

Übergangsmetall-Fulven-Komplexe, XXIV¹⁾**Synthese und Struktur von ($\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-6,6-Diphenylfulven}$)-diruthenium(*Ru*–*Ru*)- und -dieisen(*Fe*–*Fe*)-Komplexen**

Susanne Töfke, Erhard T. K. Haupt und Ulrich Behrens*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 25. April 1985

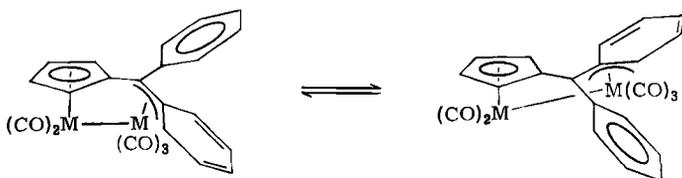
Es wird über die Synthese von Komplexen des Typs ($\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-6,6-Diphenylfulven}$)- $M_2(CO)_5(L)$ [$M = Ru, Fe; L = CO, PR_3, SbPh_3, CH_2PPh_3, CN^-$] (**2a–k**) berichtet. Die Struktur von ($\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-6,6-Diphenylfulven}$)(CO)₂*Ru*–*Ru*(CO)₃(*SbPh*)₃ (**2g**) wurde röntgenographisch bestimmt.

Transition Metal Fulvene Complexes, XXIV¹⁾**Synthesis and Structure of ($\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-6,6-Diphenylfulvene}$)diruthenium(*Ru*–*Ru*)- and -diiron(*Fe*–*Fe*) Complexes**

The synthesis of complexes of the type ($\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-6,6-diphenylfulvene}$) $M_2(CO)_5(L)$ [$M = Ru, Fe; L = CO, PR_3, SbPh_3, CH_2PPh_3, CN^-$] (**2a–k**) is reported. The structure of ($\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-6,6-diphenylfulvene}$)(CO)₂*Ru*–*Ru*(CO)₃(*SbPh*)₃ (**2g**) has been determined by X-ray diffraction.

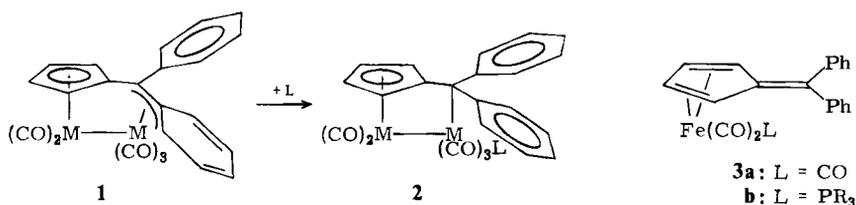
1975 beschrieben wir die Synthese und Struktur von Pentacarbonyl($\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^3\text{-6,6-diphenylfulven}$)diruthenium²⁾ (**1a**). Über den analog gebauten Eisenkomplex **1b**, dessen Struktur von uns ebenfalls röntgenographisch bestimmt wurde³⁾, war schon 1962 berichtet worden⁴⁾. Beide Moleküle sind bemerkenswert stabil und enthalten eine $M_2(CO)_5$ -Gruppierung, die an eine η^5 -Cyclopentadienyl- und eine η^3 -Allylgruppe des Diphenylfulven-Moleküls gebunden ist (siehe **1**). Interessant ist hierbei, daß bei der Ausbildung der Allylgruppe der aromatische Charakter des Phenylringes gestört wird, da eine „Doppelbindung“ des Phenylringes an der Bildung des η^3 -Allylsystems beteiligt ist.

Über das fluktuierende Verhalten, das die Komplexe **1a** und **b** in Lösung zeigen (siehe **1**), wird gesondert berichtet werden⁵⁾.

**1a:** M = Ru**b:** M = Fe

Reaktionen von Pentacarbonyl(μ - η^5 : η^3 -6,6-diphenylfulven)diruthenium (1a) und -dieisen (1b) mit Lewis-Basen

Additionsreaktionen von **1a** mit Lewis-Basen L sind an der Ru(CO)₃-Gruppe leicht möglich, da dann der aromatische Charakter des koordinierten Phenylringes wiederhergestellt wird (siehe **2**). So reagiert der Komplex **1a** mit Kohlenmonoxid zur gelben Additionsverbindung **2a** (20°C, CO-Druck 70 bar). Die Reaktion ist reversibel. Schon bei Raumtemperatur verliert **2a** langsam CO unter Rückbildung von **1a**. Bei 80°C und 1 bar CO-Druck liegt das Gleichgewicht vollständig auf der Seite der Ausgangsverbindung **1a**.



	M	L		M	L		M	L
2a	Ru	CO	2e	Ru	Ph ₂ PCH ₂ PPh ₂	2i	Ru	CH ₂ PPh ₃
b	Ru	PMe ₃	f	Ru	Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ PPh ₂	j	Ru	CN ⁻
c	Ru	PPh ₃	g	Ru	SbPh ₃	k	Fe	CN ⁻
d	Ru	P(c-C ₆ H ₁₁) ₃	h	Ru	P(OEt) ₃			

Bei der Umsetzung von **1a** mit tertiären Phosphanen, mit Triphenylstiban und Triethylphosphit entstehen, wie die NMR-Spektren ausweisen, die spiegelsymmetrisch gebauten gelben Verbindungen **2b–h**. Die Röntgenstrukturanalyse von **2g** zeigt, daß der neu hinzugetretene Ligand L die *trans*-Position zur Ru–C(Fulven)- σ -Bindung einnimmt. Methyltriphenylphosphoran reagiert mit **1a** in hoher Ausbeute zur beigefarbenen Verbindung **2i**. Da man im ¹H-NMR-Spektrum für die vier Cyclopentadienylprotonen vier getrennte Signale beobachtet, steht das Phosphoran in *cis*-Position zur Ru–Ru- und Ru–C(Fulven) σ -Bindung, so daß im Gegensatz zu den PR₃-Addukten eine unsymmetrisch substituierte Verbindung vorliegt.

