

Darstellung, Eigenschaften und Struktur von Di- μ -halogeno-bis[dicarbonyl(tri-*tert*-butylphosphan)ruthenium(I)](*Ru* – *Ru*)

Herbert Schumann*, Joachim Opitz und Joachim Pickardt

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 12. Juli 1979

Rutheniumtrichlorid-trihydrat (**1**) reagiert mit Kohlenmonoxid und Tri-*tert*-butylphosphan (**2**) in 2-Methoxyethanol unter Bildung von Di- μ -chloro-bis[dicarbonyl(tri-*tert*-butylphosphan)ruthenium(I)](*Ru* – *Ru*) (**3**). Die entsprechenden Brom- (**5**) und Iod-Derivate (**6**) entstehen entweder aus **3** durch Halogenaustausch mittels LiBr oder NaI oder durch Umsetzung von Di- μ -halogeno-bis[tricarbonylhalogeno-ruthenium(II)] mit **2**. Die Kristallstruktur von **5** wurde bestimmt. Die Verbindung kristallisiert mit 4 Molekülen in der monoklinen Elementarzelle der Symmetrie $P2_1/a$.

Synthesis, Properties, and Structure of Di- μ -halogeno-bis[dicarbonyl(tri-*tert*-butylphosphane)ruthenium(I)](*Ru* – *Ru*)

Ruthenium trichloride trihydrate (**1**) reacts with carbon monoxide and tri-*tert*-butylphosphane (**2**) in 2-methoxyethanol to form di- μ -chloro-bis[dicarbonyl(tri-*tert*-butylphosphane)ruthenium(I)](*Ru* – *Ru*) (**3**). The corresponding bromo- (**5**), and iodo derivatives (**6**) are formed either from **3** by halogen exchange using LiBr or NaI or by the reaction of di- μ -halogeno-bis[tricarbonylhalogeno-ruthenium(II)] with **2**. The crystal structure of **5** has been determined from single crystal X-ray data. The compound crystallizes with 4 molecules in a unit cell of symmetry $P2_1/a$ in the monoclinic system.

Trialkyl- und Triarylphosphane reagieren mit Rutheniumcarbonylhalogeniden oder mit Rutheniumtrichlorid-trihydrat (**1**) in Gegenwart von Kohlenmonoxid in der Regel unter Bildung einkerniger, zweifach substituierter Komplexe des Typs $[\text{RuX}_2(\text{CO})_2\text{L}_2]$, von denen *cis*- und *trans*-konfigurierte Isomere bekannt sind¹. Shaw und Mitarbeiter konnten zeigen, daß die Bildung dieser Komplexe von sterischen Faktoren beeinflusst wird². Während Mono-*tert*-butylphosphane $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{PR}_2$ und Di-*tert*-butylphosphane $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PR}$ mit $\text{R} = \text{CH}_3$ und C_3H_7 *cis*-konfigurierte Komplexe vom Typ $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{L}_2]$ liefern, ließ das noch sperrigere Di-*tert*-butyl-*p*-tolylphosphan und auch Di-*tert*-butyl-phenylphosphan nur noch die Bildung verbrückter zweikerniger Komplexe vom Typ $[\text{RuCl}(\text{CO})_2\text{L}]_2$ zu², deren Struktur röntgenographisch für den Fall $\text{L} = \text{P}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)$ gesichert werden konnte³.

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zur Komplexchemie des Tri-*tert*-butylphosphans interessierten wir uns für die Existenzfähigkeit und die Struktur entsprechender chlor-, brom- und iod-verbrückter Rutheniumkomplexe mit diesem sperrigen Phosphan.

5 und **6** sind ebenfalls im festen Zustand längere Zeit an der Luft stabil. Beim Aufbewahren der Verbindungen in Lösung ist jedoch auf strengsten Ausschluß von Sauerstoff und Wasser zu achten. Im Gegensatz zu **3** können **5** und **6** nicht ohne Zersetzung sublimiert werden.

Schwingungsspektren

Von **3**, **5** und **6** wurden im festen Zustand und in Pentanlösung IR- und Raman-Spektren aufgenommen. Im Bereich von 4000 bis 700 cm^{-1} findet man neben den CO-Valenzschwingungsbanden lediglich dem Liganden **2** zuzuordnende Absorptionen, die keine wesentlichen Aussagen über die Molekülstruktur erlauben und auf deren Auflistung und Zuordnung hier verzichtet werden soll. Die CO-Valenzschwingungsbanden der Komplexe sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tab. 1. IR-Absorptionen und Raman-Emissionen von **3**, **5**, und **6** in cm^{-1} im CO-Valenzschwingungsbereich

