

Neuartige basische Liganden für die homogenkatalytische Methanolcarboxylierung, XXVI¹⁾**Dynamisches und reaktives Verhalten von (Ether-Phosphan)ruthenium(II)-Komplexen in Abhängigkeit von der O-Basizität**

Ekkehard Lindner* und Berthold Karle

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 19. Januar 1990

Key Words: Ruthenium complexes / Ether-phosphines / O-Basicity / Fluxional behavior**Novel Basic Ligands for the Homogeneous Catalytic Carbonylation of Methanol, XXVI¹⁾. – Dynamic and Reactive Behaviour of (Ether-Phosphane)Ruthenium(II) Complexes in Dependence on the O-Basicity**

Reaction of the ether-phosphane ligand $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$ (**3a**) with $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3$ (**2**) results in the formation of the bis(chelate) complex $\text{trans-Cl}_2\text{Ru}(\text{P}^{\wedge}\text{O})_2$ (**4a**). ($\text{P}^{\wedge}\text{O} = \eta^1\text{-P}$ -coordinated; $\text{P}^{\wedge}\text{O} = \eta^2\text{-O,P}$ -coordinated). With CO both Ru–O bonds are cleaved to give $\text{all-trans-Cl}_2\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{P}^{\wedge}\text{O})_2$ (**7a**). At 35°C **7a** is transformed into the monocarbonyl ruthenium complex $\text{trans-Cl}_2(\text{P}^{\wedge}\text{O})(\text{P}^{\wedge}\text{O})\text{RuCO}$ (**5a**) with elimination of one CO molecule. On heating all-trans-7a to 110°C in toluene the thermodynamically more stable complex $\text{cis-Cl}_2(\text{OC})_2\text{Ru}(\text{trans-P}^{\wedge}\text{O})_2$ (**6a**) is obtained. All reaction steps are reversible. Upon

irradiation cis,cis,trans-6a is retransformed at 40°C into **4a** via all-trans-7a and **5a**. The latter and the corresponding complexes **5b, c**, containing THF and CH_2OCH_3 as ether substituents, show fluxional behaviour. The coalescence temperatures (10, 80, and 55°C, resp.) and the estimated ΔG^\ddagger values (52, 65, and 59 kJ/mol, resp.) of the exchange process indicate the weakest Ru–O contact in **5a** compared to **5b, c**. The lower basicity of the dioxanyl function is also responsible for the different reaction behaviour of **4a, 5a**, and **7a** compared to the corresponding complexes with the ligands **3b, c**.

Bei der Cobalt-katalysierten Methanol(hydro)carboxylierung zu Essigsäure bzw. Acetaldehyd eignen sich bevorzugt mit mindestens einem kettenförmigen oder cyclischen Ethersubstituenten ausgestattete tertiäre Phosphane als Steuerliganden^{2–6)}. Während der Phosphor festen Kontakt zum katalytisch aktiven Metallzentrum ausübt, stehen durch die nur schwachen Metall-Sauerstoff-Bindungen reversibel schließbare Koordinationstellen zur Verfügung. Dieser „Auf- und Zuklappmechanismus“ ließ sich mehrfach an entsprechenden Cobalt-³⁾, Rhodium-⁷⁾, Iridium-⁸⁾, Ruthenium-^{9,10)}, Platin-¹¹⁾ und Palladium-Komplexen¹²⁾ nachweisen. Am Beispiel von (Ether-Phosphan)rhodium-Komplexen konnte die Wirkungsweise dieses neuen Ligandentyps im Vergleich zu herkömmlichen tertiären Phosphanen bei der Methanolcarboxylierung zu Essigsäure bestätigt werden¹³⁾. Begünstigt werden besonders die in diesem Katalyseprozeß wichtigen Teilschritte oxidative Addition von Methyljodid¹⁴⁾, Methylgruppenwanderung und reduktive Eliminierung des abreagierten Substrats (Acetyljodid bzw. Acetaldehyd).

