Reaktion von polymerem Rutheniumcarbonyljodid, $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{I}_2]_n$, mit einer Reihe ein- und zweizähliger Donorliganden (L bzw. L'), nämlich Aminen, Organylen des Phosphors und seiner Homologen sowie Organochalkogeniden, entstehen in benzolischer Lösung raumisomere Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{X}_2$ bzw. $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{L}'\text{X}_2$ (X = J); nur ausnahmsweise treten die ebenfalls diamagnetischen und nicht-ionogenen Monocarbonylderivate $\text{Ru}(\text{CO})\text{L}_3\text{X}_2$ auf. Die isomeren Dicarbyl- sind in Farbe, Löslichkeit und Schmelzverhalten charakteristisch unterschieden. Eine eindeutige Entscheidung zwischen den möglichen 5 Strukturtypen läßt sich unter Berücksichtigung der CO-Valenzschwingungen aus den abgestuften Dipolmomenten treffen, so besonders bei den drei und mehr Isomeren mit den Liganden Piperidin, Diäthylphenylphosphin und Triäthylarsin (vgl. l. c.¹⁵⁾, S. 2184). — Durch Umsetzung mit Chlor bzw. Brom bilden sich aus den Jodokomplexen die entsprechenden Derivate mit X = Cl, Br, wobei im allgemeinen die vorliegende Raumstruktur erhalten bleibt.

Structural Isomers of Ruthenium Dicarboxyl Halide Complexes, $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{X}_2]$, with Mono- and Bidentate Ligands¹⁾

Polymeric ruthenium carbonyl iodide, $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{I}_2]_n$, reacts in benzene solution with a number of mono- and bidentate ligands (L and L', resp.), e.g. amines, organo derivatives of phosphorus, arsenic, and antimony, and also organo chalcogenides, to yield structural isomers of general formula $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{X}_2]$ and $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{L}'\text{X}_2]$ (X = I). The likewise diamagnetic and non-conducting monocarbonyl derivatives, $[\text{Ru}(\text{CO})\text{L}_3\text{X}_2]$, are formed in special cases only. The different isomeric dicarbonyls are distinguished by colour, solubility, and melting point. Consideration of the CO stretching frequencies and total dipole moment values enables a decision to be made between the 5 possible structural types, particularly for the three or four isomeric compounds derived from the ligands piperidine, diethylphenylphosphine, and triethylarsine (see following article, p. 2184). — Corresponding chloro and bromo derivatives (X = Cl, Br) are formed by treating the iodo complexes with chlorine and bromine; the structures in general remain the same.

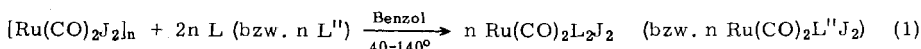
Vor einiger Zeit wurde über Kohlenoxidkomplexe des Rutheniums mit den heterogenen Kationen $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2\text{X}]^+$ (R = C₆H₅, C₂H₅, C₆H₁₁; X = Cl, J) berichtet²⁾, die sich aus entsprechenden nichtionogenen Komplexen $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2\text{X}_2$

¹⁾ 161. Mitteil. über Metallcarbonyle. — 160. Mitteil.: W. Hieber und K. Kaiser, Chem. Ber. 102, 4043 (1969).

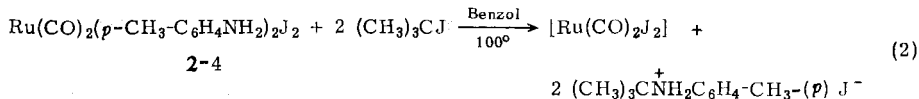
²⁾ W. Hieber, V. Frey und P. John, Chem. Ber. 100, 1961 (1967).

bilden. Weitere Untersuchungen ergaben nunmehr, daß vom Typ $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{X}_2$ generell *isomere Verbindungen* auftreten, wie sie von anderen Autoren nur in einigen Sonderfällen beobachtet wurden^{3,4}; es kann sich hierbei nur um *Raumisomerie* oktaedrisch angeordneter Liganden handeln.

Verbindungen des Typs $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{X}_2$ sind nach mehreren *Methoden* zugänglich. Sie lassen sich insbesondere durch Umsetzung alkoholischer, CO-gesättigter Lösungen von Rutheniumchlorid-hydrat mit Organyle des dreiwertigen Phosphors und Arsens sowie mit N-Basen erhalten³⁻⁶. Zur Darstellung solcher Komplexe kann weiterhin von den in reiner Form isolierbaren Carbonylhalogeniden $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{X}_2]_2$ bzw. $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{X}_2]_n$ ^{7,8} ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) ausgegangen werden; vorteilhaft ist besonders die Reaktion der genannten Ligandtypen mit dem leicht entstehenden⁹ polymeren Rutheniumcarbonyljodid, $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{J}_2]_n$. Dabei lassen sich auch schwächere Komplexbildner wie z. B. Organochalkogenide quantitativ umsetzen¹⁰, mit welchen nach der ersten genannten Weise keine definierten Verbindungen gebildet wurden⁵. Auch bei Anwendung eines *Ligandüberschusses* ergeben sich hierbei unter Aufspaltung der Halogenbrücken fast immer *monomere Dicarboxylderivate*^{11,12}, gemäß



Weiterhin eignet sich, anstelle des weniger gut zugänglichen $\text{Ru}(\text{CO})_4\text{J}_2$ ^{8,13}, das nach (1) sehr rein entstehende *p-Toluidin*-Derivat $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2\text{J}_2$ (2-4¹⁴, s. unten) zu Ligandaustauschreaktionen unter milden Bedingungen in homogener Phase. Auf diesem Wege werden häufig Verbindungen erhalten, die sich direkt aus dem polymeren Carbonyljodid *nicht* darstellen lassen. Die leicht erfolgende Abspaltung des *p*-Toluidins ergibt sich — wie beiläufig vermerkt sei — schon durch die bemerkenswerte Reaktion gegenüber tert.-Butyljodid in der Hitze:



Von Komplexen des allgemeinen Typs $\text{MA}_2\text{B}_2\text{C}_2$ sind prinzipiell *fünf strukturisomere Formen* möglich (Abbild. 1).

Durch systematische Untersuchungen mit einer Vielzahl von ein- und zweizähligen Donorliganden (L bzw. L') konnte das Auftreten der Isomeren 1 bis 4 nachgewiesen

³) J. Chatt, B. L. Shaw und A. E. Field, J. chem. Soc. [London] **1964**, 3466.

⁴) J. M. Jenkins, M. S. Lupin und B. L. Shaw, J. chem. Soc. [London] **A 1966**, 1787.

⁵) J. V. Kingston, J. W. S. Jamieson und G. Wilkinson, J. inorg. nuclear Chem. **29**, 133 (1967), und dort zit. Lit.

⁶) T. A. Stephenson und G. Wilkinson, J. inorg. nuclear Chem. **29**, 945 (1967).

⁷) M. I. Bruce und F. G. A. Stone, J. chem. Soc. [London] **A 1967**, 1238.

⁸) ^{8a}) B. F. G. Johnson, R. D. Johnston und J. Lewis, J. chem. Soc. [London] **A 1969**, 792;

^{8b}) R. Colton und R. H. Farthing, Austral. J. Chem. **20**, 1283 (1967); die dort beschriebenen Verbindungen „ $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{X}_2$ “ sind Tricarbonylhalogenide $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{X}_2]_2$ ^{8a,10}.

⁹) W. Manohot und J. König, Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 2130 (1924).

¹⁰) P. John, Dissertat., Techn. Hochschule München 1968.

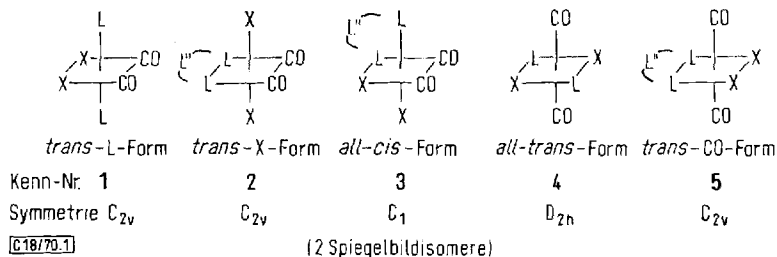
¹¹) R. J. Irving, J. chem. Soc. [London] **1956**, 2879.