Verbindung		νCO , IR		νCO , Raman ^{a)}
		Pentanlösung	KBr-Preßling	
3	A ₁	2027 sst	2016 st	2017 (10)
	B ₁	1986 m	1975 m	1982 (4)
	B ₂	1955 sst	1942 sst	1943 (7)
	A ₂			1918 (4)
5	A ₁	2028 sst	2015 st	2017 (10)
	B ₁	1986 m	1975 m	1983 (3)
	B ₂	1957 sst	1941 sst	1946 (5)
	A ₂			1918 (3)
6	A ₁	2027 sst	2015 sst	2008 (10)
	B ₁	1984 m	1973 st	1969 (5)
	B ₂	1958 sst	1943 sst	1945 (9)
	A ₂			1916 (4)

a) Die Intensitätsangaben beziehen sich auf die stärkste Bande [$\pm(10)$] im CO-Valenzschwingungsbereich; innerhalb des Gesamtspektrums kommt ihr die Intensität (1) für **3** und **6**, bzw. (2) für **5** zu.

Erwartungsgemäß findet man die für gewinkelte Brückensysteme mit dem Molekülteil $\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ der Symmetrie C_{2v} charakteristischen drei IR-aktiven und vier Raman-aktiven CO-Valenzschwingungen⁸⁾. Die Zuordnung zu den Schwingungsklassen A₁, A₂, B₁ und B₂ in der Reihenfolge $\nu A_1 > \nu B_1 > \nu B_2 > \nu A_2$ ⁸⁾ wird gestützt durch die starke Raman-Aktivität der Bande bei größter Wellenzahl sowie durch das Fehlen der längstwelligsten Bande im IR-Spektrum.

Die im IR- und Raman-Spektrum bei kleineren Wellenzahlen als 700 cm^{-1} auftretenden Banden sind in Tab. 2 aufgeführt und soweit als möglich zugeordnet. Für die Komplexe **3**, **5** und **6** erwartet man je 10 RuCO-Deformationsschwingungen, von denen 6 eindeutig neben denen der ebenfalls im Bereich von 500 bis 600 cm^{-1} auftretenden Schwingungen des Liganden **2** identifiziert werden konnten. Die im allgemeinen bei kleineren Wellenzahlen als δMCO absorbierenden RuC-Valenzschwingungen (mit Ausnahme tetraedrischer Spezies⁹⁾) konnten teilweise schwachen Absorptionen (bzw. Raman-Emissionen) im Bereich um 400 cm^{-1} zugeordnet werden.

Von besonderem Interesse sind die Ruthenium-Halogen-Valenzschwingungen νRuX . Brückenbildende Halogenatome absorbieren gewöhnlich bei niedrigeren Wellenzahlen als endständig gebundene Halogene¹⁰⁾. Ein Vergleich der Schwingungsfrequenzen be-

kanter Verbindungen mit den hier gefundenen ist allerdings nur für strukturell ähnliche Komplexe sinnvoll, da νMX vom Zentralatom, seiner Oxidationszahl sowie der Zahl und Art der anderen Liganden abhängt. Während für endständig gebundene Cl-Atome in $[\text{Ru}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{CO})_3]_2$ νRuCl bei 331 und 320 cm^{-1} gefunden wird, liegt in dieser Verbindung¹¹⁾ sowie in $[\text{Ru}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2\text{P}(\text{t-Bu})_2\text{R}]_2$ ²⁾ die νRuCl für die Brücke zwischen 290 und 260 cm^{-1} , was mit unseren beiden Zuordnungen bei 304 und 278 cm^{-1} gut übereinstimmt. Den von uns bei 189 und 185 cm^{-1} den $\nu\text{RuBr}_{\text{Brücke}}$ zugeordneten Banden stehen in den entsprechenden Vergleichsverbindungen solche zwischen 211 und 184 cm^{-1} (bei $\nu\text{RuBr}_{\text{endst.}}$ von 234 und 227 cm^{-1}) gegenüber, und auch die von uns bei 162 und 145 cm^{-1} zugeordneten $\nu\text{RuI}_{\text{Brücke}}$ stimmen mit den Vergleichswerten zwischen 175 und 152 cm^{-1} für die Brücke (bei $\nu\text{RuI}_{\text{endst.}}$ = 195 und 190 cm^{-1}) gut überein.

