

Peter John

## Strukturbestimmung isomerer Rutheniumverbindungen des Typs $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{X}_2$ durch Infrarot ( $\nu\text{CO}$ )- und Dipolmomentmessungen<sup>1)</sup>

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 13. Januar 1970)

Bei den in vorstehender Abhandlung<sup>1)</sup> beschriebenen isomeren oktaedrischen Rutheniumcarbonylverbindungen  $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{X}_2$  (L = Organo-Liganden mit Donoratomen der 5. bzw. 6. Gruppe; X = Cl, Br, I) läßt sich zunächst nach Intensität und Anzahl der CO-Valenzschwingungen zwischen *trans*- und *cis*-Dicarbonylkomplexen entscheiden. Die in drei Gruppen auffällig abgestuften Gesamtdipolmomente von Verbindungen der drei möglichen *cis*-CO-Strukturen erlauben eine eindeutige Strukturzuordnung der einzelnen Substanzen und ebenso die Ermittlung der Partialmomente der vorkommenden Bindungstypen, die zur Deutung der Strukturverhältnisse bei planaren und oktaedrischen Übergangsmetall-Verbindungen allgemein verwendet werden können. — Die unterschiedliche Stellung der Liganden kommt außerdem in der relativen Lage der  $\nu\text{CO}$ -Frequenzen sowie in Protonen-Resonanz-Spektren zum Ausdruck.

### The Structures of Ruthenium Dicarbonyl Halide Isomers, $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{X}_2]$ , Determined by Means of CO Stretching Frequency and Dipole Moment Data<sup>1)</sup>

The isomeric octahedral ruthenium carbonyl complexes of formula  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{X}_2]$  (L = organo derivatives of group Vb and VIb elements; X = Cl, Br, I), described in the preceding publication, are identified as *trans*- or *cis*-dicarbonyl complexes by consideration of the intensity and number of CO stretching frequencies. The *cis*-isomers show total dipole moments which fall distinctly into three groups, enabling the exact assignment of the 3 possible *cis*-CO-structures to be made. Group moments of individual bonds can be calculated which may be used in a discussion of the structural properties of both octahedral and square planar transition metal complexes. The arrangements of ligands in the different isomers can also be obtained from the relative positions of the  $\nu\text{CO}$  frequencies and from  $^1\text{H}$ n.m.r. data.

Unpolare Oktaeder-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{MA}_2\text{B}_2\text{C}_2$  können in 5 stereoisomeren Formen auftreten, deren richtige Zuordnung zuweilen Schwierigkeit bereitet hat<sup>2-5)</sup>. In der vorstehenden Abhandlung<sup>1)</sup> (s. dort Abbild. 1)

<sup>1)</sup> 162. Mitteil. über Metallcarbonyle von W. Hieber und Mitarbb. — 161. Mitteil.: W. Hieber und P. John, Chem. Ber. 103, 2161 (1970), vorstehend.

<sup>2)</sup> R. J. Irving, J. chem. Soc. [London] 1956, 2879.

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

<sup>4)</sup> R. C. Taylor und W. D. Horrocks, Inorg. Chem. 3, 584 (1964).

<sup>5)</sup> A. Araneo und C. Bianchi, Gazz. chim. ital. 97, 885 (1967).

wurden die Strukturen der untersuchten Rutheniumverbindungen  $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{X}_2$  (L = Ligand, X = Halogen) wie folgt bezeichnet (fettgedruckte Ziffern \*<sup>1)</sup>):

Kenn-Nummer	$\text{Ru}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{X}_2$				
	1	2	3	4	5
CO	<i>cis</i>	<i>cis</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>trans</i>
L	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>
X	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>
Symmetrie	$\text{C}_{2v}$	$\text{C}_{2v}$	$\text{C}_1$	$\text{C}_{2h}$	$\text{C}_{2v}$
			2 optische Isomere	(pseudo- $\text{D}_{2h}$ )	

Diese Zuordnung wird im folgenden anhand von IR-Spektren und Dipolmomenten näher begründet. Dabei ergibt sich eine erste Unterscheidung in *trans*- und *cis*-Carbonylderivate aus der Messung der CO-Streckschwingungen.

### 1. *trans*-Dicarbonyl-Komplexe

Bei den thermisch unbeständigen Phosphinderivaten 4-10, 12, 13, 14 sowie der entsprechenden Triäthylarsinverbindung 4-16 (Nummern der Liganden s. Tab. 2) tritt nur je *eine*  $\nu\text{CO}$ -Bande auf (Tab. 1), nämlich die *antisymmetrische* Schwingung ( $\text{B}_u$ ) endständiger Carbonylgruppen in *trans*-Position. Aufgrund der Dipolmomente  $\mu < 1 \text{ D}$  von 4-10 und 4-14 wurde die hochsymmetrische *all-trans*-Struktur gesichert. Die in der Hitze auftretende *Isomerisierung* zu *cis*-CO-Komplexen des Typs 1 erfolgt nach *Chatt*<sup>3)</sup> wegen der Tendenz des Kohlenoxids zur Ausbildung von Valenzen mit starkem Doppelbindungscharakter. Demnach ist eine *trans*-Stellung des wirksamen Acceptors CO zu ebenfalls stark rückbindenden Molekülen (CO, Phosphine) energetisch ungünstig, da z. B. beide CO-Molekeln *dasselbe* d-Orbital des Zentralmetalls beanspruchen<sup>5)</sup>. Darüber hinaus entsteht offenbar auch durch die häufig beobachtete *trans*-Position von Phosphorliganden<sup>6-9)</sup> ein stabiles  $\sigma$ - $\pi$ -Bindungssystem. Das Zusammenwirken beider Faktoren begründet, daß ein Vertreter der zweiten *trans*-Dicarbonyl-Struktur, 5, in keinem Falle beobachtet werden konnte. — Beide *trans*-Ligand-Formen, 1 und 4, lassen sich *photochemisch* ineinander überführen<sup>10)</sup>.

Tab. 1.  $\nu\text{CO}$ -Absorptionen der *all-trans*-Isomeren  $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{X}_2$ <sup>a)</sup>

Ligand L	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
$\nu\text{C}=\text{O} \text{ (cm}^{-1}\text{) X} = \text{J}$	1973	1990	1998	1987	1987
Br			2001		
Cl			2003		

a) Gemessen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

\*<sup>1)</sup> Die Ziffernsymbolik zur Bezeichnung der einzelnen Verbindungen wurde von der vorstehenden Abhandlung<sup>1)</sup> übernommen.

<sup>6)</sup> R. J. Angelici, F. Basolo und A. J. Poe, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2215 (1963); Th. Kruck und M. Noack, Chem. Ber. **96**, 3028 und 3035 (1963); R. Poilblanc und M. Bigorgne, Bull. Soc. chim. France **1962**, 1301.

<sup>7)</sup> J. Chatt und R. G. Wilkins, J. chem. Soc. [London] **1952**, 4300.

<sup>8)</sup> W. Hieber, M. Höfler und J. Muschi, Chem. Ber. **98**, 311 (1965).

<sup>9)</sup> W. Hieber und H. Tengler, Z. anorg. allg. Chem. **318**, 136 (1962).

<sup>10)</sup> P. R. Brookes und B. L. Shaw, Chem. Commun. **1968**, 919.

## 2. *cis*-Dicarbonyl-Komplexe mit Liganden ER<sub>3</sub> der 5. Gruppe (E = N, P, As, Sb)

Die drei übrigen Strukturtypen 1–3 der Verbindungen Ru(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>X<sub>2</sub> lassen im  $\nu$ CO-Bereich je 2 *gleich intensive* Banden erwarten, wie sie zwei endständigen CO-Molekülen mit *orthogonalen* Bindungen zum Metallatom zugeschrieben werden<sup>11</sup>). Die endgültige Zuordnung von *cis*-CO-Phosphin-Komplexen der Eisen-Homologen zu einer dieser drei Strukturen ließ sich in Einzelfällen schon früher vornehmen.

So schreibt man den analog zusammengesetzten Eisenverbindungen Fe(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (L = Phosphine, X = Cl, Br, J) mit Dipolmomenten von 3.95 bis 4.2 D *trans*-Ligand-Struktur (I) zu<sup>12</sup>). Im Unterschied dazu nahm man bei entsprechenden Rutheniumderivaten ( $\mu = 4.4\text{--}5.05$  D)<sup>3</sup>) zunächst *cis*-Stellung der Phosphorliganden wie bei 2 an, eine Auffassung, die revidiert werden mußte, als Untersuchungen der <sup>31</sup>P-<sup>31</sup>P-Kopplung in Verbindungen mit Dimethylphenylphosphin<sup>13</sup>) ebenfalls das Vorliegen von Typ I ergaben. — Darüber hinaus bilden sich aus dem *trans*-PR<sub>3</sub>-Komplex (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) Ru(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>14</sup>) mit Halogen die mit den hier beschriebenen Verbindungen<sup>1</sup>) I-12 (b, c = Bromid bzw. Chlorid) identischen Derivate Ru(CO)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X = J, Br, Cl). Da diese Reaktion, in Analogie zur Bildung von *cis*-Fe(CO)<sub>4</sub>X<sub>2</sub><sup>15</sup>) aus Eisenpentacarbonyl, wohl ebenso zum *cis*-Halogenokomplex führt, wird für jene die Struktur I wahrscheinlich\*).

