

Übergangsmetall-substituierte Diphosphene, IV¹⁾

Cyclotriphosphane und Cyclotetraphosphane mit Eisen- und Rutheniumkomplexsubstituenten

Lothar Weber^{a*}, Dagmar Bungardt^a, Klaus Reizig^a, Roland Boese^a und Reinhard Benn^bInstitut für Anorganische Chemie der Universität Essen^a

Universitätsstr. 5–7, D-4300 Essen 1,

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^b,

Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4300 Mülheim (Ruhr)

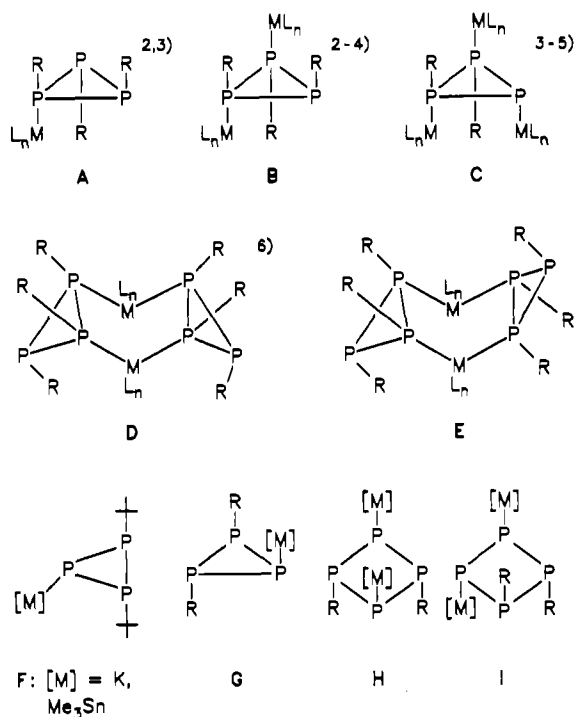
Eingegangen am 13. Oktober 1986

Die Übergangsmetall-substituierten Cyclotriphosphane ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)(CO)}_2\text{M-P}(\text{PR})_2$ ($\text{M} = \text{Fe, Ru}$; $\text{R} = \text{Mesityl}$) (**3a, b**) sind durch Reaktion von ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)(CO)}_2\text{M-P}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1a, b**) mit R_2PCl_2 zugänglich. Daneben entstehen die isomeren Übergangsmetall-substituierten Cyclotetraphosphane $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)(CO)}_2\text{M}]_2\text{R}_2\text{P}_4$ (**4, 5a, b**). Von dem Isomeren **4b** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt; Strukturaufklärung von **3–5** in Lösung erfolgte mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie.

Transition Metal-substituted Diphosphenes, IV¹⁾. – Cyclotriphosphanes and Cyclotetraphosphanes with Iron and Ruthenium Complex-Substituents

The transition metal-substituted cyclotriphosphanes ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)(CO)}_2\text{M-P}(\text{PR})_2$ ($\text{M} = \text{Fe, Ru}$; $\text{R} = \text{mesitylene}$) (**3a, b**) are obtained from the reaction of ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)(CO)}_2\text{M-P}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1a, b**) with dichloromesitylphosphane. As by-products the transition metal-substituted cyclotetraphosphanes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)(CO)}_2\text{M}]_2\text{R}_2\text{P}_4$ (**4, 5a, b**) are generated. The molecular structure of the isomer **4b** is elucidated by X-ray analysis. Structure elucidation of **3–5** in solution is based on ^{31}P -NMR spectroscopy.

Carbonylmetallkomplexe mit Triorganocyclotriphosphan-Liganden sind aus der Reihe A–E bekannt.



Während Hauptgruppenmetall-substituierte Cyclotriphosphane wie **F** kürzlich beschrieben wurden⁷⁾, fehlen Berichte über entsprechende Organotriphosphane, in denen ein Organylrest durch einen Übergangsmetallkomplexrest

substituiert ist, völlig. Auch von Tetraorganocyclotetraphosphanen sind verschiedene Übergangsmetall-Carbonylkomplexe seit längerem bekannt^{8–12)}, jedoch Übergangsmetall-substituierte Spezies bisher nicht beschrieben. Wir berichten hier über Synthese und Struktur der ersten Cyclotri- und Cyclotetraphosphane der Typen **G, H** und **I**, in denen ein bzw. zwei Organylreste durch Übergangsmetallfragmente ersetzt sind.

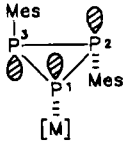
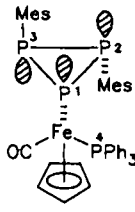
Ergebnisse

E-konfigurierte Diphosphenylkomplexe (Übergangsmetall-substituierte Diphosphene) vom Typ **2** sind dann zugänglich, wenn der organische Rest am Phosphoratom sowie die Liganden am Übergangsmetall einen großen Raumbedarf haben und die P=P-Funktion somit kinetisch stabilisieren¹⁾.

In diesem Zusammenhang interessierte die Frage, inwieweit sich die kinetische Stabilisierung der P=P-Funktion bei Variation des Organylsubstituenten aufrecht erhalten läßt.

