

Synthese, Kristallstruktur und fluktuierendes Verhalten von *cis*-Cl₂Ru(CO)(P~O)(P^O) mit *cis*-ständigen (Ether-Phosphan)-Liganden[☆]

Ekkehard Lindner*, Andrea Möckel, Hermann August Mayer und Riad Fawzi

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

Eingegangen am 16. Januar 1992

Key Words: Ruthenium(II) complexes / Ether phosphanes / Fluxional behavior

Synthesis, Crystal Structure, and Fluxional Behavior of *cis*-Cl₂Ru(CO)(P~O)(P^O) with *cis*-Positioned (Ether-Phosphane) Ligands[☆]

Reaction of the ether-phosphane ligands **2a–c** with Cl₂Ru(PPh₃)₃ (**1**) results in the formation of the bis(chelate) complexes *trans*-Cl₂Ru(P^O)₂ (**3a–c**) (P~O = η¹-P-coordinated; P^O = η²-O,P-coordinated). With CO both Ru–O bonds are cleaved to give *all-trans*-Cl₂Ru(CO)₂(P~O)₂ (**4a–c**). The mono(chelate) complexes **5a–c** are obtained from stoichiometric amounts of **3a–c** and **4a–c**. Upon heating the kinetically controlled products **5a–c** are transformed into the thermodynamically more stable isomers *cis*-Cl₂Ru(CO)(P~O)(P^O) (**6a–c**). Both

5a–c and **6a–c** show fluxional behavior. The higher coalescence temperatures and estimated ΔG[‡] values of **6a–c** (75, 67, and 70°C, respectively) compared to **5a–c** (55, 0, and –10°C, respectively) indicate different exchange mechanisms for **5** and **6**. According to an X-ray structure analysis, **6b** crystallizes in the monoclinic space group *P*2₁/*c* with *Z* = 4. The action of CO on **6a–c** affords the *cis,cis,trans* complexes **7a–c**.

Aufgrund des hemilabilen Charakters von Ether-Phosphanen weisen Komplexe mit den Übergangsmetallen Ruthenium, Rhodium^[1], Nickel^[2] und Palladium^[1] dynamisches Verhalten auf. Der auf das reversible Öffnen und Schließen der Metall-Sauerstoff-Bindung zurückzuführende „Auf- und Zuklappmechanismus“ hat sich auch bei der katalytischen Aktivierung von Methanol als günstig erwiesen^[3]. Bisher wurde bei Ruthenium das fluktuierende Verhalten solcher Bis(ether-phosphan)-Komplexe untersucht, bei denen die P-Atome *trans*-ständig gebunden sind, so daß beide O-Atome ohne Umlagerung des Ligandengerüsts um die freie Koordinationsstelle konkurrieren können. Die Energiebarrieren für diesen Austauschprozeß liegen zwischen 52 und 65 kJ/mol^[4].

Vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese und Kristallstruktur eines bisher unbekanntem isomeren Bis(ether-phosphan)ruthenium(II)-Komplexes, in dem die P-Atome *cis*-koordiniert vorliegen. Verbindungen dieses Typs zeigen ebenfalls dynamisches Verhalten. Die Fluktuation verläuft jedoch nach einem anderen Mechanismus und erfordert deutlich höhere Aktivierungsenergien.

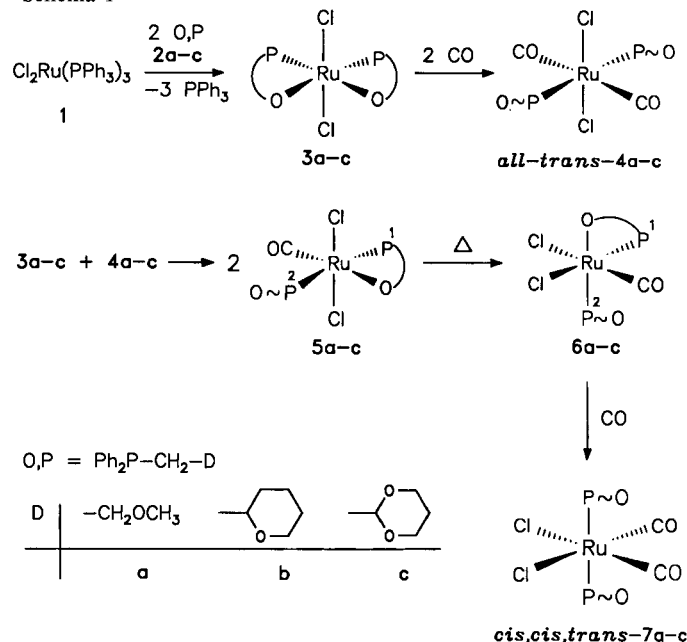
Resultate und Diskussion

Die Bis(chelat)ruthenium(II)-Komplexe **3a**^[5], **3b**, **c** erhält man in guten Ausbeuten aus Cl₂Ru(PPh₃)₃ (**1**) und den Ether-Phosphanen **2a–c** in CH₂Cl₂ (vgl. Schema 1)^[4]. Leitet man durch eine CH₂Cl₂-Lösung von **3a–c** Kohlenmonoxid, so bilden sich unter Öffnung beider Ru–O-Bindungen und Umlagerung der O,P-Liganden die *all-trans*-Dicarbonylruthenium(II)-Komplexe **4a**^[5], **4b**, **c**.

