

Aromaten(phosphan)metall-Komplexe, I

**Die Vorstufen zur Synthese der Metall-Basen
ArM(PR₃)₂ und ArM(PR₃)L (M = Ru, Os)**

Helmut Werner* und Rainer Werner

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 19. März 1982

Die halogen-verbrückten Verbindungen [ArRuX₂]₂ (Ar = C₆H₆, *p*-Cymol, C₆Me₆; X = Cl, und Ar = C₆H₆; X = I) und [C₆H₆OsiI₂]₂ reagieren mit Lewis-Basen L wie z. B. CO, tertiären Phosphanen oder Trimethylphosphit zu den einkernigen Komplexen ArMX₂(L) (1–9). Aus diesen erhält man (für Ar = C₆H₆) mit AgPF₆ in Aceton (ac) die Verbindungen [C₆H₆RuCl(L)(ac)]PF₆ (10–12) und [(C₆H₆ML)₂(μ-X)₂](PF₆)₂ (13–20). Bei der Reaktion von [ArRuX₂]₂ und [C₆H₆OsiI₂]₂ mit einem Überschuss an PR₃ und NH₄PF₆ in Methanol entstehen die Komplexe [ArMX(PR₃)₂]PF₆ (21–29). Die Synthese der analogen Verbindungen [ArMX(PR₃)L]PF₆ (30–39) gelingt durch Umsetzung von ArMX₂(L) mit PR₃ und NH₄PF₆ in Methanol. Die Osmium-Komplexe [C₆H₆Osi(L)₂]PF₆ (40, 41) und [C₆H₆Osi(PR₃)CO]PF₆ (42, 43) werden aus [(C₆H₆OsiL)₂(μ-I)₂](PF₆)₂ und L bzw. aus C₆H₆OsiI₂(PR₃) und CO in Gegenwart von AgPF₆ dargestellt.

Arene(phosphane)metal Complexes, I**The Precursors for the Synthesis of the Metal Bases ArM(PR₃)₂ and ArM(PR₃)L (M = Ru, Os)**

The halide-bridged compounds [ArRuX₂]₂ (Ar = C₆H₆, *p*-cymene, C₆Me₆; X = Cl, and Ar = C₆H₆; X = I) and [C₆H₆OsiI₂]₂ react with Lewis bases L, e.g. CO, tertiary phosphanes, or trimethyl phosphite, to give the mononuclear complexes ArMX₂(L) (1–9). From these (Ar = C₆H₆) and AgPF₆ in acetone (ac) the compounds [C₆H₆RuCl(L)(ac)]PF₆ (10–12) and [(C₆H₆ML)₂(μ-X)₂](PF₆)₂ (13–20) are obtained. Reaction of [ArRuX₂]₂ and [C₆H₆OsiI₂]₂ with an excess of PR₃ and NH₄PF₆ in methanol yields the complexes [ArMX(PR₃)₂]PF₆ (21–29). The synthesis of the analogous compounds [ArMX(PR₃)L]PF₆ (30–39) is achieved by the reaction of ArMX₂(L) with PR₃ and NH₄PF₆ in methanol. The osmium complexes [C₆H₆Osi(L)₂]PF₆ (40, 41) and [C₆H₆Osi(PR₃)CO]PF₆ (42, 43) are prepared from [(C₆H₆OsiL)₂(μ-I)₂](PF₆)₂ and L or from C₆H₆OsiI₂(PR₃) and CO in the presence of AgPF₆, respectively.

Übergangsmetallverbindungen, die mit Elektrophilen unter oxidativer Addition reagieren, werden seit etwa einem Jahrzehnt als „Metall-Basen“ bezeichnet. Als dieser Begriff geprägt wurde¹⁾, zählten zu den bekanntesten Metall-Basen zweifellos die Verbindungen vom *Vaska*-Typ, z. B. *trans*-IrCl(CO)(PPh₃)₂, die mit Elektrophilen wie HCl, CH₃I, CH₃COCl etc. unter Knüpfung von zwei neuen Metall-Ligand-Bindungen und gleichzeitiger Oxidation von Ir^I zu Ir^{III} reagieren²⁾. In den *Vaska*-Verbindungen besitzt

das Metallatom eine d^8 -Konfiguration und ist – da in der Valenzschale nur 16 Elektronen vorhanden sind – koordinativ ungesättigt.

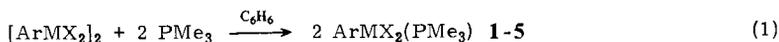
Zu den d^8 -Metallkomplexen mit den Eigenschaften von Metall-Basen zählen in besonderer Weise auch die von uns dargestellten (Cyclopentadienyl)bis(phosphan)cobalt- und -rhodium-Verbindungen $C_5H_5M(PR_3)_2$ ($M = Co^3, Rh^4$). In ihnen weist das Metall eine 18-Elektronen-Konfiguration auf. Sie reagieren ebenso wie die *Vaska*-Verbindungen mit zahlreichen Elektrophilen des Typs EX unter oxidativer Addition, wobei in der Regel Salze der Komplexkationen $[C_5H_5ME(PR_3)_2]^+$ entstehen. Das interessante Reaktionsverhalten, welches diese Kationen und ihre Analoga $[C_5H_5ME(PR_3)L]^+$ und $[C_5Me_5ME(PR_3)L]^+$ ($L = CO, C_2H_4, CNR, P(OR)_3$, etc.) zeigen⁵), veranlaßte uns, nach den Cyclopentadienyl-Verbindungen auch die Synthese der strukturverwandten Aromaten-Metallkomplexe $ArM(PR_3)_2$ und $ArM(PR_3)L$ zu versuchen. Die Metalle M sollten hierbei Eisen, Ruthenium oder Osmium sein, die in der Oxidationsstufe Null ebenfalls 8 d-Elektronen besitzen.

Als wir unsere Arbeiten begannen⁶), waren von Verbindungen des Typs $ArML_2$ ($M = Fe, Ru, Os$) vorwiegend solche mit $L_2 =$ Diolefin bekannt⁷). Mit einzähligen Liganden L wurden bis 1978 nur einige Eisenkomplexe mit $L = CO$ und PF_3 beschrieben⁸), die wegen der ausgeprägten π -Akzeptoreigenschaften von Kohlenoxid bzw. Trifluorphosphan vermutlich nur schwache Metall-Basen sind. Wir konzentrierten unsere Bemühungen auf die Darstellung von Mono- und Bis(phosphan)-Verbindungen $ArM(PR_3)L$ und $ArM(PR_3)_2$, die in Analogie zu den Cyclopentadienyl-Komplexen $C_5R'_5M(PR_3)L$ und $C_5R'_5M(PR_3)_2$ ($R' = H, Me; M = Co, Rh$) eine erhöhte Reaktivität gegenüber Elektrophilen zeigen sollten. Als Metalle wählten wir Ruthenium und Osmium, von denen dimere Aromatenmetalldihalogeno-Komplexe $[ArMX_2]_2$ ($X =$ Halogen) bekannt waren^{9,10}). Für die einzuschlagenden Synthesewege zu den Verbindungen $ArM(PR_3)L$ und $ArM(PR_3)_2$ schien es ratsam, zunächst die Liganden PR_3 und L an das Metall zu koordinieren und danach die Reduktion von M^{II} zu M^0 durchzuführen. Wir berichten in der vorliegenden Arbeit über die Darstellung verschiedener Typen von Aromaten-ruthenium(II)- und -osmium(II)-phosphan-Komplexen, die uns schließlich den Zugang zu den Metall(0)-Verbindungen $ArM(PR_3)L$ bzw. $ArM(PR_3)_2$ – den Metall-Basen – ermöglichten.