¹²) W. Hieber und H. Heusinger, J. inorg. nuclear Chem. **4**, 179 (1957).

¹³) E. R. Corey, M. V. Evans und L. F. Dahl, J. inorg. nuclear Chem. **24**, 926 (1962).

¹⁴) Fettgedruckte (arabische) Ziffern werden zur Bezeichnung der einzelnen Strukturtypen gemäß Abbild. 1, normalgedruckte für den jeweiligen organischen Liganden verwendet. Die genannte Verbindung leitet sich also von Struktur 2 ab, wobei L = *p*-Toluidin (4) und X = J bedeuten.

werden; das *Nichtauffinden* von **5** wird später begründet¹⁵⁾. Die isomeren Verbindungen unterscheiden sich auffallend in ihrer Farbe sowie in anderen physikalischen Eigenschaften.



Abbild. 1. Mögliche raumisomere Strukturen der Verbindungen $M(\text{CO})_2\text{L}_2\text{X}_2$ bzw. $M(\text{CO})_2\text{L}'\text{X}_2$

1. Umsetzungen mit Stickstoffbasen

Für die Zuordnung der möglichen isomeren Strukturen sind die aus $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{J}_2]_n$ und Piperidin entstehenden Derivate besonders geeignet. Die Reaktion führt nämlich zu drei nichtionogenen, monomeren und diamagnetischen Verbindungen, die sich gut einzeln isolieren lassen (Tab. 1).

Tab. 1. Die 3 Isomeren von Dijodo-bis(piperidin)-dicarbonylruthenium(II), $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH})_2\text{J}_2$ (1-1, 2-1, 3-1).
(ll = leichtlöslich, l = löslich, wl = wenig löslich)

Farbe	Schmp.	νCO -Frequenzen [cm^{-1}] (CH_2Cl_2)	Dipolmoment μ [D]	Löslichkeit CH_2Cl_2 C_6H_6	ermittelte Struktur
fast farblos	182°	2048 1978 ss	4.3	ll l	1
orangerot	171°	2056 1991 ss	6.3	ll ll	2
zitronengelb	170°	2053 1985 ss	9.5	l wl	3

Die IR-Spektren im Carbonyl-Bereich zeigen, daß in allen drei Komplexen eine *cis*-Stellung endständiger CO-Gruppen vorliegt. Nach den gemessenen *Gesamtdipolmomenten* läßt sich die Anordnung von Halogen und Ligand eindeutig ableiten; den isolierten Substanzen $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH})_2\text{J}_2$ kommen danach die Strukturen **1–3** zu und dementsprechend die Symbole 1-1, 2-1 und 3-1. Darauf und auf weitere Zusammenhänge wird im einzelnen in der folgenden Abhandlung¹⁵⁾ eingegangen.

Mit *Pyrrrolidin* konnte im Unterschied dazu nur *ein* Produkt in reiner Form isoliert werden, **2-2** mit *cis*-CO-Gruppierung und *trans*-ständigem Halogen. Bemerkenswert ist die auch andernorts¹⁶⁾ beobachtete *Stabilität* solcher Carbonylkomplexe mit den genannten aliphatischen Stickstoffliganden, die ja kaum einer $d\pi \rightarrow p\pi$ -Rückbindung vom Metall zum Donor-Molekül fähig sind. Die bereits früher beschriebenen Reaktionen mit N-Basen aromatischen Charakters, nämlich mit *Pyridin* (3)¹¹⁾, *p-Toluidin* (4)¹¹⁾ (vgl. oben), *1.10-Phenanthrolin* (5)¹²⁾ und mit *2.2'-Bipyridyl* (6)¹¹⁾ führen

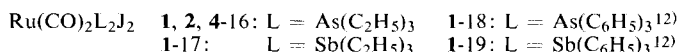
¹⁵⁾ P. John, Chem. Ber. **103**, 2178 (1970), nachstehend.

¹⁶⁾ W. Hieber und F. Stanner, Chem. Ber. **102**, 2930 (1969).

Der enge reaktive Zusammenhang der Diäthylphenylphosphin-Komplexe gab wesentliche Hinweise für die Strukturermittlung, deren Ergebnisse in Abbild. 2 bereits berücksichtigt sind. Im einzelnen wird darüber in der folgenden Abhandlung berichtet¹⁵⁾.

3. Umsetzungen mit Arsen- und Antimon-Organen

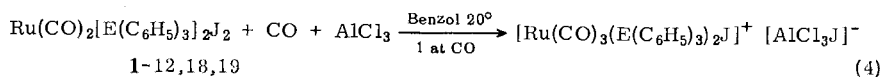
Die aus Rutheniumcarbonyljodid mit *Triäthylarsin* und *-stibin* überwiegend entstehenden Derivate **1-16** bzw. **1-17** entsprechen in Bildung und Eigenschaften weitgehend den Phenylverbindungen **1-18** und **1-19** (letztere entsteht ähnlich Reaktion (1) auch aus $(C_6H_5)_3SbS$ unter Schwefelabscheidung). Zwei zusätzliche Isomere mit $As(C_2H_5)_3$, **2-16** und **4-16**, treten bevorzugt bei Umsetzung mit dem Toluidin-Komplex **2-4** in benzolischer Lösung auf.



Aus dem Produktverhältnis der letztgenannten Reaktion läßt sich die *Transeffekt*-Folge



ableiten; im Unterschied zum Verhalten einiger Phosphine wird also hier die übliche, von Beobachtungen an planaren Platinkomplexen bekannte Abstufung²⁰⁾ beibehalten. — In der Reihe $NR_3 \ll PR_3 < AsR_3 \approx SbR_3$ ($R = C_6H_5$) nimmt die *Reaktionsfähigkeit* der Liganden zwar zu, doch sind in mancher Hinsicht die Antimonderivate weniger beständig. So wird nur die Triäthyl-*stibin*-Verbindung **1-17** an Luft zersetzt, und bei den gemäß



$E = P^{2)}, As, Sb$

entstehenden, an drei charakteristischen νCO -Absorptionen (w, ss, ss)²¹⁾ erkennbaren salzartigen Tricarbonyl-Komplexen unterliegt die Antimon-Verbindung am leichtesten der *Solvolyse*. — Die Umsetzung von $[Ru(CO)_2J_2]_n$ mit *Triphenylbismuthin* liefert kein stabiles Addukt mehr.

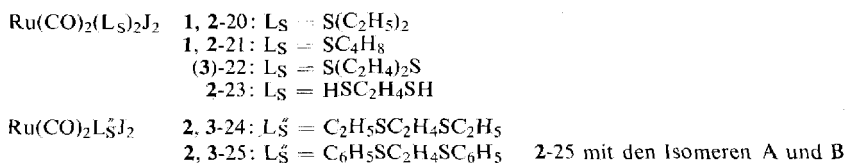
4. Umsetzungen mit Organochalkogeniden

Polymeres Rutheniumcarbonyljodid reagiert weder mit *Sauerstoff*-Donoren noch mit den nur wenig basischen Schwefelverbindungen $(C_6H_5)_2S$ ²¹⁾, CS_2 oder C_4H_4S (Thiophen); hingegen entstehen Derivate vom Typ $Ru(CO)_2(L_S)_2J_2$ mit Organylsulfid leicht bei der Reaktion mit *Diäthylsulfid* (**1,2-20**) bzw. *Tetrahydrothiophen* (**1,2-21**). Die Umsetzung mit *1,4-Dithian* (**22**) liefert eine thermisch äußerst stabile, kaum lösliche Substanz, die pro Ru-Atom zwei Mol Ligand enthält. Da der Versuch einer

²⁰⁾ J. Chatt, L. A. Duncanson und L. M. Venanzi, J. chem. Soc. [London] **1955**, 4456 und 4461.

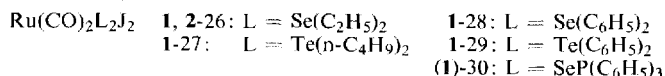
²¹⁾ Beachte jedoch die Reaktionen mit Mangan- und Rhenium-carbonylhalogeniden, W. Hieber, W. Opavsky und W. Rohm, Chem. Ber. **101**, 2244 (1968), und i. c.¹⁶⁾.