Tab. 2. IR-Absorptionen^{a,b,c)} und Raman-Emissionen^{b,d)} von **3**, **5** und **6** im Bereich unterhalb von 700 cm^{-1}

Zuordnung	3		5		6		
	IR	RE	IR	RE	IR	RE	
δRuCO	648 s	650 (0)	640 m	641 (0)	626 m	623 (0)	
$\nu_{\text{as}}\text{PC}_3$	593 s	592 (1)	590 s	592 (1)	588 s	580 (1)	
δRuCO		577 (2)		574 (4)		561 (2)	
$\nu_{\text{s}}\text{PC}_3$		567 Sch	569 ss	565 Sch	562 ss	565 Sch	
δRuCO	{	542 m	540 st		535 st		
		530 Sch	529 Sch	526 Sch	528 (1)	520 Sch	517 (1)
			523 (1)		521 (1)		510 (1)
δCC_3	{	496 m	501 (1)	496 st	499 (0)	495 m	
		480 Sch	482 (0)	480 Sch	478 (0)	478 Sch	
νRuC		466 (0)		462 (1)		454 (0)	
ρCC_3	{	437 (m)					
		411 (s)					
		383 (s)					
$\delta_{\text{as}}\text{PC}_3$		311 (m)					
νRuCl		304 (2)					
$\delta_{\text{as}}\text{PC}_3$			290 (m)	292 (1)		285 (0)	
νRuCl		278 (sst)					
$\delta_{\text{s}}\text{PC}_3$ u. a. d)	{	269 (0)		256 (5)			
		235 (m)	225 (10)	245 (5)			
				233 (3)		228 (5)	
				225 Sch			
				209 (0)			
νRuBr			189 (st)	185 (4)			
νRuRu oder νRuP		176 (1)		165 (0)		165 (0)	
νRuI					162 (m)	145 (1)	
δ	{		142 (0)				
			138 Sch		137 Sch		
					102 Sch		102 Sch
			91 (10)		94 (10)		85 (10)
					92 Sch		

^{a)} KBr-Preßling, Nujol-Verreibung für $\nu < 350 \text{ cm}^{-1}$. — ^{b)} Angaben in cm^{-1} . — ^{c)} FIR-Spektrum für $\nu < 350 \text{ cm}^{-1}$; Polytec FIR 30, die Intensitätsangaben in Klammern sind nicht mit denen für $\nu > 350 \text{ cm}^{-1}$ vergleichbar. — ^{d)} Das Raman-Spektrum von **5** wurde bei -100°C aufgenommen, wodurch zusätzliche Banden beobachtet wurden.

Kernresonanzspektren

Von **3**, **5** und **6** wurden ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren in CDCl_3 aufgenommen. Die daraus ermittelten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in Tab. 3 aufgeführt. Die ^1H -NMR-Spektren zeigen das typische Resonanzsignal eines Pseudotriplets, das durch zufällige Kombination von Parametern eines $\text{X}_{27}\text{AA}'\text{X}'_{27}$ -Spinsystems verursacht wird. Diesen Spektren kann nur die Kopplungskonstante $N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}'}|$ direkt entnommen werden. Aus der relativen Intensität des mittleren Signals $S_i = 0.61$ (**3**), 0.57 (**5**) und 0.69 (**6**), Mittelwert 0.62 , der Halbwertsbreite von in allen Fällen 1.5 Hz und dem Abstand der beiden Seitensignale $N = 12.1$ Hz (**3** und **5**) bzw. 12.2 Hz (**6**) läßt sich unter der Annahme $^6J(\text{PH}) = 0$ die Kopplungskonstante $^3J(\text{PP})$ zu 112 Hz mit einem Fehler von $\pm 15\%$ berechnen¹²⁾.

Tab. 3. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von **3**, **5** und **6**

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$\Delta^{\text{a)}$ [ppm]	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$N^{\text{b)}$ [Hz]
3	89.3 (s)	26.8	1.53 („t“)	12.1
5	90.4 (s)	27.9	1.59 („t“)	12.1
6	99.3 (s)	36.8	1.61 („t“)	12.2

^{a)} $\Delta = [\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{Ligand}}]$; $\delta^{31}\text{P}_{\text{Ligand}} = 62.5$ ppm.

^{b)} $N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}'}|$; $J_{\text{AX}} = ^3J(\text{HCCP})$; $J_{\text{AX}'} = ^6J(\text{HCCPRuRuP})$.

Die chemischen Verschiebungen $\delta^{31}\text{P}$ von **3**, **5** und **6** liegen bei ca. 90 ppm gegen H_3PO_4 extern. Die Koordinationsverschiebung Δ beträgt somit ca. 30 ppm und liegt im Gegensatz zu der des von uns bereits beschriebenen Methoxo-Komplexes (17 ppm)⁸⁾ und der der Carboxylato-Brückenkomplexe (3.6 bis 5.3 ppm)¹³⁾ in dem für tri-*tert*-butylphosphan-substituierte Metallcarbonylkomplexe bekannten Bereich zwischen 30 und 60 ppm¹⁴⁾. Obwohl $\delta^{31}\text{P}$ von einer ganzen Reihe von Parametern beeinflusst wird, kann man die gegenüber Methoxo- bzw. Carboxylato-Komplexen deutlich größere Koordinationsverschiebung mit der Möglichkeit der Halogen-Brückenatome, ($d \rightarrow d$) $_{\pi}$ -Rückbindungen einzugehen, in Zusammenhang bringen. Die dadurch bedingte Ladungsverringerng an den Rutheniumatomen führt auch zu einer größeren Entschirmung des Phosphors. Dieser Einfluß der Rückbindung wird bestätigt durch die Zunahme der Koordinationsverschiebung in der Reihenfolge $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$.