In Abweichung von früheren Methoden^[4,5] sind die Carbonylruthenium(II)-Komplexe **5a–c** wesentlich eleganter

durch Umsetzung äquimolarer Mengen der Bis(chelat)-Komplexe **3a–c** und der *all-trans*-Komplexe **4a–c** zugänglich. Der Reaktionsverlauf läßt sich IR-spektroskopisch anhand der unterschiedlichen CO-Absorptionen verfolgen. Die spektroskopischen Daten von **3a–5a**^[5] und **3b,c–5b,c** [IR, FIR, ³¹P{¹H}-NMR (vgl. Tab. 1)] sind mit den bereits bekannten Ruthenium(II)-Komplexen vergleichbar^[4,5].

Schema 1



Beim Erhitzen der Verbindungen **5a–c** in Chloroform oder durch langsames Kristallisieren aus CH₂Cl₂/*n*-Hexan-

Lösungen gelangt man zu den thermodynamisch begünstigten, noch nicht beschriebenen Isomeren **6a–c** (Schema 1), mit CO in *trans*-Stellung zum Chlorid-Liganden. In **5a–c** stehen dagegen CO und das O-Atom des Ethers *trans* zueinander. Im IR-Spektrum von **6a–c** erscheint deshalb die CO-Bande wegen des stärker elektronenziehenden Charakters des Cl⁻-Liganden bei deutlich höheren Wellenzahlen. Zwei Absorptionen für die RuCl₂-Valenzschwingungen in den FIR-Spektren von **6a–c** belegen die *cis*-Anordnung der Cl-Atome.

In den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von **6a–c** (vgl. Tab. 1) beobachtet man typische AB-Muster, die auf nichtäquivalente Phosphoratome schließen lassen, wobei die ²J_{PP}-Werte von 29–31 Hz eindeutig auf *cis*-Konfiguration hinweisen. Bei **6b** verursachen die C₁-Symmetrie des Moleküls und das chirale α-C-Atom des Ethers einen vierfachen Signalsatz. Die Zuordnung der dicht beieinander liegenden 16 Linien der vier AB-Systeme wurde durch eine 2D(³¹P, ³¹P)-Verschiebungskorrelation unterstützt. Für die Phosphor- und Sauerstoff-benachbarten C-Atome weisen die ¹³C{¹H}-NMR-Spektren den doppelten Signalsatz auf. Dabei sind die ¹³C-Signale der η²-O[⊂]P-chelatisierten Liganden gegenüber den η¹-P-kordinierten Ether-Phosphanen um 3–6 ppm tieffeldverschoben.

Tab. 1. ³¹P{¹H}-NMR-Daten (CH₂Cl₂, –30°C, δ-Werte) von **3–7** sowie Koaleszenztemperaturen, Geschwindigkeitskonstanten und Freie Aktivierungsenthalpien von **5** und **6**

	³¹ P	² J _{PP} [Hz]	T _c ^{a)} [K]	k _c ^{b)} [s ⁻¹]	ΔG ^{‡c)} [kJ/mol]
3a	63.3 (s) ⁵⁾				
3b	57.3 (s)				
3c	49.7 (s)				
4a	13.4 (s) ⁵⁾				
4b	17.0 (s)				
4c	13.3 (s)				
5a	45.4 (d;P1)/18.4 (d;P2) ⁵⁾	339	328	2679	59.0 ^{d)}
5b	39.3 (d;P1)/16.1 (d;P2)	334	273 ^{d)}	2345	49.0
5c	34.7 (d;P1)/18.3 (d;P2)	334	273 ^{d)}	2225	49.1
6a	27.4 (d;P1)/14.9 (d;P2)	337	263	2043	47.5
6a	42.0 (d;P1)/41.0 (d;P2)	30	348	180	70.6
6b	44.0 (d;P1)/33.6 (d;P2)	30	340 ^{d)}	767	64.9
6b	43.5 (d;P1)/40.2 (d;P2)	31	340 ^{d)}	293	67.6
6b	43.4 (d;P1)/38.3 (d;P2)	30	340 ^{d)}	409	66.6
6b	43.2 (d;P1)/38.9 (d;P2)	29	340 ^{d)}	343	67.2
6c	39.7 (d;P1)/32.8 (d;P2)	29	343	521	66.6
7a	13.4 (s) ⁵⁾				
7b	17.3 (s) ^{e)}				
7c	13.3 (s)				

a) Koaleszenztemperatur, Temperaturabweichung ±1 K. – b) Geschwindigkeitskonstante des Austauschs am Koaleszenzpunkt. – c) Näherungsweise ermittelte Freie Aktivierungsenthalpie¹⁷⁾. – d) Siehe Text. – e) Toluol.

Da es in Komplexen des Typs Cl₂Ru(CO)(P~O)(P^O) mehrere Möglichkeiten gibt, die beiden Cl⁻- und O,P-Liganden in *cis*-Position anzuordnen, zwischen denen spektroskopisch nicht unterschieden werden kann, wurde von **6b** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Abb. 1). Der verzerrte Koordinationsoktaeder am Ruthenium ist auf die

Ringspannung des Chelatsystems zurückzuführen. So weichen die Winkel P1–Ru–O1 und P1–Ru–P2 gegenüber 90° deutlich nach unten bzw. nach oben ab. Bemerkenswerterweise sind die Ru–Cl-Abstände fast identisch, obwohl sich in *trans*-Stellung zu den Cl-Atomen unterschiedliche Liganden (CO, P) befinden. Die Ru–O-Distanz befindet sich mit 224.5 pm in der Größenordnung anderer (Etherphosphan)ruthenium(II)-Komplexe^{15,6)} und ist gegenüber einer Einfachbindung¹⁷⁾ (199 pm) merklich verlängert.