THF-Lösungen von **1a** bzw. **1b** färben sich bei Zugabe äquimolarer Mengen Dichlormesitylphosphan (R_2PCl_2) von rotbraun nach orangefarben. Die ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösungen zeigen keine Signale für Diphosphene im typischen Tieffeldbereich (400–800 ppm)¹³⁾. Stattdessen finden sich Signalgruppen, die Cyclotriphosphanen (ABX-Spinsystem) und zwei isomeren Cyclotetraphosphanen (A_2X_2 - bzw. $\text{AA}'\text{BB}'$ - sowie $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsysteme) zuzuordnen sind. Die Übergangsmetall-substituierten Cyclotriphosphane **3** lösen sich nur wenig in Ether und können daher

Tab. 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **3a, b, d**, **4a, b** und **5a, b** (in C_6D_6 , ppm, ext. Standard 85% H_3PO_4)

	3a	$\delta\text{P}^1 = -7.19$ $^1J_{1,2} = 236.7$; $^1J_{1,3} = 175.8$ Hz	
		$\delta\text{P}^2 = -94.51$ $^1J_{1,2} = 236.7$; $^1J_{2,3} = 199.1$ Hz	
		$\delta\text{P}^3 = -144.15$ $^1J_{1,3} = 175.8$; $^1J_{2,3} = 199.1$ Hz	
	3b	$\delta\text{P}^1 = -30.60$ $^1J_{1,2} = 240.5$; $^1J_{1,3} = 174.8$ Hz	
		$\delta\text{P}^2 = -105.38$ $^1J_{1,2} = 240.5$; $^1J_{2,3} = 196.1$ Hz	
		$\delta\text{P}^3 = -143.30$ $^1J_{1,3} = 174.8$; $^1J_{2,3} = 196.1$ Hz	
	3d	$\delta\text{P}^1 = -6.54$ (ddd) $J_{1,2} = 234.9$; $^1J_{1,3} = 200.3$; $J_{1,4} = 57.5$ Hz	
		$\delta\text{P}^2 = -102.19$ (ddd) $J_{1,2} = 234.9$; $J_{2,3} = 197.4$; $J_{2,4} = 23.6$ Hz	
		$\delta\text{P}^3 = -141.76$ („t“) $J_{1,3} = 200.3$; $J_{2,3} = 197.4$ Hz	
		$\delta\text{P}^4 = +70.71$ (dd) $^2J_{1,4} = 57.5$; $^3J_{2,4} = 23.6$ Hz	
4a	A_2X_2	$\delta\text{P}_A(\text{P}-\text{C}) = -57.57$ t $^1J_{AX} = 157.0$ Hz	5a
	(in THF)	$\delta\text{P}_X(\text{P}-\text{M}) = 93.31$ t	
4b	A_2X_2	$\delta\text{P}_A(\text{P}-\text{C}) = -44.89$ t $^1J_{AX} = 150.1$ Hz	5b
		$\delta\text{P}_X(\text{P}-\text{M}) = +56.44$ t	
		$AA'XX'$	
		$\delta\text{P}_X\text{P}_X(\text{M}-\text{P}) = 51.0$ $J_{AX} = 52.0$; $J_{AX'} = -172.0$ Hz	
		$\delta\text{P}_A\text{P}_A(\text{P}-\text{C}) = -27.1$ $J_{AA'} = -170.0$; $J_{XX'} = -162.0$ Hz	
		$AA'BB'$	
		$\delta\text{P}_B\text{P}_B(\text{M}-\text{P}) = 24.15$ $J_{AB} = 68.7$; $J_{AB'} = -159.0$ Hz	
		$\delta\text{P}_A\text{P}_A(\text{P}-\text{C}) = -22.03$ $J_{AA'} = -163.7$; $J_{BB'} = -157.8$ Hz	

Die Strukturen I–L resultieren formal aus der Kopf-Kopf-Schwanz-Schwanz-Dimerisierung des reaktiven Diphosphenylkomplexes $[\text{M}]-\text{P}=\text{P}-\text{R}$, während **M** durch Kopf-Schwanz-Dimerisierung entstehen sollte. Struktur **L** ist sicherlich wegen sterischer Gründe (*all-cis*-Anordnung) ungünstig und damit auszuschließen. Molekülmodelle der verbleibenden Möglichkeiten **I**, **J**, **K**, **M** zeigen, daß Struktur **I** mit *all-trans*-Anordnung der Substituenten am gefalteten P_4 -Ring die geringste sterische Hinderung besitzt. Die Zuordnung des Isomeren **5** zum Strukturtyp **I** erscheint auch chemisch sinnvoll, denn es entsteht aus dem gleichen Intermediat wie **4**, nämlich dem *E*-konfigurierten Diphosphen **6**. Zudem haben die Organosubstituenten in allen bisher bekannten Cyclotetraphosphanen die *all-trans*-Geometrie^{16–20}.

Die ^1H -NMR-Daten der Verbindungen **3–5** entsprechen den Erwartungen und bedürfen keines Kommentares (siehe Exp. Teil).