### 2a) Voraussetzungen einer vektoriellen Betrachtung

Eine Zuordnung aller drei möglichen Strukturen 1–3 läßt sich nun, nach einigen prinzipiellen Überlegungen, am Beispiel der in reiner Form isolierten drei *cis*-CO-Komplexe mit Piperidin<sup>1</sup>), Ru(CO)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NH)<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, vornehmen.

Die Dipolmomente von *cis*-Dicarbonylderivaten mit Liganden der Stickstoff-Homologen können zu drei deutlich voneinander *abgestuften Gruppen* zusammengefaßt werden, deren gemessene Gesamtmomente bei etwa 4, 6 und 9.5 D liegen (Tabb. 2 und 3). Man darf annehmen, daß Verbindungen derselben Gruppe auch einander *analoge Strukturen* besitzen, sofern Überschneidungen — bei entsprechend engen Fehlergrenzen — ausgeschlossen werden können. Tatsächlich sind die durch Meßgrößen verursachten Fehler durchschnittlich kleiner als 0.3 D (s. exper. Teil), während die bei Verwendung des Lösungsmittels Benzol prinzipiell mögliche Erhöhung der Meßwerte nur in besonderen Fällen 0.2 D überschreitet, im Vergleich zur Messung in Cyclohexan<sup>16, 17</sup>).

Die *Metall-CO-Bindung* wurde in einer Reihe von Carbonylkomplexen (z. B. Mn(CO)<sub>5</sub>J<sup>18</sup>), *cis*-Fe(CO)<sub>4</sub>J<sub>2</sub><sup>15</sup>) als nur *wenig polar* erkannt ( $\mu_{M-CO} < 0.5$  D). Die *Richtung* dieses Partialmoments kann durch Dipolmessungen nicht festgestellt

\*) *Ann. bei der Korrektur* (13. 3. 1970): Diese Auffassung wurde inzwischen bestätigt, s. R. Burt, M. Cooke und M. Green, J. chem. Soc. [London] A 1969, 2972.

11) W. Beck, A. Melnikoff und R. Stahl, Chem. Ber. **99**, 3721 (1966).

12) G. Booth und J. Chatt, J. chem. Soc. [London] **1962**, 2099.

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

14) J. P. Collman und W. R. Roper, J. Amer. chem. Soc. **87**, 4008 (1965); F. L'Eplattenier und F. Calderazzo, Inorg. Chem. **7**, 1290 (1968).

15) E. Weiss, Z. anorg. allg. Chem. **287**, 223 (1956).

16) W. Hieber und W. Beck, Z. anorg. allg. Chem. **305**, 265 und 274 (1960).

17) K. Fichtel, Dissertat., Univ. München 1961.

18) W. Beck, W. Hieber und H. Tengler, Chem. Ber. **94**, 862 (1961).

Tab. 2. Abstufung der Dipolmomente der Verbindungen Ru(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>X<sub>2</sub> bzw. Ru(CO)<sub>2</sub>L'L''X<sub>2</sub> mit ein- und zweizähligen N,P-Liganden

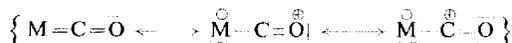
	Ligand L bzw. L''	Halogen X	Dipolmoment $\mu$ [D]		
			1	2	3
1	Piperidin	J	4.3	6.3	9.5*)
		Br	4.2	6.2	9.2*)
		Cl	4.1		
2	Pyrrolidin	J		6.2	
		Br		6.1	
		Cl		5.8	
3	Pyridin	J		7.6*)	
4	<i>p</i> -Toluidin	J		5.8	
5	1,10-Phenanthrolin	J		≈ 8.2)*)	
6	2,2'-Bipyridyl	J		8.0*)	
7	Äthylendiamin	J		6.0	
8	Tetramethyläthylendiamin	J		< 7.5**)	
13	Tricyclohexylphosphin	J	4.9		
10	Triäthylphosphin	J	3.9		
14	Diäthylphenylphosphin	J	> 4.8****)	6.5	9.8
11	Äthylphenylphosphin	J	4.3		
12	Triphenylphosphin	J	4.4		
15	1,2-Bis-diphenylphosphino-äthan	J		6.5	
16	Triäthylarsin	J	4.1	6.4	
		Br		6.2	
18	Triphenylarsin	J	4.2		
		Br	4.3		
19	Triphenylstibin	J	3.3		
		Br	3.9		

\*) Die Löslichkeit beträgt weniger als 10<sup>-3</sup> Mol/l, Fehler bis etwa 1 D möglich.

\*\*\*) Die Substanz zersetzt sich während der Messung, wobei die gemessene Gesamtpolarisation ansteigt.

\*\*\*\*) Die Substanz enthält CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit geringerem Dipolmoment.

werden, selbst ein Orientierungswechsel von Fall zu Fall ist nicht auszuschließen. Zwar besitzt Kohlenstoff gegenüber Ruthenium den elektronegativeren Charakter, doch muß man aus dem Donorverhalten der CO-Molekel und aus der Bindungsordnung in den genannten Carbonylhalogeniden (Mn(CO)<sub>5</sub>J:  $\nu_{\text{CO}} = 2130$  bis  $2000/\text{cm}^{-1}$ ), Fe(CO)<sub>4</sub>J<sub>2</sub>:  $\nu_{\text{CO}} = 2140$ – $2080/\text{cm}^{-1}$ ) auf eine Verschiebung negativer Ladung zum Metall hin schließen, im Sinne der Resonanzformulierung



Das Moment  $\mu_{\text{M} \leftarrow \text{C}}$  wird durch eine Komponente  $\mu_{\text{C} \rightarrow \text{O}}$  umgekehrten Vorzeichens abgeschwächt.

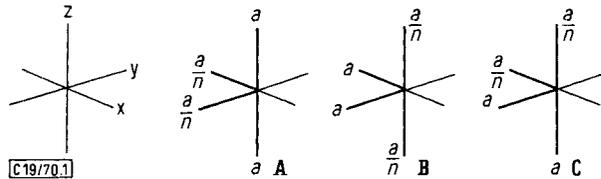
Die Größe von  $\mu_{\text{M}-\text{CO}}$  ist bei den hier betrachteten Isomeren mit demselben Donor und Halogenatom näherungsweise *unabhängig von der räumlichen Stellung der Liganden*, wie aus den sehr ähnlichen Carbonylfrequenzen der je drei *cis*-CO-Komplexe hervorgeht (Tabb. 1<sup>1)</sup> und 3). Wegen der stärkeren M–CO-Rückbindung in den vorliegenden *substituierten* Carbonylhalogeniden ( $\nu_{\text{CO}} \approx 2070$ – $1970/\text{cm}^{-1}$ , Tab. 5) dürfte das Partialmoment  $\mu_{\text{M}-\text{CO}}$  weiter herabgesetzt sein. Die im folgenden aus rechnerischen Gründen eingeführte Vereinfachung  $\mu_{\text{M}-\text{CO}} = 0$  erscheint angesichts der erheblich größeren Teilmomente  $\mu(\text{Metall-Halogen})$  bzw.  $\mu(\text{Metall-Ligand})$  (vgl. Tab. 4) zulässig, ohne die zu treffende Strukturzuordnung zu verfälschen.

<sup>1)</sup> W. E. Wilson, Z. Naturforsch. **13b**, 349 (1958).

<sup>2)</sup> W. Hieber und Th. Kruck, Chem. Ber. **95**, 2027 (1962).

## 2b) Rechnerische Unterscheidung der drei *cis*-CO-Strukturen

In den Komplexen **1**, **2**, **3-1** ist aufgrund der relativen *Elektronegativitäten* von Ruthenium und Jod anzunehmen, daß der Vektor  $\mu_{\text{Ru} \rightarrow \text{J}}$  vom Metall weggerichtet ist, während  $\mu_{\text{M} \leftarrow \text{L}}$  (L = Piperidin) wegen des überwiegenden  $\sigma$ -Charakters der Bindung  $\text{Ru} \leftarrow \text{NH}$  zum Metall hinweisen sollte. Diese Annahme *unterschiedlicher* Anordnung der Partialvektoren liegt einer Reihe von Arbeiten über Dipolmomente von Metallkomplexen zugrunde (vgl. die zu Tab. 4 gegebene Lit.). Der starke Elektronenzug längs der  $\text{L} \rightarrow \text{Ru} \rightarrow \text{J}$ -Bindungsachse wird beispielsweise durch *kinetische* Beobachtungen bestätigt<sup>13)</sup>, läßt sich im vorliegenden Fall aber auch *rechnerisch exakt* nachweisen, wenn man eine weitgehende *Unabhängigkeit* der auftretenden Teilmomente voraussetzt.