1. Darstellung der Neutralkomplexe $ArMX_2(L)$

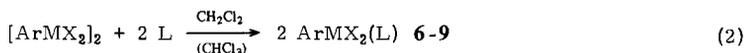
Winkhaus und Mitarbb.^{9,10}), denen erstmals die Darstellung der dimeren Aromatenmetalldihalogeno-Komplexe $[ArMX_2]_2$ gelang, hatten bereits deren Reaktivität gegenüber Neutralliganden, vor allem tert. Phosphanen, untersucht. Sie konnten – ebenso wie später *Zelonka* und *Baird*¹¹) sowie *Bennett* und *Smith*¹²) – mehrere Verbindungen des Typs $ArMX_2(PR_3)$ synthetisieren. Für $M = Os$ war zu Beginn unserer Arbeiten nur der Komplex $C_6H_6OsI_2(PPh_3)$ bekannt⁹).

Wir richteten unser Augenmerk insbesondere auf die Synthese der Verbindungen $ArMX_2(PMe_3)$, da für die Untersuchungen zur Metall-Basizität von $C_5R'_5M(PR_3)L$ und $C_5R'_5M(PR_3)_2$ ($M = Co, Rh$) Trimethylphosphan als Ligand PR_3 sich aufgrund seiner guten Donoreigenschaften und seines nicht zu großen Raumbedarfs als sehr günstig erwiesen hatte. In Benzol als Solvens sind die Komplexe 1–5 gemäß Gl. (1) in zumeist sehr guter Ausbeute erhältlich.



Cym = <i>p</i> -Cymol = 		M	Ar	X		M	Ar	X
	1	Ru	C ₆ H ₆	Cl	4	Ru	C ₆ H ₆	I
	2	Ru	Cym	Cl	5	Os	C ₆ H ₆	I
	3	Ru	C ₆ Me ₆	Cl				

Die analogen Umsetzungen der Verbindungen $[\text{ArMX}_2]_2$ mit weniger reaktiven Phosphanen sowie mit Phosphiten erfordern in Benzol sehr lange Reaktionszeiten. Zudem muß man hierbei mit schlechteren Ausbeuten rechnen, da sowohl Edukte als auch Produkte in aromatischen Kohlenwasserstoffen nahezu unlöslich sind. Dieser Nachteil kann bei Verwendung von Chloroform oder Methylenchlorid umgangen werden. Es gelingt, durch nur geringfügige Variation der Bedingungen nicht nur die Reaktionszeiten erheblich zu verkürzen, sondern auch die Ausbeuten an den schon bekannten Komplexen $\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)$ (für $\text{PR}_3 \neq \text{PMe}_3$) und $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2(\text{PPh}_3)$ deutlich zu verbessern. So konnten auf diesem Wege (siehe Gl. (2)) die Komplexe **6** und **7** sowie auch die entsprechenden Carbonylruthenium-Verbindungen **8** und **9** erstmals dargestellt werden.



	M	Ar	X	L		M	Ar	X	L
6	Os	C ₆ H ₆	I	P(OMe) ₃	8	Ru	Cym	Cl	CO
7	Ru	C ₆ H ₆	Cl	P(NMe ₂) ₃	9	Ru	C ₆ Me ₆	Cl	CO

Die Eigenschaften von **1–9** sind denen der schon in der Literatur beschriebenen Verbindungen des Typs $\text{ArMX}_2(\text{L})$ weitgehend ähnlich. Es sind hell- bis dunkelrote, wenig luftempfindliche Feststoffe, die sich in halogenierten Kohlenwasserstoffen mäßig bis gut unzersetzt lösen. Ihre ¹H-NMR-Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten der Komplexe $\text{ArMX}_2(\text{L})$ (**1–9**) in CDCl₃ (60 MHz; chemische Verschiebung δ in ppm, int. TMS; J in Hz)

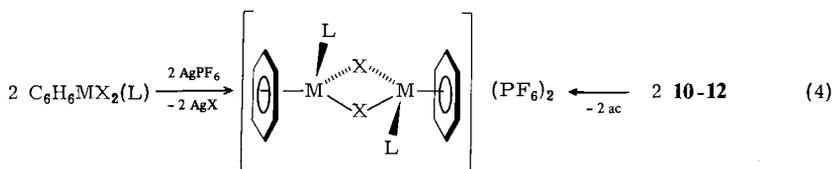
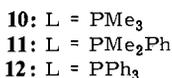
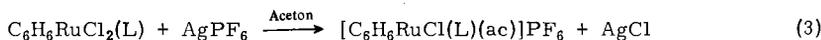
Komplex	δ	Ar	J_{PH}	δ	L	J_{PH}
1	5.63(d)		0.8	1.70(d)		11.0
2	5.45(d) ^{a)}		1.4	1.53(d)		11.4
3	2.02(d)		0.9	1.44(d)		10.2
4	5.73(d)		1.0	1.95(d)		10.4
5	5.85(d)		0.9	1.96(d)		10.4
6	5.93(d)		0.5	3.83(d)		11.0
7	5.71(d)		0.6	2.76(d)		9.5
8	5.94(m) ^{b)}					
9	2.19(s)					

^{a)} CCH₃: $\delta = 1.99(\text{s})$; C-*i*-C₃H₇: $\delta = 1.13(\text{d})$, 2.77(sep); $J_{\text{HH}} = 6.4 \text{ Hz}$. – ^{b)} CCH₃: $\delta = 2.36(\text{s})$; C-*i*-C₃H₇: $\delta = 1.30(\text{d})$, 2.91(sep); $J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$.

2. Darstellung der Ein- und Zweikernkomplexe $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}(\text{L})(\text{ac})]\text{PF}_6$ und $[(\text{C}_6\text{H}_6\text{ML})_2(\mu\text{-X})_2](\text{PF}_6)_2$ aus $\text{C}_6\text{H}_6\text{MX}_2(\text{L})$

Als weitere Zwischenstufe auf dem Weg zu den Metall-Basen $\text{ArM}(\text{PR}_3)\text{L}$ bzw. $\text{ArM}(\text{PR}_3)_2$ sollten die entsprechenden Komplexsalze $[\text{ArMX}(\text{PR}_3)\text{L}]\text{PF}_6$ bzw. $[\text{ArMX}(\text{PR}_3)_2]\text{PF}_6$ dargestellt werden. Da die Ausgangsverbindungen $\text{ArMX}_2(\text{L})$ ($\text{L} = \text{PR}_3$) in Benzol, das zu ihrer Darstellung benutzt wurde, auch mit einem Phosphan-Überschuß nicht zu $[\text{ArMX}(\text{PR}_3)_2]\text{Cl}$ reagieren, wurde zur Abspaltung eines Halogenid-Liganden AgPF_6 verwendet.

Wie Gl.(3) zeigt, erhält man für $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_6$ bereits in Abwesenheit von freiem PR_3 in Aceton die Komplexe **10** – **12**, in denen ein Solvensmolekül (ac) an das Metall koordiniert ist. Bei den Umsetzungen von $\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{OMe})_3]$ und $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2(\text{L})$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$, PPh_3 , $\text{P}(\text{OMe})_3$) mit AgPF_6 in Aceton bilden sich dagegen solvensfreie Produkte, die laut Elementaranalysen und Leitfähigkeitswerten die Zusammensetzung $[(\text{C}_6\text{H}_6\text{ML})_2\text{X}_2](\text{PF}_6)_2$ (**13** – **16**) besitzen. Wir nehmen an, daß bei ihrer Bildung zunächst die solvathaltigen Zwischenverbindungen $[\text{C}_6\text{H}_6\text{MX}(\text{L})(\text{ac})]\text{PF}_6$ entstehen, in denen aber offensichtlich das Aceton so labil ist, daß es durch das freie Elektronenpaar eines Halogenidliganden eines zweiten Komplexations verdrängt wird. Damit stimmt überein, daß auch die einkernigen Verbindungen **10** – **12** beim Lösen in Methylenchlorid oder Nitromethan quantitativ in die entsprechenden Zweikernkomplexe **17** – **19** übergehen. Auf gleiche Weise wurde auch $[(\text{C}_6\text{H}_6\text{RuPMe}_3)_2(\mu\text{-I})_2](\text{PF}_6)_2$ (**20**) dargestellt.