Die Reaktion von KCN mit **1a** führt zum anionischen Komplex **2j**. Aus dem Kaliumsalz kann leicht durch Zugabe von PPh₄Br das wasserunlösliche, beigefarbene Tetraphenylphosphoniumsalz dargestellt werden. Die $\nu(\text{CN})$ -Streckschwingung erscheint bei 2120 cm⁻¹ (KBr; Kaliumsalz). Im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet man für die vier Cyclopentadienylprotonen vier getrennte Signale, so daß der Cyanoligand in *cis*-Position zur Ru–Ru- und Ru–C(Fulven)- σ -Bindung steht.

Bei der Umsetzung des Eisenkomplexes **1b** mit Lewis-Basen wird zumeist die Metall-Metall-Bindung unter Bildung von einkernigen Eisenkomplexen gespalten. Daher führt die Umsetzung von **1b** mit Kohlenmonoxid (20°C; CO-Druck 50 bar) zu Tricarbonyl(diphenylfulven)eisen **3a** und Fe(CO)₅. Bei niedrigeren CO-Drucken

ist keine merkliche Reaktion zu beobachten. Auch Phosphane (z. B. PMe_3 und PPh_3) reagieren mit **1b** unter Spaltung der Fe–Fe-Bindung und Bildung der Komplexe **3b** und $\text{Fe}(\text{CO})_5(\text{PR}_3)_2$. Mit PMe_3 verläuft diese Reaktion schon bei 20°C , mit PPh_3 erst beim Erwärmen.

Lediglich bei der Umsetzung von **1b** mit Cyanid-Ionen konnte eine Additionsreaktion zum gelben Komplex **2k** beobachtet werden. Im IR-Spektrum erscheint die $\nu(\text{CN})$ -Streckschwingung bei 2103 cm^{-1} (PPh_4^+ -Salz; KBr). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (NEt_4^+ -Salz) weist für die Cyclopentadienylprotonen vier Signale auf, so daß der Cyanoligand also wie bei **2j** in *cis*-Position zur Fe–Fe- und Fe–C(Fulven)- σ -Bindung steht.

Spektroskopische Untersuchungen

Alle Lewis-Basen-Addukte **2** zeigen im gelösten Zustand vier Banden im Carbonylbereich zwischen 2200 und 1800 cm^{-1} (siehe Tab. 1). Nur der um eine CO-Gruppe reichere Komplex **2a** weist in Lösung fünf Banden auf. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung **1a** beobachtet man für die Phosphan- und Stiban-Additionsverbindungen **2b–g** eine geringe Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Banden zu kleineren Wellenzahlen. Wegen der guten σ -Donor-Fähigkeit der Phosphane erhöht sich die Elektronendichte am Metall, was sich in der Verschiebung der Banden zu kleineren Werten ausdrückt. Eine deutliche Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen ist auch bei **2i, j** und **k** zu beobachten. Der CO- und Phosphit-Ligand bewirken dagegen eine geringe Verschiebung der CO-Banden zu größeren Wellenzahlen (siehe Tab. 1).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet man für die symmetrischen Additionsverbindungen **2a–h** zwei Pseudotriplets ($\text{AA}'\text{XX}''$ -Spinsystem; siehe Tab. 2) für die Cyclopentadienylprotonen.

Dagegen sind die Komplexe mit dem Phosphoranliganden und der Cyano-gruppe (**2i, j** und **k**) unsymmetrisch koordiniert. So findet man auch für die vier

Tab. 1. IR-Daten der Fulven-Komplexe **1** und **2** [$\nu(\text{CO})$ -Bereich]^{a)}

Verb.	Solvens	Bandenlagen [cm^{-1}]				
1a	CDCl_3	2057 vs	1998 vs	1985 s	1924 m	
1b	CS_2	2034 vs	1983 vs	1964 s	1935 m	
2a	CH_2Cl_2	2107 m	2037 vs	2002 s	1980 s	1930 s
2b	CDCl_3	2058 m	1988 vs	1963 vs	1905 s	
2c	CDCl_3	2058 m	1984 vs	1970 s	1918 m	
2d	CH_2Cl_2	2038 m	1972 vs	1960 s	1910 m	
2e	C_6D_6	2053 m	1984 s	1962 vs	1908 m	
2g	CDCl_3	2058 s	1989 vs	1978 s	1921 m	
2h	CDCl_3	2063 m	1998 s	1975 vs	1919 m	
2i	CDCl_3	2038 s	1970 s	1952 s	1892 m	
2j	CH_2Cl_2	2048 s	1986 s	1958 s	1894 s	[2120 w, $\nu(\text{CN})$]
2k	CS_2	2018 s	1958 vs	1945 s	1895 m	[2105 w, $\nu(\text{CN})$]

^{a)} Von **2f** konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit kein IR-Spektrum in Lösung erhalten werden. IR-Daten (KBr-Preßling) siehe Exp. Teil.