Bei Langzeitversuchen zur Methanol(hydro)carboxylierung zeichneten sich vor allem Dioxanylphosphane oder Ether-diphos-Liganden mit 1,4-Dioxanylfunktionen durch hohe Methanolumsätze und Produktselektivitäten aus^{3,4)}. Ein wesentlicher Grund hierfür ist die thermische Belastbarkeit und weitgehende Unempfindlichkeit der Liganden gegenüber Hydrolyse und Luftsauerstoff. Daneben sollte aber auch die unterschiedliche Basizität der Sauerstoffatome in den verschiedenen Etherresten eine entscheidende Rolle

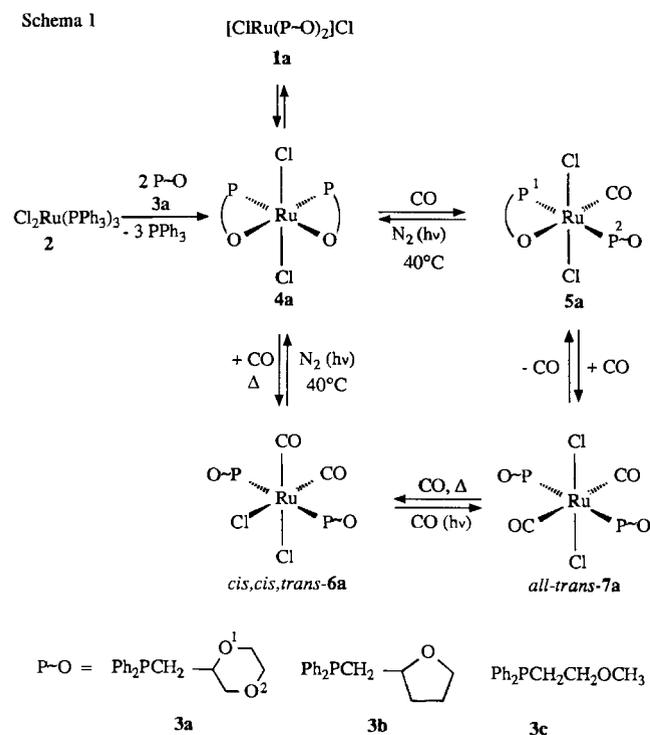
für die Qualität der Ether-Phosphane als Steuerliganden spielen. Angesichts dieser Fragestellung befaßt sich die vorliegende Arbeit mit der Herstellung von [(1,4-Dioxanylmethyl)diphenylphosphan]ruthenium(II)-Komplexen und vergleichenden Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Etherreste auf das Verhalten der kinetisch labilen Ru–O-Bindungen.

Resultate und Diskussion

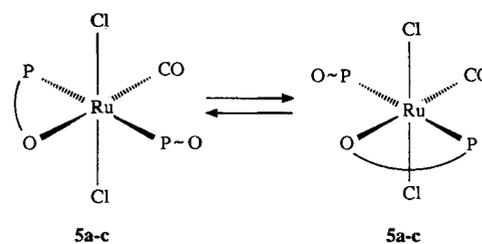
Den Bis(chelat)-Komplex $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{P}^{\wedge}\text{O})_2$ (**4a**) erhält man in guten Ausbeuten durch Umsetzung von $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3$ (**2**) mit dem Ether-Phosphan **3a** im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 in CH_2Cl_2 . Dagegen entsteht **4a** aus $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und **3a** nur in geringen Mengen⁹⁾. Die Existenz zweier fünfgliedriger Chelatringe in **4a** (vgl. Schema 1) durch Koordination beider O¹-Donatoren ergibt sich aus dem ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (vgl. Tab. 1), das je ein gegenüber **3a** um ca. 85 ppm zu tieferem Feld verschobenes Singulett für die beiden Diastereomeren zeigt. Für deren Auftreten ist das chirale C-Atom in den Dioxanylresten verantwortlich. Die deutliche Tieffeldverschiebung der ³¹P-Signale schließt die zweite Koordinierungsmöglichkeit des Dioxanylrestes über O² aus¹⁵⁾. In Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur befindet sich auch die Lage der antisymmetrischen C₂O-Valenzschwingung der Dioxanylreste im IR-Spektrum von **4a**. Allerdings fällt die langwellige Verschiebung von $\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$ gegenüber **3a** mit 34 cm^{-1} im Vergleich zu anderen Ether-Phosphanen geringer aus⁹⁾. Dies spricht für einen schwächeren Ruthenium-Sauerstoff-Kontakt in **4a**.