	M	X	L		M	X	L
13	Ru	Cl	$\text{P}(\text{OMe})_3$	17	Ru	Cl	PMe_3
14	Os	I	PMe_3	18	Ru	Cl	PMe_2Ph
15	Os	I	PPh_3	19	Ru	Cl	PPh_3
16	Os	I	$\text{P}(\text{OMe})_3$				



Der in Gl.(4) gezeigte Strukturvorschlag für die Zweikernkomplexe **13** – **19** geht davon aus, daß die Metallatome quasi-oktaedrisch – d. h. ganz analog wie in den Neutralverbindungen $[\text{ArMX}_2]$ – koordiniert sind. Der Übergang von $[\text{ArMX}_2]$

zu $[\text{ArM}(\text{L})\text{X}]_2^{2+}$ entspricht formal einer Ligandensubstitution. Wie wir inzwischen zeigten¹³⁾, sind auch entsprechende (Hexamethylbenzol)ruthenium-Komplexe $[(\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuPR}_3)_2(\mu\text{-Cl})_2](\text{PF}_6)_2$ ausgehend von $\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)$ erhältlich.

Die Labilität der Ruthenium-Aceton-Bindung in den Kationen von **10**–**12** wurde auch bei der Aufnahme der NMR-Spektren deutlich. Man beobachtet ein Signal für freies, nicht jedoch für koordiniertes Aceton (das tieffeldverschoben relativ zu $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ auftreten sollte), was auf einen raschen Ligandenaustausch von $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ gegen $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ hindeutet. Die vollständigen ¹H- und ³¹P-NMR-Daten der Komplexe **10**–**17**, **19** und **20** sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. ¹H- und ³¹P-NMR-Daten der Komplexe **10**–**17**, **19** und **20** (¹H: δ in ppm, int. TMS; ³¹P: δ in ppm, 85% H_3PO_4 ext.; J in Hz)

Komplex	Solvens ^{a)}	C_6H_6		PR_3		$\text{PR}_3^{\text{b)})}$ $\delta(\text{s})$
		$\delta(\text{d})$	J_{PH}	δ	J_{PH}	
10	A	6.08	1.2	1.80(d)	12.0	10.82
11	A	5.80	1.1	1.94(d) 7.90(m)	11.2	13.39
12	A	5.92	1.0	7.59(m)		31.61
13	N	6.16	0.5	4.15(d)	12.0	123.73
14	N	6.31	1.0	2.36(d)	10.8	– 51.40
15	N	6.32	0.7	7.56(m)		
16	A	6.55	0.5	3.84(d)	11.6	81.40
17	N	5.92	1.1	1.69(d)	12.0	6.20
19	N	5.87	1.0	7.64(m)		32.01
20	N	6.06	1.2	2.41(d)	11.1	– 5.12

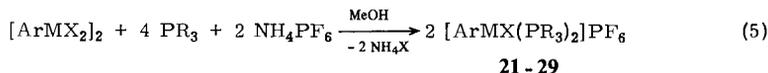
^{a)} A = $[\text{D}_6]$ Aceton, N = $[\text{D}_3]$ Nitromethan. – ^{b)} PF_6 : $\delta = -145.52(\text{sep})$, $J_{\text{PF}} = 707.1$ Hz.

3. Synthesewege für die Komplexsalze $[\text{ArMX}(\text{PR}_3)\text{L}]\text{PF}_6$

Wie im vorhergehenden Abschnitt dargelegt, hatten die zunächst unternommenen Versuche zur Synthese der Komplexsalze $[\text{ArMX}(\text{PR}_3)\text{L}]\text{PF}_6$ bei Verwendung von Benzol oder Aceton als Lösungsmittel nicht zum Erfolg geführt. Bei Übergang zu CH_2Cl_2 gelingt lediglich die Darstellung der Verbindung $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}(\text{PMe}_2)_2]\text{PF}_6$ (**21**), die allerdings ebenso wie die weiteren in Gl.(5) angegebenen Produkte **22**–**29** noch vorteilhafter in Methanol als Solvens entsteht. Aus $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2]$ und PPh_3 sowie aus $[\text{CymRuCl}_2]_2$ und PMe_2Ph bilden sich allerdings auch unter diesen Bedingungen nur die Neutralkomplexe $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2(\text{PPh}_3)$ und $\text{CymRuCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})$. Mit CO und $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}_2]$ bzw. $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2]$ tritt keine Reaktion ein. Die Verbindungen **27**–**29** sind, wie unabhängige Untersuchungen von Stephenson et al.¹⁴⁾ gezeigt haben, ebenfalls aus $[(\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru})_2(\mu\text{-Cl})_3]\text{PF}_6$ und PR_3 erhältlich.

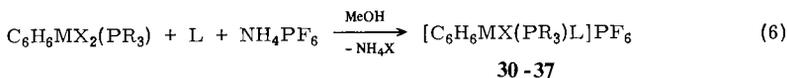
Die Geschwindigkeit der in Gl.(5) formulierten Reaktion ist sowohl vom Halogen als auch vom Aromaten und vom reagierenden Phosphan abhängig. In der Reihe $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}_2]_2$, $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuBr}_2]_2$, $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuI}_2]_2$ reagiert die Chloro-Verbindung am raschesten und die Iodo-Verbindung am langsamsten, und eine ähnliche, wenn auch nicht so ausgeprägte Abstufung der Reaktivität ist in der Reihe $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}_2]_2 > [\text{CymRuCl}_2]_2$

> $[C_6Me_6RuCl_2]_2$ festzustellen. Im letzteren Fall könnten sterische Faktoren die Ursache sein. Daß von den verwendeten Phosphanen PMe_3 reaktiver als PMe_2Ph , $PMePh_2$ und PPh_3 ist, überrascht nicht; der Grund hierfür dürfte in dem abnehmenden Donorvermögen und dem zunehmenden Raumbedarf beim Ersatz von Methyl gegen Phenyl am Phosphor liegen.

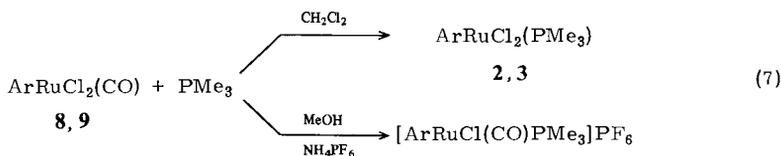


	M	Ar	X	PR ₃		M	Ar	X	PR ₃
21	Ru	C ₆ H ₆	Cl	PMe ₃	26	Os	C ₆ H ₆	I	PMe ₃
22	Ru	Cym	Cl	PMe ₃	27	Ru	C ₆ H ₆	Cl	PMe ₂ Ph
23	Ru	C ₆ Me ₆	Cl	PMe ₃	28	Ru	C ₆ H ₆	Cl	PMePh ₂
24	Ru	C ₆ H ₆	Br	PMe ₃	29	Ru	C ₆ H ₆	Cl	PPh ₃
25	Ru	C ₆ H ₆	I	PMe ₃					

Die Synthese der Komplexe **21** – **29** ist erwartungsgemäß auch durch Reaktion der entsprechenden einkernigen Verbindungen $ArMX_2(PR_3)$ mit PR_3 in Methanol und nachfolgendem Umfällen mit NH_4PF_6 möglich. Setzt man die Vorstufen $ArMX_2(PR_3)$ in gleicher Weise mit einem von PR_3 verschiedenen Zweielektronendonator L um, so erhält man gemäß Gl.(6) die Hexafluorophosphate **30** – **37** der chiralen Komplexkationen $[ArMX(PR_3)L]^+$. Ist L ebenfalls ein Phosphan, so empfiehlt es sich, von der Verbindung $ArMX_2(PR_3)$ mit dem weniger reaktiven Phosphan auszugehen und diese mit dem reaktiveren Partner umzusetzen.