Tab. 2. ¹H- und ³¹P-NMR-Daten der Fulven-Komplexe 2^{a)}

Verb.	³¹ P-Signal	Protonen am Fünfring	Sonstige Protonensignale	Solvens
2a	—	4.00 (t, 2H), 5.50 (t, 2H)	6.97–7.72 (m, Ph)	CDCl ₃
2b	–16.9	4.02 (t, 2H), 5.41 (t, 2H)	6.93–7.77 (m, Ph), 1.70 (d, 8.8 Hz, PCH ₃)	CDCl ₃
2c	27.4	4.17 (t, 2H), 5.34 (t, 2H)	6.94–7.69 (m, Ph)	CDCl ₃
2e	–26.6 (d, 32 Hz), 22.3 (d)	3.93 (t, 2H), 4.85 (t, 2H)	6.92–7.93 (m, Ph), 1.55 (s, PCH ₂ P)	[D ₆]Benzol
2g	—	4.11 (t, 2H), 5.35 (t, 2H)	6.95–7.90 (m, Ph)	CDCl ₃
2h	138.0	4.03 (t, 2H), 5.38 (t, 2H)	6.92–7.78 (m, Ph), 4.08 (POCH ₂ CH ₃), 1.35 (POCH ₂ CH ₃)	CDCl ₃
2i	38.2	3.06 (m, 1H), 3.58 (m, 1H), 5.33 (m, 1H), 5.47 (m, 1H)	6.91–7.90 (m, Ph), 1.98 (d, 12.9 Hz, CH ₂ P)	CDCl ₃
2j (K ⁺ -Salz)	—	3.31 (m, 1H), 3.69 (m, 1H), 5.43 (m, 2H)	6.80–7.90 (m, Ph)	[D ₆]Aceton
2k (NEt ₄ ⁺ -Salz)	—	3.03 (m, 1H), 3.62 (m, 1H), 4.99 (m, 2H)	6.78–7.93 (m, Ph)	[D ₆]Aceton

^{a)} Von **2d** und **f** konnten aufgrund der schlechten Löslichkeit keine NMR-Spektren aufgenommen werden.

Tab. 3. ¹³C-NMR-Daten der Fulven-Komplexe 2 (in CDCl₃)

	C-1–C-4	C-5	C-6	CO	Sonstige Signale
2b	73.6, 82.2	111.9	42.5 (d) <i>J</i> _{CP} 48 Hz	210.3, 198.0 (d) <i>J</i> _{CP} 34 Hz	21.4 (d, <i>J</i> _{CP} 29 Hz, PCH ₃); 124.4, 127.6, 131.6, 152.8 (Ph)
2g	74.2, 82.6	109.6	43.9	205.6, 197.9, 195.5	124.8, 127.7, 128.7, 129.0, 129.9, 131.1, 132.1, 135.2, 152.3 (Ph)
2h	73.3, 81.8	111.9	43.1	208.7, 198.2	15.6 (d, <i>J</i> _{CP} 7 Hz, CH ₃), 61.7 (d, CH ₂); 124.3, 127.6, 131.6, 152.8 (Ph)
^{a)}	124.4, 132.4	144.0	151.9	—	127.7, 128.6, 132.1, 141.3 (Ph)

^{a)} 6,6-Diphenylfulven (zum Vergleich).

Cyclopentadienylprotonen vier getrennte Signale, wobei bei den Cyanokomplexen **2j** und **k** die Resonanzen bei tieferem Feld zufällig übereinanderfallen.

In den ¹³C-NMR-Spektren (Tab. 3) findet man für die Kohlenstoffatome C-1 bis C-6 im Vergleich zum freien Liganden starke Hochfeldverschiebungen. Insbesondere wird das Signal für das an Ru-1 gebundene exocyclische C-Atom C-6 bei sehr hohem Feld (43 ppm) beobachtet (Änderung der Hybridisierung von sp² im freien Liganden nach sp³ im Komplex). Beim Trimethylphosphan-Addukt **2b**

ist dieses Signal, wegen der Kopplung mit dem *trans*-ständigen Phosphoratom, zu einem Dublett aufgespalten. Die Resonanzen der Phenyl-C-Atome der Addukte **2b**, **g** und **h** sind nur wenig gegenüber denen des freien Liganden verschoben. Es werden vier Signale gefunden. Eine gehinderte Rotation der Phenylringe liegt also bei Raumtemperatur nicht vor. Für alle Addukte beobachtet man mindestens zwei Signale im Bereich der Carbonylkohlenstoffatome (195–210 ppm).

Röntgenstrukturbestimmung von **2g***)

Kristalle wurden durch Eindiffundieren von Hexan in eine gesättigte Lösung der Substanz in Toluol erhalten (gelbe ziegelförmige Kristalle).

Kristalldaten: $C_{41}H_{29}O_5Ru_2Sb$; Kristallgröße $0.5 \times 0.5 \times 0.1$ mm; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 1754.7(7)$, $b = 944.7(4)$, $c = 2382.7(9)$ pm, $\beta = 113.09(3)^\circ$; $V = 3633 \cdot 10^6$ pm³; $Z = 4$; $\rho_{\text{rönt}} = 1.69$ gcm⁻³; $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 14.6$ cm⁻¹.

Da nur Zwillingskristalle erhalten werden konnten, wurden die Reflexe von einem Zwillingsindividuum gemessen. Im Bereich $5^\circ < 2\Theta < 56^\circ$ wurden 8739 unabhängige Reflexe erhalten (Mo-K α -Strahlung, $\Theta/2\Theta$ -Scan). In dem so erhaltenen Datensatz wurden die Intensitäten aller Reflexe $hk0$ (Zwillingsenebene) halbiert. Die Struktur konnte durch Anwendung Direkter Methoden gelöst werden (Programm SHELX⁶⁾. Wasserstoffatomlagen wurden nicht bestimmt. Die anisotrope Verfeinerung aller Atome konvergierte gegen $R = 0.065$ ($R_w = 0.067$; Gewichtung $w = [\sigma^2(F) + 0.002 \cdot F^2]^{-1}$). Dabei wurden die abschließenden LSQ-Rechnungen nur mit den 4963 signifikanten Reflexen durchgeführt. Als signifikant wurden Reflexe angesehen, bei denen $|F_o| > 4\sigma(F_o)$ und für die $|F_o| < 1.3 \cdot |F_c|$ war. Dadurch, daß die Datensammlung an einem Zwillingskristall durchgeführt werden mußte,