Beim Auflösen von **4a** in Solventien mittlerer oder stärkerer Polarität wie CH₂Cl₂, Aceton oder THF, beobachtet man durch teilweise Chloridabspaltung neben **4a** auch die ionogene Verbindung **1a**. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum erkennt man für das als Diastereomerenmischung vorliegende fünffach koordinierte Bis(chelat)-Kation [ClRu(P⁺O)₂]⁺ wegen zu geringer Auflösung zusätzlich nur einen AB-Signalsatz. Die beiden Dubletts verschwinden, wenn man als Lösungsmittel das weniger polare Toluol verwendet. Auch im ³¹P-CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektrum sind sie nicht vorhanden. Trotz der für eine *cis*-Anordnung der P-Atome typischen Kopplungskonstante von 40 Hz ist eine zweifelsfreie Strukturzuordnung für **1a** nicht möglich.

Leitet man durch die weinrote Lösung von **4a** in CH₂Cl₂ Kohlenmonoxid, so bildet sich unter Öffnung beider Ru—O-Bindungen und Umlagerung der Ether-Phosphan-Liganden sofort der *all-trans*-Dicarbonylruthenium(II)-Komplex **7a**. Stufenweise Spaltung beider Ru—O-Bindungen in der Weise, daß sich **5a** als Zwischenprodukt fassen läßt, wie dies früher bei den entsprechenden (Tetrahydrofuranlylmethyl)phosphan- und (Methoxyethyl)phosphan-ruthenium(II)-Komplexen der Fall war⁹⁾, ist hier nicht möglich, da der Monocarbonylruthenium(II)-Komplex **5a** sehr rasch zu *all-trans*-**7a** weiterreagiert. **5a** ist jedoch durch CO-Eliminierung mit einem Inertgas aus *all-trans*-**7a** bei 30°C in Dichlormethan zugänglich. Wir führen diese Beobachtung auf die geringere O-Basizität des Liganden gegenüber **3b, c** zurück.



Im Zusammenhang damit stellt sich die Frage, ob die beiden hemilabilen Ether-Phosphane in **5a** fluktuierendes Verhalten aufweisen.



Jeffrey und Rauchfuss¹⁶⁾ haben bereits früher bei einem ganz ähnlichen Komplex fluktuierendes Verhalten angenommen, ohne dieses jedoch nachweisen zu können. Abb. 1 zeigt die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von **5a** zwischen -90 und +60°C. Innerhalb dieses Temperaturbereichs treten zwei Effekte auf. Bei -30°C findet man für die beiden Diastereomeren einen doppelten AB-Signalsatz (vgl. Tab. 1). Die Größe der ²J_{pp}-Kopplungskonstante spricht für *trans*-ständige P-Atome. Die O-Funktionen beider P,O-Liganden konkurrieren um die freie Koordinationsstelle. Der Austausch in beiden Diastereomeren ist auf der NMR-Zeitskala so langsam, daß man jeweils zwei unterschiedliche Phosphoratome erkennt. Beide Diastereomeren unterscheiden sich jedoch in ihrem dynamischen Verhalten. Erhöht man die Temperatur auf -10°C, so sind die Signale eines AB-Systems schon sehr breit, diejenigen des zweiten Diastereomeren besitzen noch ihre ursprüngliche Form. Während der erste Koaleszenzpunkt bei 10°C liegt, läßt sich der zweite wegen auftretender Signalüberlagerung nicht mehr exakt bestimmen. Es liegt um etwas mehr als 20°C höher als der erste. Bei +60°C erscheint schließlich nur ein verbreitertes Singulett für beide Diastereomeren. Der Austausch der Sauerstoffatome ist jetzt so rasch, daß die P-Atome beider Liganden äquivalent sind.