Abbild. 1. Die Anordnung der Vektorbeträge  $a$  und  $\frac{a}{n}$  im rechtwinkligen Koordinatensystem bei den drei möglichen *cis*-CO-Strukturmodellen der Verbindungen  $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{X}_2$

Die in Abbild. 1 dargestellten Strukturmodelle A, B und C zeigen die längs der Achsen eines unverzerrten Oktaeders angeordneten Beträge der paarweise auftretenden Vektoren\*)  $a$  und  $\frac{a}{n}$ ; dabei wurde das stets *cis*-ständige Vektorenpaar der Metall-CO-Bindungen gemäß obiger Vereinfachung,  $\mu_{\text{M}-\text{CO}} = 0$ , vernachlässigt. Die Richtung der jeweils doppelt auftretenden  $a$  (bzw.  $\frac{a}{n}$ ) ist gleichsinnig in Bezug auf das Zentralmetall. So weisen z. B. beide  $a$  zum Metall hin oder beide vom Metall weg, da die durch  $a$  dargestellten Koordinationspartner ja identisch sind. Damit entfällt bei A und B jeweils die z-Komponente (vgl. aber 2c). Es läßt sich zeigen, daß unabhängig von  $a$  und  $n$  die Struktur C auf keinen Fall den kleinsten Gesamtvektor ( $\mu_{\text{C}}$ ) besitzt. Ferner kann noch die *Größe von a frei so gewählt* werden, daß  $\mu_{\text{B}} > \mu_{\text{A}}$  wird, d. h.

$$n \geq 1 \text{ (nur positive } n\text{!)} \quad (1)$$

Untersucht man nun die *beiden größeren Gesamtvektorbeträge*,  $\mu_{\text{B}}$  und  $\mu_{\text{C}}$ , so lassen sich zwei Fälle unterscheiden:

$\alpha$ )  $a$  und  $\frac{a}{n}$  sind in Bezug auf das Zentralmetall *gleichsinnig gerichtet*, die Vektoren entlang der z-Achse von Struktur C setzen sich zum *subtraktiven* Betrag  $r = a - \frac{a}{n}$  zusammen. Damit berechnet sich als Gesamtmoment

$$\mu_{\text{C}} = \frac{a\sqrt{2}}{n} \sqrt{n^2 - n + 1} \quad (2\alpha)$$

$\beta$ )  $a$  und  $\frac{a}{n}$  sind in Bezug auf das Rutheniumatom *verschieden orientiert*, z. B.  $a$  vom Metall weg und  $\frac{a}{n}$  zum Metall hin. Infolge der *Addition* der Beträge längs der z-Achse,  $r = a + \frac{a}{n}$ , erhält man nunmehr das im Vergleich zu (2 $\alpha$ ) größere Gesamtdipolmoment

\*) In diesem Abschnitt wird zwischen vektoriellen Größen (fettgedruckt) und (deren zugehörigen) skalaren Größen (Beträge, kursiv gedruckt) unterschieden.

$$\mu_C = \frac{a\sqrt{2}}{n} \sqrt{n^2 + n + 1} \quad (2\beta)$$

In beiden Fällen entspricht das Gesamtmoment von B in dieser formalen Betrachtung dem Ausdruck (3), während bei A mit wachsendem  $n$  rasch kleine Werte erreicht werden (4).

$$\mu_B = a \sqrt{2} \quad (3) \quad \mu_A = \frac{a}{n} \sqrt{2} \quad (4)$$

Die Quotienten der größeren, jeweils von B und C abgeleiteten Gesamtmomente betragen

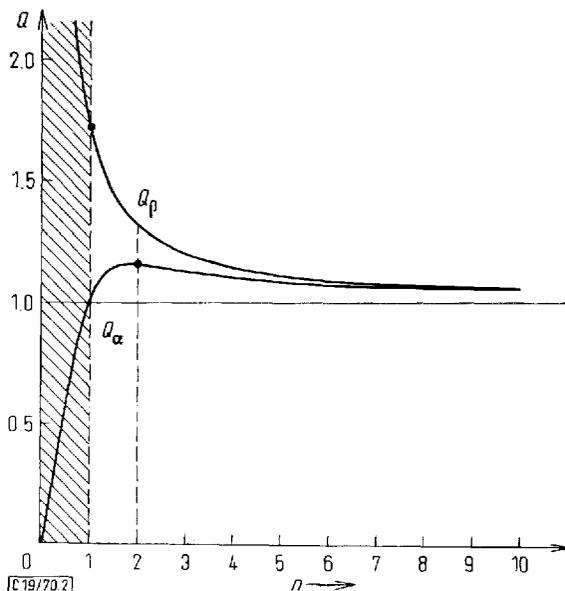
$$Q_\alpha = \frac{\mu_B}{\mu_C} = \frac{a\sqrt{2}}{\frac{a\sqrt{2}}{n} \sqrt{n^2 + n + 1}} \quad (5\alpha) \quad \text{und} \quad Q_\beta = \frac{\mu_C}{\mu_B} = \frac{\frac{a}{n} \sqrt{2} \sqrt{n^2 + n + 1}}{a\sqrt{2}} \quad (5\beta)$$

Aus den 1. Ableitungen derselben, die sich nach entsprechender Umformung zu

$$\frac{dQ_\alpha}{dn} = -\frac{1}{2} \left( 1 - \frac{1}{n} + \frac{1}{n^2} \right)^{-\frac{3}{2}} \cdot n^{-3} \cdot (n-2) \quad (6\alpha) \quad \text{bzw.}$$

$$\frac{dQ_\beta}{dn} = -\frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1}{n} + \frac{1}{n^2} \right)^{-\frac{3}{2}} \cdot n^{-3} \cdot (n+2) \quad (6\beta)$$

berechnen, erhält man für  $n_\alpha = 2$  ein relatives *Maximum*. Nach Voraussetzung,  $n \geq 1$  (1), hat dagegen  $Q_\beta$  im *Definitionsbereich* keinen relativen Extremwert, sondern nimmt mit wachsendem  $n$  *monoton* ab (Abbild. 2).  $Q_\beta$  erreicht demnach seinen höchsten Wert für das kleinste noch *zulässige*  $n$ , also  $n_\beta = 1$ .



Abbild. 2. Graphische Darstellung der Quotienten (5 $\alpha$ ) und (5 $\beta$ ) im Definitionsbereich ( $1 \leq n < \infty$ ;  $x \rightarrow +\infty$ )

Die beiden Quotienten können somit die folgenden maximalen Zahlenwerte nicht überschreiten:

$$Q_{\alpha}(2) = \frac{2}{\sqrt{3}} \approx 1.15 \quad (7\alpha) \qquad Q_{\beta}(1) = \frac{\sqrt{3}}{1} \approx 1.73 \quad (7\beta)$$

Beim Vergleich mit den *gemessenen* Gesamtmomenten der betrachteten Piperidinkomplexe 1,2,3-1, nämlich 4.3, 6.3 und 9.5 D, erkennt man sofort, daß der Quotient der beiden größeren Meßwerte,  $Q_{\text{gemessen}} = \frac{9.5}{6.3} \approx 1.51$ , nur durch *unterschiedliche* Orientierung der Partialmomente  $\mathbf{a}$  und  $\frac{\mathbf{a}}{n}$  bezüglich des Rutheniumatoms erklärt werden kann (Fall  $\beta$ ).

Es zeigt sich somit, daß die Verbindung mit dem *größten* Gesamtmoment (9.5 D) dem Strukturmodell C entspricht; Derivate dieser *all-cis*-Struktur wurden in der vorstehenden Abhandlung<sup>1)</sup> mit Kenn-Ziffer 3 gekennzeichnet. Dem Komplex mit dem *mittelgroßen* Moment 6.3 D muß dieselbe *cis-L*-Struktur (Typ 2) zugrunde liegen wie dem Derivat des *chelatbildenden* aliphatischen N-Liganden Äthylendiamin,  $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2$  (2-7) (6.0 D), während das Isomere, bei dem 4.3 D gemessen wurden, die *cis-CO-trans-L*-Struktur 1 besitzt, in Übereinstimmung mit den Dipolmomenten von Phosphinkomplexen derselben Konfiguration (s. oben).

Diese Strukturzuordnung stimmt sehr gut überein mit den Ergebnissen, die *Chatt*<sup>2)</sup> unabhängig hiervon für Platinverbindungen des Typs  $\text{PtR}_2\text{L}_2\text{X}_2$  (R = Alkyl- oder Arylreste anstelle des Kohlenoxids der vorliegenden Rutheniumverbindungen; L = Phosphine; X = Halogen) berechnet hat. Die für die analogen Konfigurationen (1–5) geforderten, in Abhängigkeit von R und X etwas variierenden Gesamtmomente (ca. 5, 5.5, 9, 0 D und 11 D<sup>21)</sup> konnten allerdings nur \*) am Beispiel der *cis-R-trans-L*-Struktur (Typ 1) experimentell geprüft werden:  $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{R}_2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{R}]_2\text{Cl}_2$ , ber. 3.7, gef. 4.25 D<sup>22)</sup> (R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Die daraus zu fordernde *Ähnlichkeit* der Partialmomente  $\mu_{\text{M}-\text{CO}}$  und  $\mu_{\text{M}-\text{R}}$  ist mehrfach beobachtet worden; sie ergibt sich aus dem Vergleich strukturell ähnlicher Cyclopentadienyl-Komplexe<sup>17)</sup> ebenso wie unmittelbar aus dem Gesamtmoment der Verbindungen  $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$  (0.4 D bei 20% Atompolarisationsanteil)<sup>23)</sup> und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_5$  ( $\mu_{\text{D}} = 0.9$  D)<sup>18)</sup>.