	M	X	PR ₃	L		M	X	PR ₃	L
30	Ru	Cl	PMe ₂ Ph	PMe ₃	34	Ru	Cl	PPh ₃	PMePh ₂
31	Ru	Cl	PPh ₃	PMe ₃	35	Os	I	PMe ₃	PMe ₂ Ph
32	Ru	Cl	P(OMe) ₃	PMe ₃	36	Os	I	P(OMe) ₃	PMe ₃
33	Ru	Cl	PPh ₃	PMe ₂ Ph	37	Os	I	PPh ₃	PMe ₃



Cym = *p*-Cymol

38: Ar = Cym

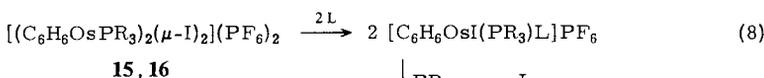
39: Ar = C₆Me₆

Von den Carbonyl(trimethylphosphan)-Komplexen **38** und **39** ist der erstere sehr labil und zersetzt sich sowohl im festen Zustand als auch in Lösung unter Abspaltung von *p*-Cymol. Er konnte daher nur NMR-spektroskopisch, jedoch nicht elementaranalytisch

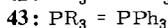
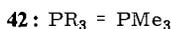
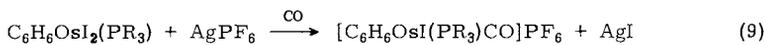
charakterisiert werden. Die Verbindung **39** ist dagegen in Methanol oder Aceton, auch in Gegenwart von freiem Phosphan (PMe_3 , PPh_3) oder Phosphit (P(OMe)_3), beständig. In CH_2Cl_2 bilden sich aus **8** bzw. **9** und PMe_3 nicht die Salze der Kationen $[\text{ArRuCl(CO)PMe}_3]^+$, sondern unter CO-Substitution die Neutralkomplexe $\text{ArRuCl}_2(\text{PMe}_3)$ (**2**, **3**).

Die Verbindung $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI(P(OMe)}_3)_2]\text{PF}_6$ (**40**), die uns im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über Metallbis(phosphonate) als Chelatliganden¹⁵⁾ interessierte, ist ausgehend von **6** und $\text{P(OMe)}_3/\text{NH}_4\text{PF}_6$ nur in schlechten Ausbeuten erhältlich. Die Synthese gelingt jedoch sehr gut durch Umsetzung des Zweikernkomplexes **16** mit P(OMe)_3 in Aceton. Die Verbindungen **37** und **41** sind nach Gl. (8) ebenfalls zugänglich.

Die zu **39** analogen Benzolruthenium-Komplexe $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl(CO)PR}_3]\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{Me}$, Ph) bilden sich bei der Reaktion von **10** bzw. **12** mit CO in Aceton, sind jedoch so labil, daß sie sich in Lösung sehr rasch zersetzen und daher nicht analysenrein erhalten werden konnten. Wesentlich inerte sind die entsprechenden Osmium-Verbindungen $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI(CO)PR}_3]\text{PF}_6$ (**42**, **43**), die bei der Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2(\text{PR}_3)$ mit AgPF_6 in Aceton unter CO entstehen. Vermutlich bilden sich hierbei primär die Solvenskomplexe $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI(PR}_3)(\text{ac})]\text{PF}_6$, die rascher mit CO zu **42**, **43** als mit sich selbst unter Dimerisierung reagieren. Die Synthese der Carbonyl(phosphan)-Komplexe **42** und **43** ausgehend von den Zweikernverbindungen **14** und **15** gelingt nicht.



	PR ₃	L
37	PPh ₃	PMe ₃
40	P(OMe) ₃	P(OMe) ₃
41	PPh ₃	PPh ₃



Insgesamt läßt sich zu den hier erstmals beschriebenen Verbindungen des allgemeinen Typs $[\text{ArMX(CO)PR}_3]\text{PF}_6$ sagen, daß ihre Stabilität von Ru zu Os, von C_6H_6 zu C_6Me_6 und von PMe_3 zu PPh_3 zunimmt.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komplexe **21**–**43** sind in den Tab. 3 und 4 zusammengefaßt. Generell gilt, daß die Signale der Aromatenprotonen im Vergleich zu denen der Neutralverbindungen $\text{ArMX}_2(\text{L})$ zu tieferem Feld verschoben sind, was als eine Folge der am Zentralatom konzentrierten positiven Ladung anzusehen ist. In den meisten Fällen beobachtet man für die Protonen der aromatischen Sechsringe Triplets, und zwar auch dann, wenn L ein von PR_3 verschiedenes Phosphan ist. Deutlich unterschiedliche PH-Kopplungskonstanten findet man für $\text{PR}_3/\text{L} = \text{PMe}_3/\text{P(OMe)}_3$, so daß in den Spektren der Komplexe **32** und **36** die erwartete Dublett-von-Dublett-Aufspaltung des C_6H_6 -Signals gut zu erkennen ist. Die Diastereotopie der beiden Methylgruppen des Liganden PMe_2Ph in den Verbindungen **30**, **33** und **35** läßt sich nur im ersten

Tab. 3. ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe **21**–**29**, und **38**–**43** (^1H : δ in ppm, int. TMS; ^{31}P : δ in ppm, 85% H_3PO_4 ext.; J und N in Hz)

Komplex	Solvens ^{a)}	Ar		PR_3		PR_3 $\delta(\text{s})$
		δ	J_{PH}	δ	J_{PH}/N	
21	N	6.08(t)	1.0	1.76(vt)	10.8	2.88
22	N	6.00(m) ^{b)}		1.70(vt)	10.6	1.22
23	N	2.22(t)	0.7	1.59(vt)	10.6	0.74
24	N	6.07(t)	0.9	1.77(vt)	10.6	-0.25
25	A	6.38(t)	0.9	1.96(vt)	10.4	-2.57
26	N	6.11(t)	0.9	1.98(vt)	10.3	-55.85
27	N	5.72(t)	0.9	1.97(vt) ^{c)}	10.4	5.74
				1.70(vt) ^{c)}	11.0	
				7.64(m)		
28	N	5.97(t)	0.7	1.68(vt)	11.4	14.53
				7.50(m)		
29	A	5.70(t)	0.7	7.68(m)		19.55 ^{d)}
38	A	6.80(m) ^{e)}		1.92(d)	12.0	
39	N	2.31(d)	0.9	1.58(d)	10.8	13.31
40	A	6.42(t)	0.4	3.79(vt)	11.8	73.00
41	A	6.06(t)	0.7	7.50(m)		-31.46
42	N	6.65(d)	0.6	2.16(d)	11.4	-44.43
43	A	6.76(d)	0.4	7.60(m)		-7.39

a) A = $[\text{D}_6]$ Aceton, N = $[\text{D}_3]$ Nitromethan. – b) CCH_3 ; δ = 2.12(s); C- i - C_3H_7 ; δ = 1.28(d), 2.77(sep); J_{HH} = 5.6 Hz. – c) Überlappende virtuelle Triplets; Methylgruppen der PMe_2Ph -Liganden sind paarweise äquivalent, da die Spiegelebene, die die Methylgruppen an einem Phosphoratom ineinander überführen kann, keine Symmetrieebene des Gesamtmoleküls ist. – d) Solvens $[\text{D}_3]$ Nitromethan. – e) CCH_3 ; δ = 2.30(s); C- i - C_3H_7 ; δ = 1.29(d), 1.31(d), 2.80(sep); J_{HH} = 6.0 Hz.