Molekulargewichtsbestimmung in Campher auf monomeren Bau hindeutet, dürfte, in Übereinstimmung mit dem CO-Spektrum, die Struktur 3 vorliegen¹⁵⁾. Der Ligand betätigt hier somit nur *eine* koordinative Valenz, während er gegenüber Eisen- und Kobaltnitrosylhalogeniden zweizählig auftritt²²⁾. Auch *Äthandithiol-(1.2)* fungiert in einer unbeständigen²³⁾ Verbindung der angenäherten Zusammensetzung zwei L_S/Ru (2-23) nur einzählig. Demgegenüber werden dessen substituierte Derivate, RSC_2H_4SR , *chelatarartig* an das Zentralmetall gebunden (L_S^2). So bilden *1.2-Bis-äthylmercapto-äthan* (24, $R = C_2H_5$) und *1.2-Bis-phenylmercapto-äthan* (25, $R = C_6H_5$) die von den zwei möglichen *cis*-CO-*cis*-L-Strukturen abgeleiteten Komplexe 2,3-24 bzw. 2,3-25; in einem Fall (2-25) gelang eine noch weitergehende Differenzierung, die vielleicht als *syn-anti*-Isomerie der organischen Reste R zu deuten ist¹⁵⁾.



Diäthylselenid bildet *zwei* den Thiophan-Verbindungen (1,2-21) analoge Isomere; im Unterschied zu jenen tritt jedoch hier die *cis*-L-Form 2-26 im Vergleich zum *trans*-Ligand-Derivat 1-26 stark zurück. Mit *Di-n-butyltellurid* wurde nur noch *eine* Substanz, 1-27, isoliert. Von den Komplexen mit *Phenyl-Chalkogeniden*, $Se(C_6H_5)_2$ (28) bzw. $Te(C_6H_5)_2$ (29), die nur in Struktur 1 aufgefunden wurden, entsteht die Tellurverbindung erheblich leichter. Dennoch läßt sich durch starke heiße Säuren der Ligand irreversibel abspalten. Auch beim Versuch, im Sinne der Reaktion (4) ein Carbonyl-Kation zu erhalten, scheidet sich niedermolekulares $\{Ru(CO)_2J_2\}$ ab. Die Verbindungen mit Selenliganden, 1-26 und 1-28, liegen bereits in polaren Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 oder $CHCl_3$ in reversiblen Gleichgewichten entspr. (1) vor, so daß Rutheniumdicarbonyldijodid über seine Selenokomplexe „umkristallisiert“ werden kann. Dabei ist die Phenylverbindung 1-28 zersetzlicher als das Äthylderivat. — *Dreifach* substituierte Verbindungen, $Ru(CO)(ER)_2J_2$ ($E = S, Se, Te; R = C_2H_5, C_4H_9, C_6H_5$), lassen sich zuweilen spektroskopisch nachweisen.

Mit *Triphenylphosphinselenid* reagiert Rutheniumcarbonyljodid zu einem *cis*-CO-Komplex der etwaigen Zusammensetzung $Ru(CO)_2[(C_6H_5)_3PSe]_2J_2$, dessen Struktur (1) nicht ganz gesichert werden konnte. Die braungelbe, schwerlösliche Substanz tauscht in *Dimethylformamid* (ν_{CO} 1678/cm, kapillar) teilweise den Liganden aus unter Bildung des Polymeren $\{Ru_2(CO)[(C_6H_5)_3PSe]_2J_4(CH_3)_2NCHO\}$, ν_{CO} 1931 ss, 1647/cm s, K.Br.

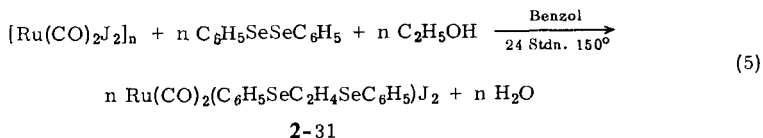


Eine überraschende Reaktion wurde an einer zweizähligen Selenverbindung beobachtet. Da *1.2-Bis-phenylseleno-äthan* nicht zugänglich war — die Umsetzung von

²²⁾ W. Hieber und K. Kaiser, Z. anorg. allg. Chem. **358**, 271 (1968); **362**, 169 (1968).

²³⁾ J. V. Kingston und G. Wilkinson, J. inorg. nuclear Chem. **28**, 2709 (1966).

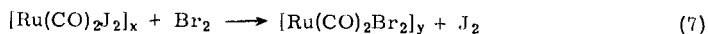
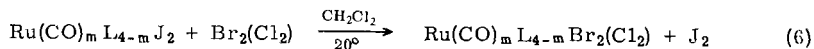
Kaliumselenophenolat mit Äthylenbromid in Alkohol verläuft unter Eliminierung von C_2H_4 – wurde das statt dessen entstehende, Äthanol enthaltende *Diphenyldiselenid* $C_6H_5SeSeC_6H_5$ mit $[Ru(CO)_2J_2]_n$ umgesetzt. Die gebildete Verbindung wurde zunächst¹⁰⁾ als $Ru(CO)_2Se_2R_2J_2 \cdot 1/2 C_6H_6$ aufgefaßt. Ihr kommt aber vielmehr, in Übereinstimmung mit dem schwefelhaltigen Analogon **2-25** (B), die Konstitution **2-31** zu. Die durch Analyse und 1H -NMR-Spektren¹⁵⁾ gesicherte *Äthylenbrücke* entsteht offenbar infolge einer katalytischen *Dehydratisierung* des anhaftenden Alkohols bei den Reaktionsbedingungen:



Die Komplexe mit Organochalkogeniden sind insgesamt *weniger* luft- und temperaturbeständig als vergleichbare Derivate mit N,P-Liganden. Einige ihrer Zersetzungsprodukte werden im experimentellen Teil erwähnt.

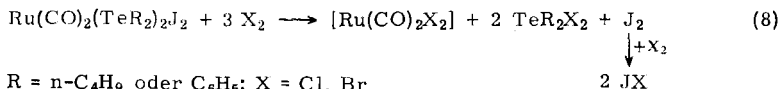
5. Umsetzungen der substituierten Carbonyljodide mit Brom und Chlor

In den vorstehenden Verbindungen läßt sich, ähnlich wie bei nichtsubstituierten Eisencarbonylhalogeniden²⁴⁾, das Jod durch Brom oder Chlor (und entsprechend Brom durch Chlor) verdrängen, gemäß



x und y bedeuten unterschiedliche Polymerisationsgrade, m = 1 oder 2

Die Umsetzung, die wohl durch die oxydierende Wirkung eines solvatisierten Br^- - bzw. Cl^- -Ions eingeleitet wird, erfolgt bei den einkernigen Komplexen gemäß (6) augenblicklich *quantitativ* und im allgemeinen unter *Erhaltung* der ursprünglichen Raumstruktur. Nur in wenigen Fällen wurde eine Wanderung von Substituenten am Metall beobachtet (Tab. 4 im exper. Teil). Wenn hingegen die Tellurverbindungen **1-27** und **1-29** mit Chlor oder Brom behandelt werden, spaltet sich unter Freisetzung von Rutheniumcarbonylhalogenid der Ligand vollständig ab gemäß



Die Verbindungen mit *phenyl*-substituierten Selenorganen, **1-28** und **2-31**, werden in derselben Weise, allerdings *nur* durch Chlor, zerstört. Zur Darstellung der entsprechenden Derivate mit den leichteren Halogenen stehen andere Methoden zur Verfügung (s. exper. Teil).

²⁴⁾ W. Hieber und G. Bader, Z. anorg. allg. Chem. **190**, 193 (1930).