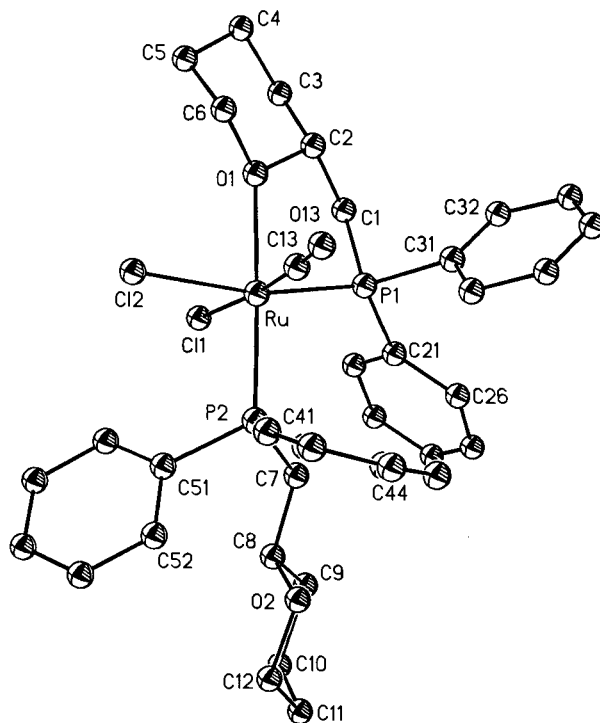
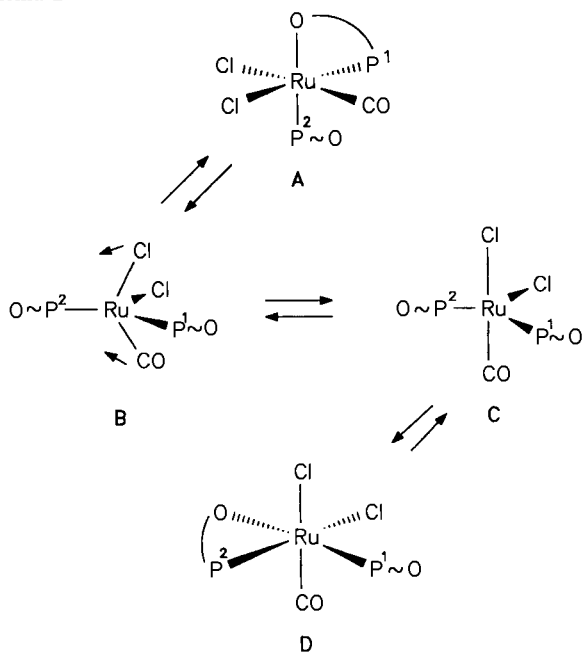


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **6b**; ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Ru–Cl1 243.7(1), Ru–Cl2 243.8(2), Ru–P1 230.7(2), Ru–P2 229.7(1), Ru–O1 224.5(3), Ru–C13 181.4(4); Cl1–Ru–Cl2 90.39(4), P1–Ru–O1 78.88(7), P1–Ru–P2 100.84(4), P2–Ru–O1 176.59(9)

Durch Aufnahme temperaturabhängiger ³¹P{¹H}-NMR-Spektren der Komplexe **6a–c** wurde deren fluktuierendes Verhalten untersucht und mit dem der isomeren Carbonyl-Komplexe **5a–c** verglichen. Die Koaleszenztemperaturen von **6a–c** liegen 20, 70 bzw. 75 K höher als diejenigen von **5a**⁵⁾–**c**¹⁸⁾. Aufgrund der geringen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Isomeren **5b** und **6b** läßt sich jeweils nur ein Koaleszenzpunkt für diese Isomere bestimmen (vgl. Tab. 1). Die näherungsweise Berechnung¹⁹⁾ der Freien Aktivierungsenthalpien ΔG[‡] für **6a–c** ergeben im Vergleich zu **5a**⁵⁾, **5b**, **c**¹⁸⁾ um 11.6 (**6a**), 17.5 (**6b**) bzw. 19.1 (**6c**) kJ/mol höhere Werte. Diese Unterschiede zwischen **5a–c** und **6a–c** führen wir auf verschiedene Fluktuationsmechanismen zurück. Während in **5a–c** einfaches Öffnen und Schließen beider Ru–O-Kontakte dynamisches Verhalten hervorruft¹⁴⁾, müssen in **6a–c** Liganden umorientiert werden (vgl. Schema 2). Dieser Vorgang benötigt zusätzliche Energie. Die Umlagerung verläuft vermutlich über eine tetragonale Pyramide oder trigonale Bipyramide, zwischen

denen NMR-spektroskopisch nicht unterschieden werden kann^[10]. Da sich im Gegensatz zu **5a–c** innerhalb von **6a–c** die Koaleszenztemperaturen kaum unterscheiden, sind wir der Auffassung, daß die von den (Ether-Phosphan)-Liganden abhängige, unterschiedliche Stärke der Ru–O-Bindung^[11] in **6a–c** eine untergeordnete Rolle spielt. Die hauptsächliche Ursache für die annähernd gleichen Koaleszenztemperaturen und die höheren Aktivierungsbarrieren von **6a–c** liegt in den Energiebeiträgen, die zur Ligandenumorientierung benötigt werden. Diese sollten mit größer werdender Masse der Liganden korrelieren, d. h. in der Reihe **2a** ≤ **2b** ≤ **2c** steigen. Diese Folgerung stimmt mit den experimentell ermittelten Werten überein (vgl. Tab. 1).