Tab. 4. ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe **30**–**37** in $[\text{D}_3]$ Nitromethan (^1H : δ in ppm, int. TMS; ^{31}P : δ in ppm, 85% H_3PO_4 ext.; J in Hz)

Komplex	C_6H_6		PR_3		L		PR_3		L	
	δ	J_{PH}	δ	J_{PH}	δ	J_{PH}	$\delta(\text{d})$	J_{PP}	$\delta(\text{d})$	J_{PP}
30	5.91(t)	0.9	1.97(d)	9.6	1.61(d)	10.4	7.23	61.0	3.15	61.0
			1.92(d)	10.4						
			7.62(m)							
31	5.84(t)	0.8	7.60(m)		1.44(d)	11.0	18.28	56.6	-1.14	56.6
32	6.19(dd)	0.4	3.82(d)	11.0	1.79(d)	10.8	123.81	91.6	9.78	91.6
		0.7								
33^{a)}	5.73(t)	0.8	7.67(m)		1.93(d)	10.4	28.83	55.9	2.71	55.9
					5.67(m)					
34	5.78(t)	0.7	7.50(m)		1.18(d)	11.4	24.89	55.1	13.16	55.1
					7.50(m)					
35	5.91(t)	0.9	2.26(d)	9.8	1.94(d)	10.1	-49.04	37.2	-55.70	37.2
			7.76(m)							
36	6.11(dd)	0.5	3.40(d)	11.2	1.94(d)	11.0	70.60	61.0	-49.66	61.0
		0.8								
37	5.93(dd)	0.7	7.70(m)		1.58(d)	10.4	-18.61	34.2	-61.21	34.2
		1.0								

a) In $[\text{D}_6]$ Aceton.

Fall ^1H -NMR-spektroskopisch eindeutig nachweisen. In den Spektren von **33** und **35** erscheinen jeweils nur verbreiterte Dubletts, die vermutlich durch eine zu kleine Differenz der chemischen Verschiebung der beiden CH_3 -Signale bedingt sind.

Für die ^{31}P -Kerne der Komplexe mit zwei verschiedenen Phosphangruppen resultieren stets AB-Spektren. Der Unterschied der chemischen Verschiebung der beobachteten Dubletts ist im allgemeinen recht groß, so daß die Spektren nach erster Ordnung interpretiert werden können. Bemerkenswerterweise unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen der ^{31}P -NMR-Signale analoger Ruthenium- und Osmium-Komplexe ganz beträchtlich, und zwar erscheinen die Signale der am Osmium koordinierten Phosphane um durchschnittlich 50 ppm hochfeldverschoben. Der auch in anderen Fällen¹⁶⁾ beobachtete elektronische Einfluß beim Gang vom 3d- zum 4d- und 5d-Element innerhalb einer Gruppe wird hier besonders deutlich.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung mit Sachmitteln, dem *Fonds der Chemischen Industrie* zusätzlich für ein Doktorandenstipendium (für R. W.). Frau G. Liebler sind wir für geschickte experimentelle Mitarbeit, Frau M. Rothenburger und Fräulein R. Schedl für Elementaranalysen, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C. P. Kneis für ^{31}P -NMR-Messungen und vor allem der *DEGUSSA* für wertvolle Chemikalienspenden zu aufrichtigem Dank verbunden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N_2 -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Komplexe $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuX}_2]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) $[\text{CymRuCl}_2]_2$, $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuCl}_2]_2$ und $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2]_2$ wurden nach Literaturangaben dargestellt^{9,10,12)}. – NMR: Varian T 60, Bruker WH 90. – IR: Perkin Elmer 457. – Äquivalentleitfähigkeit in Nitromethan.

Darstellung von $\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)$ (1): 2.66 g (5.34 mmol) $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}_2]_2$ werden mit 2.16 ml (21.34 mmol) PMe_3 in 35 ml Benzol im geschlossenen Schlenk-Rohr 50 min bei 55°C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel und überschüssiges Phosphan i. Vak. abgezogen und das getrocknete Rohprodukt in 50 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Der unlösliche Rückstand wird abfiltriert und mit 15 ml CH_2Cl_2 gewaschen. Aus dem Filtrat fallen nach Zusatz von 80 ml Ether rote Kristalle aus. Diese werden dreimal mit je 20 ml Ether gewaschen und getrocknet. Zur weiteren Reinigung suspendiert man das Produkt in einer Lösung von 2.0 g NH_4PF_6 in 40 ml Methanol, fällt die gelösten Bestandteile mit 60 ml Ether aus und trocknet den erhaltenen Niederschlag. Man löst die darin enthaltene Verbindung **1** in 30 ml CH_2Cl_2 , filtriert vom gelben Rückstand (der aus $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ besteht) ab und fällt aus der klaren roten Lösung das Produkt durch Zugabe von 60 ml Ether aus. Ausb. 1.16 g (33%). Analytische Daten: Tab. 5.

Darstellung der Komplexe $\text{ArMX}_2(\text{L})$ (2 – 7): Eine Suspension von 1.0 mmol $[\text{ArMX}_2]_2$ in Benzol oder CH_2Cl_2 wird mit einem Überschuß an L versetzt. Die genauen Reaktionsbedingungen sind unten tabellarisch angegeben. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch zur Trockne gebracht, der Rückstand in 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lösung filtriert. Der Filtrückstand wird solange mit CH_2Cl_2 gewaschen, bis die Waschlösung farblos abläuft. Die vereinigten Filtrate werden auf ca. 10 ml eingengt, und das Produkt wird durch Zugabe von Hexan gefällt. Die roten Feststoffe werden dreimal mit je 10 ml Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 70 – 90%. Analytische Daten: Tab. 5.

Ganz analog sind auch die schon bekannten Verbindungen $C_6H_6RuCl_2(L)$ ($L = PMe_2Ph$, PPh_3 , $P(OMe)_3$) erhältlich. Die Synthesebedingungen sind nachstehend mit angegeben. Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch die NMR-Spektren¹²⁾.

Synthesebedingungen für die Komplexe $ArMX_2(L)$

Edukt	Produkt	Solvens (ml)	L (mmol)	Zeit	Temp.
$[CymRuCl_2]_2$	2	CH_2Cl_2 (25)	PMe_3 (2.5)	5 min	20 °C
$[C_6Me_6RuCl_2]_2$	3	C_6H_6 (30)	PMe_3 (5.3)	2 h	60 °C
$[C_6H_6RuI_2]_2$	4	C_6H_6 (12)	PMe_3 (2.5)	4 h	70 °C
$[C_6H_6OsI_2]_2$	5	C_6H_6 (10)	PMe_3 (11.0)	2 h	70 °C
$[C_6H_6OsI_2]_2$	6	CH_2Cl_2 (20)	$P(OMe)_3$ (13.0)	2 h	40 °C
$[C_6H_6RuCl_2]_2$	7	C_6H_6 (10)	$P(NMe_2)_3$ (10.0)	2 h	70 °C
$[C_6H_6RuCl_2]_2$	$C_6H_6RuCl_2(PMe_2Ph)$	CH_2Cl_2 (20)	PMe_2Ph (3.0)	1 h	40 °C
$[C_6H_6RuCl_2]_2$	$C_6H_6RuCl_2(PPh_3)$	CH_2Cl_2 (20)	PPh_3 (8.0)	10 h	40 °C
$[C_6H_6RuCl_2]_2$	$C_6H_6RuCl_2[P(OMe)_3]$	CH_2Cl_2 (20)	$P(OMe)_3$ (4.0)	4 h	40 °C
$[C_6H_6OsI_2]_2$	$C_6H_6OsI_2(PPh_3)$	CH_2Cl_2 (20)	PPh_3 (3.0)	2 h	40 °C