Der Wechsel des Halogens wird im Verbindungs-Symbol mit den Kleinbuchstaben b (Bromide) bzw. c (Chloride) gekennzeichnet (Tab. 4): 1-28b = *cis*-CO-*trans*-L-Ru(CO)₂-[Se(C₆H₅)₂]₂Br₂. Mit der Einführung der leichteren Halogene ist i. a. eine deutliche Erhöhung der *thermischen Stabilität* verbunden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

Die Reaktionen mit den analysenreinen Ausgangssubstanzen wurden wie üblich unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in stickstoffgesättigten Lösungsmitteln unter Verwendung von Schlenk-Geräten durchgeführt. $[Ru(CO)_2J_2]_n$ ⁹⁾ wurde aus Ruthenium(III)-chloridhydrat (Degussa) dargestellt; die Liganden, nach bekannten Methoden²⁵⁾ erhältlich, wurden durch mehrfache fraktionierte Destillation bzw. durch wiederholtes Umkristallisieren gereinigt. Die Trocknung der Lösungsmittel erfolgte durch mehrtägiges Kochen über Calciumhydrid, Aceton wurde durch Schütteln mit granuliertem P₂O₅-Trockenmittel („Sicapent“ Schuchardt) absolviert.

Schmelzpunkte und *Molekulargewichte* in Campher wurden mit dem Apparat von Büchi bestimmt. Da die Verbindungen oft schon vor dem Schmelzbeginn merklich zersetzt werden, wurde folgender „*Momentanschmelzpunkt*“ definiert: Die Heizflüssigkeit befindet sich bei konstanter Temperatur; eine Probe frischer Substanz muß innerhalb 3–5 Sekunden nach dem Einbringen ohne erkennbare Zersetzung zerfließen. Die so gefundenen Werte liegen etwas zu hoch, sind aber gut reproduzierbar.

Ruthenium, Brom, Jod, Selen und Arsen wurden durch Röntgenfluoreszenz-Analyse in Lösungen von Benzol oder Aceton bestimmt. Eine Modifizierung¹⁰⁾ des bisher verwendeten Verfahrens²⁶⁾ erwies sich dabei als vorteilhaft. Bei unlöslichen Substanzen wurde nur das *Verhältnis* der Schwerelemente festgestellt¹⁰⁾.

Darstellung der Verbindungen

1. Substituierte Dicarboxylruthenium(II)-jodide aus $[Ru(CO)_2J_2]_n$ (Tab. 2)

Die Reaktion von feinverteiltem $[Ru(CO)_2J_2]_n$ mit dem betreffenden *Liganden* unter den angegebenen Bedingungen (Tab. 2) im Schlenk-Rohr bzw. dickwandigen Glaseinschmelzrohr in benzolischer Suspension (etwa 20 ccm C₆H₆ auf 1 mMol Carbonyljodid) liefert gelbe bis braunrote Lösungen, die nach Filtrieren (G 4) zur Trockne gebracht werden. Flüchtige Liganden lassen sich i. Hochvak. entfernen, die übrigen durch Waschen mit Pentan, Äther oder Alkohol. Nach Aufnehmen mit Benzol bzw. Methylchlorid erfolgt oft schon auf Zugabe von Pentan spontane Kristallisation. Andernfalls wird verfahren, wie in der letzten Spalte von Tab. 2 vermerkt. Nach der so erfolgten Vorreinigung oder Trennung der Isomeren filtriert man leichtlösliche Verbindungen in individuell angepaßten Mischungen aus CH₂Cl₂/Pentan über kurze, gekühlte Al₂O₃-Säulen (Merck, neutral, Aktivität I–III) oder/und kristallisiert mehrfach um. Bei der Isolierung der Komplexe 1, 2, 3-1 ist, nach sehr langsamem Kristallisieren aus Benzol (an Luft verdunsten lassen), Auslesen von 2-2 von Hand nötig. Fast alle genannten Derivate sind in Lösung einige Zeit (Std. bis Monate!) luftbeständig, was die Reinigung sehr erleichtert. Mit Ausnahme von (3)-22 und (1)-30 lösen sich die Verbindungen in Benzol, Methylchlorid, Tetrahydrofuran und Aceton gut bis sehr gut, in Äther, Alkoholen, Pentan sehr wenig und in Wasser nicht.

Die Umsetzung von $[Ru(CO)_2Br_2]$ führt zu den vergleichbaren Bromo-Komplexen (s. letztes Beispiel in Tab. 2).

²⁵⁾ Methoden der org. Chemie (*Houben-Weyl*), Bd. IX und XII/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955 und 1963.

²⁶⁾ F. Lux, F. Ammentorp-Schmidt und W. Opavsky, Z. anorg. allg. Chem. **341**, 171 (1965).

Tab. 2. Substituierte Dicarboxylruthenium(II)-jodide Ru(CO)₂L₂J₂ bzw. Ru(CO)₂L₂J₂ aus [Ru(CO)₂J₂]_n

Verbindung	Ligand L bzw. L''	Mol. Ligand/Ru	Reakt.-Temp./-Zeit [Std., J.]	Summenformel (Mol.-Gew.)	Schmp. a) Farbe	Ru	Analyse C H J	A ^{b)}	Vorreinigung bzw. Isomerenentrennung
1-1	C ₅ H ₁₀ NH Piperidin	3	70°/1/3	C ₁₂ H ₂₂ J ₂ N ₂ O ₂ Ru Gef. 570.0	182° fast farblos	Ber. 17.39 Gef. 17.4	24.80 3.81 43.67	—	S. Versuchsteil I.; Trennung durch frakt. Krist.
2-1		3	70°/1/3	C ₁₂ H ₂₂ J ₂ N ₂ O ₂ Ru Gef. 581.2	171° orangefarben	Ber. 17.39 Gef. 17.2	24.80 3.81 43.67	—	(Löslichkeit s. Tab. 1)
3-1		3	70°/1/3	C ₁₂ H ₂₂ J ₂ N ₂ O ₂ Ru Gef. 570.0	170° zitronengelb	Ber. 17.39 Gef. 17.7	24.80 3.81 43.67	—	harzige Nebenprodukte in Athanol löslich
2-2	C ₄ H ₈ NH Pyrrolidin	4	40°/1/2	C ₁₀ H ₁₄ J ₂ N ₂ O ₂ Ru (553.1)	166° orangefarben	Ber. 18.29 Gef. 18.4	21.71 3.28 45.89	—	
2-5	C ₁₃ H ₈ N ₂ (L'') 1,10-Phenanthrolin	3	120°/10	C ₁₄ H ₁₂ J ₂ N ₂ O ₂ Ru (591.2)	200° tiefgelb	Ber. 28.43 Gef. 28.8	1.36 1.5	—	Nebenprodukt wird an Al ₂ O ₃ absorbiert (CH ₂ Cl ₂)
2-7	H ₂ N-C ₂ H ₄ -NH ₂ (L'') Alkyldiamin	3	85°/1	C ₄ H ₈ J ₂ N ₂ O ₂ Ru (471.0)	Zers. > 260° orange	Ber. 21.48 Gef. 21.8	10.20 1.71 53.89	—	Reaktionsmedium C ₂ H ₄ Cl ₂ ; vom farb. Harz abgetrennt
2-8	(CH ₃) ₂ N-C ₂ H ₄ -N(CH ₃) ₂ (L'') Tetramethyläthylendiamin	5	80°/1	C ₈ H ₁₆ J ₂ N ₂ O ₂ Ru (527.1)	Zers. > 200° goldorange	Ber. 19.18 Gef. 19.4	18.23 3.06 48.15	—	Folgeprodukte u.c.
1-9	P(O-C ₂ H ₅) ₃ ^{f)} Triäthylphosphit	5	120°/10	C ₁₄ H ₃₀ J ₂ O ₈ P ₃ Ru (743.2)	(90°) heitgelb	IR-spektroskopisch	18.5 3.2 48.4	—	kaum trennbar, da in Isomerierungsgeleichen
1-10	P(C ₂ H ₅) ₃ ^{f)} Triäthylphosphin	7	80°/10	C ₁₄ H ₃₀ J ₂ O ₂ P ₂ Ru (647.2)	80° farblos	Ber. 15.62 Gef. 15.9	25.98 4.67 39.21	—	Trennung mit Benzol/Pentan 1:3 bis 2:1 an SiO ₂
4-10		7	80°/10	C ₁₄ H ₃₀ J ₂ O ₂ P ₂ Ru (647.2)	115° rostrot	Ber. 15.62 Gef. 15.8	26.1 4.7 39.21	0	
1-13	P(C ₆ H ₁₁) ₃ Treyclohexylphosphin	5	80°/30	C ₃₈ H ₆₆ J ₂ O ₂ P ₂ Ru Gef. 959.0	rosa (Mischfarbe)	Ber. 46.97 Gef. 47.8	6.85 6.9	—	Isomere nicht trennbar; bilden nach (4) ein einheitliches <i>trans</i> -L-Kation (Strukturhinweis)
4-13		5	80°/30	C ₃₈ H ₆₆ J ₂ O ₂ P ₂ Ru Gef. 959.0	80° farblos	Ber. 22.82 Gef. 22.6	4.11 4.2	—	
1-16	As(C ₂ H ₅) ₃ Triäthylarsin	10	110°/5	C ₁₄ H ₃₀ As ₂ J ₂ O ₂ Ru (735.1)	heitgelb	IR-spektroskopisch	—	o	luftempfindlich
1-17	Sb(C ₂ H ₅) ₃ Triäthylstibin	8	110°/3	C ₁₄ H ₃₀ J ₂ O ₂ RuSb ₂ (838.9)	heitgelb	IR-spektroskopisch	—	o	luftempfindlich
1-19	SSb(C ₆ H ₅) ₃ ^{f)} Triphenylstibinsulfid	4	130°/15	C ₃₈ H ₆₆ J ₂ O ₂ RuSb ₂ (1117.0)	271° eigeib	Ber. 9.05 Gef. 9.0	40.85 2.70 22.72	—	Schwefelabspaltung quantitativ
1-20	S(C ₂ H ₅) ₂ ^{f)} Diäthylsulfid	5	130°/15	C ₁₀ H ₂₀ J ₂ O ₂ RuS ₂ (591.3)	eigeib	IR-spektroskopisch	—	—	Trennung durch frakt. Lösen;
2-20		5	130°/15	C ₁₀ H ₂₀ J ₂ O ₂ RuS ₂ (591.3)	79° hellrot	Ber. 17.10 Gef. 17.4	20.31 3.41 42.93	—	Lösungen luftempfindlich
1-21	SC ₆ H ₅ Tetrahydrothiophen	5	120°/6	C ₁₀ H ₁₆ J ₂ O ₂ RuS ₂ (587.2)	103° orangegelb	Ber. 17.21 Gef. 17.1	20.44 2.75	—	Trennung durch frakt. Lösen;
2-21		5	120°/6	C ₁₀ H ₁₆ J ₂ O ₂ RuS ₂ (587.2)	81° hellrot	Ber. 17.21 Gef. 17.3	20.44 2.75	—	Lösungen etwas luftempfindlich ^{b)}