Die für Piperidin-Jod-Derivate geltenden Überlegungen lassen sich beim Ruthenium auf Isomere mit Phosphor- und Arsenorganylen ebenso anwenden wie auf die Verbindungen, in denen das Jod durch Brom bzw. Chlor ersetzt ist (Tab. 3).

Tab. 3. Isomerie von Verbindungen  $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{X}_2$  mit Liganden der N,P-Gruppe

Verbindung Strukturtyp	$\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH})_2\text{Br}_2$			$\text{Ru}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{J}_2$				$\text{Ru}(\text{CO})_2[\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{J}_2$		
	1	2	3	1	2	3	4	1	2	4
$\nu\text{CO}$ -Frequenz [ $\text{cm}^{-1}$ ]	2052 1979	2061 1992	2059 1986 <sup>a)</sup>	2047 1986	2061 2009	2060 1990	1998 <sup>a)</sup>	2032 1972	2054 2003	1988 <sup>b)</sup>
Dipolmoment [D]	4.2	6.2	9.2	4.8	6.5	9.8	0.8	4.1	6.4	

<sup>a)</sup> In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .    <sup>b)</sup> In  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ .    Alle Banden sehr stark.

\*) *Anmerkung bei der Korrektur* (13. 3. 1970): Weitere isomere Strukturen der Verbindungen  $\text{Pt}(\text{CH}_3)_2[\text{E}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{X}_2$  (E = P, As; X = Cl, Br, J) wurden inzwischen ebenfalls aufgefunden, *J. D. Ruddick* und *B. L. Shaw*, *J. chem. Soc. [London] A* **1969**, 2801, 2964 und 2970.

<sup>21)</sup> *J. Chatt* und *B. L. Shaw*, *J. chem. Soc. [London]* **1959**, 705.

<sup>22)</sup> *J. Chatt* und *B. L. Shaw*, *J. chem. Soc. [London]* **1959**, 4020.

<sup>23)</sup> *W. Hieber* und *G. Wagner*, *Z. Naturforsch.* **13b**, 339 (1958).

## 2c) Die Gruppenmomente Ligand-Metall-CO und Halogen-Metall-CO

Eine Vernachlässigung der in *trans*-Stellung bei A und B auftretenden Vektorpaare  $\mathbf{a}$  bzw.  $\frac{\mathbf{a}}{n}$  in obiger Rechnung ((4) und (3)) ist nicht ohne weiteres zulässig, denn jedenfalls wird bei Wechsel der durch sie dargestellten Substituenten L (bei A) bzw. X (bei B) die *Ladungsverteilung* in der x,y-Ebene mitbeeinflusst. Diese sekundären elektronischen Effekte, die sich beispielsweise in der Abhängigkeit der  $\nu\text{CO}$ -Frequenzen ausdrücken (Tab. 5), haben jedoch im vorliegenden Fall wenig Einfluß auf die Gesamtpolarisation (Tabb. 2 und 3). Ähnlich geringe Wirkungen muß man einer möglichen *Verzerrung der Oktaederstruktur* bei Anwesenheit großvolumiger Liganden zuschreiben; sie spielt vielleicht bei  $\text{Ru}(\text{CO})_2[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{J}_2$  (I-19) eine Rolle, dessen Dipolmoment (3.3 D) sehr niedrig ist. Andererseits entspricht die Abnahme der Gesamtmomente isotyper Verbindungen mit  $\text{ER}_3$  als Komplexbildner in der Folge  $\text{E} = \text{P} \rightarrow \text{Sb}^{7, 24)}$  ganz der Abstufung, die bei den freien Liganden  $\text{ER}_3$  selbst gefunden wird. Sie steht offenbar mit der beobachteten Verringerung der Stabilität<sup>11</sup> in engem Zusammenhang<sup>25</sup>. — Die geringe Zunahme der Partialmomente in der Reihe  $\text{M}-\text{Cl} \rightarrow \text{M}-\text{J}$  wurde mehrfach aus dem Zusammenwirken verschiedener Bindungsfaktoren gedeutet<sup>18, 26)</sup>.

Die durch Einsetzen der Meßwerte in die Ausdrücke (4) und (3) zugänglichen *Gruppenmomente* der Bindungen  $\text{X} \leftarrow \text{Ru}-\text{CO}$  bzw.  $\text{L} \rightarrow \text{Ru}-\text{CO}$  berechnen sich zu

$$\frac{a}{n} = \frac{\mu_A}{\sqrt{2}} = \mu_{\text{X}-\text{Ru}-\text{CO}} = 2.8-3.4 \text{ D (4)} \quad \text{und} \quad a = \frac{\mu_B}{\sqrt{2}} = \mu_{\text{L}-\text{Ru}-\text{CO}} = 4.1-4.9 \text{ D (3)}$$

Diese Momente liegen in der Größenordnung von Werten für vergleichbare Bindungen (Tab. 4). Danach sind bei den untersuchten (diamagnetischen) *planaren* und *oktaedrischen* Komplexen die Gruppenmomente nur *wenig abhängig* von *Größe* und *Wertigkeit* des Zentralmetalls sowie der Natur (nur C,H-haltiger) organischer *Substituenten* am jeweiligen  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Ligand-Donoratom (vgl. l. c.<sup>9)</sup>). Ausgenommen hiervon sind bereits die Gruppenmomente der Bindungen  $\text{M} \leftarrow$ -Phosphit, für die sich aus elektronischen und sterischen Gründen oft stark abweichende Ergebnisse berechnen lassen<sup>8, 18, 24)</sup>, sowie aller Bindungen unter Beteiligung elektronenverschiebender Heteroatome, z. B. bei  $\text{M} \leftarrow \text{P}(\text{Halogen})_3$ . Eine wesentliche Rolle spielen auch Unterschiede in der *Hybridisierung* des Donoratoms, wie sich aus den deutlich größeren Gesamtmomenten sowohl der Verbindungen mit aromatischen N-Basen (2-3, 5, 6;  $\mu \approx 8 \text{ D}$ ) wie einiger Ketimin-Chromcarbonyle  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{HN}-\text{CRR}'$  ( $\mu \approx 7 \text{ D}$ )<sup>27)</sup> ergibt. In beiden Verbindungsgruppen liegt der Stickstoff weitgehend  $\text{sp}^2$ -hybridisiert vor.

In diesem Zusammenhang sei auf den erheblichen *Unterschied* der Partialmomente  $\mu_{\text{M}-\text{Halogen}}$  und  $\mu_{\text{M}-\text{Hydrid}}$  hingewiesen: Das Moment der Metall-Wasserstoff-Bindung berechnet sich, unter Berücksichtigung der aus (3) und (4) ermittelten Werte

<sup>24)</sup> W. Hieber und K. Heinicke, Z. anorg. allg. Chem. **316**, 306 (1962).

<sup>25)</sup> W. Reppe und W. Schweckendiek, Liebigs Ann. Chem. **560**, 104 (1948).

<sup>26)</sup> W. Hieber und R. Kramolowsky, Z. anorg. allg. Chem. **321**, 94 (1963).

<sup>27)</sup> L. Knauss, persönl. Mitteil.

Tab. 4. Achsenmomente mit M—X- bzw. M—L-Bindungsinkrementen (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