Schema 2



Obwohl sich in den Isomeren **6a–c** das Ether-Sauerstoffatom des jeweils η^1 -P-gebundenen O,P-Liganden immer in *trans*-Stellung zu demjenigen des η^2 -O,P-koordinierten Ether-Phosphans befindet, konkurrieren beide O-Donatoren um eine Koordinationsstelle. Allerdings liegen die Koaleszenztemperaturen von **6a–c** wegen der notwendigen Umlagerung (vgl. Schema 2) deutlich höher als bei den Komplexen **5a–c**, in denen *beide* Ether-Sauerstoffatome um eine freie *cis*-Position in Wettbewerb treten. Die Tatsache, daß auch die Komplexe **6a–c** trotz der geschilderten ungünstigeren Voraussetzungen dynamisches Verhalten aufweisen, zeigt erneut die enorme Flexibilität von (Ether-Phosphan)-Liganden, eine Eigenschaft, die für die homogene Katalyse von besonderem Vorteil ist^[3].

Werden **6a–c** längere Zeit in Toluol unter CO-Gas erhitzt, so bilden sich unter Öffnung der Ru–O-Bindung die dem Typ nach schon bekannten *cis,cis,trans*-Komplexe **7a–c**, die auch durch Erhitzen der *all-trans*-Dicarbonylkomplexe **4a–c** mit CO zugänglich sind^[4,5]. Die Eigenschaften und spektroskopischen Daten von **7a**^[5], **7b**, **c** sind

mit denen bekannter Ruthenium(II)-Komplexe des gleichen Typs vergleichbar^[4,5].

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* 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

Alle Umsetzungen erfolgten unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff unter gereinigtem Argon. Kohlenmonoxid wurde über eine Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel^[12] gereinigt. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und schutzgasgesättigt. Ether wurde jeweils frisch über Natrium/Benzophenon destilliert. Die Darstellung von Cl₂Ru(PPh₃)₃ (**1**)^[13] und der (Ether-Phosphan)-Liganden **2a–c**^[11] erfolgte nach Literaturvorschriften.

MS (FD): Finnigan MAT 711A (8 kV, 60°C). – IR/FIR: Bruker IFS 48, Bruker IFS 114c. – ³¹P{¹H}-NMR: Bruker WP 80, Bruker AC 80, Bruker AC 250 (Meßfrequenzen: 32.39, 32.44 bzw. 101.25 MHz; ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D₂O >30°C oder 1proz. Phosphorsäure/[D₆]Aceton <30°C). Temperaturabhängige Messungen: Bruker AC 80; Temperaturregelleinheit: VT 100; Temperatureichung erfolgte mittels Methanol/[D₄]Methanol-Standard ≤30°C bzw. Ethylenglykol/[D₆]DMSO-Standard ≥30°C^[14] gegen ein ext. PT-100-Thermoelement, Fehler ±1 K. – ¹³C{¹H}-NMR: Bruker AC 80, Bruker AC 250, Bruker AMX 400 (Meßfrequenzen: 20.15, 62.90 bzw. 100.61 MHz; int. Standard TMS). – Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1106, Ru- und Cl⁻-Bestimmungen erfolgten nach Lit.^[15]

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Bis(chelat)ruthenium(II)-Komplexe 3b,c: Zu einer Lösung von **1** in 20 ml Dichlormethan wird die zweifach molare Menge **2b,c** gegeben. Anschließend wird die tiefbraune Lösung 30 min bei Raumtemp. gerührt, wobei die Farbe nach rot umschlägt. Nach Einengen der Lösung i. Vak. auf ca. 5 ml werden die Komplexe **3b,c** durch Zugabe von 25 ml *n*-Hexan ausgefällt, abfiltriert (P4), dreimal mit je 10 ml *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

1) *trans*-Dichloro-*cis*-bis[diphenyl(tetrahydropyran-2-ylmethyl)-phosphan-O,P]ruthenium(II) (**3b**): Einwaage 959.0 mg (1.00 mmol) **1** und 572.0 mg (2.00 mmol) **2b**. Ausb. 680.0 mg (92%), Zers.-P. 174°C. – MS (FD): *m/z* = 740 [M⁺, bez. auf ³⁵Cl, ¹⁰¹Ru]. – IR (KBr, cm⁻¹): $\nu_{as}(\text{C}_2\text{O}) = 1035$ m. – FIR (fest/Polyethylen, cm⁻¹): $\nu_{as}(\text{RuCl}_2) = 326$ s. – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 30°C, 20.15 MHz): $\delta = 143.00$ – 127.11 (m, C–Ph), 80.33 (s, CH), 74.86 (s, OCH₂), 37.50 (m^[16], PCH₂) 33.50 (m, PCH₂CHCH₂), 25.82 (s, PCH₂CHOCH₂CH₂), 24.98 (s, PCH₂CHCH₂CH₂).

C₃₆H₄₂Cl₂O₂P₂Ru (740.7)

Ber. C 58.38 H 5.67 Cl 9.58 Ru 13.65

Gef. C 56.96 H 5.66 Cl 9.55 Ru 13.16

2) *trans*-Dichloro-*cis*-bis[(1,3-dioxan-2-ylmethyl)diphenylphosphan-O,P]ruthenium(II) (**3c**): Einwaage 959.0 mg (1.00 mmol) **1** und 573.0 mg (2.00 mmol) **2c**. Ausb. 610.5 mg (82%), Zers.-P. 185°C. – MS (FD): *m/z* = 744 [M⁺, bez. auf ³⁵Cl, ¹⁰¹Ru]. – IR (KBr, cm⁻¹): $\nu_{as}(\text{C}_2\text{O}) = 1116$ s. – FIR (fest/Polyethylen, cm⁻¹): $\nu_{as}(\text{RuCl}_2) = 328$ s. – ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 30°C, 62.90 MHz): 135.51–127.67 (m, C–Ph), 105.36 (s, CH), 71.19 [s, CH(OCH₂)₂], 29.95 (m^[16], PCH₂) 26.39 (s, PCH₂CHOCH₂CH₂).