Bei Erniedrigung der Temperatur auf unterhalb -30°C tritt ein weiteres Phänomen auf. Während sich der Hochfeldteil des Spektrums verbreitert, erfolgt in den beiden

Tab. 1. ³¹P{¹H}-NMR- (CH₂Cl₂, -40°C; δ-Werte, Kopplungskonstanten J in Hz) und IR-Daten (ν in cm⁻¹) von **1a, 3a-7a** und **5b, c**

Verb.	δ	² J _{pp}	ν _{(CO)^{a)}}	ν _{(RuCl₂)^{b)}}	ν _{(C₂O)^{a)}}
1a	63.0 (d, P ¹), 50.1 (d, P ²)	40			
3a	-22.7				1121 s
4a	61.7 (s)			324 s	1087 s
	61.6 (s)				
5a^{c)}	39.1 (d, P ¹), 22.6 (d, P ²)	335	1949	328 s	1120 m
	38.5 (d, P ¹), 20.3 (d, P ²)	335			1090 sh
	28.9 (s) ^{d)}				
5b	43.3 (d, P ¹), 17.6 (d, P ²)	340	1938	332 s	1048 m
	42.6 (d, P ¹), 20.5 (d, P ²)	340			1014 m
	30.1 (s, br.) ^{e)}				
5c	45.4 (d, P ¹), 18.4 (d, P ²)	339	1940	335 s	1058 m
	30.3 (s, br.) ^{d)}				1030 m
<i>cis,cis,trans</i> - 6a	17.5 (s)		1976 s ^{d)}	309 s	1116 s
	17.2 (s)		2037 s ^{g)}		
<i>all-trans</i> - 7a	17.0 (s)		2013 s ^{d)}	326 s	1119 s
	16.9 (s)				

a) Fest/KBr. — b) Fest/Polyethylen. — c) CHCl₃, -30°C. — d) CHCl₃, 60°C. — e) Toluol, 90°C. — f) ν_{as}(CO). — g) ν_s(CO).