Bindungsachse	Achsenmoment [D]	Vektorrichtung	Berechnung aus Verbindung <sup>*)</sup>	formale Oxyd.-zahl d. Metalls
Br—Ni	2.5			28)
Br—Mn—CO	3.2		Mn(CO) <sub>5</sub> Br	1 18)
Cl—Fe—CO	2.9		Fe(CO) <sub>2</sub> [PR <sub>n</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3-n</sub> ] <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2 12)
J—Fe—CO	2.6		Fe(CO) <sub>4</sub> J <sub>2</sub>	2 15)
J—Re—CO	3.0		Re(CO) <sub>3</sub> (PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> J	1 29)
Cl—Rh—CO	2.4		Rh(CO)[P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> R] <sub>2</sub> Cl	1 30)
Cl—Rh—CO	3.4		Rh(CO)[P,As(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> R] <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	3 30)
Cl—Os—CO	3.0	→	Os(CO) <sub>2</sub> [P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> R] <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2 31)
Cl—Os—CO <sup>**)</sup>	2.8		Os(CO) <sub>2</sub> (SbR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2 5)
Cl—Ir—CO	2.1		Ir(CO)(PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	1 32)
Cl—Pt—CO	3.3		Pt(CO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2 33)
J—Mn—NO <sup>***)</sup>	3.4		Mn(NO) <sub>2</sub> [P(OR) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> J	1 9)
Cl—Ru—NO <sup>***)</sup>	2.8		Ru(NO)[P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	3 34)
Cl—Os—NO <sup>***)</sup>	2.5		Os(NO)(SbR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	3 5)
H <sub>3</sub> P—W—CO	4.1		W(CO) <sub>5</sub> PH <sub>3</sub>	0 35)
R <sub>3</sub> P—Cr—CO	5.4		Cr(CO) <sub>5</sub> PR <sub>3</sub>	0 36)
R <sub>3</sub> P—Mn—CO(NO)	4.9		Mn(CO) <sub>3</sub> (NO)PR <sub>3</sub>	0 9)
(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub> P—Mn—CO(NO)	5.3	←	Mn(CO) <sub>3</sub> (NO)P(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub>	0 9)
R <sub>3</sub> P—Fe—CO	5.1		Fe(CO) <sub>4</sub> PR <sub>3</sub>	0 9)
R <sub>3</sub> P—Pt—R	5.0		PtR <sub>2</sub> (PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2 22)
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P—Pt—CH <sub>3</sub>	4.8		Pt(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2 21)
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P—Ru—J	7.3		Ru[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> J <sub>2</sub>	2 37)
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PR—Ru—Cl	6.9		Ru[P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> R] <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	3 3)
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P—Os—Cl	6.6	↘	Os[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2 37)
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P—Pt—Cl	7.6	↘	Pt[P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2 7, 38)
>N—Ru—Cl	7.8		Ru[P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> R] <sub>2</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub>	2 37)

<sup>\*)</sup> Der Anteil der Atompolarisation wurde nicht in allen Fällen berücksichtigt. Die Werte sind dennoch vergleichbar, da der Anteil  $P_A$  bei Verbindungen mit großem Gesamtmoment nur eine geringe Rolle spielt.

<sup>\*\*) Nach eigener Deutung.</sup>

<sup>\*\*\*) Die Bindung M—NO ist nur wenig polarer als M—CO<sup>9)</sup>.</sup>

für  $\mu_{M-X}$  und  $\mu_{M-L}$ , aus einer Reihe von *Hydridokomplexen* des Ru<sup>3,39)</sup>, Fe<sup>40)</sup>, Pt<sup>41)</sup>, Re<sup>42)</sup> und Ir<sup>32,43)</sup> zu *formal* 1—2D, wobei das negative Inkrement *nicht* am

28) K. A. Jensen und B. Nygaard, Acta chem. scand. **3**, 474 (1949).

29) M. Freni, D. Giusto, P. Romiti und E. Zucca, J. inorg. nuclear Chem. **31**, 3211 (1969).

30) J. Chatt und B. L. Shaw, J. chem. Soc. [London] A **1966**, 1437.

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

32) J. Chatt, N. P. Johnson und B. L. Shaw, J. chem. Soc. [London] **1964**, 1625 und A **1967**, 604.

33) J. Chatt und A. A. Williams, J. chem. Soc. [London] **1951**, 3061.

34) J. Chatt und B. L. Shaw, J. chem. Soc. [London] A **1966**, 1811.

35) W. Bathelt, persönl. Mitteil.

36) H. Tengler, Dissertat., Techn. Hochschule München 1962.

37) J. Chatt und R. G. Hayter, J. chem. Soc. [London] **1961**, 896.

38) K. A. Jensen, Z. anorg. allg. Chem. **229**, 225 (1936).

39) J. Chatt und J. M. Davidson, J. chem. Soc. [London] **1965**, 843.

40) J. Chatt und R. G. Hayter, J. chem. Soc. [London] **1961**, 5507.

41) J. Chatt und B. L. Shaw, J. chem. Soc. [London] **1962**, 5075.

42) M. Freni, D. Giusto und V. Valenti, J. inorg. nuclear Chem. **27**, 755 (1965).

43) M. Angoletta und G. Caglio, Gazz. chim. ital. **99**, 46 (1969).

„Hydrid“, sondern am Metallatom sitzt. Dieser angesichts der geringen Bindungslänge<sup>44)</sup> hohe Wert wird, vor allem wegen des bekannt großen *trans-Effekts* der Hydrid-Wasserstoffatome, vornehmlich durch induktive Einflüsse erklärt<sup>41)</sup>, die eine Ladungsverschiebung besonders innerhalb der dem Hydrid-Atom gegenüberliegenden Bindung verursachen.

Für die bei den *Monocarbonylderivaten*  $\text{Ru}(\text{CO})\text{L}_3\text{X}_2$  möglichen drei Strukturen 6–8 berechnen sich aus den Partialmomenten die folgenden angenäherten Gesamtdipolmomente:

Kenn-Nummer	$\text{Ru}(\text{CO})\text{L}_3\text{X}_2$		
	6	7	8
L	<i>trans</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>
X	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>
Symmetrie	$\text{C}_s$	$\text{C}_{2v}$	$\text{C}_s$
Stabilitätserwartung (vgl. Absätze 1 und 2d)	sehr (gilt nicht für Stickstoffliganden!)	mäßig	wenig stabil
$\nu\text{CO}$ -Absorption	lang-	kurz-	kurz-wellig
Dipolmoment berechnet	8 D	4–5 D	11 D

Trotz eingehender Untersuchungen ließ sich von diesen nur die thermisch *stabilste* Form, 6, sicher nachweisen, von der sich der Komplex 6-14 ( $\text{L} = \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{X} = \text{J}$ ) ableitet. Das gemessene *Dipolmoment* (8.3 D) sowie *IR- und H-NMR-Spektren* (Tab. 7) stehen mit der *trans-L-cis-X*-Struktur in Einklang. Weiterhin wird das Vorliegen der Konfiguration 6 durch die beobachtete *Verdrängung* eines Phosphin-Moleküls *unter CO-Normaldruck*<sup>1)</sup> bestätigt, in Übereinstimmung mit dem hohen *trans-Effekt* des Diäthylphenylphosphins. Sowohl die Bildung des Hydridokomplexes (Abbild. 2 der vorstehenden Abhandlung) als auch des analogen Bromderivats erfolgen unter *Erhaltung* des vorliegenden Strukturtyps, dem auch die anderen genannten<sup>1)</sup> Monocarbonylverbindungen (dort Tab. 5) angehören dürften.

Hingegen wird bei der Umsetzung von 6-14 mit *Chlor* überraschend eine Strukturänderung beobachtet, die durch stark kurzweilige Verschiebung der  $\nu\text{CO}$ -Absorption (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  Jodid 1941, Bromid 1941, Chlorderivat 1971/cm) und völlig verändertes H-NMR-Spektrum in Erscheinung tritt (breite Multiplets bei  $\tau = 2.33, 2.71; 7.85$  und  $8.94$  ppm mit 5:4:6 H; in  $\text{CDCl}_3$ ). Bei der nur als farbloses Öl anfallenden Substanz ist eine Ligandverdrängung durch CO *nicht* mehr möglich; Erhitzen über  $170^\circ$  bewirkt *keine Verschiebung* der CO-Bande. Das Vorliegen der Isomeren 7 oder 8 kann somit wohl ebenso ausgeschlossen werden wie eine Oxydation des Zentralatoms. Vielleicht kommt dieser noch näher zu untersuchenden Substanz eine *mehrkernige* Struktur zu.

<sup>44)</sup> A. C. Skapski und P. G. H. Troughton, Chem. Commun. 1968, 1230.

Tab. 5.  $\nu\text{CO}$ -Absorptionen der Verbindungen  $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{X}_2$  bzw.  $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{L}''\text{X}_2$  mit *cis*-ständigen CO-Gruppen (alle Banden sind sehr stark; sp = Aufspaltung im Festzustand)

Ligand L bzw. L''	Struktur	X =		$\nu\text{C}\equiv\text{O}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )				
		in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	J KBr	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Br	KBr	Cl $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	KBr
1 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$ Piperidin	1	2048	2045	2052				2047
		1978	1975	1979				1971
		2056	2058	2061				
2 $\text{C}_4\text{H}_8\text{NH}$ Pyrrolidin	2	1991	1985	1992				
		2053	2051	2059	2054		2061	
		1985	1975	1986	1975		1986	
3 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ Pyridin	2	2056		2060				2053
		1990		1992				1987
4 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ <i>p</i> -Toluidin	2	2062		2069				2073
		2003		2007				2009
5 $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ 1,10-Phenanthrolin	2	2063		2067	2064			2064
		2001		2002	2008			2005
6 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ 2,2'-Bipyridyl	2	2057	2058	2063		2058		
		2001	1988	2004		2003		
7 $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ Äthylendiamin	2	2060	2057			2063		
		1998	2040 <sup>sp</sup>			1992		
			1982					
8 $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ Tetramethyläthylendiamin	2	2059						
		1994						
9 $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ Triäthylphosphit	1	2077						
		2021						
13 $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ Tricyclohexylphosphin	1	2027		2032				
		1963		1966				
10 $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Triäthylphosphin	1	2039		2043				
		1979		1979				
14 $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5$ Diäthylphenylphosphin	1	2047		2050				
		1986		1985				
	2	2061						
		2009						
	3	2060						
		1990						
11 $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ Äthyl(diphenyl)phosphin	1	2056		2058				
		1994		1995				
12 $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ Triphenylphosphin	1	2056		2059			2062	
		1997		1999			1999	
15 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 1,2-Bis-diphenylphosphino-äthan	2	2058		2064				
		2011		2016				
16 $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Triäthylarsin	1	2037		2040			2042	
		1975		1975			1975	
	2	2050		2052			2054	
		1996		1997			1997	