(3)-22	S(C ₂ H ₅) ₂ S 1,4-Dithian	5	120°/20	C ₁₀ H ₁₆ O ₂ RuS ₄ (631.3) Gef. 580 ^{c)}	Ber. Se Gef.	18,44 19,8	2,47 2,6	Ru:J = 1:2,03	++	äußerst schwerlöslich, aus heißem Dioxan	
2-23	HSC ₂ H ₃ SH Aldandithiol-(1,2)	6	110°/10	C ₆ H ₁₂ S ₂ O ₂ RuS ₄ (599,4)	Ber. Gef.	12,06 12,7	2,01 1,8	Ru:J = 1:1,96	+	an Licht zersetzlich ^{b)}	
2-24(A)	C ₂ H ₅ SC ₂ H ₄ SC ₂ H ₅ (L'') 1,2-Bis-äthylmercapto-äthan	5	120°/8	C ₈ H ₁₆ S ₂ O ₂ RuS ₂ (561,2)	Ber. Gef.	18,03 17,9	2,51 2,6	45,23 45,0	+	Trennung durch frakt. Krist. mit CH ₂ Cl ₂	
3-24		5	120°/8	C ₈ H ₁₆ S ₂ O ₂ RuS ₂ (561,2)	Ber. Gef.	18,03 18,0	2,51 2,5	45,0	+		
2-25(A)	C ₂ H ₅ SC ₂ H ₄ SC ₂ H ₅ (L'') 1,2-Bis-phenylmercapto- äthan	4	120°/8	C ₁₆ H ₁₄ S ₂ O ₂ RuS ₂ (657,3)	Ber. Gef.	15,37 15,5	29,24 29,2	2,14 2,2	+	Trennung durch frakt. Lösen in Benzol/CH ₂ Cl ₂ Zersetzungsprodukt ^{b)} in benzol. Lösung	
2-25(B)		4	120°/8	C ₁₆ H ₁₄ S ₂ O ₂ RuS ₂ (657,3)	Ber. Gef.	15,5 15,5	29,24 29,2	2,14 2,1	+		
3-25									--	IR-spektroskopisch	
1-26	Se(C ₂ H ₅) ₂ f Diäthylselenid	4	130°/15	C ₁₀ H ₂₀ O ₂ RuSe ₂ (685,1)	Ber. Se Gef.	23,00 22,4	17,53 17,7	2,94 3,0	37,05 36,8	++	Reinigung mit Benzol/Pen- tan 1:4 bis 2:1 an SiO ₂
J-27	Tet(α-C ₆ H ₁₃) ₂ f Dibutyltellurid	4	120°/12	C ₁₆ H ₃₂ O ₂ RuTe ₂ (894,5)	Ber. Gef.	11,30 11,0	24,17 24,4	4,05 4,2	28,37 28,1	+	Reinigung mit Benzol/Pen- tan 1:4 bis 3:1 an SiO ₂ aus Benzol beim Verdunsten
1-28	Se(C ₆ H ₅) ₂ Diphenylselenid	8	150°/10	C ₂₆ H ₅₀ O ₂ RuSe ₂ (877,0)	Ber. Se Gef.	18,00 17,8	35,60 35,6	2,30 2,4	28,94 28,9	+	
1-29	Tet(C ₆ H ₅) ₂ f Diphenyltellurid	4	130°/8	C ₂₆ H ₅₀ S ₂ RuTe ₂ (974,5)	Ber. Gef.	10,37 10,2	32,04 32,7	2,07 2,2	26,02 25,6	++	
(1)-30	SeP(C ₆ H ₅) ₃ Triphenylphosphinselenid	4	100°/25	C ₃₈ H ₃₀ S ₂ O ₂ P ₂ RuSe ₂ (754,0)	Ber. Gef.	41,74 39,8	2,76 2,6	Ru:J:Se = 1:2,02:1,92	+	aus heißem C ₂ H ₄ Cl ₂ ; Zers. in Dimethylformamid ^{b)} an Licht zersetzlich ^{b)}	
2-31(B)	Se ₂ (C ₆ H ₅) ₂ +C ₂ H ₅ OH(L'') Diphenylselenid	4	150°/24	C ₁₆ H ₁₄ O ₂ RuSe ₂ (751,1)	Ber. Se Gef.	20,94 20,5	25,55 25,6	1,88 1,9	33,66 33,4	+	
1-29b	Te(C ₆ H ₅) ₂ f Diphenyltellurid	6	80°/6	C ₃₈ H ₂₀ Br ₂ O ₂ RuTe ₂ ·CH ₂ Cl ₂ (880,5 + 84,9)	Ber. Gef.	33,60 33,6	2,29 2,2		++		

a) „Momentanschmelzpunkte“ (s. S. 2169).

b) Ausbeute: + + fast quantitativ (80–100%), + gut (40–80%), o mäßig (20–40%), -- gering (5–20%).

c) In Campher nach Rast.

d) [Ru(CO)₂(L'')₂(CO)]₂ (643,4)

e) dunkle, acetonlösliche Nadeln, Zers.-P. ≈ 200°, vCO in KBr 1967 ss, 1915 w, 1625/cm s.

f) olivfarbnes Polymeres, Zers.-P. ≈ 266°, vCO in KBr 1932/cm.

g) Spektroskopische Menge Monocarbonylverbindung als Nebenprodukt (Tab. 5).

h) Osmonetrisch in Benzol.

i) gelb, schwerlöslich, vCO in KBr 1960/cm.

j) Bildung einer olivbraunen, acetonlöslichen Verbindung derselben empirischen Zusammensetzung (aus Benzollösung).

k) [Ru(CO)₂(L'')₂](506,3)

l) ziegelrot Polymeres, Zers.-P. > 180°, vCO in KBr 1961/cm.

m) [Ru₂(CO)₄(CH₃)₂NCHO]₂ (1492,4)

n) olivgrünes Polymeres, Zers.-P. > 160°, vCO in KBr 1931 ss, 1647/cm s.