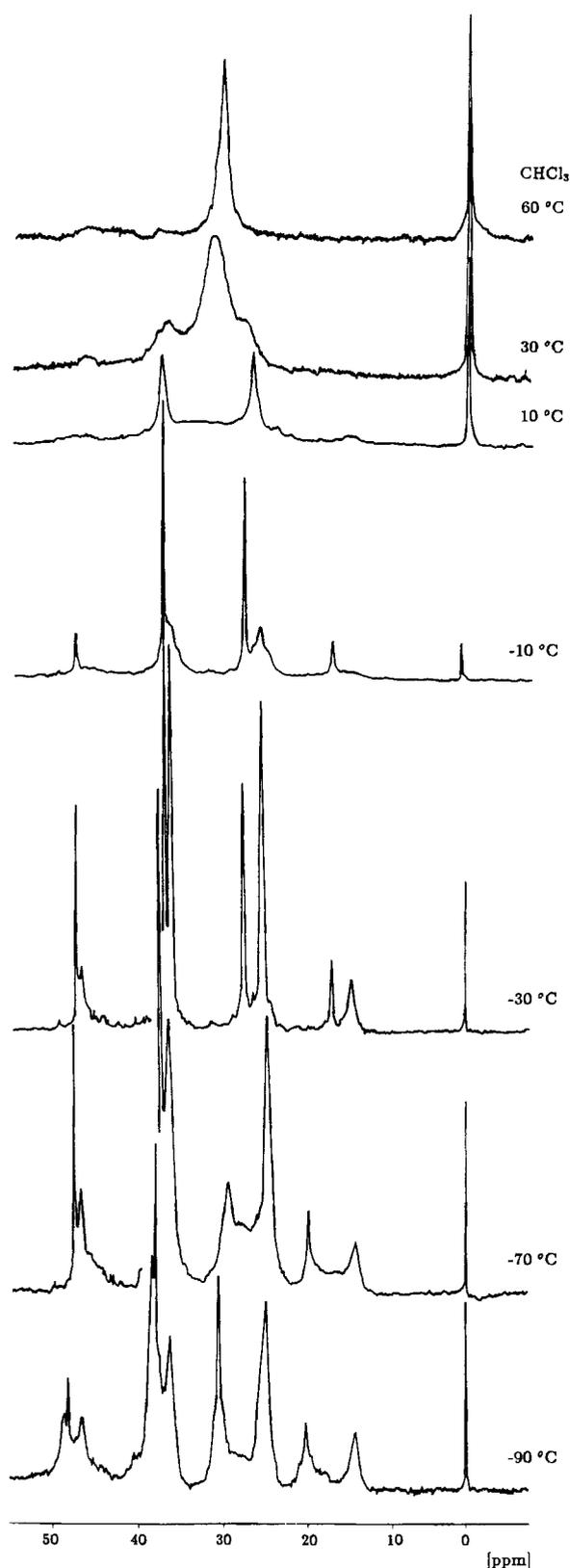


Abb. 1. Temperaturabhängiges $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{trans-Cl}_2(\text{P}(\text{O})(\text{P} \sim \text{O})\text{RuCO}$ in CH_2Cl_2 bzw. CHCl_3

A-Teilen eine weitere Aufspaltung der Signale. Wir führen diese Beobachtung darauf zurück, daß die durch die Metall-Sauerstoff-Bindung induzierte O-Chiralität, welche zur Bildung weiterer Diastereomere führt, erst unterhalb dieser Temperatur sichtbar wird. Während beim THF-Etherrest in entsprechenden Komplexen durch Ringspannungseffekte das koordinierte Sauerstoffatom die gleiche Konfiguration wie das asymmetrische Kohlenstoffatom annehmen muß¹⁷⁾, kann im Falle des Dioxanylrestes der Sauerstoff im fünf-gliedrigen Chelatring R- und S-Konfiguration einnehmen. Oberhalb ca. -30°C ermöglicht die hierbei auftretende reversible Spaltung der labilen Ru–O-Bindung den schnellen und somit im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht beobachteten Konfigurationswechsel des koordinierten Sauerstoffatoms.

Bei erneuter Überprüfung konnte auch bei den schon früher beschriebenen Komplexen **5b**, **c**⁹⁾ fluktuierendes Verhalten festgestellt werden. Allerdings liegen die Koaleszenztemperaturen mit ca. 80 bzw. 55°C wesentlich höher als bei **5a**, wobei Unterschiede der beiden Diastereomere von **5b** nicht beobachtet werden konnten. Die näherungsweise Berechnung¹⁸⁾ der Freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger ergibt für **5a–c** die Werte 52 , 65 und 59 kJ/mol. Die erheblichen Differenzen in den Koaleszenztemperaturen in der Reihe **5a–c** führen wir im wesentlichen auf die Basizitätsunterschiede der O-Donatoren in den verschiedenen Etherresten zurück. Die gegenüber **3b**, **c** geringere Basizität des Sauerstoffs in **3a** macht sich auch in Reaktionen analoger Komplexe bemerkbar, bei denen Metall-Sauerstoff-Bindungen reversibel geknüpft werden. Hierauf wurde bei der Umsetzung von **4a** mit Kohlenmonoxid bereits hingewiesen.