Tab. 5 (Fortsetzung)

Ligand L bzw. L''	Struktur	X- in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	J KBr	νC≡O (cm <sup>-1</sup> )		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Cl KBr
				Br	KBr		
17 Sb(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Triäthylstibin	1	2032 1972					
18 As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Triphenylarsin	1	2053 1993		2056 1994		2057 1995	
19 Sb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Triphenylstibin	1	2045 1988		2049 1989		2051 1990	
20 S(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Diäthylsulfid	1		2046 1995 1979 <sup>sp</sup>				
	2	2060 2004	2052 1997				
21 SC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Tetrahydrothiophen	1	2055 1996	2051 1986 1972 <sup>sp</sup>	2061 1997		2062 1998	
	2	2060 2004	2055 1988 1976 <sup>sp</sup>				
22 S(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S 1,4-Dithian	(3)		2049 1988	2057 1998	2052 1990		
23 HSC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SH Äthandithiol-(1.2)	2	2074 2022					
24 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 1,2-Bis-äthylmercapto-äthan	(A) 2	2066 2014		2073 2019			
	3	2065 2002		2073 2005			
25 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 1,2-Bis-phenylmercapto-äthan	(A) 2	2068 2018					
	(B) 2	2068 2010					
	3	2072 2010					
26 Se(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Diäthylselenid	1	2042 1982	2022 1955	2048 1984		2054 1988	
	2	2054 1997					
27 Te(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Dibutyltellurid	1	2032 1974	2021 1967				
28 Se(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Diphenylselenid	1	2055 1994	2046 1990			2060 1998	
29 Te(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Diphenyltellurid	1	2048 1991	2044 1983	2050 1991		2052 1991	
30 SeP(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Triphenylphosphinselenid	(1)	2047 1988					
31 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SeC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SeC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 1,2-Bis-phenylseleno-äthan	(B) 2	2063 2004		2070 2007			

Auch auf anderem Wege ist bisher nur *eine* thermisch *instabile* Verbindung, nämlich vom Typ 7 zugänglich geworden:  $\text{Ru}(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5]_3\text{Cl}_2$  ( $\mu = 3.7$  D,  $\nu_{\text{CO}}$  in  $\text{CHCl}_3$  1961/cm<sup>13</sup>). — Die durch *Vertauschung von L und X* in obigem Schema formal zustandekommenden Komplexe  $\text{M}(\text{CO})_2\text{X}_3$  sind mit  $\text{M} = \text{Ir}^{\text{III}}$ ,  $\text{L} = \text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$  und  $\text{X} = \text{Cl}$  in allen drei Strukturtypen faßbar ( $\mu_{\text{gemessen}} \approx 9, 2.5$  und  $12$  D<sup>32</sup>). Den Erwartungen entsprechend ist dort gerade die Substanz *mittleren* Gesamtmoments (*cis*-Phosphin-*trans*-Halogen-Typ) thermisch am *wenigsten* beständig.

## 2d) $\nu_{\text{CO}}$ -Spektren der *cis*-Dicarbonylhalogenokomplexe mit Donoratomen der 5. Gruppe

Bei den Dicarbonyljodiden der Struktur 1 ist die *CO-Bindungsordnung* stark vom abgestuften Donor-Acceptor-Verhalten der Liganden abhängig (Tab. 5). Die  $\nu_{\text{CO}}$ -Frequenzen werden bei den isotypen Verbindungen in der Folge  $\text{E}(\text{Aryl})_3 \rightarrow \text{E}(\text{Alkyl})_3$  ( $\text{E} = \text{N} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{As} \rightarrow \text{Sb}$ ) in bekannter Weise langwellig verschoben. Diese *farblosen* bis *gelben* Derivate mit *trans-L*-Struktur bilden sich nun bevorzugt mit Liganden starken Acceptorvermögens, während sich die vorwiegend *orangefarbigen* bis *roten* Jodokomplexe mit N-Basen meist vom Typ 2 ableiten. Damit tritt jeweils derjenige Substituent in *trans*-Stellung zum CO, der die  $\pi$ -Elektronendichte des gemeinsamen Metall-d-Orbitals am wenigsten beansprucht (bei 1 das Halogen, bei 2 der N-Donorligand; vgl. Absatz 1). Die CO-Gruppen von Derivaten der Struktur 2 absorbieren bei jeweils etwas *höherer Energie* als die der Isomeren vom Typ 1. Die Ligandabhängigkeit ist geringer als dort; Chelatbildner verursachen oft verminderte Energiedifferenz der beiden CO-Banden. *all-cis*-Komplexe nehmen eine Mittelstellung ein (Tab. 3). Bei allen *cis*-CO-Verbindungen wird die CO-Bandenlage in der Reihe  $\text{J} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{Cl}$  kurzwellig verschoben.

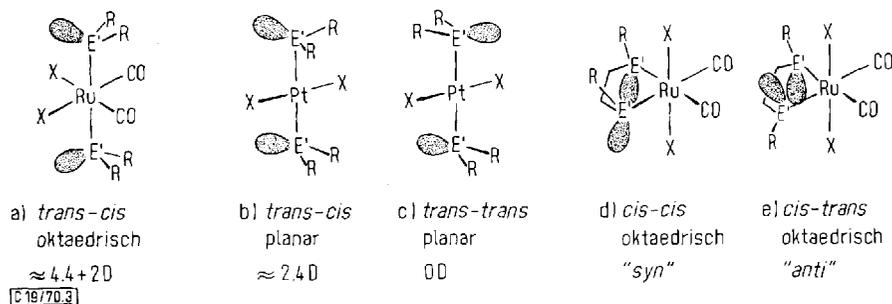
## 3. *cis*-Dicarbonylhalogenide mit Organoderivaten $\text{E}'\text{R}_2$ der 6. Gruppe ( $\text{E}' = \text{S, Se, Te}$ ; $\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$ )

Während die Strukturermittlung bei den Derivaten  $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{X}_2$  mit Organylanen der N-Homologen zu eindeutigen Ergebnissen führt, sind die Verhältnisse bei Einführung der Liganden  $\text{L} = \text{E}'\text{R}_2$  ( $\text{E}' = \text{S, Se, Te}$ ) weniger übersichtlich. Die meist *stabileren*, bei den einzähligen Liganden  $\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Te}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$  und  $\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  sogar ausschließlich auftretenden *gelben* Isomeren sollten nämlich trotz ihrer *hohen Dipolmomente* von 5.2–6.8 D (Tab. 6) die *Struktur 1* besitzen. Darauf deuten sowohl die insgesamt langwellige Lage der  $\nu_{\text{CO}}$ -Absorptionen wie auch ihre starke Verschiebung nach kleineren Frequenzen beim Ligandwechsel in der Folge  $\text{E}'(\text{Aryl})_2 \rightarrow \text{E}'(\text{Alkyl})_2$  mit größer werdendem  $\text{E}'$ . Eine mögliche Begründung für das erhöhte elektrische Moment ergibt sich aus der Asymmetrie der Bindung  $\text{Ru}-\text{E}'\text{R}_2$  ( $\text{C}_1$ ) im Unterschied zur Bindung  $\text{Ru}-\text{ER}_3$  ( $\text{C}_3$ ). Das gegenüber dem Metall koordinativ nicht beanspruchte Elektronenpaar am  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Chalkogenatom besitzt ein Dipolmoment von etwa 1.5 D<sup>45,46</sup>), das sich bei teilweiser Hinderung der freien Rotation um diese Achse nach außen zu erkennen geben muß. Aus dem Absorptionsverhalten speziell der

<sup>45</sup>) L. G. Wesson, Table of Electric Dipole Moments, The Technology Press, Massachusetts 1948.

<sup>46</sup>) K. A. Jensen, Z. anorg. allg. Chem. **225**, 97 (1935).

schwefelorganischen Komplexe im Bereich der  $\nu(\text{Ru}-\text{J})$ -Schwingungen kann nun tatsächlich auf *Wechselwirkungen* zwischen dem „freien“ Elektronenpaar des Schwefels und der Elektronenhülle der Halogenatome geschlossen werden (Strukturvorschlag Abbild. 3a)), da die  $\text{Ru}-\text{J}$ -Banden stark verbreitert, wenig intensiv und langwellig verschoben sind. Eine solche Anordnung würde eine Erhöhung des Gesamtdipolmoments um ca. 2 D erwarten lassen, entsprechend den gemessenen Werten. Andererseits ist eine Rotationshinderung durch  $\text{E}'(\text{p}\pi)-\text{Ru}(\text{d}\pi)$ -Überlappung nicht ganz auszuschließen, wenngleich dann der Effekt der Dipolmoment-Erhöhung erheblich geringer sein sollte. Weiterhin werden bei einigen der Verbindungen, insbesondere mit Selen, *Verzerrungen der Oktaederstruktur* durch die gemessenen unterschiedlichen Intensitäten der 2 CO-Banden (in Extinktion) nahegelegt.