Kristallstruktur von **5**

5 kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P2_1/a$, mit 4 Molekülen in der Elementarzelle; die Gitterkonstanten betragen $a = 1534.4$ (**4**), $b = 1654.2$ (**6**), $c = 1536.1$ (**6**) pm und $\beta = 114.20$ (**2**) $^\circ$.

Für die Strukturuntersuchung wurde ein Einkristall der ungefähren Abmessungen $0.5 \times 0.3 \times 0.2$ mm in ein Markröhrchen eingeschlossen. Verfeinerung der Gitterkonstanten und Messung der Intensitäten erfolgte mit einem Syntex $P2_1$ -Vierkreisdiffraktometer, unter Verwendung von $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator, ω -Scan-Technik).

Es wurden 3825 unabhängige Reflexe mit $2\theta \leq 40^\circ$ gemessen, von denen 3226 mit Intensitäten $I \geq 2\sigma(I)$ für die anschließende Strukturbestimmung verwendet wurden. Die Daten wurden einer Lorentz- und Polarisationskorrektur sowie einer empirischen Absorptionskorrektur (Syntex

XTL-Programm TAPER, $\mu = 33.2 \text{ cm}^{-1}$) unterworfen. Die Struktur wurde mit Patterson- und Fourier-Synthesen unter Verwendung der Syntex XTL-Strukturprogramme gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome verfeinert. Die Verfeinerung führte zu einem R -Wert von 0.056. Ein Versuch zur Lokalisierung von Wasserstoffatomen wurde nicht unternommen. Ebenso wurde nicht versucht, die Temperaturfaktoren der Kohlenstoffatome der CH_3 -Gruppen, etwa durch Einführung von Wichtungsfaktoren, zu verbessern, da dies für die Bestimmung der chemischen Struktur von geringerer Bedeutung ist.

Die Atomlagen und die Koeffizienten U_{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren sind in Tab. 4 angegeben. Wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Tab. 4. Atomlagen und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen in $\{\text{Ru}(\mu\text{-Br})(\text{CO})_2[\text{P}(\text{-C}_4\text{H}_9)_3]_2\}_2$ (5)