Tab. 5. Analytische Daten der Komplexe 1–9

Name	Summenformel (Molmasse)		C	H	M	N bzw. I
1 (Benzol)dichloro(trimethylphosphan)ruthenium(II)	$C_9H_{15}Cl_2PRu$ (326.2)	Ber. Gef.	33.14 32.51	4.65 4.83	30.99 31.00	
2 Dichloro(<i>p</i> -cymol)-(trimethylphosphan)ruthenium(II)	$C_{13}H_{23}Cl_2PRu$ (382.3)	Ber. Gef.	40.84 39.82	6.08 6.06	26.44 26.83	
3 Dichloro(hexamethylbenzol)(triphenylphosphan)ruthenium(II)	$C_{15}H_{27}Cl_2PRu$ (410.4)	Ber. Gef.	43.91 44.38	6.63 6.90	24.63 25.02	
4 (Benzol)diiodo(trimethylphosphan)ruthenium(II)	$C_9H_{15}I_2PRu$ (509.1)	Ber. Gef.	21.31 20.58	2.98 3.00	19.85 20.56	
5 (Benzol)diiodo(trimethylphosphan)osmium(II)	$C_9H_{15}I_2OsP$ (598.2)	Ber. Gef.	18.07 18.18	2.53 2.62		42.43 42.28
6 (Benzol)diiodo(trimethylphosphit)osmium(II)	$C_9H_{15}I_2O_3OsP$ (646.2)	Ber. Gef.	16.73 17.14	2.34 2.58		39.52 39.28
7 (Benzol)dichloro[tris(dimethylamino)phosphan]ruthenium(II)	$C_{12}H_{24}Cl_2N_3PRu$ (413.3)	Ber. Gef.	34.87 35.27	5.86 6.25	24.45 23.53	10.17 10.29
8 (Carbonyl)dichloro(<i>p</i> -cymol)ruthenium(II)	$C_{11}H_{14}Cl_2ORu$ (334.2)	Ber. Gef.	39.53 39.13	4.23 4.55	30.24 30.69	
9 (Carbonyl)dichloro(hexamethylbenzol)ruthenium(II)	$C_{13}H_{18}Cl_2ORu$ (362.3)	Ber. Gef.	43.10 42.52	5.02 4.81	27.90 28.86	

Darstellung der Komplexe $ArRuCl_2(CO)$ (8, 9): In eine Lösung von 1.0 mmol $[ArRuCl_2]_2$ in 20 ml CH_2Cl_2 werden unter Rühren mit einer Kapillare 30 min CO geleitet. Das tiefrote Produkt fällt während der Reaktion teilweise aus der Lösung aus. Zur Vervollständigung der Fällung werden 40 ml Ether zugegeben. Das Rohprodukt wird abfiltriert und aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert. Nach Trocknen i. Vak. erhält man ein ziegelrotes Pulver. Ausb. 60–70%. Analytische Daten: Tab. 5. – IR (Nujol): $\nu(CO) = 1996\text{ cm}^{-1}$ (für **8**) bzw. 2015 cm^{-1} (für **9**).

Darstellung der Komplexe $[C_6H_6RuCl(L)(ac)]PF_6$ (10–12): Zu 1.5 mmol $C_6H_6RuCl_2(PR_3)$ ($PR_3 = PMe_3, PMe_2Ph, PPh_3$) in 10 ml Aceton wird bei Raumtemp. langsam eine Lösung von

Tab. 6. Analytische Daten und Leitfähigkeitswerte Λ (in $\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) der Komplexe **10–20**

	Name	Λ	Summenformel (Molmasse)		C	H	M
10	(Aceton)(benzol)chloro(trimethylphosphan)ruthenium(II)-hexafluorophosphat		$C_{12}H_{21}ClF_6OP_2Ru$ (493.8)	Ber. Gef.	29.19 28.88	4.30 4.25	20.47 19.86
11	(Aceton)(benzol)chloro(dimethylphenylphosphan)ruthenium(II)-hexafluorophosphat		$C_{17}H_{23}ClF_6OP_2Ru$ (553.9)	Ber. Gef.	36.73 36.74	4.15 4.12	18.18 18.06
12	(Aceton)(benzol)chloro(triphenylphosphan)ruthenium(II)-hexafluorophosphat		$C_{27}H_{27}ClF_6OP_2Ru$ (680.0)	Ber. Gef.	47.69 48.25	3.27 3.29	14.86 14.71
13	Bis[(benzol)- μ -chloro-(trimethylphosphit)ruthenium(II)]-bis(hexafluorophosphat)	208	$C_{18}H_{30}Cl_2F_{12}O_6P_4Ru_2$ (967.4)	Ber. Gef.	22.35 21.82	3.13 3.10	20.69 20.68
14	Bis[(benzol)- μ -iodo-(trimethylphosphan)osmium(II)]-bis(hexafluorophosphat)		$C_{18}H_{30}F_{12}I_2Os_2P_4$ (1232.7)	Ber. Gef.	17.54 18.09	2.46 2.72	30.86 31.01
15	Bis[(benzol)- μ -iodo-(triphenylphosphan)osmium(II)]-bis(hexafluorophosphat)		$C_{48}H_{42}F_{12}I_2Os_2P_4$ (1605.0)	Ber. Gef.	35.92 36.57	2.63 2.95	23.70 23.86
16	Bis[(benzol)- μ -iodo-(trimethylphosphit)osmium(II)]-bis(hexafluorophosphat)		$C_{18}H_{30}F_{12}I_2O_6Os_2P_4$ (1328.5)	Ber. Gef.	16.27 16.68	2.28 2.51	28.83 28.82
17	Bis[(benzol)- μ -chloro-(trimethylphosphan)ruthenium(II)]-bis(hexafluorophosphat)	181	$C_{18}H_{30}Cl_2F_{12}P_4Ru_2$ (871.4)	Ber. Gef.	24.81 25.04	3.48 3.47	23.20 22.50
18	Bis[(benzol)- μ -chloro-(dimethylphenylphosphan)ruthenium(II)]-bis(hexafluorophosphat)	154	$C_{28}H_{34}Cl_2F_{12}P_4Ru_2$ (955.5)	Ber. Gef.	33.78 33.67	3.45 3.56	20.30 20.51
19	Bis[(benzol)- μ -chloro-(triphenylphosphan)ruthenium(II)]-bis(hexafluorophosphat)	188	$C_{48}H_{42}Cl_2F_{12}P_4Ru_2$ (1243.8)	Ber. Gef.	46.35 46.79	3.42 3.54	16.25 15.99
20	Bis[(benzol)- μ -iodo-(trimethylphosphan)ruthenium(II)]-bis(hexafluorophosphat)	195	$C_{18}H_{30}F_{12}I_2P_4Ru_2$ (1054.3)	Ber. Gef.	20.50 20.46	2.87 2.94	19.17 19.25

380 mg (1.5 mmol) AgPF_6 in 5 ml Aceton getropft. Es entsteht eine orangefarbene Suspension, die noch 20 min gerührt und danach filtriert wird. Das Filtrat wird auf die Hälfte seines Volumens eingengt und solange mit Ether versetzt, bis ein Niederschlag ausfällt. Die überstehende Lösung wird abgossen und das orange, feinkristalline Pulver viermal mit je 5 ml Ether gewaschen, i. Vak. getrocknet und aus Aceton/Ether umkristallisiert. Ausb. 60–70%. Analytische Daten: Tab. 6. – IR (Nujol): $\nu(\text{CO}) = 1655 \text{ cm}^{-1}$ (für **10** und **11**), 1663 cm^{-1} (für **12**).

Darstellung der Komplexe $[(\text{C}_6\text{H}_6\text{RuP}(\text{OMe})_3)_2(\mu\text{-Cl})_2](\text{PF}_6)_2$ (**13**) und $[(\text{C}_6\text{H}_6\text{RuPMe}_3)_2(\mu\text{-I})_2](\text{PF}_6)_2$ (**20**): Zu einer Lösung von 0.70 mmol $\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{OMe})_3]$ bzw. **4** in 20 ml Aceton wird bei Raumtemp. eine Lösung von 177 mg (0.70 mmol) AgPF_6 in 3 ml Aceton getropft. Die entstehende orange Suspension wird noch 10 min gerührt und danach filtriert. Das Filtrat wird auf 10 ml eingengt und danach durch Zugabe von 30 ml Ether das Reaktionsprodukt ausgefällt. Dieses wird nach Trocknen aus Nitromethan/Ether umkristallisiert. Ausb. 80–85%. Analytische Daten und Leitfähigkeitswerte: Tab. 6.