Abbild. 3. Rotationskonformere Komplexe mit Chalkogenorganylanen

Die als Behinderung der Drehbarkeit zu deutende Erhöhung der Gesamtmomente bei Komplexen mit Chalkogenorganylanen wurde erstmals an den *trans*-Isomeren des Typs  $\text{Pt}(\text{E}'\text{R}_2)_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ) beobachtet, deren Dipolmoment durchweg bei 2,4 D liegt, entsprechend einer „*trans-cis*“-Form<sup>46)</sup> (Abbild. 3b)).

Die Verbindungen der *Struktur 2* geben sich außer durch Verschiebung der CO-Valenzfrequenzen um etwa  $10/\text{cm}$  nach höherer Energie (Tab. 5) vor allem durch ihre charakteristische Farbe (*rot bis orange*) zu erkennen. Wie bei den in Abschnitt 2d) diskutierten Komplexen ist diese auf eine *Absorption im nahen UV-Bereich* mittlerer Intensität ( $\lambda \approx 400-420 \text{ nm}$ ;  $\epsilon \approx 1000-3000$ ) zurückzuführen, was durch weitere Untersuchungen zu klären wäre. Bei den Substanzen des Typs **2** und **3** lassen sich hingegen *keine* sicheren Strukturaussagen aus den Dipolmomenten gewinnen; schon früher wurden bei den Platinkomplexen *cis-PtL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>* ( $\text{L} = \text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2, \text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ;  $\mu = 5,5$  bzw.  $6 \text{ D}$ )<sup>47)</sup> starke Abweichungen vom Erwartungswert ( $> 9 \text{ D}$ )<sup>46)</sup> beobachtet.

Verbindungen mit *zweizähligen Chalkogenorganylanen* können ebenfalls in *zwei verschiedenen Formen* mit „*syn*“- und „*anti*“-Stellung der Reste R auftreten (Abbild. 3d) und e)), sofern der Chelat-Ringschluß nicht zu einem aromatischen, ebenen Fünfring führt<sup>48)</sup>. Ein Fall ähnlicher Isomerie ist bei Eisencarbonylmercaptiden,

<sup>47)</sup> K. A. Jensen, Z. anorg. allg. Chem. **231**, 365 (1937).

<sup>48)</sup> J. Chatt und F. A. Hart, J. chem. Soc. [London] **1953**, 2363.

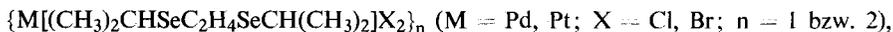
Tab. 6. Dipolmomente von Ruthenium(II)-dicarbonylhalogeniden  $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{X}_2$  bzw.  $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{L}'\text{X}_2$  mit ein- und zweizähligen Chalkogenliganden

Ligand L bzw. L'	X	Dipolmoment $\mu$ [D]		
		1	Typ 2	3
20	Diäthylsulfid	J	5.2	
21	Tetrahydrothiophen	J	6.8	5.4
		Br	6.4	
24	1.2-Bis-äthylmercapto-äthan	J	7.3 (A)	9.7
25	1.2-Bis-phenylmercapto-äthan	J	9.1 *) (A)	
			10.4 (B)	
26	Diäthylselenid	J	5.8	5.6
		Br	5.2	
27	Dibutyltellurid	J	5.5	
28	Diphenylselenid	J	6.8	
		Cl	6.5	
29	Diphenyltellurid	J	6.5	
		Cl	>6.6 **)	
31	1.2-Bis-phenylseleno-äthan	J	10.2 (B)	

\*) Die sehr schwer lösliche Substanz verändert sich vielleicht beim Auflösen in heißem Benzol.

\*\*\*) Die Substanz enthält  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit geringerem Dipolmoment.

$(\text{OC})_3\text{Fe}(\text{SR})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ <sup>49)</sup> bzw.  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{OC})\text{Fe}(\text{SR})_2\text{Fe}(\text{CO})\text{C}_5\text{H}_5$ <sup>50)</sup>, festgestellt worden. Tatsächlich konnte nun der Komplex  $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{RSC}_2\text{H}_4\text{SR})_2$  mit  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  in zwei Formen, 2-25 (A) und 2-25 (B), isoliert werden, die nebeneinander entstehen. Sie unterscheiden sich merklich in Löslichkeit, Farbe sowie CO-IR-Absorption und scheinen bei erhöhter Temperatur ineinander überzugehen (identischer Zersetzungspunkt). Das H-NMR-Signal der Äthylenbrücke besitzt in beiden Fällen zwar verschiedene Struktur, aber dieselbe Lage, so daß ein Isomerietyp mit ein- bzw. zweikernigem Bau der Isomeren ausscheidet, wie er bei Komplexen mit 1.2-Bis-isopropylseleno-äthan,



beobachtet wurde<sup>51)</sup>. Jedoch ist wegen der geringen Löslichkeiten die Feinstruktur der Protonensignale (Tab. 7) schwer zu erkennen und nicht ohne weiteres deutbar, zumal die magnetische Umgebung durch Deformationsschwingungen innerhalb des Ringes beeinflusst sein könnte. Eine Klärung der dynamischen Verhältnisse durch NMR-Spektroskopie bei verschiedenen Temperaturen steht noch aus. Die in Lage und Struktur charakteristisch unterschiedenen Signale der Phenylprotonen (Tab. 7) sprechen gleichfalls für das Vorliegen der syn-anti-Isomerie. Von beiden isomeren Formen existiert je ein analoges Derivat mit anderem Liganden, 2-24 (A) und 2-31 (B). Eine Zuordnung von A zur „anti“- und von B zur „syn“-Form aufgrund des Dipol-

<sup>49)</sup> R. B. King, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2460 (1962); L. F. Dahl und C.-H. Wei, Inorg. Chem. **2**, 328 (1963); G. Bor, J. organomet. Chem. **11**, 195 (1968).

<sup>50)</sup> M. Ahmad, R. Bruce und R. G. Knox, J. organomet. Chem. **6**, 1 (1966); G. Ferguson, C. Hannaway und K. M. S. Islam, Chem. Commun. **1968**, 1165.

<sup>51)</sup> N. N. Greenwood und G. Hunter, J. chem. Soc. [London] A **1967**, 1520; H. J. Whitfield, J. chem. Soc. [London] A **1970**, 113.

Tab. 7. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (τ-Werte) der Verbindungen Ru(CO)<sub>2</sub>L<sup>1</sup>X<sub>2</sub>, mit Äthylenbrücke im Liganden \*)

Komplexverbindung				freier Ligand			
2-7	6.7	(4H, tb)	1C	$\begin{array}{cccc} 2 & 1 & 1 & 2 \\ \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array}$	7.29	(4H, s)	1C
	8.47	(4H, s)	2		8.85	(4H, s)	2
	5.7	(4H, b)	1A		7.44	(4H, s)	1R
	6.75	(4H, qui)	2		8.54	(4H, s)	2
2-7b	5.7	(4H, b)	1A				
	6.84	(4H, qui)	2				
2-8	6.72	(12H, s)	2C	$\begin{array}{cccc} 2 & 1 & 1 & 2 \\ (\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	7.77	(4H, s)	1C
	7.19	(4H, s)	1		7.90	(12H, s)	2
2-15	2.4	(20H, b)	2C	$\begin{array}{cccc} 2 & 1 & 1 & 2 \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{array}$	2.70	(20H, s)	2C
	2.6	(20H, b)			7.88	(4H, t)	1
	6.88	(4H, d)			1		
2-15b	2.4	(20H, b)	2C				
	2.6	(20H, b)					
	6.97	(4H, d)		1			
2-15c	2.4	(20H, b)	2C				
	2.6	(20H, b)					
	7.06	(4H, d)		1			
2-24 (A)	7.3	(8H, b)	1,2B	$\begin{array}{ccccccc} 3 & 2 & 1 & 1 & 2 & 3 \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	7.44	(4H, s)	1B
	7.83	(8H, tb)			7.70	(4H, q)	2
	9.14	(6H, t)			8.95	(6H, t)	3
	6.92	(8H, sb)			7.27	(4H, s)	1C
	8.68	(6H, t)			7.43	(4H, q)	2
			8.74	(6H, t)	3		
3-24	7.0	(8H, mb)	1,2C				
	8.54	(6H, t)		3			
2-25 (A)	2.54	(4H, s)	2C	$\begin{array}{cccc} 2 & 1 & 1 & 2 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_5 \end{array}$	2.71	(10H, s)	2C
	2.59	(6H, s)			6.93	(4H, s)	1
	6.28	(4H, s)			1		
2-25 (B)	2.3	(10H, m)	2C				
	2.50	(4H, m)		1			
2-25 (A)	2.54	(10H, s**)	2A				
	6.03	(4H, s)		1	2.72	(10H, s)	2A
				6.88	(4H, s)	1	
2-25 (B)	2.2	(10H, mb)	2A				
	2.41	(10H, mb)					
	6.00	(4H, mb)		1			
2-31 (B)	2.2	(10H, mb)	2A	$\begin{array}{cc} 2 & 2 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{SeSeC}_6\text{H}_5 \end{array}$	2.4	(m)	2A
	2.45	(10H, mb)			2.74		
	5.96	(4H, m)			1		
2-31b (B)	2.2	(10H, mb)	2A				
	2.48	(10H, mb)					
	6.06	(4H, mb)		1			

A = Aceton-d<sub>6</sub>, B = Benzol-d<sub>6</sub>, C = Chloroform-d, R = Reinsubstanz (reagiert mit Aceton).