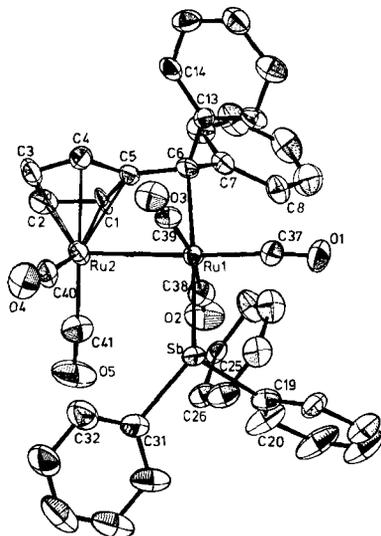


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **2g**

*) Der vollständige Datensatz wurde beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD-51 392 hinterlegt und kann von dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

fallen nämlich gelegentlich zwei Reflexe aufeinander, so daß dann eine zu hohe Intensität registriert wird. Deshalb wurden alle beobachteten Strukturamplituden $|F_o|$, die das 1.3-fache der berechneten Werte F_c überstiegen, aussortiert.

Tab. 4 enthält die Strukturparameter, Tab. 5 ausgewählte Abstände und Winkel. Abb. 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung des Moleküls.

Tab. 4. Strukturparameter von **2g**

ATOM	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Sb	0.25649(4)	0.34665(7)	0.40544(3)	0.0342(6)
Ru(1)	0.26183(5)	0.34169(8)	0.51838(3)	0.0290(6)
Ru(2)	0.10904(5)	0.20573(10)	0.49299(3)	0.0380(8)
C(1)	0.1019(5)	0.3219(11)	0.5715(4)	0.037(9)
C(2)	0.0366(7)	0.2201(16)	0.5513(5)	0.061(13)
C(3)	0.0783(7)	0.0853(14)	0.5617(5)	0.051(12)
C(4)	0.1634(7)	0.1066(12)	0.5846(4)	0.044(10)
C(5)	0.1808(5)	0.2590(10)	0.5931(4)	0.030(8)
C(6)	0.2609(6)	0.3282(11)	0.6141(4)	0.041(10)
C(7)	0.2615(6)	0.4710(10)	0.6452(4)	0.035(9)
C(8)	0.3028(7)	0.5954(12)	0.6383(5)	0.050(11)
C(9)	0.3027(10)	0.7188(15)	0.6705(6)	0.072(16)
C(10)	0.2606(9)	0.7240(14)	0.7089(6)	0.068(16)
C(11)	0.2187(9)	0.6048(16)	0.7157(6)	0.068(15)
C(12)	0.2178(8)	0.4801(13)	0.6829(5)	0.058(12)
C(13)	0.3338(6)	0.2432(9)	0.6591(4)	0.031(8)
C(14)	0.3178(7)	0.1446(11)	0.6969(4)	0.041(10)
C(15)	0.3865(9)	0.0705(12)	0.7409(5)	0.054(13)
C(16)	0.4666(8)	0.0971(13)	0.7480(5)	0.049(12)
C(17)	0.4820(8)	0.1968(13)	0.7108(5)	0.050(11)
C(18)	0.4153(6)	0.2681(12)	0.6667(4)	0.039(10)
C(19)	0.2939(7)	0.5544(11)	0.3925(4)	0.044(10)
C(20)	0.2389(11)	0.6651(14)	0.3879(7)	0.088(18)
C(21)	0.2691(13)	0.8088(14)	0.3875(8)	0.104(23)
C(22)	0.3474(13)	0.8295(14)	0.3882(8)	0.099(23)
C(23)	0.3999(9)	0.7189(14)	0.3925(6)	0.071(15)
C(24)	0.3727(7)	0.5779(12)	0.3932(5)	0.052(12)
C(25)	0.3532(6)	0.2339(10)	0.3937(4)	0.036(9)
C(26)	0.3468(7)	0.1910(11)	0.3369(5)	0.050(11)
C(27)	0.4141(8)	0.1292(12)	0.3289(5)	0.059(13)
C(28)	0.4884(7)	0.1088(13)	0.3769(6)	0.055(12)
C(29)	0.4963(8)	0.1496(13)	0.4359(6)	0.058(13)
C(30)	0.4296(7)	0.2106(13)	0.4442(5)	0.052(12)
C(31)	0.1582(6)	0.3102(13)	0.3176(5)	0.045(11)
C(32)	0.1225(9)	0.1755(17)	0.3053(6)	0.071(17)
C(33)	0.0597(11)	0.1516(21)	0.2471(6)	0.096(22)
C(34)	0.0375(9)	0.2576(26)	0.2038(7)	0.093(24)
C(35)	0.0775(11)	0.3863(22)	0.2159(7)	0.090(22)
C(36)	0.1378(9)	0.4153(17)	0.2728(6)	0.075(17)
C(37)	0.3642(6)	0.4392(11)	0.5405(4)	0.040(10)
C(38)	0.1960(7)	0.5107(13)	0.5033(5)	0.049(11)
C(39)	0.3044(7)	0.1506(13)	0.5295(4)	0.047(11)
C(40)	0.1168(7)	0.0582(14)	0.4438(5)	0.052(12)
C(41)	0.0495(7)	0.3181(14)	0.4248(6)	0.058(13)
O(1)	0.4238(5)	0.4991(10)	0.5503(4)	0.065(10)
O(2)	0.1549(6)	0.6101(10)	0.4941(4)	0.077(11)
O(3)	0.3280(5)	0.0370(9)	0.5345(4)	0.061(10)
O(4)	0.1197(6)	-0.0431(10)	0.4187(4)	0.083(12)
O(5)	0.0104(7)	0.3864(14)	0.3843(5)	0.097(14)