Die Komplexe $[(\text{C}_6\text{H}_6\text{OsL})_2(\mu\text{-I})_2](\text{PF}_6)_2$ (**14**–**16**) werden ausgehend von $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2(\text{L})$ dargestellt, wie für **13** und **20** beschrieben. Zur Erzielung guter Ausbeuten ist es wichtig, das Reaktionsgemisch sofort nach Zugabe von AgPF_6 abzufiltrieren. Ausb. 50% (für **15**) bzw. 70–80% (für **14**, **16**). Analytische Daten: Tab. 6.

Darstellung der Komplexe $[(\text{C}_6\text{H}_6\text{RuL})_2(\mu\text{-Cl})_2](\text{PF}_6)_2$ (**17**–**19**): Eine Lösung von 0.50 mmol **10**–**12** in 3 ml Nitromethan wird mit 15 ml Ether versetzt. Dabei fallen die gewünschten Produkte als ockerfarbene bis orange Feststoffe aus. Sie werden dreimal mit je 5 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 80–85%. Analytische Daten und Leitfähigkeitswerte: Tab. 6.

Darstellung der Komplexe $[\text{ArMX}(\text{PR}_3)_2]\text{PF}_6$ (**21**–**29**): In einer Lösung von 326 mg (2.0 mmol) NH_4PF_6 in 15 ml Methanol werden 0.50 mmol $[\text{ArMX}_2]$ suspendiert. Das Gemisch wird mit einem Überschuß des entsprechenden Phosphans versetzt. Die Bedingungen für die jeweilige Umsetzung (die stets im geschlossenen Schlenk-Rohr durchgeführt wird) sind unten tabellarisch ange-

Tab. 7. Analytische Daten und Leitfähigkeitswerte Λ (in $\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) der Komplexe **21**–**27** und **29**

	-hexafluorophosphat	Λ	Summenformel (Molmasse)		C	H	M
21	(Benzol)chlorobis(trimethylphosphan)ruthenium(II)-	85	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{ClF}_6\text{P}_3\text{Ru}$ (511.8)	Ber. Gef.	28.17 27.89	4.74 4.67	19.75 19.50
22	Chloro(<i>p</i> -cymol)bis(trimethylphosphan)ruthenium(II)-	104	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{ClF}_6\text{P}_3\text{Ru}$ (567.9)	Ber. Gef.	33.84 33.82	5.69 5.75	17.80 17.40
23	Chloro(hexamethylbenzol)-bis(trimethylphosphan)ruthenium(II)-	87	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{ClF}_6\text{P}_3\text{Ru}$ (596.0)	Ber. Gef.	36.27 36.19	6.10 6.01	16.96 16.54
24	(Benzol)bromobis(trimethylphosphan)ruthenium(II)-	81	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{BrF}_6\text{P}_3\text{Ru}$ (556.3)	Ber. Gef.	25.90 26.37	4.36 4.54	18.17 18.66
25	(Benzol)iodobis(trimethylphosphan)ruthenium(II)-	92	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{IP}_3\text{Ru}$ (603.2)	Ber. Gef.	23.89 24.03	4.02 4.10	16.75 16.82
26	(Benzol)iodobis(trimethylphosphan)osmium(II)-		$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{IO}_3\text{P}_3$ (692.4)	Ber. Gef.	20.82 21.01	3.50 3.57	27.47 27.34
27	(Benzol)chlorobis(dimethylphenylphosphan)ruthenium(II)-	81	$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{ClF}_6\text{P}_3\text{Ru}$ (635.9)	Ber. Gef.	41.55 42.17	4.55 4.69	15.89 16.02
29	(Benzol)chlorobis(triphenylphosphan)ruthenium(II)-	80	$\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{ClF}_6\text{P}_3\text{Ru}$ (884.2)	Ber. Gef.	57.05 56.63	4.11 4.38	11.23 11.21

geben. Nach Abkühlen auf Raumtemp. engt man auf 5 ml ein, setzt 10 ml Ether zu und gießt nach einigen min die überstehende Lösung vom Niederschlag ab. Dieser wird dreimal mit je 5 ml Ether gewaschen, getrocknet und danach in 30 ml Aceton aufgenommen. Die Aceton-Lösung wird filtriert, der Filtrerrückstand mit 5 ml Aceton gewaschen, und die vereinigten Filtrate werden auf ein Viertel ihres Volumens eingengt. Das Produkt fällt nach Zusatz von 50 ml Ether aus, wird mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 60–80%. Analytische Daten und Leitfähigkeitswerte: Tab. 7. Der Komplex **28** wurde NMR-spektroskopisch (Tab. 3) charakterisiert.

Synthesebedingungen für die Komplexe **21–29**

Edukt	Produkt	PR ₃	(mmol)	Zeit	Temp. (°C)
[C ₆ H ₆ RuCl ₂] ₂	21	PMe ₃	(2.2)	10 min	20
[CymRuCl ₂] ₂	22	PMe ₃	(2.2)	10 min	20
[C ₆ Me ₆ RuCl ₂] ₂	23	PMe ₃	(3.0)	30 min	20
[C ₆ H ₆ RuBr ₂] ₂	24	PMe ₃	(2.2)	30 min	20
[C ₆ H ₆ RuI ₂] ₂	25	PMe ₃	(2.2)	4 h	20
[C ₆ H ₆ OsI ₂] ₂	26	PMe ₃	(10.0)	1 h	55
[C ₆ H ₆ RuCl ₂] ₂	27	PMe ₂ Ph	(3.0)	30 min	20
[C ₆ H ₆ RuCl ₂] ₂	28	PMePh ₂	(3.0)	1 h	50
[C ₆ H ₆ RuCl ₂] ₂	29	PPh ₃	(3.0)	3 h	50

Darstellung der Komplexe [ArMX(PR₃)L]PF₆ (30–39): Zu einer Suspension von 0.50 mmol ArMX₂(L) in 5 ml Methanol gibt man das entsprechende Phosphan sowie 163 mg (1.0 mmol) NH₄PF₆. Die genauen Reaktionsbedingungen sind unten tabellarisch angegeben.

Die Aufarbeitung erfolgt wie für **21–29** beschrieben. Man erhält gelbe bis zitronengelbe Feststoffe. Ausb. 60–80%. Analytische Daten und Leitfähigkeitswerte: Tab. 8. Die Komplexe **37** und **38** wurden NMR-spektroskopisch (Tab. 3 und 4) charakterisiert. – IR (Nujol): ν(CO) = 2023 cm⁻¹ (für **38**), 1992 cm⁻¹ (für **39**).