C₃₄H₃₈Cl₂O₄P₂Ru (744.6)

Ber. C 54.84 H 5.10 Cl 9.52 Ru 13.57

Gef. C 53.99 H 5.03 Cl 9.68 Ru 13.48

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der all-trans-Dicarbonylruthenium(II)-Komplexe **4b,c**: Durch die rote Lösung von **3b,c** in 20 ml Dichlormethan leitet man 5 min Kohlenmonoxid, wobei die Farbe nach gelb umschlägt. Nach Einengen der Lösung i. Vak. auf ca. 5 ml lassen sich **4b,c** durch Zugabe von 25 ml *n*-Hexan in feinkristalliner Form ausfällen. Nach Abfiltrieren (P4) und dreimaligen Waschen mit je 10 ml *n*-Hexan werden **4b,c** i. Vak. getrocknet.

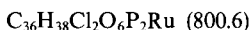
3) *trans*-Dicarbonyl-*trans*-dichloro-*trans*-bis[*diphenyl*(tetrahydropyran-2-ylmethyl)phosphan-*P*]ruthenium(II) (**4b**): Einwaage 370.0 mg (0.50 mmol) **3b**. Ausb. 285.2 mg (72%), Zers.-P. 153 °C. — MS (FD): $m/z = 733 [M^+ - (CO + Cl), \text{bez. auf } ^{35}\text{Cl}, ^{101}\text{Ru}]$. — IR ($\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$): $\nu(\text{CO}) = 2008 \text{ s}, \nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O}) = 1051 \text{ m}$. — FIR (fest/Polyethylen, cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{RuCl}_2) = 330 \text{ s}$.



Ber. C 57.29 H 5.27 Cl 8.90 Ru 12.69

Gef. C 56.03 H 5.61 Cl 8.59 Ru 12.74

4) *trans*-Dicarbonyl-*trans*-dichloro-*trans*-bis[*(1,3-dioxan-2-ylmethyl)diphenylphosphan-P*]ruthenium(II) (**4c**): Einwaage 300.0 mg (0.40 mmol) **3c**. Ausb. 230.4 mg (71%), Zers.-P. 151 °C. — MS (FD): $m/z = 737 [M^+ - (CO + Cl), \text{bez. auf } ^{35}\text{Cl}, ^{101}\text{Ru}]$. — IR ($\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$): $\nu(\text{CO}) = 2011 \text{ s}, \nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O}) = 1129 \text{ s}$. — FIR (fest/Polyethylen, cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{RuCl}_2) = 328 \text{ s}$.

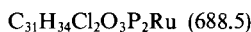


Ber. C 54.01 H 4.78 Cl 8.75 Ru 12.62

Gef. C 53.38 H 4.69 Cl 8.42 Ru 12.12

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Carbonylruthenium(II)-Komplexe **5a–c**: Zu einer Lösung von **3a–c** in 25 ml Dichlormethan wird die molare Menge **4a–c** gegeben. Anschließend wird 30 min bei Raumtemp. gerührt [IR-spektroskop. Kontrolle von $\nu(\text{CO})$, quant. Reaktion]. Nach Einengen der orangefarbenen Lösung i. Vak. auf ca. 5 ml werden die Komplexe **5a–c** durch Zugabe von 20 ml *n*-Hexan ausgefällt, abfiltriert (P4), zweimal mit je 10 ml *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

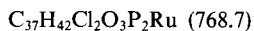
5) Carbonyl-*trans*-dichloro-*trans*-bis[*(2-methoxyethyl)diphenylphosphan-P;O',P'*]ruthenium(II) (**5a**): Einwaage 381.3 mg (0.57 mmol) **3a** und 414.0 mg (0.57 mmol) **4a**. Ausb. 643.5 mg (82%), Zers.-P. 157 °C (Lit.^[5] 157). — IR ($\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$): $\nu(\text{CO}) = 1947 \text{ s}$ [Lit.^[5] 1940, (KBr)]. — FIR (fest/Polyethylen, cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{RuCl}_2) = 333 \text{ s}$ (Lit.^[5] 335).



Ber. C 54.08 H 4.98 Cl 10.30 Ru 14.68

Gef. C 53.72 H 4.89 Cl 10.02 Ru 13.99

6) Carbonyl-*trans*-dichloro-*trans*-bis[*diphenyl*(tetrahydropyran-2-ylmethyl)phosphan-*P;O',P'*]ruthenium(II) (**5b**): Einwaage 370.3 mg (0.51 mmol) **3b** und 398.3 mg (0.51 mmol) **4b**. Ausb. 522.2 mg (68%), Zers.P. 197 °C. — MS (FD): $m/z = 768 [M^+, \text{bez. auf } ^{35}\text{Cl}, ^{101}\text{Ru}]$. — IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{CO}) = 1941 \text{ s}, \nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O}) = 1046 \text{ m}$ (P~O), 1028 m (P^O). — FIR (fest/Polyethylen, cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{RuCl}_2) = 328 \text{ s}$.