Das Molekül besteht aus einer $(\text{CO})_2\text{Ru}-\text{Ru}(\text{CO})_3$ -Gruppierung, die an eine η^5 -Cyclopentadienylgruppe und über eine σ -Bindung zum exocyclischen C-Atom des Diphenylfulven-Moleküls gebunden ist. Zusätzlich ist ein Triphenylstiban-Mo-

lekül am Ru1-Atom koordiniert (Abb. 1). Zentrales Strukturelement bildet die gewinkelte Ru—Ru—Sb-Einheit mit einem Winkel von $97.9(1)^\circ$. Die Ru1—Sb-Bindung ist mit $265.6(1)$ pm geringfügig länger als der entsprechende Bindungsabstand in $\text{Ru}(\text{CO})_4\text{SbPh}_3$ [$262.3(1)$ pm]⁷⁾. Die Ru—Ru-Bindungslänge beträgt $281.6(1)$ pm. Sie ist damit zwar etwas kürzer als im Ausgangskomplex **1a** [$284.5(1)$ pm]²⁾, liegt aber im üblichen Bereich von Ru—Ru-Einfachbindungen.

Tab. 5. Bindungslängen und -winkel von **2g** (DPF = Diphenylfulven)

Atome	Abstand (pm)	Atome	Winkel in °
Ru(1)—Ru(2)	281.6(1)	Winkel an Sb	
Sb—Ru(1)	265.6(1)	Ru(1)—Sb—C(19)	105.8(3)
Bindungen zu Ru		Ru(1)—Sb—C(25)	114.4(3)
DPF-Ligand		Ru(1)—Sb—C(31)	132.7(3)
Ru(1)—C(6)	229.1(10)	C(19)—Sb—C(25)	97.8(4)
Ru(2)—C(1)	221.5(10)	C(25)—Sb—C(31)	99.8(4)
Ru(2)—C(2)	222.6(14)	C(19)—Sb—C(31)	100.5(4)
Ru(2)—C(3)	222.7(13)	Winkel an Ru	
Ru(2)—C(4)	221.8(9)	Sb—Ru(1)—Ru(2)	97.9(0)
Ru(2)—C(5)	227.4(8)	Sb—Ru(1)—C(6)	176.9(3)
Carbonyl-Liganden		Sb—Ru(1)—C(37)	85.8(3)
Ru(1)—C(37)	190.0(10)	Sb—Ru(1)—C(38)	90.9(4)
Ru(1)—C(38)	192.0(12)	Sb—Ru(1)—C(39)	90.8(3)
Ru(1)—C(39)	193.2(12)	C(6)—Ru(1)—C(37)	97.2(4)
Ru(2)—C(40)	186.0(13)	C(6)—Ru(1)—C(38)	89.6(5)
Ru(2)—C(41)	187.8(12)	C(6)—Ru(1)—C(39)	88.0(4)
Bindungen zu Sb		Ru(2)—Ru(1)—C(6)	79.1(3)
Sb—C(19)	213.0(11)	Ru(2)—Ru(1)—C(37)	175.9(4)
Sb—C(25)	211.3(11)	Ru(2)—Ru(1)—C(38)	83.5(4)
Sb—C(31)	215.4(9)	Ru(2)—Ru(1)—C(39)	83.6(4)
C—C-Bindungen		C(37)—Ru(1)—C(39)	98.1(5)
Cp-Ring		C(38)—Ru(1)—C(39)	167.1(5)
C(1)—C(2)	142.7(16)	C(37)—Ru(1)—C(38)	94.8(4)
C(2)—C(3)	144.1(19)	Ru(1)—Ru(2)—C(40)	100.3(4)
C(3)—C(4)	138.9(16)	Ru(1)—Ru(2)—C(41)	95.0(4)
C(4)—C(5)	146.9(15)	C(40)—Ru(2)—C(41)	91.9(5)
C(5)—C(1)	140.6(12)	Cyclopentadienylring	
exocyclisches C-Atom		C(2)—C(1)—C(5)	112.6(10)
C(5)—C(6)	144.9(13)	C(1)—C(2)—C(3)	104.5(9)
C(6)—C(7)	153.7(15)	C(2)—C(3)—C(4)	109.6(11)
C(6)—C(13)	153.4(12)	C(3)—C(4)—C(5)	109.2(10)
C—O-Abstände		C(1)—C(5)—C(4)	104.0(8)
C(37)—O(1)	113.0(14)	C(1)—C(5)—C(6)	128.2(9)
C(38)—O(2)	115.5(15)	C(4)—C(5)—C(6)	127.6(9)
C(39)—O(3)	114.0(15)	Exocyclisches C-Atom	
C(40)—O(4)	113.9(17)	C(5)—C(6)—C(7)	112.7(9)
C(41)—O(5)	113.9(16)	C(5)—C(6)—C(13)	115.7(9)
		C(7)—C(6)—C(13)	106.1(7)
		Ru(1)—C(6)—C(5)	93.8(5)
		Ru(1)—C(6)—C(7)	115.4(7)
		Ru(1)—C(6)—C(13)	113.3(8)

Das Rutheniumatom Ru1 ist nahezu oktaedrisch koordiniert von den drei CO-Liganden, dem SbPh_3 , dem exocyclischen C-Atom C6 des Diphenylfulvens und dem zweiten Rutheniumatom Ru2. Die größte Abweichung von den idealen Werten 90 und 180° findet man für die beiden *trans*-ständigen CO-Liganden [Winkel $167.1(5)^\circ$].