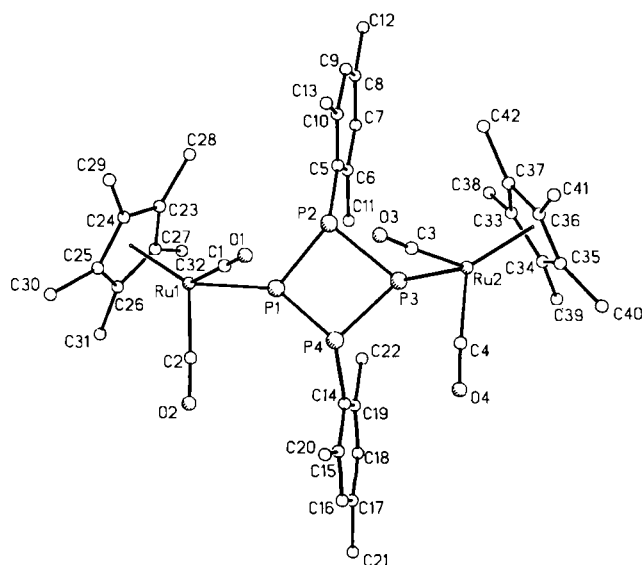
Bedingt durch die Chiralität von **3** und **5** sind die $\text{M}-\text{CO}$ -Liganden diastereotop und geben in den ^{31}C -NMR-Spektren Anlaß zu jeweils zwei Signalgruppen. Es ist üblich, die Lage der ^{13}CO -Resonanzen in Carbonylkomplexen als Sonde für die Ladungsübertragung Ligand \rightarrow Metall \rightarrow CO zu werten²¹. Dabei zeigt sich für das Dreiringphosphid in **3** (**3a**: $\delta^{13}\text{CO} = 212.81$; 216.88 ; **3b**: $\delta^{13}\text{CO} = 198.74$, 202.55) ein geringeres σ -Donor/ π -Akzeptorverhalten als für das Vierringdiphosphid in **5** (**5a**: $\delta^{13}\text{CO} = 216.65$, 217.94 ; **5b**: $\delta^{13}\text{CO} = 202.81$, 203.54). Ein vergleichbarer Befund ergibt sich aus der Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden in den IR-Spektren der Komplexe **3a, b, 4** und **5a, b**. Die zwei starken $\nu(\text{CO})$ -Banden in **3a** (2009 , 1960 cm^{-1}) bzw. **3b** (2023 , 1970 cm^{-1}) treten bei höheren Frequenzen auf, als die drei $\nu(\text{CO})$ -Banden in **4b** (2023 sst, 1966 st, 1959 sst cm^{-1}), **5a** (1987 sst, 1950 sst, 1934 st cm^{-1}) sowie **5b** (2011 sst, 1961 sst, 1945 st cm^{-1}). Offensichtlich hat der Cyclotetraphosphan-1,2-diid-Ligand

in **5b** gegenüber dem Rutheniumfragment stärkere Donoreigenschaften als das Cyclotetraphosphan-1,3-diid in **4b**.

Röntgenstrukturanalyse von **4b**

Die Röntgenstrukturanalyse von **4b** (Abb. 1, Tab. 2, 3) beweist das Vorliegen eines doppelt metallierten Cyclotetraphosphan in der *all-trans*-Konfiguration, wie es aus der Kopf-Schwanz-Dimerisierung von (*E*)- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Ru}-\text{P}=\text{P}-\text{R}]$ resultieren müßte. Die $\text{P}-\text{P}$ -Bindungsabstände im Ring sind ungleich. Sie variieren von $2.227(2)$ bis $2.245(2)\text{ \AA}$ und ähneln jenen in $(\text{PCF}_3)_4$ ¹⁶ (2.213 \AA), $(\text{PC}_6\text{H}_{11})_4$ (2.224 \AA ¹⁸) und $(\text{PC}_6\text{F}_5)_4$ (2.236 \AA).

Der P_4 -Ring ist nicht planar, seine Faltung beträgt 128.8° und ist somit vergleichbar mit jener in $(\text{PCF}_3)_4$ (131°). In ($\text{P}-$

Abb. 1. Struktur von **4b** im Kristall

t-Bu)₄ dagegen ist der Diederwinkel stärker aufgeweitet (145°)¹⁹. Der mittlere Torsionswinkel PPP in **4b** von 36.7° ist größer als in (PC₆F₅)₄ (32.18°), (PCF₃)₄ (34°), (PC₆H₁₁)₄ (31.4°) und (P-*t*-Bu)₄ (24.50°). Durch die Ringfaltung bedingt, nähern sich die arylsubstituierten Atome P(2) und P(4) auf 2.877 Å, während die metallierten Atome P(1) und P(3) einen

Tab. 2. Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **4b**

Bindungslängen			
Ru(1) - P(1)	2.418(1)	P(3) - P(4)	2.227(2)
Ru(1) - C(1)	1.872(5)	P(4) - P(1)	2.242(2)
Ru(1) - C(2)	1.862(6)	C(1) - O(1)	1.142(6)
Ru(2) - P(3)	2.410(1)	C(2) - O(2)	1.135(8)
Ru(2) - C(3)	1.880(6)	C(3) - O(3)	1.130(7)
Ru(2) - C(4)	1.863(7)	C(4) - O(4)	1.138(9)
P(1) - P(2)	2.245(2)	C(5) - P(2)	1.875(3)
P(2) - P(3)	2.235(2)	C(14) - P(4)	1.883(3)
Ru(1) - C(23-27)	2.265(av)		
Ru(2) - C(33-37)	2.262(av)		