Ber. C 57.82 H 5.47 Cl 9.23 Ru 13.16

Gef. C 56.77 H 5.58 Cl 9.30 Ru 12.22

7) Carbonyl-*trans*-dichloro-*trans*-bis[*(1,3-dioxan-2-ylmethyl)diphenylphosphan-P;O',P'*]ruthenium(II) (**5c**): Einwaage 372.3 mg (0.50 mmol) **3c** und 400.3 mg (0.50 mmol) **4c**. Ausb. 579.4 mg (75%), Zers.-P. 249 °C. — MS (FD): $m/z = 772 [M^+, \text{bez. auf } ^{35}\text{Cl}, ^{101}\text{Ru}]$. — IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{CO}) = 1943 \text{ s}, \nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O}) = 1125 \text{ s}$ (P~O), 1116 m (P^O). — FIR (fest/Polyethylen, cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{RuCl}_2) = 331 \text{ s}$.

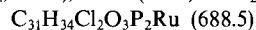


Ber. C 54.41 H 4.96 Cl 9.18 Ru 13.08

Gef. C 53.43 H 4.92 Cl 10.48 Ru 12.39

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der zu **5** isomeren Carbonylruthenium(II)-Komplexe **6a–c**: Eine Lösung von **5a–c** in 25 ml Chloroform wird unter Rückfluß (**5a**: 24 h, **5b**: 1 h, **5c**: 45 min) erhitzt. Anschließend wird die gelbe Lösung i. Vak. auf ca. 5 ml eingengt. Nach Ausfällen der Komplexe **6a–c** mit 20 ml *n*-Hexan, Abfiltrieren (P4) und dreimaligem Waschen mit je 10 ml *n*-Hexan wird i. Vak. getrocknet.

8) Carbonyl-*cis*-dichloro-*cis*-bis[*(2-methoxyethyl)diphenylphosphan-P;O',P'*]ruthenium(II) (**6a**): Einwaage 172.0 mg (0.25 mmol) **5a**. Ausb. 148.0 mg (86%), Zers.-P. 219 °C. — MS (FD): $m/z = 688 [M^+, \text{bez. auf } ^{35}\text{Cl}, ^{101}\text{Ru}]$. — IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{CO}) = 1966 \text{ s}$. — FIR (fest/Polyethylen, cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{RuCl}_2) = 308 \text{ m}, \nu_{\text{s}}(\text{RuCl}_2) = 272 \text{ m}$. — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{CDCl}_3, 30^\circ\text{C}, 62.90 \text{ MHz}$): $\delta = 196.26 \text{ (m, CO)}, 134.68\text{--}127.84 \text{ (m, C-Ph)}, 72.00 \text{ (s, CH}_2\text{O, P}^{\sim}\text{O)}, 67.67 \text{ (s, CH}_2\text{O, P}^{\sim}\text{O)}, 62.04 \text{ (s, OCH}_3, \text{P}^{\sim}\text{O)}, 57.91 \text{ (s, OCH}_3, \text{P}^{\sim}\text{O)}, 32.30 \text{ (m}^{[16]}, \text{PCH}_2, \text{P}^{\sim}\text{O)}, 29.88 \text{ (m}^{[16]}, \text{PCH}_2, \text{P}^{\sim}\text{O)}$.



Ber. C 54.08 H 4.98 Cl 10.30 Ru 14.68

Gef. C 52.49 H 4.86 Cl 10.41 Ru 14.62

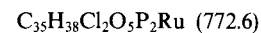
9) Carbonyl-*cis*-dichloro-*cis*-bis[*diphenyl*(tetrahydropyran-2-ylmethyl)phosphan-*P;O',P'*]ruthenium(II) (**6b**): Einwaage 384.3 mg (0.50 mmol) **5b**. Ausb. 326.6 mg (85%), Zers.-P. 255 °C. — MS (FD): $m/z = 768 [M^+, \text{bez. auf } ^{35}\text{Cl}, ^{101}\text{Ru}]$. — IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{CO}) = 1965 \text{ s}$. — FIR (fest/Polyethylen, cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{RuCl}_2) = 304 \text{ m}, \nu_{\text{s}}(\text{RuCl}_2) = 276 \text{ m}$. — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{CDCl}_3, 30^\circ\text{C}, 62.90 \text{ MHz}$): $\delta = 187.96 \text{ (m, CO)}, 135.55\text{--}126.96 \text{ (m, C-Ph)}, 78.35 \text{ (s, CH, P}^{\sim}\text{O)}, 74.56 \text{ (s, CH, P}^{\sim}\text{O)}, 71.75 \text{ (s, OCH}_2, \text{P}^{\sim}\text{O)}, 67.44 \text{ (s, OCH}_2, \text{P}^{\sim}\text{O)}, 41.15 \text{ (m}^{[16]}, \text{PCH}_2, \text{P}^{\sim}\text{O)}, 35.07 \text{ (m}^{[16]}, \text{PCH}_2, \text{P}^{\sim}\text{O)}, 33.03 \text{ (s, PCH}_2\text{CHCH}_2), 25.34 \text{ [s, PCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2], 23.31 \text{ (s, PCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2)$.