Synthesebedingungen für die Komplexe **30–39**

Edukt	Produkt	PR ₃	(mmol)	Zeit	Temp. (°C)
C ₆ H ₆ RuCl ₂ (PMe ₂ Ph)	30	PMe ₃	(0.6)	5 min	20
C ₆ H ₆ RuCl ₂ (PPh ₃)	31	PMe ₃	(0.6)	10 min	20
C ₆ H ₆ RuCl ₂ [P(OMe) ₃]	32	PMe ₃	(0.6)	10 min	20
C ₆ H ₆ RuCl ₂ (PPh ₃)	33	PMe ₂ Ph	(1.0)	30 min	20
C ₆ H ₆ RuCl ₂ (PPh ₃)	34	PMePh ₂	(1.0)	30 min	50
C ₆ H ₆ OsI ₂ (PMe ₃)	35	PMe ₂ Ph	(1.0)	10 h	50
C ₆ H ₆ OsI ₂ [P(OMe) ₃]	36	PMe ₃	(1.0)	30 min	50
C ₆ H ₆ OsI ₂ (PPh ₃)	37	PMe ₃	(1.0)	1 h	40
CymRuCl ₂ (CO)	38	PMe ₃	(1.0)	5 min	20
C ₆ Me ₆ RuCl ₂ (CO)	39	PMe ₃	(0.6)	20 min	20

Darstellung der Komplexe [C₆H₆OsI(L)₂]PF₆ (40, 41): Zur Darstellung von **40** wird eine Lösung von 665 mg (0.50 mmol) **16** in 10 ml Aceton mit 620 mg (5.0 mmol) P(OMe)₃ 5 h bei 55°C, zur Darstellung von **41** eine Lösung von 802 mg (0.50 mmol) **15** in 30 ml Nitromethan mit 3.93 g (15.0 mmol) PPh₃ 10 h bei 90°C gerührt. Nach dem Abkühlen engt man auf 3 ml ein und gibt 30 ml Ether zu. Es bildet sich ein gelber Feststoff, der abfiltriert, getrocknet und aus Aceton/Ether umkristallisiert wird. Ausb. 50–60%. Analytische Daten: Tab. 8.

Tab. 8. Analytische Daten und Leitfähigkeitswerte Λ (in $\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) der Komplexe 30–36, 39–43

-hexafluorophosphat	Λ	Summenformel (Molmasse)		C	H	M
30 (Benzol)chloro(dimethylphenylphosphan)(trimethylphosphan)-ruthenium(II)-	80	$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{ClF}_6\text{P}_3\text{Ru}$ (573.6)	Ber. Gef.	35.59 35.34	4.58 4.48	17.62 16.87
31 (Benzol)chloro(trimethylphosphan)(triphenylphosphan)(ruthenium(II)-	83	$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{ClF}_6\text{P}_3\text{Ru}$ (698.0)	Ber. Gef.	46.46 46.70	4.34 4.78	14.48 14.10
32 (Benzol)chloro(trimethylphosphan)(trimethylphosphit)ruthenium(II)-	84	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{ClF}_6\text{O}_3\text{P}_3\text{Ru}$ (559.8)	Ber. Gef.	25.75 25.32	4.33 4.70	18.05 17.82
33 (Benzol)chloro(dimethylphenylphosphan)(triphenylphosphan)ruthenium(II)-		$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{ClF}_6\text{P}_3\text{Ru}$ (760.1)	Ber. Gef.	50.56 50.44	4.26 4.44	
34 (Benzol)chloro(diphenylmethyphosphan)(triphenylphosphan)ruthenium(II)-		$\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{ClF}_6\text{P}_3\text{Ru}$ (822.1)	Ber. Gef.	54.05 53.89	4.18 4.64	
35 (Benzol)iodo(dimethylphenylphosphan)(trimethylphosphan)osmium(II)-		$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{IO}_5\text{P}_3$ (754.4)	Ber. Gef.	27.06 27.15	3.48 3.67	
36 (Benzol)iodo(trimethylphosphan)(trimethylphosphit)osmium(II)-		$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{IO}_5\text{OsP}_3$ (740.4)	Ber. Gef.	19.47 19.36	3.27 3.52	a)
39 Carbonylchloro(hexamethylbenzol)(trimethylphosphan)-ruthenium(II)-	95	$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{ClF}_6\text{OP}_2\text{Ru}$ (547.9)	Ber. Gef.	35.07 35.19	4.98 4.80	18.45 18.16
40 (Benzol)iodobis(trimethylphosphit)osmium(II)-		$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{IO}_6\text{OsP}_3$ (788.3)	Ber. Gef.	18.28 18.16	3.07 3.26	24.13 24.35
41 (Benzol)iodobis(triphenylphosphan)osmium(II)-		$\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{IO}_5\text{P}_3$ (1064.8)	Ber. Gef.	47.38 47.40	3.41 3.88	17.86 17.63
42 (Benzol)carbonylido(trimethylphosphan)osmium(II)-		$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{IOOsP}_2$ (644.3)	Ber. Gef.	18.64 19.08	2.35 2.60	29.52 29.26
43 (Benzol)carbonylido(triphenylphosphan)osmium(II)-		$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{F}_6\text{IOOsP}_2$ (830.5)	Ber. Gef.	36.15 35.82	2.55 2.96	

a) Iod: Ber. 17.14 Gef. 17.33.

Darstellung der Komplexe $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}(\text{PR}_3)\text{CO}]\text{PF}_6$ (42, 43): 1.0 mmol $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2(\text{PPh}_3)$ bzw. 5 wird in 10 ml Aceton suspendiert und das Lösungsmittel mit CO gesättigt. Unter fortwährendem Einleiten von CO tropft man zu der Suspension langsam eine Lösung von 263 mg (1.0 mmol) AgPF_6 in 5 ml Aceton. Die Ausgangsverbindung geht dabei in Lösung, und gleichzeitig fällt ein gelber Niederschlag von AgI aus. Dieser wird abfiltriert und das Produkt aus dem Filtrat unter weiterem Einleiten von CO durch portionsweise Zugabe von 160 ml Ether gefällt. Die überstehende Lösung wird dekantiert, der Rückstand dreimal mit je 5 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 60–70%. Analytische Daten: Tab. 8. – IR: $\nu(\text{CO}) = 2005 \text{ cm}^{-1}$ (für 42, in KBr), 2020 cm^{-1} (für 43, in Nujol).

- 1) *D. F. Shriver*, Acc. Chem. Res. **3**, 231 (1970).
- 2) *L. Vaska*, Acc. Chem. Res. **1**, 335 (1968); Inorg. Chim. Acta **5**, 295 (1971).
- 3) *H. Werner* und *W. Hofmann*, Chem. Ber. **110**, 3481 (1977); **114**, 2681 (1981).
- 4) *H. Werner*, *R. Feser* und *W. Buchner*, Chem. Ber. **112**, 834 (1979); *H. Werner* und *R. Feser*, J. Organomet. Chem. **232**, 351 (1982).
- 5) *H. Werner*, Pure Appl. Chem. **54**, 177 (1982).
- 6) *H. Werner* und *R. Werner*, Angew. Chem. **90**, 721 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 683 (1978).
- 7) *J. Müller*, *C. G. Kreiter*, *B. Mertschenk* und *S. Schmitt*, Chem. Ber. **108**, 273 (1975); dort angegebene Literatur.
- 8) *D. L. William-Smith*, *L. R. Wolf* und *P. S. Skell*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 4042 (1972); *R. Middleton*, *J. R. Hull*, *S. R. Simpson*, *C. H. Tomlinson* und *P. L. Timms*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 120; *S. R. Weber* und *H. H. Brintzinger*, J. Organomet. Chem. **127**, 45 (1977).
- 9) *G. Winkhaus*, *H. Singer* und *M. Kricke*, Z. Naturforsch., Teil B **21**, 1109 (1966).
- 10) *G. Winkhaus* und *H. Singer*, J. Organomet. Chem. **7**, 487 (1967).
- 11) *R. A. Zelonka* und *M. C. Baird*, Can. J. Chem. **50**, 3063 (1972).
- 12) *M. A. Bennett* und *A. K. Smith*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 233.
- 13) *H. Kletzin*, Diplomarbeit, Univ. Würzburg 1981; *H. Werner* und *H. Kletzin*, Publikation in Vorbereitung.
- 14) *D. R. Robertson*, *T. A. Stephenson* und *T. Arthur*, J. Organomet. Chem. **162**, 121 (1978).
- 15) *H. Werner* und *W. Hofmann*, Chem. Ber. **115**, 127 (1982); dort angegebene Literatur.
- 16) *P. S. Pregosin* und *R. W. Kunz*, ³¹P and ¹³C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1979.

[80/82]