Bindungswinkel			
P(1) - Ru(1) - C(1)	89.0(2)	Ru(1) - P(1) - P(2)	106.6(1)
P(1) - Ru(1) - C(2)	91.5(2)	Ru(1) - P(1) - P(4)	110.4(1)
C(1) - Ru(1) - C(2)	90.7(2)	P(2) - P(1) - P(4)	79.8(1)
P(3) - Ru(2) - C(3)	91.7(2)	P(3) - P(2) - P(1)	87.2(1)
P(3) - Ru(2) - C(4)	88.9(2)	P(3) - P(2) - C(5)	108.2(1)
C(3) - Ru(2) - C(4)	90.7(3)	P(1) - P(2) - C(5)	112.5(1)
P(3) - Ru(2) - C(33)	87.2(1)	P(3) - P(4) - P(1)	87.5(1)
Ru(2) - P(3) - P(2)	108.8(1)	P(3) - P(4) - C(14)	109.8(1)
Ru(2) - P(3) - P(4)	111.4(1)	P(1) - P(4) - C(14)	108.4(1)
P(2) - P(3) - P(4)	80.3(1)	Ru(1) - C(1) - O(1)	177.3(5)
		Ru(1) - C(2) - O(2)	176.3(5)
		Ru(2) - C(3) - O(3)	176.0(5)
		Ru(2) - C(4) - O(4)	176.3(6)

Torsionswinkel	
P(1)-P(2)-P(3)-P(4)	-36.8
P(4)-P(1)-P(2)-P(3)	36.6

transannularen Abstand von 3.090 Å aufweisen. Dies ist deutlich weniger als die Summe der van der Waals Radien (3.8 Å)²². In einem planar-quadratischen P₄-Ring mit P-P-Bindungen von 2.237(2) Å würde der transannulare P-P-Kontakt 3.164 Å betragen. Die Rutheniumatome sind mit P(1) und P(3) in äquatorialen Ringpositionen über Einfachbindungen von 2.418(1) bzw. 2.410(1) Å verknüpft. Die Abstände sind nur geringfügig kürzer als der berechnete Wert für eine Ru-P-Einfachbindung (2.43 Å)²³. Beobachtete Ru-P-Einfachbindungen variieren von 2.206(4) bis 2.426(6) Å²⁴. Die freien Elektronenpaare an P(1) und P(3) begünstigen Konformationen der Ru(CO)₂(C₅Me₅)-Reste, in denen die Abstoßung zwischen des lone-pairs und den gefüllten a"- und 2a'-Orbitalen des Metallfragments auf ein Minimum reduziert werden. Eine vergleichbare stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaares am Phosphor ist auch in anderen Phosphidokomplexen wie (η⁵-C₅Me₅)(CO)₂Ru-P[C(O)-*t*-Bu]₂²⁵, (η⁵-C₅Me₅)(CO)₂Fe-P(*t*-Bu)-

(Cl)₂²⁶, (η⁵-C₅Me₅)(CO)₂Fe-PPh₂²⁷, (η⁵-C₅Me₅)(CO)₂Fe-[PN(Me)CH₂CH₂NMe]₂²⁸ und (η⁵-C₅H₅)(NO)(PPh₃)Re-(PPh₂)²⁹ beobachtet worden.

Tab. 3. Atomkoordinaten der Nicht-Wasserstoffatome von **4b** und dem Ethersolvatmolekül sowie die äquivalenten U-Werte als 1/3 des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors

Atom	x	y	z	U _{ij}
Ru(1)	3271(1)	5941(1)	2342(1)	53(1)
Ru(2)	3466(1)	2325(1)	269(1)	57(1)
P(1)	2390(1)	4744(1)	1812(1)	52(1)
P(2)	2805(1)	4931(1)	981(1)	51(1)
P(3)	2501(1)	3126(1)	872(1)	53(1)
P(4)	2996(1)	3084(1)	1693(1)	51(1)
C(1)	4154(3)	5585(5)	1908(2)	65(2)
C(2)	3546(3)	4767(5)	2789(2)	72(2)
C(3)	4310(3)	3296(6)	497(2)	77(2)
C(4)	3769(4)	1293(6)	784(3)	97(3)
C(5)	2062	5770	569	49(2)
C(6)	1203(1)	5676(3)	564(1)	54(2)
C(7)	727	6309	213	67(2)
C(8)	1111	7038	-133	68(2)
C(9)	1970	7132	-129	66(2)
C(10)	2446	6498	222	55(2)
C(11)	724(3)	4921(5)	919(2)	69(2)
C(12)	593(4)	7758(5)	-510(3)	108(3)
C(13)	3369(3)	6670(5)	198(2)	74(2)
C(14)	2421	2009	2082	56(2)
C(15)	2925(1)	1349(3)	2405(1)	66(2)
C(16)	2574	554	2732	75(2)
C(17)	1717	418	2737	78(2)
C(18)	1213	1077	2414	77(2)
C(19)	1565	1873	2087	72(2)
C(20)	3842(3)	1460(5)	2441(2)	81(2)
C(21)	1324(5)	-404(6)	3122(3)	111(3)
C(22)	951(3)	2540(5)	1754(2)	86(2)
C(23)	2724(3)	7588(4)	2092(1)	80(2)
C(24)	3486	7792	2360	82(2)
C(25)	3406	7427	2887	77(2)
C(26)	2594	6998	2944	76(2)
C(27)	2173	7098	2453	85(3)
C(28)	2535(6)	7975(8)	1544(3)	149(5)
C(29)	4246(5)	8392(6)	2160(4)	155(5)
C(30)	4005(5)	7597(7)	3335(3)	135(4)
C(31)	2231(6)	6581(8)	3432(3)	152(5)
C(32)	1271(4)	6826(8)	2342(4)	157(5)
C(33)	2478(2)	2568(4)	-371(2)	80(2)
C(34)	2584	1409	-277	78(2)
C(35)	3409	1124	-403	86(3)
C(36)	3812	2106	-576	81(2)
C(37)	3236	2998	-556	82(2)
C(38)	1693(4)	3228(9)	-333(3)	144(4)
C(39)	1888(6)	664(9)	-119(4)	168(5)
C(40)	3767(7)	-53(7)	-424(4)	175(5)
C(41)	4661(4)	2141(10)	-802(3)	170(5)
C(42)	3414(7)	4162(7)	-744(3)	174(5)
C(43)	9069(7)	8401(13)	1704(4)	199(7)
C(44)	8222(5)	8394(8)	1698(3)	141(4)
C(45)	10246(6)	9022(13)	1275(5)	240(8)
C(46)	10592(6)	9504(10)	881(4)	213(7)
O(1)	4714(2)	5381(4)	1658(2)	93(2)
O(2)	3728(3)	4091(4)	3082(2)	115(2)
O(3)	4842(3)	3861(5)	610(2)	122(2)
O(4)	3962(4)	623(5)	1077(2)	155(3)
O(5)	9443(4)	9111(7)	1336(3)	202(4)

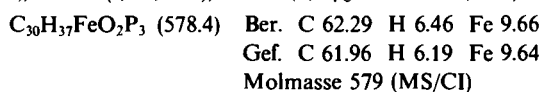
Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung sowie den Firmen *BASF*, Ludwigshafen, und *Degussa*, Hanau, für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

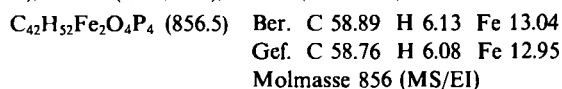
Die Darstellung aller Komplexe sowie die Aufnahme der Spektren erfolgte unter N_2 -Schutzgas in stickstoffgesättigten absolut wasserfreien Lösungsmitteln. $(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2FeP(SiMe_3)_2$ (**1a**)²⁷, $(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2RuP(SiMe_3)_2$ (**1b**)³⁰, $(\eta^5-C_5H_5)(CO)(PPh_3)FeP(SiMe_3)_2$ (**1d**)¹ und Dichlor(2,4,6-trimethylphenyl)phosphan ($MesPCl_2$)³¹ wurden nach Literaturangaben erhalten. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 597. — 1H - , ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren: Varian XL 200. — Massenspektren: Varian MAT 312. — Schmelzpunkte: Bestimmungsapparat Electrothermal der Fa. Brandt, unkorrigiert.

Darstellung der Komplexe

Umsetzung von $(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2FeP(SiMe_3)_2$ (1a**) mit $MesPCl_2$:** Zu einer Lösung von 2.58 g (6.08 mmol) **1a** in 50 ml THF wird bei 0°C eine Lösung von 1.34 g (6.08 mmol) $MesPCl_2$ in 20 ml THF getropft. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei 20°C gerührt, wobei sich die Lösung rotbraun färbt. Nach Entfernen aller flüchtiger Bestandteile i. Vak. wird der Rückstand in 80 ml Ether aufgenommen und kräftig gerührt. Der unlösliche Feststoff wird abgefritet und mit 5 ml Ether gewaschen, wobei 0.44 g (25%) orangefarbenes *Dicarbonyl(2,3-dimesitylcyclotriposphido)(pentamethylcyclopentadienyl)eisen* (**3a**) vom Schmp. 210°C erhalten werden. — IR (Nujol): 1989 cm^{-1} sst, 1958 sst [$\nu(CO)$]; 1602 s [$\nu(C=C)$], 1372 m, 1292 s, 1030 m, 850 m, 718 s, 635 m, 580 m, 512 m. — IR (Cyclopentan): 2009 cm^{-1} st, 1960 st [$\nu(CO)$]. — 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.40$ (s, 15H, C_5Me_5), 2.10 (s, 3H, $p-CH_3$), 2.13 (s, 3H, $p-CH_3$), 2.94 (s, 12H, $o-CH_3$), 6.77 (s, br, 4H, $m-Aryl-H$). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 9.54$ [d, $^3J_{PC} = 8.3$ Hz, $C_5(CH_3)_5$], 20.91 s und 20.99 s ($p-CH_3$), 24.78 (m, $o-CH_3$), 96.93 [s, $C_5(CH_3)_5$], 129.11 s, 129.21 s, 137.22 (d, $J_{PC} = 25.0$ Hz), 142.37 (d, $J_{PC} = 11.8$ Hz, $Aryl-C$), 212.81 (s, br, CO); 216.88 (d, $J_{PC} = 12.0$ Hz, CO).