Ber. C:26.13 H:5.01 Ru:J:Se =
Gef. C:25.8 H:5.2 Ru:J =
Ber. C:16.85 H:3.20 Ru:J =
Gef. C:17.0 H:3.3 J:1:1.97

Ber. C:19.33 H:2.87
Gef. C:18.7 H:2.8

Ber. C:33.21 H:2.78
Gef. C:33.5 H:2.7

Ber. C:32.19 H:2.50 N:0.94 Ru:J:Se =
Gef. C:32.1 H:2.5 N:1.0 J:1.98:1.03

Tab. 3. Substituierte Dicarbonylruthenium(II)-jodide Ru(CO)₂L₂J₂ aus Ru(CO)₂(p-NH₂C₆H₄CH₃)₂J₂ (2-4)

Verbindung	Ligand L	Reakt- Temp./Zeit [Min.]	Summenformel (Mol.-Gew.)	Schmp. a) Farbe	Ru	Analyse					
						C	H	J	P, As, Se	A, b)	
1-10	P(C ₆ H ₅) ₃ Triäthylphosphin	70°/60	C ₁₄ H ₃₀ J ₂ O ₂ P ₂ Ru (647,2)	80° farblos 115° rostrot	Ber. 15,62 Gef. 15,9	25,98 26,7	4,67 4,7	39,21 39,1	P, As, Se	+	
4-10											
1-12	P(C ₆ H ₅) ₃ Triphenylphosphin	80°/20	C ₃₈ H ₃₀ J ₂ O ₂ P ₂ Ru (935,5)	320° a) zitronengelb 135° c) rostrot	Ber. 10,80 Gef. 10,9	48,79 49,4	3,23 3,4	34,15 34,3	P, As, Se	+	
4-12											
2-14	P(C ₂ H ₅) ₂ C ₆ H ₅ d) Diäthylphenylphosphin	75°/15	C ₂₂ H ₃₀ J ₂ O ₂ P ₂ Ru (743,3)	146° c) orangerot 162° c) rostrot	Ber. 13,61 Gef. 13,8	35,54 36,3	4,07 4,2	34,15 34,3	P, As, Se	+	
4-14											
1-16	As(C ₂ H ₅) ₃ Triäthylarsin	60°/20	C ₁₄ H ₃₀ As ₂ J ₂ O ₂ Ru (735,1)	80° farblos 125° c) hellrot	Ber. 13,75 Gef. 13,6	22,82 23,0	4,11 4,0	34,53 34,1	P, As, Se	+	
2-16											
4-16											IR-spektroskopisch
1-18	As(C ₆ H ₅) ₃ Triphenylarsin	80°/40	C ₃₈ H ₃₀ As ₂ J ₂ O ₂ Ru (1023,4)	289° a) zitronengelb	Ber. 9,88 Gef. 9,9	44,70 44,5	2,94 3,0	14,63 14,7	P, As, Se	+	
2-18											
1-26	Se(C ₂ H ₅) ₂ d) Diäthylselenid	70°/30	C ₁₀ H ₂₀ J ₂ O ₂ RuSe ₂ (685,1)	105° a) zitronengelb 85° c) orangebraun	Ber. 17,3 Gef. 17,3	2,9 2,9	2,94 2,94	23,00 23,00	P, As, Se	+	
2-26											

a) „Momentanschmelzpunkt“ (s. S. 2169).

b) Ausbeute: ++ fast quantitativ (80–100%), + gut (40–80%), – gering (5–20%).

c) Beim Schmelzen tritt Isomerisierung zum Derivat mit Struktur I ein.

d) Daneben entstehen spektroskopische Mengen Monocarbonylverbindung.

e) Wegen der geringen Menge nicht umkristallisiert.

Tab. 4. Substituierte Dicarboxyldihalogenoruthenium(II)-bromide und -chloride, $Ru(CO)_2L_2X_2$ bzw. $Ru(CO)_2L''X_2$ (b und c in den Verbindungsnummern bedeuten Bromid bzw. Chlorid)

Verbindung	Ligand L bzw. L''	X	dargest. aus	Reinigungs- Methode	Summenformel (Mol.-Gew.)	Schmp. a) Farbe	Ru	Analys. C	H	X
1-1b	Piperidin	Br	1-1	a, b*)	$C_{12}H_{22}Br_2N_2O_2Ru$ (487,2)	220° farblos	20,74	29,58	4,55	32,79
2-1b	Piperidin	Br	2-1	b	$C_{12}H_{22}Br_2N_2O_2Ru$ (487,2)	>160° a) ockergelb	Gef.	29,6	4,6	32,3
3-1b	Piperidin	Br	3-1	a	$C_{12}H_{22}Br_2N_2O_2Ru$ (487,2)	212° zartgelb	Gef.	20,7	29,5	4,5
3-1c	Piperidin	Cl	3-1b	a	$C_{12}H_{22}Cl_2N_2O_2Ru$ (398,3)	208° fast farblos	Gef.	29,6	4,6	17,80
2-2b	Pyrrolidin	Br	2-2	b	$C_{10}H_{18}Br_2N_2O_2Ru$ (452,2)	166° a) ockergelb	Ber.	22,01	26,56	4,01
2-2c	Pyrrolidin	Cl	2-2	b	$C_{10}H_{18}Cl_2N_2O_2Ru$ (370,2)	220° a) zartgelb	Gef.	21,6	26,5	4,0
2-3c	Pyridin	Cl	2-3b	a	$C_{12}H_{16}Cl_2N_2O_2Ru$ (386,2)	≈250° a) hellgelb	Ber.	32,5	4,9	19,3
2-4b	<i>p</i> -Toluidin	Br	2-4	a	$C_{16}H_{18}Br_2N_2O_2Ru$ (531,2)	235° a) gelb	Gef.	37,5	2,7	18,1
2-4c	<i>p</i> -Toluidin	Cl	2-4b	a	$C_{16}H_{18}Cl_2N_2O_2Ru$ (442,3)	≈220° a) hellgelb	Gef.	36,1	3,5	13,2
1-12b	Triphenylphosphin	Br	1-12	a	$C_{38}H_{30}Br_2O_2P_2Ru$ (841,5)	335° a) fast farblos	Ber.	12,01	60,65	4,02
1-12c	Triphenylphosphin	Cl	1-12b	a	$C_{38}H_{30}Cl_2O_2P_2Ru$ (752,6)	310° a) farblos	Ber.	12,0	60,3	4,0
1-13b	Tricyclohexylphosphin	Br	1-13	a	$C_{38}H_{66}Br_2O_2P_2Ru$ (877,9)	300° a) farblos	Gef.	11,50	11,7	18,3
4-14b	Diäthylphenylphosphin	Br	4-14	b	$C_{22}H_{30}Br_2O_2P_2Ru$ (649,4)	>170° b) tiefgelb	Ber.	15,56	40,65	4,65
1-16b	Triäthylarsin	Br	1-16	b	$C_{14}H_{30}As_2Br_2O_2Ru$ (641,1)	106° farblos	Gef.	15,77	26,23	4,71
2-16b	Triäthylarsin	Br	2-16	b	$C_{14}H_{30}As_2Br_2O_2Ru$ (641,1)	86° tiefgelb	Gef.	15,7	26,1	4,8
1-18b	Triphenylarsin	Br	1-18	a	$C_{38}H_{30}As_2Br_2O_2Ru$ (929,4)	300° a) fast farblos	Ber.	10,87	49,11	3,25
1-18c	Triphenylarsin	Cl	1-18b	a	$C_{38}H_{30}As_2Cl_2O_2Ru$ (840,5)	292° a) farblos	Gef.	10,8	48,4	3,2
1-19b	Triphenylselenin	Br	1-19	a	$C_{38}H_{30}Br_2O_2RuSe_2$ (1023,1)	280° hellgelb	Gef.	9,88	44,61	2,96
1-19c	Triphenylselenin	Cl	1-19	a	$C_{38}H_{30}Cl_2O_2RuSe_2$ (934,1)	265° farblos	Ber.	9,9	44,6	2,9
1-21b	Tetrahydrothiophen	Br	1-21	a	$C_{10}H_{16}Br_2O_2RuS_2$ (493,3)	116° fast farblos	Gef.	48,2	3,1	7,59
1-21c	1,4-Dithian	Br	(3)-22	a	$C_{10}H_{16}Br_2O_2RuS_4$ (557,4)	230° a) bläugelb	Ber.	24,3	3,2	7,4
1-26b	Diäthylselenid	Br	1-26	a	$C_{10}H_{20}Br_2O_2RuSe_2$ (591,1)	85° hellgelb	Gef.	20,4	2,9	2,89
2-31b	1,2-Bis-diphenylseleno-äthan	Br	2-31	b	$C_{14}H_{14}Br_2O_2RuSe_2$ (657,1)	≈185° a) zitronengelb	Ber.	17,10	20,31	3,41
							Gef.	16,7	20,5	3,4
							Gef.	29,25	2,15	2,2

a) „Momentanschmelzpunkt“ (s. S. 2169). b) Unter Isomerisierung zu 1-14b (s. unten). *) Reinigungs-Methode a, b s. S. 2175, Abschnitt V.