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, qui = Quintett, m = Multiplett,

b = Signal breit bis sehr breit.

\*) Die Methylenprotonen der CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Brücke tragen die Bezeichnung 1.

\*\*) An der Basis als breites Multiplett.

Tab. 8.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ( $\tau$ -Werte) substituierter Rutheniumcarbonyldihalogenide mit einzähligen Liganden

Komplexverbindung			freier Ligand	
1-1	6.03 (4H, db)	2A	1 2 3 4 NH(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	7.31 (4H, m) 2A
	7.1 (mb)*)	1,2		8.0 (s)*) 1
	8.42 (12H, sb)	3,4		8.53 (6H, sb) 3,4
2-1	6.7 (10H, mb)	1,2A		
	8.32 (12H, sb)	3,4		
3-1	6.9 (mb)	1,2A**)		
	8.30 (sb)	3,4		
1-1	5.96 (4H, db)	2C		7.22 (4H, m) 2C
	7.4 (6H, b)	1,2		8.49 (7H, sb) 3,4
	8.48 (12H, sb)	3,4		8.59 (7H, s) 1
2-1	6.78 (8H, sb)	2C		
	7.3 (2H, b)	1		
	8.54 (12H, mb)	3,4		
1-14·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2.43 (10H, mb)	3C	1 2 3 P(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2.63 (5H, m) 3C
	2.59 (2H, s)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		8.30 (4H, m) 1
	4.73 (8H, m)	1		9.02 (6H, m) 2
	7.22 (8H, m)	1		
	8.85 (12H, m)	2		
2-14	2.63 (10H, m)	3C		
	7.67 (8H, mb)	1		
	9.12 (12H, m)	2		
3-14	2.70 (10H, m)	3C		
	7.67 (8H, mb)	1		
	9.14 (12H, m)	2		
4-14	2.4 (10H, mb)	3C		
	2.7 (8H, m)	1		
	7.32 (8H, m)	1		
	8.94 (12H, m)	2		
6-14	2.9 (15H, mb)	3C		
	6.97 (4H, b)	1		
	7.47 (4H, b)	1		
	8.02 (4H, m)	1		
	8.70 (6H, m)	2		
	9.50 (12H, m)	2		
1-16b	7.74 (12H, m)	1C	1 2 As(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	8.78 (15H, m) 1,2C
	8.71 (18H, t)	2		
2-16b	7.87 (12H, m)	1C		
	8.73 (18H, t)	2		
1-21	6.8 (8H, b)	1B	1 2 S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	7.41 (4H, m) 1B
	8.54 (8H, m)	2		8.48 (4H, m) 2
2-21	6.97 (8H, m)	1B		
	8.37 (8H, m)	2		
1-26	6.95 (8H, m)***)	1C	1 2 Se(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7.43 (4H, m) 1C
	8.50 (12H, t)	2		8.63 (6H, t) 2

A = Aceton-d<sub>6</sub>, B = Benzol-d<sub>6</sub>, C = Chloroform-d.

\*) Von Acetonsignal teilweise überdeckt.

\*\*) Verbindung kaum löslich.

\*\*\*) Kompliziertes Multiplett mit wenigstens 14 Einzelsignalen, unter etwa  $-40^\circ$  zu einem breiten Septett schrumpfend.

moments (Tab. 6) erscheint recht unsicher. Das hohe Gesamtmoment der Verbindungen vom B-Typ ist — selbst bei Annahme eines quasiaromatischen Rings mit  $\text{sp}^2$ -Schwefelatomen — schwer zu verstehen.

Auch bei Verbindungen des Typs  $\text{ML}''\text{Cl}_2$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ;  $\text{L}'' = 1,2\text{-Bis-methylmercapto-äthan}, \text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$ ) wird die Existenz je zweier *cis*-Isomere durch die *Temperaturabhängigkeit* ihrer  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Lösung nahegelegt<sup>52</sup>). Ähnliche Verhältnisse scheinen weiterhin bei Derivaten von 1,2-Bis-methylselenoäthan aufzutreten<sup>53</sup>).

Die Sicherheit einer NMR-spektroskopischen *Unterscheidung* von *cis*- und *trans*-ständigen einzähligen Phosphorliganden aufgrund starker  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplung in den letzteren ist durch neuere Untersuchungen<sup>54</sup>) eingeschränkt worden. Aus Tab. 8 läßt sich jedoch ersehen, daß im vorliegenden Fall auf eine Diskussion der Protonen-Feinaufspaltung weitgehend verzichtet werden kann; es ergeben sich bereits aus der *Signallage* der nächst dem Donoratom befindlichen Methylenprotonen Hinweise auf die *Stellung der Liganden*. So ist durchweg in den Verbindungen mit *cis*-L-Struktur eine  $^1\text{H}$ -Resonanz bei höherem Feld zu beobachten als bei Vorliegen *trans*-ständiger Donormoleküle.

Indes hat sich die generelle Anwendung *äthyl*-substituierter Liganden (begründet durch geringere Flüchtigkeit der meist giftigen Liganden sowie leichteres Kristallisieren der Komplexverbindungen) für eine eingehende Interpretation der NMR-Spektren als wenig günstig erwiesen. Hierzu wäre auf die entsprechenden *methylierten* Derivate zurückzugreifen.

Der *Direktion der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen/Rh.*, und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit, letzterer besonders für die Gewährung eines Forschungsstipendiums. Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *W. Hieber*, bin ich für sein reges Interesse zu besonderem Dank verpflichtet.

## Beschreibung der Versuche

*IR-Spektren* wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektralphotometer, Modell 21, mit LiF-Optik aufgenommen und sind einheitlich auf die Absorption von flüssigem Methylenchlorid bei 2305/cm bezogen. Die Reproduzierbarkeit war über einen Zeitraum von 2 Jahren besser als  $\pm 2/\text{cm}$ .

Die Größe der *Dipolmomente* wurde unter Stickstoff in etwa  $3 \cdot 10^{-3}$  molarer benzolischer Lösung bei 20° durch Doppelbestimmungen mit einem Dipolmeter DM 01 nach Slevogt (Wiss. Techn. Werkstätten Weilheim/Obb.) ermittelt. Bei der Auswertung nach *Guggenheim*<sup>55</sup>) wurde auf die Korrektur der spezif. Dichten verzichtet. Der geschätzte jeweilige Meßfehler beträgt bei Werten von  $\mu = 3,3-5$  D weniger als  $\pm 0,3$  D, darüber  $\pm 0,2$  D. Die Einzelmesswerte der Dipolmoment-Bestimmungen können bei speziellem Interesse gegebenenfalls vom Autor angefordert werden.

<sup>52</sup>) E. W. Abel, R. P. Bush, F. J. Hopton und C. R. Jenkins, Chem. Commun. **1966**, 58.

<sup>53</sup>) E. W. Abel und G. V. Hutson, J. inorg. nuclear Chem. **31**, 3333 (1969).

<sup>54</sup>) P. K. Maples und C. S. Kraihanzel, Chem. Commun. **1968**, 922; W. E. Stanclift und D. G. Hendricker, Inorg. Chem. **7**, 1242 (1968).

<sup>55</sup>) A. A. Guggenheim, Trans. Faraday Soc. **45**, 714 (1951).

Zur Aufnahme von *UV-Übersichtsspektren* wurde ein Beckman-Spektralphotometer DK 2 benutzt. Die automatische Registrierung erfolgte an  $5 \cdot 10^{-5}$  molaren Lösungen in trockenem Methylenchlorid bei 22°. Die Spektren von mehr als 25 Verbindungen wurden im Bereich zwischen 20000 und 36000/cm untersucht<sup>56)</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden im Bereich  $2 \leq \tau \leq 10$  ppm mit einem Varian A 60-Spektrometer an etwa 5proz. Lösungen bei 37° gemessen (TMS interner Standard). Angesichts der bei den Komplexverbindungen oft nur undeutlich strukturierten Protonensignale ist auf die Angabe von Kopplungskonstanten verzichtet worden. Die Abweichungen werden bei scharfen Signalen auf maximal  $\pm 0.02$  ppm geschätzt, andernfalls wird durch Angabe nur einer Dezimalstelle auf geringere Genauigkeit hingewiesen.

<sup>56)</sup> P. John, Dissertat., Techn. Hochschule München 1968.