Atom	x	y	z	Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pu (1)	0.2406(7)	0.5698(6)	0.37384(7)	Ru (1)	3.61(9)	2.92(9)	3.12(9)	-0.07(5)	1.72(6)	0.24(4)
Pu (2)	0.24351(7)	0.59217(6)	0.20273(7)	Ru (2)	5.07(9)	3.11(9)	2.94(9)	-0.56(5)	1.91(6)	-0.36(5)
Br (1)	0.39625(9)	0.61214(9)	0.35561(10)	Br (1)	4.97(11)	6.74(12)	5.14(11)	0.11(8)	2.44(8)	0.75(8)
Br (2)	0.18293(9)	0.70434(9)	0.28106(10)	Br (2)	7.54(13)	6.14(12)	6.03(12)	2.38(9)	3.87(9)	1.65(8)
P (1)	0.2609(2)	0.5960(2)	0.5425(2)	P (1)	3.4(2)	1.9(2)	2.8(2)	-0.2(1)	1.8(2)	0.3(1)
P (2)	0.2785(2)	0.6676(2)	0.0771(2)	P (2)	3.4(2)	2.4(2)	2.6(2)	0.0(1)	1.5(2)	-0.1(1)
C (1)	0.2897(11)	0.4634(10)	0.3904(11)	C (1)	6.7(11)	4.5(11)	6.8(11)	0.4(8)	3.7(9)	1.1(8)
C (2)	0.1196(12)	0.5326(9)	0.3343(10)	C (2)	6.8(11)	6.3(11)	4.0(9)	1.2(9)	2.2(9)	-0.5(8)
C (3)	0.2812(14)	0.4865(11)	0.1864(12)	C (3)	14.5(17)	4.9(12)	7.2(12)	0.1(11)	9.1(12)	-0.9(9)
C (4)	0.1200(12)	0.5587(11)	0.1350(10)	C (4)	6.7(11)	9.3(13)	3.8(9)	4.3(10)	2.4(9)	-0.0(8)
C (5)	0.3770(9)	0.6529(8)	0.6141(9)	C (5)	5.1(9)	4.6(9)	3.8(8)	1.3(7)	1.5(7)	0.1(7)
C (6)	0.3076(12)	0.7389(9)	0.5703(12)	C (6)	8.9(13)	4.2(10)	8.9(13)	3.5(9)	2.9(10)	-0.1(9)
C (7)	0.4637(9)	0.6099(10)	0.6034(12)	C (7)	2.9(8)	8.4(12)	8.1(11)	0.8(8)	0.8(8)	0.7(10)
C (8)	0.4084(12)	0.6601(12)	0.7247(11)	C (8)	8.4(12)	12.4(16)	3.8(9)	3.8(9)	1.9(10)	2.9(10)
C (9)	0.1563(9)	0.6596(9)	0.5460(10)	C (9)	5.1(9)	4.6(9)	5.7(9)	-0.9(7)	3.6(7)	1.2(7)
C (10)	0.1768(13)	0.6982(11)	0.6466(12)	C (10)	10.2(14)	8.3(13)	6.9(11)	-3.5(11)	5.8(11)	0.4(10)
C (11)	0.0668(11)	0.6083(11)	0.5192(16)	C (11)	5.1(11)	7.5(13)	10.7(15)	0.5(10)	4.9(12)	3.0(13)
C (12)	0.1322(11)	0.7301(9)	0.4744(11)	C (12)	8.1(11)	5.6(10)	7.1(11)	4.1(9)	4.4(9)	2.6(9)
C (13)	0.2658(10)	0.4961(7)	0.6094(9)	C (13)	7.8(11)	2.3(7)	3.9(8)	0.4(7)	3.1(8)	-1.4(6)
C (14)	0.2586(14)	0.5072(9)	0.7086(11)	C (14)	14.6(17)	5.1(10)	6.6(11)	-0.0(10)	7.3(12)	-2.0(9)
C (15)	0.3595(12)	0.4520(9)	0.6291(12)	C (15)	6.1(12)	4.5(10)	8.2(12)	3.1(9)	2.9(10)	2.5(5)
C (16)	0.1840(12)	0.4388(9)	0.5466(12)	C (16)	9.0(12)	3.5(9)	9.0(13)	-2.2(9)	3.7(10)	0.7(9)
C (17)	0.3873(10)	0.6231(9)	0.0604(10)	C (17)	5.4(9)	4.1(9)	6.3(10)	-0.2(7)	3.6(8)	-0.6(7)
C (18)	0.3966(10)	0.6459(9)	-0.0319(10)	C (18)	6.4(10)	8.2(12)	5.7(10)	1.0(9)	4.8(9)	0.9(8)
C (19)	0.4804(10)	0.6408(11)	0.1448(11)	C (19)	3.3(9)	11.2(15)	6.5(11)	-0.1(9)	1.6(8)	-0.8(10)
C (20)	0.3837(13)	0.5272(9)	0.0639(15)	C (20)	10.4(14)	4.0(10)	15.6(18)	-2.8(10)	9.3(14)	-0.6(11)
C (21)	0.3076(11)	0.7812(7)	0.1076(10)	C (21)	8.6(11)	1.8(7)	5.6(8)	1.3(8)	3.3(9)	1.2(7)
C (22)	0.2121(13)	0.8261(9)	0.0902(12)	C (22)	11.0(14)	3.7(9)	8.3(12)	-3.8(10)	5.0(11)	-1.3(8)
C (23)	0.3736(12)	0.7909(9)	0.2135(10)	C (23)	3.9(12)	5.1(10)	5.3(10)	3.6(9)	3.8(10)	2.5(8)
C (24)	0.3531(13)	0.8248(9)	0.0465(12)	C (24)	12.6(15)	3.5(9)	8.4(12)	3.2(9)	7.1(12)	0.1(8)
C (25)	0.1714(10)	0.6635(9)	-0.0432(9)	C (25)	5.3(9)	5.9(10)	2.9(8)	0.3(8)	1.5(7)	-0.2(7)
C (26)	0.1756(11)	0.7198(10)	-0.1222(9)	C (26)	7.5(11)	9.5(13)	2.7(8)	-0.9(10)	1.8(8)	-3.1(8)
C (27)	0.0762(10)	0.6844(11)	-0.0311(11)	C (27)	3.7(9)	11.0(14)	6.3(10)	-1.5(9)	2.0(8)	-2.9(10)
C (28)	0.1599(11)	0.5733(11)	-0.0806(11)	C (28)	6.8(11)	9.3(13)	4.8(10)	3.1(10)	1.7(8)	2.3(9)
O (1)	0.3135(10)	0.4003(7)	0.3930(9)	O (1)	14.5(13)	2.5(7)	10.0(10)	2.9(7)	7.9(9)	2.0(7)
O (2)	0.0430(9)	0.5061(9)	0.3049(8)	O (2)	7.1(8)	15.5(13)	6.6(8)	6.1(9)	2.1(7)	0.9(8)
O (3)	0.2950(13)	0.4212(7)	0.1803(10)	O (3)	15.0(13)	2.1(7)	10.0(11)	1.2(9)	10.2(11)	-0.9(7)
O (4)	0.0435(10)	0.5350(9)	0.0977(8)	O (4)	9.9(10)	13.9(13)	5.9(8)	7.5(9)	1.3(8)	0.4(9)

Abb. 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung des Moleküls, die Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen sind der Übersichtlichkeit halber mit kleinen isotropen Temperaturfaktoren dargestellt. (Die gefundenen Temperaturfaktoren weisen zum Teil recht hohe Werte auf, möglicherweise ist auch eine gewisse Fehlordnung dieser Gruppen nicht auszuschließen.)