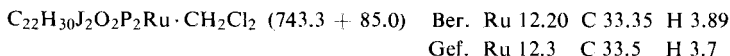
In ähnlicher Weise wurden die Verbindungen (Momentan-Schmp.) 2-3 (250°), 2-4 (230°) 2-6 (315°), 1-11 (270°), 1-12 (320°), reines 1-13 (268°), 1-18 (289°) und 1-19 (271°)^{2, 11, 12} dargestellt und aus Methylenchlorid durch Zugeben einer vierfachen Menge Pentan gefällt.

II. Substituierte Dicarboxylruthenium(II)-jodide aus $Ru(CO)_2(p-NH_2C_6H_4CH_3)_2J_2$ (Tab. 3)

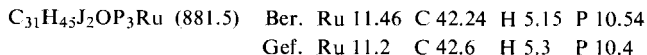
Etwa 1 mMol (625 mg) *p*-Toluidinkomplex 2-4 wird im Schlenk-Rohr mit einem geringen molaren Überschuß des Liganden in warmer benzolischer Lösung (20 ccm) entsprechend Tab. 3 umgesetzt. Nach beendeter Reaktion werden Lösungsmittel und *p*-Toluidin i. Hochvak. entfernt. Die Isomeren mit den Liganden 10, 16 und 26 lassen sich an einer 30-cm-Säule von Silicagel (Merck, 0.2—0.5 mm, Aktivität III) mit Benzol/Pentan ansteigenden Benzolgehalts (beginnend 1 : 4) trennen. Die Isomeren mit den Phosphinen 12 und 14 kristallisieren getrennt aus der durch Zugabe von Pentan übersättigten Lösung in Methylenchlorid. Nach Auslesen von Hand wird mehrmals umkristallisiert. Bei Verwendung von 2-4b, c entstehen ganz analog die entsprechenden Bromide und Chloride.

III. Weitere Rutheniumcarbonyljodide mit Diäthylphenylphosphin

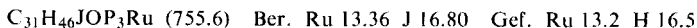
1. *trans-L-Dijodo-bis(diäthylphenylphosphin)-dicarbonylruthenium(II)* (1-14): Nach Tab. 3 dargestelltes *all-trans*-Derivat 4-14 wird in einem kleinen Reagenzglas mit Hilfe des Schmelzpunktapparats solange auf etwa 180° (Badtemperatur) erhitzt, bis eine klare gelbe Flüssigkeit vorliegt (etwa 2—5 Min.). Man kristallisiert einmal aus CH_2Cl_2 /Pentan. Fast farblose Nadeln, Schmp. 157°. In gleichfalls quantitativer Ausb. entsteht die Verbindung beim Erhitzen von 3-14 unter denselben Bedingungen.



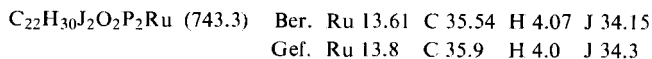
2. *cis-X-Dijodo-tris(diäthylphenylphosphin)-carbonylruthenium(II)* (6-14): 0.53 g (1.3 mMol) Rutheniumcarbonyljodid werden mit 2.1 g (13 mMol) Diäthylphenylphosphin in 5 ccm Benzol 20 Stdn. gekocht. Nach Filtrieren (G 4) trocknet man i. Hochvak. und kristallisiert mehrmals aus CH_2Cl_2 /Pentan. Eigelbe, strahlig verwachsene Nadeln oder rhombische Platten, Schmp. 218°; Ausb. 1.0 g (87%). Die Verbindung entsteht in gleichfalls sehr guter Ausbeute aus 4-14 bei Kochen mit überschüssigem Phosphin in benzolischer Lösung während 5 Stdn.



3. *Hydrido-jodo-tris(diäthylphenylphosphin)-carbonylruthenium(II)*: 0.2 g 6-14 in wenig Benzol werden mit einer äthanolischen Lösung von 0.5 g KOH unter Rühren solange auf 60° erhitzt, bis die Mischung praktisch farblos ist. Man verdünnt mit Wasser, trennt die Benzolphase ab und bringt zur Hochvak.-Trockne. Aus CH_2Cl_2 /Pentan kristallisieren in der Kälte große farblose Kristalle, „Momentan-Schmp.“ 154°; Ausb. 0.08 g (47%).



4. *all-cis-Dijodo-bis(diäthylphenylphosphin)-dicarbonylruthenium(II)* (3-14): Man löst 0.2 g 6-14 in 5 ccm warmem Benzol und leitet während 1 Stde. langsam Kohlenoxid durch die Lösung. Dann wird mit Pentan gefällt und von der (zuweilen ölig anfallenden) ausgeschiedenen Substanz dekantiert. Wiederholtes Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Pentan ergibt zitronengelbe Blättchen vom „Momentan-Schmp.“ 160°; Ausb. ca. 0.12 g (70%). Trennung der opt. Isomeren wurde nicht versucht.



IV. *Dijodo-(1.2-bis-diphenylphosphino-äthan)-dicarbonylruthenium(II)* (2-15): 0.36 g (0.5 mMol) 2-4 werden in 20 ccm Benzol $\frac{1}{2}$ Sde. mit der stöchiometrischen Menge des *Diphosphins* (0.2 g) bei 50–60° gerührt. Man engt dann auf etwa 2 ccm ein und chromatographiert mit Benzol/Pentan (etwa 1:1) an einer 30-cm-Silicagel-Säule. Die ausgetragene, in einer orangefarbenen, verwaschenen Zone laufende Substanz wird aus Methylenchlorid durch Zugabe von Pentan unter gutem Schütteln langsam gefällt, wobei sich die gesuchte Verbindung in kleinen orangefarbenen Kristallen am Boden absetzt. Das daneben auftretende hellgelbe, wenig definierte Monocarbonyl-Derivat kann in leichten Flocken in Suspension gehalten werden und wird dekantiert. Man wiederholt den Fällungsvorgang und kristallisiert einmal vorsichtig aus denselben Lösungsmitteln. Die Substanz schmilzt auch bei raschem Erhitzen nicht unzersetzt, da ab etwa 150° Vernetzung unter CO-Abgabe eintritt. Ausb. 0.12 g (29%).

$C_{28}H_{24}J_2O_2P_2Ru$ (809.3) Ber. Ru 12.48 C 41.55 H 2.99 J 31.35

Gef. Ru 12.7 C 41.5 H 3.0 J 31.6

V. Umsetzung der substituierten Rutheniumcarbonyljodide mit Brom bzw. Chlor

Entsprechend Tab. 4 wird die *Jodoverbindung* (50–200 mg) im Reagensglas mit 2–10 ccm CH_2Cl_2 gelöst. Auf Zugabe von einigen Tropfen *Brom* bzw. beim Einleiten von trockenem *Chlor* scheidet sich unter Verfärbung nach Tiefbraun augenblicklich elementares Jod aus, das bei fortgesetzter Halogenierung zu Jodhalogeniden weiterreagiert; da hierbei die Komplexe in einigen Fällen zerstört werden können, wird der Br_2 - bzw. Cl_2 -Überschuß möglichst rasch i. Vak. entfernt oder auch mit Cyclohexen beseitigt. Die entstehenden gelben bis farblosen Verbindungen werden je nach Löslichkeit aus CH_2Cl_2 /Pentan umgefällt (in Tab. 4 mit a bezeichnet) oder in CH_2Cl_2 aufgenommen und mit geeignet zu wählenden CH_2Cl_2 /Pentan-Mischungen (1:5 bis 2:1) über eine dicke Schicht Al_2O_3 filtriert, wobei das Jod weitgehend zurückgehalten wird (b). Vorsichtiges Überschichten der gesättigten Lösung in CH_2Cl_2 mit Pentan und Aufbewahren bei -20° führt nach einigen Stdn. zu gut ausgebildeten Kristallen reiner Substanz, meist in fast quantitativer Ausb. (Tab. 4).