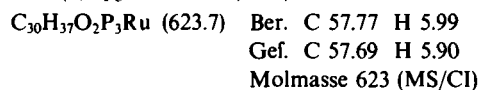


Die Mutterlauge wird auf ca. 20 ml eingengt und bei $-28^\circ C$ über Nacht verwahrt. Es bilden sich dabei 0.28 g (11%) rotbraunes kristallines *Tetracarbonyl- μ -(3,4-dimesitylcyclo-tetraphosphan-1,2-diido)-bis(pentamethylcyclopentadienyl)dieisen* (**5a**) vom Schmp. 111°C. — IR (Nujol): 2020 cm^{-1} m, 1983 sst, 1946 sst, 1941 sst, 1924 st [$\nu(CO)$], 1600 s [$\nu(C=C)$], 1165 s, 1080 s, 1034 s, 851 s, 730 m, 623 m, 582 st. — IR (Cyclopentan): 1987 cm^{-1} st, 1950 st, 1934 m [$\nu(CO)$]. — 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.48$ (s, 30H, C_5Me_5), 2.08 (s, 6H, $p-CH_3$), 3.32 (s, 12H, $o-CH_3$), 6.78 (s, 4H, $m-Aryl-H$). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 9.39$ [s, $C_5(CH_3)_5$], 21.05 (s, $p-CH_3$), 25.26 (m, $o-CH_3$), 96.13 [s, $C_5(CH_3)_5$]; 129.87 s, 138.49 s, 145.25 (m, $Aryl-C$), 216.65 (s, br, CO), 217.94 (s, br, CO).

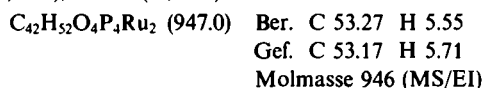


Umsetzung von $(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2RuP(SiMe_3)_2$ (1b**) mit $MesPCl_2$:** Zu einer Lösung von 1.78 g (3.79 mmol) **1b** in 50 ml THF wird bei 0°C eine Lösung von 0.84 g (3.79 mmol) $MesPCl_2$ in 20 ml THF getropft. Das Gemisch wird 1 h bei 20°C gerührt, wobei sich die Lösung dunkelrot färbt. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird der Rückstand in ca. 50 ml Ether aufgenommen und kräftig gerührt. Es bildet sich ein hellbrauner Feststoff,

der nach Abfiltrieren und Waschen mit ca. 5 ml Ether und ca. 2 ml Benzol 0.36 g (30%) gelbes *Dicarbonyl(2,3-dimesitylcyclo-triphosphido)(pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium* (**3b**) vom Schmp. 174°C (Zers.) ergibt. — IR (Nujol): 2012 cm^{-1} sst, 1969 sst [$\nu(CO)$], 1603 s [$\nu(C=C)$], 1295 s, 1080 s, 1030 s, 852 m, 720 s, 560 m, 540 m, 512 s. — IR (Cyclopentan): 2023 cm^{-1} st, 1970 st [$\nu(CO)$]. — 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.55$ (s, 15H, C_5Me_5), 2.11 (s, 6H, $p-CH_3$), 2.95 (s, 12H, $o-CH_3$); 6.76 (s, br, 4H, $m-Aryl-H$). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 9.91$ [d, $^3J_{PC} = 6.5$ Hz, $C_5(CH_3)_5$]; 21.03 (s, $p-CH_3$); 21.13 (s, $p-CH_3$); 24.84 (m, $o-CH_3$), 100.79 [s, $C_5(CH_3)_5$], 129.24 s, 137.29 (d, $J_{PC} = 34.2$ Hz), 142.39 (d, $J_{PC} = 8.6$ Hz, $Aryl-C$), 198.74 (s, CO); 202.55 (d, $J_{PC} = 15.1$ Hz, CO).

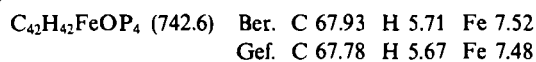


Die rote etherische Mutterlauge wird auf ca. 20 ml konzentriert und über Nacht bei $-28^\circ C$ verwahrt. Hierbei bildet sich ein orangefarbener kristalliner Feststoff, der nach Umkristallisieren aus Ether 0.31 g (17%) *Tetracarbonyl- μ -(3,4-dimesitylcyclo-tetraphosphan-1,2-diido)-bis(pentamethylcyclopentadienyl)diruthenium* (**5b**) vom Schmp. 154°C liefert. — IR (Nujol): 2041 cm^{-1} m, 2005 sst, 1954 sst, 1948 sst, 1939 sst [$\nu(CO)$]; 1603 s [$\nu(C=C)$]; 1295 s, 1080 s, 1035 s, 856 s, 730 s, 595 s, 560 m, 540 m, 513 s. — IR (Cyclopentan): 2011 cm^{-1} sst, 1961 sst, 1945 st [$\nu(CO)$]. — 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.58$ (s, 30H, C_5Me_5), 2.11 (s, 6H, $p-CH_3$), 3.35 (s, 12H, $o-CH_3$), 6.81 (s, br, 4H, $m-Aryl-H$). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 9.70$ [d, $^3J_{PC} = 3.3$ Hz, $C_5(CH_3)_5$], 21.08 (s, $p-CH_3$), 25.54 (m, $o-CH_3$), 100.17 [s, $C_5(CH_3)_5$], 129.91 s, 138.36 s, 145.39 (m, $Aryl-C$), 202.81 (m, CO), 203.54 (m, CO).