Das Antimon ist tetraedrisch koordiniert. Dabei sind die C—Sb—C-Winkel im Mittel um 10 auf 99° zusammengedrückt. Die drei Winkel C(Phenyl)—Sb—Ru1

betragen 105.8(3), 114.4(3) und 132.7(3)°. Diese unterschiedlichen Winkel ergeben sich dadurch, daß die dreizählige Drehachse der SbPh_3 -Gruppe und die Bindung $\text{Sb}-\text{Ru}1$ statt eines Winkels von 0° aus sterischen Gründen einen von 15° bilden.

Das exocyclische Kohlenstoffatom C6 hat ebenfalls eine tetraedrische Umgebung. Die beiden an C6 gebundenen Phenylringe stehen in einem Winkel von 80° zueinander. Der Bindungsabstand $\text{Ru}1-\text{C}6$ ist mit 229.1(10) pm vergleichsweise groß für eine $\text{Ru}-\text{C}$ -Einfachbindung. Für $\text{Ru}-\text{C}$ - σ -Bindungen findet man in der Literatur Werte zwischen 209.9(2)⁸⁾ und 218.0(2) pm⁹⁾. Es ist anzunehmen, daß die extreme Verlängerung dieser Einfachbindung durch die sterisch anspruchsvollen Liganden bedingt ist. Es befinden sich fünf Phenylgruppen und drei Carbonylliganden in unmittelbarer Nähe.

Das Rutheniumatom Ru2 ist an die Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome C1 bis C5 gebunden. Zu C5 wird ein um 5–6 pm größerer Abstand gefunden als zu C1 bis C4. Der Abstand des Ru2-Atoms von der Cp-Ringebene beträgt 187.3 pm. Das Rutheniumatom Ru2 besitzt zwei CO-Liganden. Die $\text{Ru}2-\text{CO}$ -Bindungen sind mit 186.0(13) und 187.8(12) pm um 3–7 pm kürzer als die $\text{Ru}1-\text{CO}$ -Abstände [190.0(10), 192.0(12), 193.2(12) pm].

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Personal- und Sachmittel.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und N_2 -gesättigt. – IR-Spektren: Gitterspektrometer 577 (Perkin-Elmer). – NMR-Spektren: Bruker WP 80 und WH 90. – Röntgenmessungen: Vierkreisdiffraktometer der Fa. Hilger und Watts.

Für die Umsetzungen unter CO-Überdruck wurde ein 200-ml-Laborautoklav der Fa. Roth verwendet. Nach bekannten Literaturvorschriften wurden synthetisiert: *Pentacarbonyl(6,6-diphenylfulven)diruthenium (1a)*²⁾, *Trimethylphosphan*¹⁰⁾, *Methylen-triphenylphosphoran*¹¹⁾.

Pentacarbonyl(6,6-diphenylfulven)dieisen (1b) wurde zunächst nach Literaturvorschrift durch Umsetzung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit 6,6-Diphenylfulven dargestellt^{3,4)}, wobei **1b** jedoch nur in Ausbeuten von 3–4% erhalten wird. Es zeigte sich jedoch, daß die bei der obigen Reaktion in großen Mengen anfallenden Komplexe Tricarbonyl(diphenylfulven)dieisen und Octacarbonyl(diphenylfulven)dieisen ebenfalls mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zu **1b** umgesetzt werden können.

1. *Pentacarbonyl(6,6-diphenylfulven)dieisen (Fe–Fe) (1b)*

a) *Aus Tricarbonyl(6,6-diphenylfulven)dieisen und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$* : Eine Suspension von 460 mg (1.2 mmol) Tricarbonyl(diphenylfulven)dieisen und 450 mg (1.2 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 50 ml Pentan wird 3 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend werden das Lösungsmittel und entstandenes $\text{Fe}(\text{CO})_5$ i. Vak. abgezogen. Der ölige Rückstand wird in wenig Toluol aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert. Mit Hexan eluiert man zunächst eine grüne Zone von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Mit steigendem Toluol-Zusatz läßt sich dann der gewünschte Komplex **1b** als rote Front abtrennen. Es wird aus Toluol/Hexan umkristallisiert, Ausb. 100 mg (17%).

b) *Aus Octacarbonyl(6,6-diphenylfulven)dieisen und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$* : Eine Suspension von 780 mg (1.4 mmol) Octacarbonyl(diphenylfulven)dieisen und 500 mg (1.4 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 50 ml Pentan wird 18 h unter Rückfluß gekocht. Die dunkelrote Lösung wird filtriert, i. Vak. eingengt und entsprechend a) aufgearbeitet. Ausb. 210 mg (32%).

2. Umsetzungen von *Pentacarbonyl(6,6-diphenylfulven)diruthenium (1a)* mit Lewis-Basen

2.1. *Hexacarbonyl(6,6-diphenylfulven)diruthenium (2a)*: Eine Lösung von 500 mg (0.87 mmol) **1a** in 20 ml Dichlormethan wird in einem 200-ml-Laborautoklaven bei 20°C 18 h unter CO (CO-Druck 70 bar) gerührt. Anschließend gibt man 20 ml Hexan hinzu und engt vorsichtig auf etwa ein Drittel ein. Es entsteht ein leuchtend gelber Niederschlag, der mit Hexan gewaschen wird (Extraktion von Ausgangskomplex **1a**). Ausb. 420 mg (80%), leuchtend gelbe Kristalle, leicht löslich in Dichlormethan, Toluol, schwer löslich in Hexan. Schmp. 100°C (Zers.). — IR (KBr): 2101 s, 2035 vs, 1992 vs, 1972 vs, 1968 vs, 1922 vs cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{Ru}_2$ (600.5) Ber. C 48.00 H 2.35 Gef. C 47.63 H 2.20