Im Vergleich zu *all-trans-7b*, **c**⁹⁾ ist *all-trans-7a* mit Abstand der stabilste Komplex. So erfolgt die Umwandlung von *all-trans-7a* zu **5a** erst unter energischeren Bedingungen. Andererseits kann, wie bereits erwähnt, **5a** nicht aus **4a** hergestellt werden. Beide Fakten sprechen ebenfalls für die geringere O-Basizität des Liganden **3a** im Vergleich zu den Ether-Phosphanen **3b**, **c**. Die vollständige Isomerisierung von *all-trans-7a* zum thermodynamisch stabileren Dicarboxyl-Komplex *cis,cis,trans-6a* gelingt beim Erhitzen von *all-trans-7a* in Toluol unter CO-Gas. Die Rückreaktion von *cis,cis,trans-6a* zu *all-trans-7a* läßt sich photochemisch in Gegenwart von CO induzieren. Leitet man während dieses Vorgangs Inertgas durch die THF-Lösung von *cis,cis,trans-6a*, so entsteht der Monocarbonyl-Komplex **5a**. Temperaturerhöhung auf 40°C bewirkt unter weiterer CO-Abspaltung die Rückbildung des Chelat-Komplexes **4a**. Die im Vergleich zu den analogen Komplexen mit den Liganden **3b**, **c** unterschiedlichen Reaktionsbedingungen weisen darauf hin, daß die geringere Basizität des Sauerstoffs im Dioxanylrest des Ether-Phosphans **3a** diejenigen Reaktionen weniger begünstigt, bei denen Ruthenium-Sauerstoff-Bindungen geknüpft werden. Dagegen laufen die Teilschritte im Reaktionsschema leichter ab, bei denen eine Öffnung der Ru–O-Bindung stattfindet. Die Wahl des Etherrestes beeinflußt somit erheblich die Stärke und Reaktivität der Ru–O-Bindung. Wie die bereits erwähnten Ergebnisse der Methanol(hydro)carboxylierung mit Cobalt als Katalysatormetall und Ether-Phosphanen als Steuerliganden zeigen,

erzeugt die O-Funktion im Dioxanylrest eine für den „Auf- und Zuklappmechanismus“ im Katalyseprozeß optimale Metall-Sauerstoff-Wechselwirkung.

Die Strukturen von **5a**, *cis,cis,trans-6a* und *all-trans-7a*, die sich aus $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und IR-spektroskopischen Untersuchungen (vgl. Tab. 1) ergeben, sind denen der bereits früher beschriebenen entsprechenden Komplexe mit den Liganden **3b**, **c** an die Seite zu stellen⁹.

Wir danken dem Bundesminister für Forschung und Technologie, der Wacker-Chemie GmbH und dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Der Degussa AG und der BASF Aktiengesellschaft sind wir für die Überlassung von wertvollen Ausgangsmaterialien zu Dank verbunden.

Experimenteller Teil

Kohlenmonoxid wurde über eine Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel gereinigt¹⁹. Alle Umsetzungen erfolgten unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter gereinigtem Argon oder Stickstoff. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und schutzgasgesättigt. Ether und THF wurden jeweils frisch über Natrium/Benzophenon destilliert. $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3$ (**2**) wurde nach Lit.²⁰ dargestellt. Die Durchführung der Photoreaktionen erfolgte mit einer Quecksilber-Tauchlampe Original Hanau, Modell 5Q150.

Felddesorptions-Massenspektren: Varian MAT 711 A (8 kV, 50°C). — IR und FIR: Bruker IFS 114c, Bruker IFS 48 und Beckman IR 12. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Bruker WP 80 (Meßfrequenz: 32.39 MHz; ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ D_2O oder 1proz. Phosphorsäure/ $[\text{D}_6]$ Aceton). — ^{31}P -CP/MAS-NMR: Bruker MSL 200 (Multikernspektrometer mit Wide-bore-Magnet, Rotoren aus Al_2O_3 , Meßfrequenz 81 MHz, ext. Standard ADP). — Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1104, 1106 und Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer, Modell 4000.