Die Strukturanalyse zeigt, daß es sich bei 5 um einen zweikernigen Bromo-Brückenkomplex handelt. Der Ru-Ru-Abstand (267.2 pm) liegt innerhalb des für Ru-Ru-Bindungen kristallographisch ermittelten Bereichs von 228–295 pm; er stimmt gut mit dem von uns¹⁵⁾ an Di- μ -butyrato-bis[dicarbonyl](tri-*tert*-butylphos-

phan)ruthenium(I)](*Ru-Ru*) gefundenen Abstand von 272.8 pm überein. Wie bei diesem Komplex ist auch in **5** die Anordnung der Atome P(1)–Ru(1)–Ru(2)–P(2) nicht linear, sondern der Mittelwert des Winkels der Ru–Ru–P-Bindungen beträgt 158.2°.

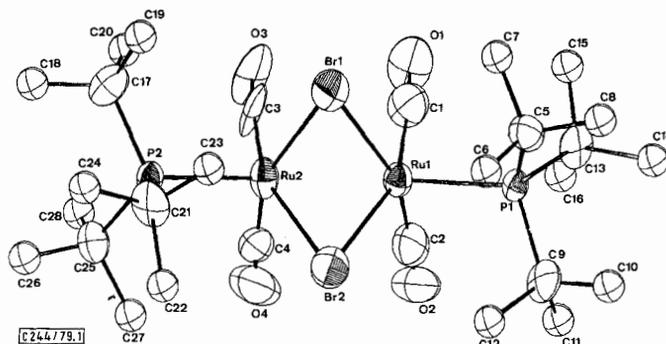


Abb. 1. Struktur von Di- μ -bromo-bis[dicarbonyl(tri-*tert*-butylphosphan)ruthenium(I)](*Ru-Ru*) (**5**)

Tab. 5. Wichtige Bindungsabstände (pm) und -winkel (Grad) mit Standardabweichungen in $\{Ru(\mu-Br)(CO)_2[P(t-C_4H_9)_3]\}_2$ (**5**)

Bindung	Abstand	Bindung	Abstand	Bindung	Winkel	Bindung	Winkel
Ru(1)–Ru(2)	267.2(2)	C(1)–O(1)	110(2)	Ru(1)–Ru(2)–P(2)	155.7(1)	Ru(1)–C(1)–O(1)	174.6(13)
Ru(1)–P(1)	251.7(4)	C(2)–O(2)	116(2)	Ru(2)–Ru(1)–P(1)	160.7(1)	Ru(1)–C(2)–O(2)	175.9(16)
Ru(2)–P(2)	253.4(4)	C(3)–O(3)	111(2)	Pu(1)–Br(1)–Pu(2)	62.1(1)	Ru(2)–C(3)–O(3)	171.3(22)
Ru(1)–Br(1)	261.1(2)	C(4)–O(4)	114(2)	Ru(1)–Br(2)–Ru(2)	62.1(1)	Ru(2)–C(4)–O(4)	175.6(15)
Ru(1)–Br(2)	259.5(2)	P(1)–C(5)	191(1)	Pu(1)–Ru(2)–Br(1)	59.7(1)	P(1)–Ru(1)–C(1)	98.5(1)
Ru(2)–Br(1)	257.0(2)	P(1)–C(9)	194(2)	Ru(1)–Ru(2)–Br(2)	59.2(1)	P(1)–Ru(1)–C(2)	94.6(1)
Ru(2)–Br(2)	258.3(2)	P(1)–C(13)	193(1)	Ru(2)–Ru(1)–Br(1)	58.2(1)	P(2)–Ru(2)–C(3)	100.6(1)
Ru(1)–C(1)	189(2)	P(2)–C(17)	194(2)	Ru(2)–Pu(1)–Br(2)	58.7(1)	P(2)–Ru(2)–C(4)	89.9(1)
Ru(1)–C(2)	181(2)	P(2)–C(21)	194(1)	Ru(1)–Ru(2)–C(3)	97.6(1)	C(1)–Ru(1)–C(2)	91.5(1)
Ru(2)–C(3)	189(2)	P(2)–C(25)	191(1)	Ru(1)–Ru(2)–C(4)	95.0(1)	C(3)–Ru(2)–C(4)	87.0(1)
Ru(2)–C(4)	183(2)			Ru(2)–Ru(1)–C(1)	95.5(1)	Br(1)–Ru(1)–Br(2)	80.3(1)
				Ru(2)–Ru(1)–C(2)	98.4(1)	Br(1)–Ru(2)–Br(2)	81.3(1)

Die Koordination an den Ruthenium-Atomen kann idealisiert als oktaedrisch angesehen werden. Die Brom-Brückenatome schließen einen Winkel Br–Ru–Br von 80.8° (Mittelwert) ein. Die beiden noch freien „Oktaederpositionen“ werden von den Carbonylgruppen eingenommen, wobei eine sogenannte „Sägebock-Anordnung“ für die Liganden resultiert.