2.2. *Pentacarbonyl(6,6-diphenylfulven)(trimethylphosphan)diruthenium (2b)*: Zu einer Lösung von 500 mg (0.87 mmol) **1a** in 100 ml Pentan tropft man langsam unter Rühren PMe_3 in dreifachem Überschuß. Die Farbe der Lösung schlägt sofort von Orange nach Gelb um, und es entsteht ein sehr feiner hellgelber Niederschlag von **2b**. Man rührt noch einige Zeit, filtriert und wäscht mit Pentan. Ausb. 360 mg (64%), hellgelbes Pulver, gut löslich in Toluol, Dichlormethan, schwer löslich in Pentan, Schmp. 138°C. — IR (KBr): 2055 w, 2045 w, 1980 vs, 1950 s, 1902 s, 1894 s cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{PRu}_2$ (648.6) Ber. C 48.15 H 3.57 Gef. C 48.40 H 3.83

2.3. *Pentacarbonyl(6,6-diphenylfulven)(triphenylphosphan)diruthenium (2c)*: Eine Lösung von 200 mg (0.31 mmol) **1a** in 100 ml Pentan wird unter Rühren mit 82 mg (0.31 mmol) PPH_3 (gelöst in 10 ml Pentan) versetzt. Sofort flockt ein voluminöser hellgelber Niederschlag von **2c** aus. Man rührt noch einige Zeit, filtriert und wäscht mit Pentan. Ausb. 170 mg (66%), hellgelbes Kristallpulver, gut löslich in Toluol, Dichlormethan, schlecht löslich in Pentan, Schmp. 105°C (Zers.). — IR (KBr): 2041 w, 1975 vs, 1960 vs, 1910 s cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{41}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{PRu}_2$ (834.7) Ber. C 58.99 H 3.50 Gef. C 59.32 H 3.55

2.4. *Pentacarbonyl(6,6-diphenylfulven)(tricyclohexylphosphan)diruthenium (2d)*: Die Darstellung erfolgt analog 2.3 aus 160 mg (0.28 mmol) **1a** und 78 mg (0.28 mmol) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$. Die Umsetzung verläuft vergleichsweise langsam. Ausb. 220 mg (92%), leuchtend gelbes Pulver, mäßig löslich in Dichlormethan, schlecht löslich in Pentan, Schmp. 145–150°C (Zers.). — IR (KBr): 2035 w, 1962 vs, 1947 vs, 1904 s cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{41}\text{H}_{47}\text{O}_3\text{PRu}_2$ (852.9) Ber. C 57.73 H 5.55 Gef. C 56.25 H 5.52

2.5. *Pentacarbonyl(6,6-diphenylfulven)[methylenbis(diphenylphosphan)]diruthenium (2e)*: Die Darstellung erfolgt analog 2.3 aus 275 mg (0.48 mmol) **1a** und 167 mg (0.48 mmol) $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$. Ausb. 360 mg (78%), gelbes Kristallpulver, sehr gut löslich in Dichlormethan, Toluol, schlecht löslich in Pentan, Schmp. 160°C (Zers.). — IR (KBr): 2050 w, 1980 vs, 1960 vs, 1905 s cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{P}_2\text{Ru}_2$ (956.8) Ber. C 60.24 H 3.79 Gef. C 59.46 H 3.79

2.6. *Pentacarbonyl(6,6-diphenylfulven)[1,2-ethandiylbis(diphenylphosphan)]diruthenium (2f)*: Die Darstellung erfolgt analog 2.3 aus 500 mg (0.87 mmol) **1a** und 346 mg (0.87 mmol) $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$. Ausb. 790 mg (94%), gelbes Kristallpulver, schlecht löslich in Dichlormethan, Toluol, Pentan, Schmp. 120°C (Zers.). — IR (KBr): 2050 w, 1980 vs, 1960 vs, 1909 s cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{49}\text{H}_{38}\text{O}_3\text{P}_2\text{Ru}_2$ (970.9) Ber. C 60.61 H 3.95 Gef. C 60.30 H 4.34

2.7. *Pentacarbonyl(6,6-diphenylfulven)(triphenylstiban)diruthenium (2g)*: Die Darstellung erfolgt analog 2.3 aus 1000 mg (1.75 mmol) **1a** und 620 mg (1.75 mmol) SbPh_3 . Ausb. 1130 mg (70%), zitronengelbe Kristalle, gut löslich in Toluol, Dichlormethan, schlecht löslich

in Pentan, Schmp. 130–136°C (Zers.). – IR (KBr): 2060 w, 2055 w, 1982 vs, 1960 vs, 1910 s, 1902 s cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{41}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{Ru}_2\text{Sb}$ (925.5) Ber. C 53.20 H 3.16 Gef. C 53.46 H 3.41

2.8. *Pentacarbonyl(6,6-diphenylfulven)(triethylphosphit)diruthenium (2h)*: Die Darstellung erfolgt analog 2.2 aus 180 mg (0.32 mmol) **1a** und $\text{P}(\text{OEt})_3$ im dreifachen Überschuß. Ausb. 200 mg (86%), leuchtend gelbe Nadeln, gut löslich in Dichlormethan, Toluol, schlecht löslich in Pentan, Schmp. 128–136°C (Zers.). – IR (KBr): 2058 m, 1990 vs, 1972 vs, 1955 vs, 1920 vs cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{O}_8\text{PRu}_2$ (738.6) Ber. C 47.15 H 3.75 Gef. C 47.22 H 3.95

2.9. *Pentacarbonyl(6,6-diphenylfulven)(methylenetriphenylphosphoran)diruthenium (2i)*: Die Darstellung erfolgt analog 2.3 aus 500 mg (0.87 mmol) **1a** und 480 mg (1.74 mmol) CH_2PPh_3 . Die Reaktion beansprucht jedoch bedeutend mehr Zeit (48 h). Ausb. 660 mg (89%), schmutzig gelbes Kristallpulver, gut löslich in Dichlormethan, mäßig löslich in Toluol, schlecht löslich in Pentan, Schmp. 90°C (Zers.). – IR (KBr): 2030 s, 1960 vs, 1950 vs, 1880 vs cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{42}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{PRu}_2$ (848.8) Ber. C 59.43 H 3.68 Gef. C 60.91 H 4.13

2.10. *Kalium- und Tetraphenylphosphonium-pentacarbonylcyan(6,6-diphenylfulven)diruthenat (2j)*: Zu einer Suspension von 590 mg (1.03 mmol) **1a** in 50 ml Methanol werden unter Rühren 67 mg (1.03 mmol) KCN gegeben. Die Lösung wird klar und hellgelb. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit Hexan gewaschen (Kaliumsalz).