1) *trans*-Dichloro-*cis*-bis[(1,4-dioxanylmethyl)diphenylphosphan-O,P]ruthenium(II) (**4a**)

Methode a), aus **2** und **3a**: Zu einer Lösung von 959 mg (1.0 mmol) **2** in 20 ml Dichlormethan gibt man 601 mg (2.1 mmol) **3a**. Anschließend wird die tiefbraune Lösung ca. 10 min zum Sieden erhitzt, wobei die Farbe nach rot umschlägt. Nach Einengen der Lösung, in der ein Gleichgewicht zwischen **4a** und **1a** vorliegt, i. Vak. auf ca. 2 ml wird das Produkt mit Ether (ca. 30 ml) ausgefällt, abfiltriert (P 4), mehrmals mit je 5 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 529 mg (71%), Zers.-P. 197°C. — MS (FD): $m/z = 744$ (M^+ , bez. auf ^{35}Cl , ^{101}Ru). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , -40°C): δ (**4a**) = 61.7 (s), 61.6 (s) und δ (**1a**) = 63.0 (d, $^2J_{\text{PP}} = 40$ Hz; P¹); 50.1 (d, $^2J_{\text{PP}} = 40$ Hz; P²). — ^{31}P -CP/MAS-NMR: $\delta = 59.2$ (s), 53.6 (s).

Methode b), aus *cis,cis,trans-6a*: Bei 40°C bestrahlt man eine Lösung von 400 mg (0.5 mmol) *cis,cis,trans-6a* in 100 ml THF 1 h unter Durchleiten von Argon. Das Lösungsmittel wird anschließend i. Vak. entfernt und der braunrote Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 60 mg (16%), Zers.-P. 197°C. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol, -40°C): $\delta = 61.9$ (s), 61.6 (s).



Ber. C 54.85 H 5.14 Cl 9.52 Ru 13.57

Nach a) Gef. C 54.34 H 5.34 Cl 10.08 Ru 13.98

Nach b) Gef. C 54.51 H 5.15 Cl 10.19 Ru 13.69

2) Carbonyl-*trans*-dichloro-*trans*-bis[(1,4-dioxanylmethyl)diphenylphosphan-P;O,P]ruthenium(II) (**5a**) aus **4a** und CO: Bei Raum-

temp. leitet man durch eine Lösung von 372 mg (0.50 mmol) **4a** in 50 ml Dichlormethan 1 min Kohlenmonoxid, wobei die Farbe der Lösung nach gelb umschlägt. Anschließend wird durch die unter Rückfluß erhitzte Lösung 30 min Argon geleitet. Das durch langsame Ausfällen mit Ether gewonnene Rohprodukt wird aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 440 mg (57%), Zers.-P. 140°C. — MS (FD): $m/z = 800$ (M^+ , bez. auf ^{35}Cl , ^{101}Ru).



Ber. C 54.41 H 4.96 Cl 9.18 Ru 13.08

Gef. C 54.20 H 5.03 Cl 9.55 Ru 13.28

3) *trans*-Dicarbonyl-*trans*-dichloro-*trans*-bis[(1,4-dioxanylmethyl)diphenylphosphan-P]ruthenium(II) (**7a**). — *Methode a*), aus **4a** und CO: Durch eine Lösung von 372 mg (0.50 mmol) **4a** in 50 ml Dichlormethan leitet man 5 min Kohlenmonoxid. Aus der gelben Lösung läßt sich das Produkt mit *n*-Hexan in feinkristalliner Form ausfällen. Nach Abfiltrieren (P4) wird i. Vak. getrocknet. Ausb. 608 mg (76%), Zers.-P. 161°C. — MS (FD): $m/z = 800$ (M^+ , bez. auf ^{35}Cl , ^{101}Ru).