Weiteres Einengen auf ca. 10 ml und erneutes Lagern bei $-28^\circ C$ (10 d) führt zur Bildung von einkristallinem rotem *Tetracarbonyl- μ -(2,4-dimesitylcyclo-tetraphosphan-1,3-diido)-bis(pentamethylcyclopentadienyl)diruthenium-ether* **4b** · $C_4H_{10}O$ (ca. 15 mg). — IR (Nujol): 2015 cm^{-1} sst, 1956 sst, 1947 st [$\nu(CO)$], 1603 s, 1075 m, br, 1036 m, 852 s, 728 s. — IR (Cyclopentan): 2023 cm^{-1} sst, 1966 st, 1959 sst [$\nu(CO)$]. — 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.43$ (s, 30H, C_5Me_5), 2.04 (s, 6H, $p-CH_3$), 3.53 (s, 12H, $o-CH_3$), 6.85 (s, 4H, $m-H-Aryl$).

Umsetzung von $(\eta^5-C_5H_5)(CO)(PPh_3)FeP(SiMe_3)_2$ (1d**) mit $MesPCl_2$:** Zu einer Lösung von 2.01 g (3.41 mmol) **1d** in 50 ml THF wird bei 0°C eine Lösung von 0.75 g (3.41 mmol) $MesPCl_2$ in 10 ml THF getropft. Anschließend läßt man 1 h bei 20°C rühren, wobei sich die Lösung grünbraun färbt. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird der braune Rückstand in 50 ml Ether aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird auf ca. 10 ml eingengt. Bei $-28^\circ C$ bilden sich 0.17 g (13%) grünbraunes, kristallines *Carbonyl(cyclopentadienyl)(2,3-dimesitylcyclo-triphosphido)(triphenylphosphan)eisen* (**3d**) vom Schmp. 166°C (Zers.). — IR (Nujol): 1930 cm^{-1} st [$\nu(CO)$], 1602 s [$\nu(C=C)$], 1098 s, 855 s, 830 s, 758 s, 730 s, 704 s, 549 s, 530 m. — IR (CH_2Cl_2): 1933 cm^{-1} st [$\nu(CO)$]. — 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 2.03$ (s, 3H, $p-CH_3$), 2.12 (s, 3H, $p-CH_3$), 2.62 (s, 6H, $o-CH_3$), 3.00 (s, 6H, $o-CH_3$), 3.92 (s, 5H, C_5H_5), 6.64 (s, 2H, $m-Aryl-H$), 6.78 (s, 2H, $m-Aryl-H$), 7.00 und 7.62 (m, C_6H_5).



Röntgenstrukturanalyse von **4b**³²: Kristalle von **4b** wurden nach der Abtrennung von **3b** aus einer Etherlösung bei $-28^\circ C$ gezüchtet. $C_{42}H_{52}O_4P_4Ru_2 \cdot C_4H_{10}O$, $M = 1021.1$, $a = 16.199(4)$, $b =$

11.985(3), $c = 25.501(4) \text{ \AA}$, $\beta = 91.03(2)^\circ$, $V = 4950.1(1.7) \text{ \AA}^3$, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $D_x = 1.3700 \text{ g/cm}^3$, $F_{000} = 2104$, $\mu\text{-Mo-K}_\alpha = 7.65 \text{ cm}^{-1}$. Die Zelldimensionen eines $0.48 \times 0.42 \times 0.39 \text{ mm}$ großen Kristalls wurden durch kleinste Quadrate-Verfeinerung der Diffraktometerwinkel von 25 Reflexen im 2θ -Bereich von 20 bis 25° berechnet. Die Datensammlung mit der ω -scan-Methode und graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung auf einem Nicolet R3-Diffraktometer bis $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$ erbrachte 7731 unabhängige Intensitäten, von denen 5963 als beobachtet behandelt wurden ($F_o \geq 4.50\sigma(F)$); periodisch vermessene Standardreflexe zeigten keine signifikante Veränderung.

Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden und nachfolgenden Verfeinerungszyklen mit Block-Kaskaden-Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen mit dem SHELXTL-Programmsystem³³⁾ auf einem NOVA 3/12-Rechner (Data General) und erbrachte die Atomlagen aller Nicht-Wasserstoffatome. Die Cyclopentadienyl- und Phenylringe wurden als starre Gruppen (C—C 1.420 Å, C—C—C 108.0° bzw. C—C 1.395 Å, C—C—C 120°) behandelt, ebenso die Methylgruppen (C—H 0.96 Å, H—C—H 109.5°), wobei den Wasserstoffatomen ein 1.2-facher isotroper Temperaturfaktor des orthogonalisierten, zugehörigen Kohlenstoffatoms gegeben wurde. Die Ortsparameter der Phenylwasserstoffatome wurden aus einer Differenz-Fourier-Synthese ermittelt und mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor von 0.099(9) in die letzte Verfeinerung (Streu Faktoren entsprachen denen, die im SHELXTL vorgesehen waren) einbezogen, die bei $R = 0.044$ bzw. $R_w = 0.047$ [$w^{-1} = \sigma^2(F) + 4.3 \cdot 10^{-4} \cdot F^2$] konvergierten (545 Parameter). Die maximale Restelektronendichte betrug 0.73 e/\AA^3 . Atomkoordinaten s. Tab. 3.

CAS-Registry-Nummern

1a: 96013-20-6 / 1b: 97889-65-1 / 1d: 106040-26-0 / 3a: 106232-54-6 / 3b: 106232-56-8 / 3d: 106232-60-4 / 4b: 106232-61-5 / 4b · Ether: 106232-59-1 / 5a: 106232-55-7 / 5b: 106232-57-9 / Dichlormesitylphosphan: 6781-96-0

¹⁾ III. Mitteilung: L. Weber, K. Reizig, D. Bungardt, R. Boese, *Organometallics* **6** (1987) 110.

²⁾ ^{2a)} M. Baudler, F. Salzer, J. Hahn, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 1529. — ^{2b)} K.-F. Tebbe, M. Feher, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 37.

³⁾ A. M. Hinke, *Dissertation*, Universität Düsseldorf 1985.

⁴⁾ J. Borm, G. Huttner, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* **306** (1986) 29.

- ⁵⁾ G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **87** (1975) 597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 572.
- ⁶⁾ M. Baudler, F. Salzer, J. Hahn, E. Dörr, *Angew. Chem.* **97** (1985) 410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 415.
- ⁷⁾ M. Baudler, B. Markowka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **528** (1985) 7.
- ⁸⁾ A. B. Burg, W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 2334.
- ⁹⁾ K. Issleib, M. Keil, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **333** (1964) 10.
- ¹⁰⁾ H. G. Ang, J. S. Shannon, B. O. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1965**, 10.
- ¹¹⁾ G. W. A. Fowles, D. K. Jenkins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1965**, 61.
- ¹²⁾ A. Forster, C. S. Cundy, M. Green, F. G. A. Stone, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **2** (1966) 233.
- ¹³⁾ A. H. Cowley, *Polyhedron* **3** (1984) 389, und hierin zitierte Literatur.
- ¹⁴⁾ M. Baudler, *Pure Appl. Chem.* **52** (1980) 755, *Angew. Chem.* **94** (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 492.
- ¹⁵⁾ M. Baudler, L. de Riese-Meyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 399.
- ¹⁶⁾ G. J. Palenik, J. Donohue, *Acta Cryst., Sect. B*, **15** (1962) 564.
- ¹⁷⁾ F. Sanz, J. J. Daly, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1083.
- ¹⁸⁾ J. C. J. Bart, *Acta Cryst., Sect. B*, **25** (1979) 762.
- ¹⁹⁾ W. Weigand, A. W. Cordes, P. N. Swepton, *Acta Cryst., Sect. B*, **37** (1981) 1631.
- ²⁰⁾ M. Féher, R. Fröhlich, K.-F. Tebbe, *Z. Kristallogr.* **158** (1982) 241.
- ²¹⁾ ^{21a)} P. S. Braterman, D. W. Milne, E. Randall, E. Rosenberg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1027. — ^{21b)} F. A. Cotton, D. L. Hunter, P. Lahuerta, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 7926.
- ²²⁾ W. H. Baur, *Acta Cryst., Sect. B*, **28** (1972) 1456.
- ²³⁾ M. I. Bruce, D. N. Duffy, M. G. Humphrey, A. H. Swincer, *J. Organomet. Chem.* **282** (1985) 383.
- ²⁴⁾ L. J. Guggenberger, *Inorg. Chem.* **12** (1979) 1317.
- ²⁵⁾ L. Weber, D. Bungardt, K. Reizig, R. Boese, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 1096.
- ²⁶⁾ W. Malisch, W. Angerer, A. H. Cowley, N. C. Norman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1811.
- ²⁷⁾ L. Weber, K. Reizig, R. Boese, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1193.
- ²⁸⁾ L. D. Hutchins, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Organometallics* **1** (1982) 1254.
- ²⁹⁾ W. E. Bahro, S. Georgiou, J. P. Hutchinson, P. J. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3346.
- ³⁰⁾ L. Weber, K. Reizig, R. Boese, *Organometallics* **4** (1985) 2097.
- ³¹⁾ T. A. van der Knaap, T. C. Klebach, F. Visser, F. Bickelhaupt, P. Ros, E. J. Baerends, C. H. Stam, M. Konijn, *Tetrahedron* **40** (1984) 765.
- ³²⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52146, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ³³⁾ G. M. Sheldrick, *SHELXTL*, ein komplettes Programmsystem zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten, Univ. Göttingen 1981.

[252/86]