Zur Synthese des Tetraphenylphosphoniumsalzes wird der Niederschlag wieder in 20 ml Methanol aufgenommen. Man versetzt mit einer Lösung von 460 mg (1.1 mmol) PPh_4Br in 5 ml Methanol, fällt das Produkt durch Zugabe von Wasser aus, wäscht mit Wasser und trocknet. Ausb. 670 mg (69%), beigefarbenes Kristallpulver, gut löslich in Methanol, Dichlormethan und Aceton, schlecht löslich in Hexan und Wasser, lichtempfindlich. Schmp. 140°C (Zers.). – IR (KBr): 2038 vs, 1980 vs, 1950 vs, 1890 vs (CO); 2120 w (CN) cm^{-1} .

Kaliumsalz: $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{KNO}_5\text{Ru}_2$ (637.6) Ber. C 45.21 H 2.21 N 2.20
Gef. C 46.49 H 2.92 N 2.33

3. Umsetzungen von *Pentacarbonyl(6,6-diphenylfulven)dieisen (1b)* mit Lewis-Basen

3.1. *Mit Kohlenmonoxid*: Eine Lösung von 180 mg (0.37 mmol) **1b** in 20 ml Benzol wird in einem Laborautoklaven 18 h unter CO (CO-Druck 50 bar) gerührt. Nach Zugabe von 30 ml Heptan wird die Lösung auf etwa ein Drittel eingeeengt und von einer Spur eines bräunlichen Nebenproduktes abfiltriert. Aus der roten Lösung kristallisieren bei –35°C 50 mg (36%) *Tricarbonyl(6,6-diphenylfulven)eisen* aus.

3.2. *Mit Trimethylphosphan*: Zu einer Lösung von 100 mg (0.21 mmol) **1b** in 20 ml Pentan tropft man langsam unter Rühren PMe_3 in dreifachem Überschuß. Die Farbe schlägt von Violett nach Rotgelb um. Nach ca. 3 h entsteht ein feiner rotbrauner Niederschlag, ein Gemisch aus *Dicarbonyl(6,6-diphenylfulven)(trimethylphosphan)eisen* und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2$.

3.3. *Mit Triphenylphosphan*: Eine Lösung von 350 mg (0.73 mmol) **1b** und 190 mg (0.73 mmol) PPh_3 in 50 ml Hexan wird 18 h unter Rückfluß gekocht. (Bei 20°C tritt keine Reaktion ein.) Der entstandene beige-braune Niederschlag wird abfiltriert und mit Hexan gewaschen. Hierbei handelt es sich ähnlich wie bei 3.2 um ein Gemisch aus *Dicarbonyl(6,6-diphenylfulven)(triphenylphosphan)eisen* und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$.

3.4. Mit Cyanid; Darstellung von Tetraphenylphosphonium-pentacarbonylciano(6,6-diphenylfulven)diferrat (**2k**): 250 mg (0.52 mmol) **1b** und 240 mg (0.57 mmol) PPh₄Br werden in 50 ml Methanol gelöst. Nach Zugabe von 34 mg (0.52 mmol) KCN schlägt die Farbe der Lösung von Violett nach Gelbrot um. Man filtriert und fällt dann das Produkt durch Zugabe von Wasser aus. Der leuchtend orangefarbene voluminöse Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. (Analog kann auch ein Tetraethylammoniumsalz hergestellt werden.) Ausb. 370 mg (76%), orangefarbenes Kristallpulver, gut löslich in Methanol und Schwefelkohlenstoff, schlecht löslich in Hexan und Wasser, Schmp. 118 °C (Zers.). – IR (KBr): 1999 s, 1948 vs, 1928 s, 1887 s (CO); 2103 w (CN) cm⁻¹.

C₄₈H₃₄Fe₂NO₅P (847.4) Ber. C 67.55 H 4.02 N 1.64 Gef. C 65.73 H 3.93 N 1.67

¹⁾ XXIII. Mitteil.: R. Drews und U. Behrens, Chem. Ber. **118**, 888 (1985).

²⁾ U. Behrens und E. Weiss, J. Organomet. Chem. **96**, 435 (1975).

³⁾ U. Behrens und E. Weiss, J. Organomet. Chem. **96**, 399 (1975).

⁴⁾ E. Weiss und W. Hübel, Chem. Ber. **95**, 1186 (1962).

⁵⁾ E. T. K. Haupt, S. Töfke und U. Behrens, Veröffentlichung in Vorbereitung.

⁶⁾ G. Sheldrick, SHELX: Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge 1975.

⁷⁾ E. J. Forbes, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1979**, 879.

⁸⁾ K. Itoh, N. Oshima, G. B. Jameson, H. C. Lewis und J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. **103**, 3014 (1981).

⁹⁾ U. Behrens, D. Karnatz und E. Weiss, J. Organomet. Chem. **117**, 171 (1976).

¹⁰⁾ W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, Syn. React. Inorg. Metall-Org. Chem. **4**, 149 (1974).

¹¹⁾ R. Köster, D. Simic und M. A. Grassberger, Liebigs Ann. Chem. **739**, 211 (1970).

[88/85]