Methode b), aus *cis,cis,trans-6a*: 400 mg (0.50 mmol) *cis,cis,trans-6a* in 100 ml THF werden 1 h unter CO bei -20°C belichtet. *all-trans-7a* läßt sich entsprechend Methode a) isolieren. Ausb. 576 mg (72%), Zers.-P. 164°C. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , -40°C): $\delta = 17.0$ (s), 16.9 (s).



Ber. C 54.01 H 4.78 Cl 8.86 Ru 12.62

Nach a) Gef. C 53.86 H 4.99 Cl 8.97 Ru 13.40

Nach b) Gef. C 53.87 H 4.80 Cl 8.97 Ru 13.12

4) *cis*-Dicarbonyl-*cis*-dichloro-*trans*-bis[(1,4-dioxanylmethyl)diphenylphosphan-P]ruthenium(II) (**6a**) aus **4a** und CO: Eine Lösung von 372 mg (0.50 mmol) **4a** in 50 ml Toluol wird unter CO 4 h unter Rückfluß erhitzt. *cis,cis,trans-6a* läßt sich als farbloses Pulver mit *n*-Hexan ausfällen. Nach Abfiltrieren (P3) wird der Komplex bei Raumtemp. i. Vak. getrocknet. Ausb. 673 mg (84%), Zers.-P. 235°C. — MS (FD): $m/z = 800$ (M^+ , bez. auf ^{35}Cl , ^{101}Ru).



Ber. C 54.01 H 4.78 Cl 8.86 Ru 12.62

Gef. C 53.98 H 4.65 Cl 8.74 Ru 12.19

CAS-Registry-Nummern

1a: 126790-16-7 / **2**: 15529-49-4 / **3a**: 110428-32-5 / **4a**: 126790-13-4 / **5a**: 126790-14-5 / **5b**: 109011-65-6 / **5c**: 109011-66-7 / **6a**: 126790-15-6 / **7a**: 126873-75-4

¹ XXV. Mitteilung; M. McCann, A. Carvill, E. Lindner, B. Karle, H. A. Mayer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, zur Publikation eingereicht.

² E. Lindner, S. Meyer, P. Wegner, B. Karle, A. Sickinger, B. Steger, *J. Organomet. Chem.* **335** (1987) 59.

³ E. Lindner, U. Schober, E. Glaser, H. Norz, P. Wegner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 1527.

⁴ E. Lindner, A. Sickinger, P. Wegner, *J. Organomet. Chem.* **349** (1988) 75; **312** (1986) C 37.

⁵ E. Lindner, J.-P. Reber, P. Wegner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 1268.

⁶ E. Lindner, A. Bader, H. Bräunling, R. Jira, *J. Mol. Catal.* **57** (1990) 291.

⁷ E. Lindner, B. Andres, *Chem. Ber.* **120** (1984) 761; E. Lindner, H. Norz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **44** (1989) 1493.

⁸ E. Lindner, S. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **339** (1988) 193.

⁹ E. Lindner, U. Schober, R. Fawzi, W. Hiller, U. Englert, P. Wegner, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1621.

- ¹⁰ E. Lindner, U. Schöber, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 212.
¹¹ E. Lindner, R. Speidel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **44** (1987) 437.
¹² E. Lindner, R. Speidel, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
¹³ E. Lindner, B. Andres, *Chem. Ber.* **121** (1988) 829; E. Lindner, H. Norz, *Chem. Ber.* **123** (1990) 459.
¹⁴ M. Röper, H. Loevenich, *J. Organomet. Chem.* **255** (1983) 95.
¹⁵ P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **81** (1981) 229.
¹⁶ J. C. Jeffrey, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 2658.
¹⁷ E. Lindner, H. A. Mayer, P. Wegner, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2616.
¹⁸ H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., Verlag Thieme, Stuttgart, New York 1983.
¹⁹ H. L. Kraus, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **16** (1968) 260.
²⁰ T. A. Stephenson, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28** (1966) 945.

[21/90]