Ber. C 57.82 H 5.47 Cl 9.23 Ru 13.16

Gef. C 58.66 H 6.24 Cl 10.51 Ru 12.87

10) Carbonyl-*cis*-dichloro-*cis*-bis[*(1,3-dioxan-2-ylmethyl)diphenylphosphan-P;O',P'*]ruthenium(II) (**6c**): Einwaage 193.0 mg (0.25 mmol) **5c**. Ausb. 152.0 mg (79%), Zers.-P. 249 °C. — MS (FD): $m/z = 772 [M^+, \text{bez. auf } ^{35}\text{Cl}, ^{101}\text{Ru}]$. — IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{CO}) = 1967 \text{ s}$. — FIR (fest/Polyethylen, cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{RuCl}_2) = 308 \text{ m}, \nu_{\text{s}}(\text{RuCl}_2) = 262 \text{ m}$. — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{CDCl}_3, 30^\circ\text{C}, 62.90 \text{ MHz}$): $\delta = 196.21 \text{ (m, CO)}, 134.31\text{--}126.99 \text{ (m, C-Ph)}, 103.34 \text{ (s, CH, P}^{\sim}\text{O)}, 99.07 \text{ (s, CH, P}^{\sim}\text{O)}, 69.08 \text{ (s, RuOCH}_2, \text{P}^{\sim}\text{O)}, 67.69 \text{ (s, OCH}_2, \text{P}^{\sim}\text{O)}, 66.11 \text{ (s, OCH}_2, \text{P}^{\sim}\text{O)}, 37.64 \text{ (m}^{[16]}, \text{PCH}_2, \text{P}^{\sim}\text{O)}, 34.81 \text{ (m}^{[16]}, \text{PCH}_2, \text{P}^{\sim}\text{O)}, 24.81 \text{ (s, OCH}_2\text{CH}_2, \text{P}^{\sim}\text{O)}, 24.58 \text{ (s, OCH}_2\text{CH}_2, \text{P}^{\sim}\text{O)}$.



Ber. C 54.41 H 4.96 Cl 9.18 Ru 13.08

Gef. C 55.38 H 5.04 Cl 9.13 Ru 12.39

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der *cis,cis,trans*-Dicarbonylruthenium(II)-Komplexe **7a–c**: Eine Lösung von **6a–c** in 30 ml Toluol läßt man unter Rückfluß (**7a**: 24 h, **7b**: 8 h, **7c**: 5 h) mit Kohlenmonoxid reagieren, **7a–c** werden mit ca. 20 ml *n*-Hexan als farblose Pulver ausgefällt. Nach Abfiltrieren (P4) und Waschen mit 10 ml *n*-Hexan werden die Komplexe bei Raumtemp. i. Vak. getrocknet.

11) *cis*-Dicarbonyl-*cis*-dichloro-*trans*-bis[*(2-methoxyethyl)diphenylphosphan-P*]ruthenium(II) (**7a**): Einwaage 358.2 mg (0.50 mmol) **6a**. Ausb. 297.3 mg (83%), Zers.-P. 241 °C (Lit.^[5] 241). — IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{CO}) = 1983, \nu_{\text{s}}(\text{CO}) = 2046 \text{ s}$ (Lit.^[5] 1979, 2049). — FIR (fest/Polyethylen, cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{RuCl}_2) = 302 \text{ m}, \nu_{\text{s}}(\text{RuCl}_2) = 282 \text{ m}$ (Lit.^[5] 304, 283).



Ber. C 53.64 H 4.78 Cl 9.90 Ru 14.11

Gef. C 52.71 H 4.62 Cl 9.35 Ru 13.72

12) *cis*-Dicarbonyl-*cis*-dichloro-*trans*-bis[diphenyl(tetrahydropyran-2-ylmethyl)phosphan-P]ruthenium(II) (**7b**): Einwaage 384.3 mg (0.50 mmol) **6b**. Ausb. 346.5 mg (87%), Zers.-P. 220 °C. — MS (FD): $m/z = 796$ [M⁺, bez. auf ³⁵Cl, ¹⁰¹Ru]. — IR (KBr, cm⁻¹): $\nu_{\text{as}}(\text{CO}) = 1985$ s, $\nu_{\text{s}}(\text{CO}) = 2050$ s. — FIR (fest/Polyethylen, cm⁻¹): $\nu_{\text{as}}(\text{RuCl}_2) = 301$ m, $\nu_{\text{s}}(\text{RuCl}_2) = 282$ m. — ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 25 °C, 100.61 MHz): $\delta = 193.39$ (t, ¹J_{PC} = 11.0 Hz, CO), 134.64–128.21 (m, C–Ph), 74.33 (s, CH), 68.11 (s, OCH₂), 33.73 (s, PCH₂CHCH₂), 30.66 (m^[16], PCH₂), 25.80 (s, OCH₂CH₂), 23.86 [s, O(CH₂)₂CH₂].

C₃₈H₄₂Cl₂O₄P₂Ru (796.7)

Ber. C 57.29 H 5.27 Cl 8.90 Ru 12.69

Gef. C 58.17 H 5.22 Cl 9.13 Ru 12.10

13) *cis*-Dicarbonyl-*cis*-dichloro-*trans*-bis[(1,3-dioxan-2-ylmethyl)diphenylphosphan-P]ruthenium(II) (**7c**): Einwaage 386.3 mg (0.50 mmol) **6c**. Ausb. 568.4 mg (71%), Zers.-P. 261 °C. — MS (FD):

$m/z = 801$ [M⁺, bez. auf ³⁵Cl, ¹⁰¹Ru]. — IR (KBr, cm⁻¹): $\nu_{\text{as}}(\text{CO}) = 1993$ s, $\nu_{\text{s}}(\text{CO}) = 2059$ s. — FIR (fest/Polyethylen, cm⁻¹): $\nu_{\text{as}}(\text{RuCl}_2) = 301$ m, $\nu_{\text{s}}(\text{RuCl}_2) = 280$ m.