Die Carbonylgruppen stehen nahezu senkrecht aufeinander, der Winkel C–Ru–C beträgt 89.3° (Mittelwert), sie schließen mit der Ru–Ru-Achse einen Winkel Ru–Ru–C von 96.6° (Mittelwert) ein. Der Abstand O...O der Carbonylgruppen beträgt 336 pm, ist also deutlich größer als der bekannte Mindestkontaktabstand für CO-Gruppen. Die CO-Gruppen weichen daher nicht mehr als üblich von der Linearität ab (mittlerer Ru–C–O-Winkel 174.4°) und auch eine Verdrehung des Moleküls, wie man sie etwa beim erwähnten Butyrato-Komplex findet, tritt hier nicht auf. Der Interplanarwinkel zwischen den beiden durch die Atome C(1), Ru(1), C(2) bzw. C(3), Ru(2), C(4) aufgespannten Ebenen beträgt 18.6°.

Die Ru–P-Bindung stellt mit Sicherheit eine Einfachbindung ohne wesentliche ($d \rightarrow d$) $_{\pi}$ -Rückbindungsanteile dar, der mittlere Ru–P-Abstand beträgt 252.6 pm. Er ist damit sogar größer als der aus dem Bragg-Slater-Radius für Ru (130 pm) und dem kovalenten Radius des Phosphors (110 pm) abgeschätzte Einfachbindungsabstand (240 pm). Hierfür kann wahrscheinlich der große Raumbedarf der sperrigen Phosphan-Liganden verantwortlich gemacht werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter sorgfältig von Sauerstoff und Wasser befreitem Argon ausgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet.

Di- μ -chloro-bis[dicarbonyl(tri-tert-butylphosphan)ruthenium(I)](Ru–Ru) (3): In einem mit Rückfluskkühler und Gaseinleitungsrohr versehenen 50-ml-Zweihalskolben mit Hahn werden 1.14 g käufliches $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ (**1**) (4.12 mmol, bez. auf einen Ru-Gehalt von 36.5% (Werksangabe von Alfa-Ventron)) in 20 ml 2-Methoxyethanol gelöst. Die Lösung wird unter magnetischem Rühren und Durchleiten von CO (3 bis 5 Blasen/s) etwa 4 h unter Rückfluß erhitzt. Man läßt die erhaltene gelbe Lösung auf Raumtemp. abkühlen und fügt 2.42 g (12 mmol Tri-tert-butylphosphan (**2**)) hinzu. Dann wird noch einmal 10 min unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen bildet sich ein feinkristallines Produkt, das aus CH_2Cl_2 /Methanol umkristallisiert wird. Nach Waschen mit wenig Pentan und Trocknen i. Ölpumpenvak. erhält man 1.22 g (75%) gelborangefarbenes **3**. Schmp. 211°C unter Zers. in abgeschmolzener Glaskapillare unter Argon.

$\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Ru}_2$ (789.8) Ber. C 42.58 H 6.89

Gef. C 42.50 H 6.95 Molmasse 800 (kryoskop. in Benzol)

Di- μ -bromo-bis[dicarbonyl(tri-tert-butylphosphan)ruthenium(I)](Ru–Ru) (5): a) In einer Apparatur wie oben werden 0.73 g **1** (2.6 mmol, s.o.) und 2.24 g (25.8 mmol) getrocknetes LiBr in 20 ml 2-Methoxyethanol gelöst. Unter magnetischem Rühren und Durchleiten von CO (3 bis 5 Blasen/s) wird die Lösung 3 h unter Rückfluß erhitzt. Man läßt erkalten und fügt 2.27 g (11.2 mmol) **2** hinzu. Dann wird nochmals 10 min unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen bildet sich ein feinkristallines Produkt, das aus CH_2Cl_2 /Methanol umkristallisiert wird. Nach Waschen mit wenig Pentan und Trocknen i. Ölpumpenvak. erhält man 0.58 g gelborangefarbene filzige Nadeln eines Gemisches aus etwa 40% **3** und 60% **5**, ermittelt durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie ($\delta = 90.5$ bzw. 92.2).

b) In einer Apparatur wie oben werden 0.36 g (0.52 mmol) **4**⁶⁾ und 0.71 g (3.51 mmol) **2** in 7 ml 2-Methoxyethanol gelöst. Die gelbe Lösung wird unter magnetischem Rühren 1 h unter Rückfluß erhitzt. Unter CO-Entwicklung färbt sich die Lösung rot. Beim Abkühlen bilden sich fächerförmige Kristalle. Nach Waschen mit Methanol und Trocknen i. Ölpumpenvak. erhält man 0.35 g orangefarbenes **5** (76%). Schmp. 194°C unter Zers. in abgeschmolzener Glaskapillare unter Argon.