In Analogie dazu wurden weitere Verbindungen aus den zugrunde liegenden Jodokomplexen dargestellt und nach ihrem IR-Spektrum zugeordnet. Der vollständige Halogenaustausch wurde durch qualitative Jodanalyse (negativ!) bestätigt.

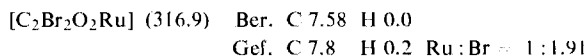
1-1c farblos, Schmp. 214° (a)	4-14c eigelb, Schmp. $>170^\circ$ *) (Isomerisierung) (b)
2-3b gelb, Schmp. 270° *) (a)	6-14b blaßgelb, Schmp. 235° *) (a)
2-5b hellgelb, — (b)	2-15b, c hellgelb, Schmp. $>170^\circ$ *) (Zers.) (b)
2-6b hellgelb, — (b)	1-16c farblos, Schmp. 121° (b)
1-10b farblos, Schmp. 123° (b)	2-16c gelb, Schmp. 80° (b)
1-11b farblos, Schmp. 274° *) (a)	1-28b hellgelb, Schmp. 152° (a)
1-14b farblos, Schmp. 127° (a)	

Bei der Halogenierung der Verbindungen 2-14 und 3-14 bilden sich infolge Wanderung des Phosphinliganden quantitativ die Derivate 1-14b, c, während die Bromierung von 2-21 und 2-24 bzw. Chlorierung von 4-12 und 1-26 den CO-Spektren zufolge zur Bildung nicht trennbarer Isomergemische führte. Zur Chlorierung von 6-14 vgl. I. c.¹⁵⁾, Abschnitt 2c).

*) „Momentanschmelzpunkt“ (s. S. 2169).

VI. Polymeres Dihalogeno-dicarbonylruthenium(II)

1. Feinstverteiltes polymeres $[Ru(CO)_2J_2]_n$ wird in CCl_4 -Suspension mit überschüssigem *Brom* einige Min. geschüttelt, wobei durch ausgeschiedenes Jod die Farbe nach Tiefbraun wechselt. Man zentrifugiert den Bodenkörper, dekantiert und wiederholt die Umsetzung. Nach mehrfachem Waschen mit CCl_4 trocknet der Niederschlag zu einem gelben bis braunen, unsmelzbaren Pulver, das nur wenig Jod enthält. Ausb. ca. 85%.



2. Eine der Verbindungen **1-27** oder **1-29** wird in CH_2Cl_2 gelöst und unter Schütteln mit überschüssigem *Brom* bzw. *Chlor* behandelt (mit Cl_2 reagiert **1-28** in gleicher Weise und ebenso **1-28**, **29b**, **c**). Nach einiger Zeit scheidet sich olivbrauner (Br_2) bzw. hellgelber (Cl_2) Niederschlag aus, der heiß gewaschen und bei 100° getrocknet wird. Die amorphen, unlöslichen Produkte schmelzen nicht unterhalb 360° und besitzen je zwei breite, intensive νCO -Absorptionen^{8a}). Die Ausb. liegt bei 20–70%. Aus den abgetrennten Lösungen ließen sich die Halogenide $Te(C_6H_5)_2X_2$ isolieren, die nach Schmp. und Analyse identifiziert wurden. Beispiel:

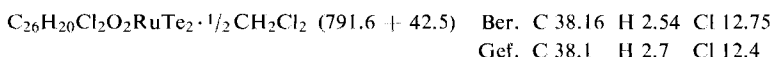
VII. Substituierte Carbonylruthenium(II)-chloride aus $RuCl_{3/4} \cdot xH_2O$

1. *Dichloro-bis(diphenylselen)-dicarbonylruthenium(II)* (**1-28c**): Die siedende Lösung von 0.60 g $RuCl_3$ (wasserhaltig, geringe Anteile Ru^{IV} ; 37.6% $Ru \cong 2.2$ mMol) in 20 ccm Äthanol wird 4 Stdn. mit CO gesättigt, bis die matt dunkelbraune Färbung in ein leuchtendes Braunrot umgeschlagen ist. Man fügt sodann 3.0 g (13 mMol) *Diphenylselen* zu und erhitzt unter weiterem Einleiten von CO noch 1 Stde. Die Lösung ergibt nach Abziehen des Alkohols ein braunschwarzes Öl, aus dem bei Anwendung von Aktivkohle und Al_2O_3 eine kristalline Verbindung erhalten wird. Aus Benzol, dann CH_2Cl_2 /Pentan hellgelbe Nadeln, Schmp. 168° ; Ausb. 0.39 g (25%).

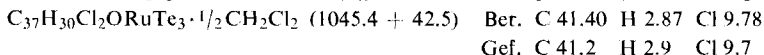


2. *Dichloro-bis(diphenyltellur)-dicarbonylruthenium(II)* (**1-29c**) und *Dichloro-tris(diphenyltellur)-carbonylruthenium(II)*: Wie vorstehend werden 0.80 g wasserhaltiges *Rutheniumchlorid* (3 mMol Ru) mit 3.3 g (12 mMol) *Diphenyltellur* unter CO -Atmosphäre umgesetzt. Man erhitzt, bis die Lösung sich nicht mehr weiter aufhellt. Der orangegelbe Niederschlag wird nach Waschen mit Äthanol aus Benzol und anschließend CH_2Cl_2 /Pentan fraktioniert umkristallisiert.

Substanz A: Hellgelbe Nadeln, die ab 150° verknistern, Schmp. 168° , Ausb. 0.62 g (25%).



Substanz B: Orangegoldene Blättchen, „Momentan-Schmp.“ 177° ; Ausb. 1.3 g (40%).



In Tab. 5 sind die CO -Streckfrequenzen der (oft nur als Nebenprodukte beobachteten) Monocarbonylverbindungen zusammengestellt.

Die Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektralphotometer, Modell 21, mit LiF-Optik aufgenommen. Zur Korrektur der Bandenlage wurde auf die Absorption von flüssigem CH_2Cl_2 bei $2305/cm$ bezogen.

Tab. 5. νCO -Absorptionen der dreifach substituierten Derivate $\text{Ru}(\text{CO})\text{L}_3\text{X}_2$

Verbindung (R = C_6H_5)	$\nu\text{C}\equiv\text{O}$ (cm^{-1})		Entstehung gemäß
	in CH_2Cl_2	in KBr	
$\text{Ru}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_3\text{J}_2$ *)	1942		Tab. 2
$\text{Ru}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{R}]_3\text{J}_2$	1941		III. 2.
$\text{Ru}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{R}]_3\text{Br}_2$	1941		Tab. 4
$\text{Ru}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{R}]_3\text{Cl}_2$ *)	1971		Tab. 4 (**)
$\text{RuH}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{R}]_3\text{J}$	1918		III. 3.
$\text{Ru}(\text{CO})(\text{SbR}_3)_3\text{J}_2$ *)	1945	1943	Tab. 2
$\text{Ru}(\text{CO})[\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3\text{J}_2$ *)	1965		Tab. 2
$\text{Ru}(\text{CO})[\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3\text{J}_2$ *)	1942		Tab. 2
$\text{Ru}(\text{CO})[\text{Te}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]_3\text{J}_2$ *)	1931		Tab. 2
$\text{Ru}(\text{CO})(\text{TeR}_2)_3\text{J}_2$ *)	1946	1943	Tab. 2
$\text{Ru}(\text{CO})(\text{TeR}_2)_3\text{Br}_2$		1946	Tab. 2
$\text{Ru}(\text{CO})(\text{TeR}_2)_3\text{Cl}_2 \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1948	1932	VII. 2.

*) Nur IR-spektroskopisch nachgewiesen.

**) Vgl. I. c. 151.

[18/70]