$\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{Br}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Ru}_2$ (878.7) Ber. C 38.27 H 6.19

Gef. C 38.61 H 6.19 Molmasse 886 (kryoskop. in Benzol)

Di- μ -iodo-bis[dicarbonyl(tri-tert-butylphosphan)ruthenium(I)](Ru–Ru) (6): a) In einer Apparatur wie oben werden 0.40 g (0.46 mmol) **7**⁶⁾ in 5 ml 2-Methoxyethanol gelöst und mit 0.57 g (2.28 mmol) **2** versetzt. Die Lösung wird unter magnetischem Rühren 1.5 h unter Rückfluß er-

hitzt. Beim Abkühlen der weinroten Lösung bilden sich kleine rot-braune Kristalle von **6**, die durch Waschen mit Methanol von wenig ebenfalls gebildetem Niederschlag gereinigt werden. Nach Trocknen i. Vak. erhält man 0.22 g (50%) kristallines **6**. Schmp. 197°C unter Zers. in abgeschmolzener Glaskapillare unter Argon.

b) In einer Apparatur wie oben werden 0.27 g (0.34 mmol) **3** und 1.8 g (12.4 mmol) getrocknetes NaI in 20 ml 2-Methoxyethanol gelöst und unter magnetischem Rühren unter Rückfluß erhitzt. Die anfangs gelbe Reaktionslösung färbt sich bald rot und wird nach 1.5 h i. Vak. zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und von unlöslichen Bestandteilen abgefrittet. Man versetzt die CH_2Cl_2 -Lösung mit Methanol und kühlt auf -20°C ab. Es bildet sich ein rotbrauner Niederschlag von nach Trocknen i. Vak. 0.1 g (30%) **6**.

$\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{I}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Ru}_2$ (972.7) Ber. C 34.57 H 5.60

Gef. C 34.50 H 5.80 Molmasse 932 (kryoskop. in Benzol)

Literatur

- 1) S. C. Tripathi, S. C. Srivastava, R. P. Mani und A. K. Shirmal, Inorg. Chim. Acta **15**, 249 (1975).
- 2) D. F. Gill, B. E. Mann und B. L. Shaw, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 311.
- 3) G. Braca, G. Sbrana, P. Pino und E. Benedetti, Chim. Ind. [Milano] **49**, 1381 (1967); **51**, 1245 (1969).
- 4) J. Chatt, B. L. Shaw und E. A. Field, J. Chem. Soc. **1964**, 3446; J. L. Dawes und J. D. Holmes, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **7**, 847 (1971); D. J. Darensbourg, H. H. Nelson und C. L. Hyde, Inorg. Chem. **13**, 2135 (1974).
- 5) Atlas CH_4 , wir danken Herrn Prof. Dr. J. Müller für die Aufnahme der Spektren.
- 6) B. F. G. Johnson, R. D. Johnston und J. Lewis, J. Chem. Soc. A **1969**, 792.
- 7) H. Schumann und J. Opitz, Z. Naturforsch., Teil B, im Druck.
- 8) H. Schumann und J. Opitz, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1338 (1978).
- 9) D. M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, S. 118, Arnold Ltd. London 1967.
- 10) K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, S. 213, 2nd. Ed., Wiley-Interscience, New York 1970.
- 11) E. Benedetti, G. Braca, G. Sbrana, F. Salvetti und B. Grassi, J. Organomet. Chem. **37**, 361 (1972).
- 12) E. G. Finer und R. K. Harris, Mol. Phys. **12**, 457 (1967).
- 13) H. Schumann und J. Opitz, Chem. Ber. **113**, 989 (1980).
- 14) H. Schumann, L. Rösch, H. Neumann und H. J. Kroth, Chem. Ber. **108**, 1630 (1975); H. Schumann, L. Rösch, H. J. Kroth, H. Neumann und B. Neudert, ebenda **108**, 2487 (1975); H. Schumann, L. Rösch, H. J. Kroth, J. Pickardt, H. Neumann und B. Neudert, Z. Anorg. Allg. Chem. **430**, 51 (1977).
- 15) H. Schumann, J. Opitz und J. Pickardt, J. Organomet. Chem., **128**, 253 (1977).