C₃₆H₃₈Cl₂O₆P₂Ru (800.6)

Ber. C 55.38 H 4.87 Cl 9.09 Ru 12.95

Gef. C 55.38 H 5.04 Cl 9.13 Ru 12.31

Röntgenstrukturanalyse von 6b^[17]: Einkristall aus Diethylether: 0.15 × 0.3 × 0.3 mm; Vierkreisdiffraktometer CAD 4, Enraf-Nonius; Mo-K_α (Graphit-Monochromator, λ = 0.071073 Å). C₃₇H₄₂Cl₂O₃P₂Ru; Molmasse: 768.68; Raumgruppe P2₁/c; Gitterkonstanten a = 1045.7(1), b = 1485.5(1), c = 2347.0(1) pm, β = 101.84(1)°; d_{ber.} = 1.431 g/cm³; Z = 4; μ(Mo-K_α) = 7.03 cm⁻¹; Meßbereich Θ_{max} = 24°; Scan: ω/Θ; Scangeschwindigkeit: variabel; h, k, l: 0 → 11, 0 → 17, -26 → 26; Gesamtzahl der Reflexe: 6173; Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit I ≥ 3σ(I): 4011; verfeinerte Parameter: 406; Absorptionskorrektur empirisch (DIFABS)^[18]; min. bzw. max. Absorptionen: 0.713 bzw. 1.074. Die Lösung der Struktur gelang mittels einer Patterson-Synthese^[19]. Bei Einführung der berechneten H-Atompositionen in die Strukturfortorrechnung ergab sich der endgültige R-Wert von 0.040 (R_w = 0.042). Die Lageparameter von **6b** sind in Tab. 2 zusammengestellt. Wegen Messung bei Raumtemp. sind die Temperaturfaktoren der Atome C33–C36 und C42–C45 erhöht.

Tab. 2. Lageparameter und isotrope äquivalente Temperaturparameter U_{eq} [Å²] der Atome von **6b**. U_{eq} = 1/3 (U₁₁ + U₂₂ + U₃₃)

Atom	x	y	z	U _{eq}
Ru	0.43098(4)	0.23226(3)	0.15357(2)	0.042(2)
Cl1	0.5982(1)	0.15399(9)	0.11398(6)	0.055(8)
Cl2	0.5513(2)	0.3731(1)	0.15516(6)	0.063(7)
P1	0.3498(1)	0.09328(9)	0.17206(6)	0.044(7)
P2	0.3131(1)	0.25953(9)	0.06135(5)	0.043(7)
O1	0.5548(4)	0.2010(3)	0.2413(2)	0.066(3)
O2	0.1341(3)	0.2171(3)	-0.0667(2)	0.064(3)
O13	0.2535(5)	0.3396(3)	0.2103(2)	0.094(3)
C1	0.4891(5)	0.0478(3)	0.2241(2)	0.048(3)
C2	0.5424(5)	0.1172(4)	0.2708(2)	0.050(3)
C3	0.6724(6)	0.0910(5)	0.3057(3)	0.082(4)
C4	0.7313(7)	0.1638(5)	0.3481(3)	0.090(5)
C5	0.7272(7)	0.2538(5)	0.3168(3)	0.085(5)
C6	0.5953(8)	0.2732(5)	0.2860(3)	0.082(5)
C7	0.2803(5)	0.1577(4)	0.0166(2)	0.048(3)
C8	0.2512(5)	0.1669(4)	-0.0496(2)	0.084(3)
C9	0.2389(6)	0.0767(4)	-0.0796(2)	0.063(3)
C10	0.2120(6)	0.0913(5)	-0.1460(3)	0.077(5)
C11	0.0948(7)	0.1499(5)	-0.1634(3)	0.083(6)
C12	0.1095(6)	0.2349(5)	-0.1282(3)	0.081(5)
C13	0.3181(6)	0.2959(4)	0.1871(2)	0.060(3)
C21	0.3095(5)	0.0038(3)	0.1181(2)	0.047(3)
C22	0.4078(5)	-0.0379(4)	0.0953(3)	0.064(3)
C23	0.3765(6)	-0.1014(5)	0.0519(3)	0.086(4)
C24	0.2480(7)	-0.1255(5)	0.0313(3)	0.086(4)
C25	0.1508(6)	-0.0859(5)	0.0536(3)	0.073(4)
C26	0.1802(5)	-0.0216(4)	0.0964(2)	0.056(3)
C31	0.2141(5)	0.0853(4)	0.2099(2)	0.059(4)
C32	0.2114(5)	0.0181(5)	0.2501(3)	0.076(5)
C33	0.1048(7)	0.0076(6)	0.2754(3)	0.111(7)
C34	0.0036(7)	0.0625(7)	0.2614(3)	0.143(8)
C35	-0.0001(8)	0.1291(6)	0.2222(4)	0.125(6)
C36	0.1097(6)	0.1423(5)	0.1957(3)	0.094(5)
C41	0.1561(5)	0.3128(4)	0.0624(2)	0.061(4)
C42	0.0441(6)	0.2635(6)	0.0589(3)	0.109(6)
C43	-0.0707(7)	0.3054(7)	0.0681(4)	0.164(9)
C44	-0.0700(7)	0.3942(7)	0.0790(4)	0.154(8)
C45	0.0386(8)	0.4451(5)	0.0822(4)	0.120(5)
C46	0.1529(7)	0.4035(5)	0.0753(3)	0.085(4)
C51	0.3865(5)	0.3330(3)	0.0145(2)	0.047(3)
C52	0.3083(6)	0.3849(4)	-0.0290(3)	0.062(4)
C53	0.3656(7)	0.4335(4)	-0.0678(3)	0.073(5)
C54	0.4980(7)	0.4316(4)	-0.0636(3)	0.074(4)
C55	0.5754(6)	0.3804(4)	-0.0216(2)	0.066(4)
C56	0.5201(5)	0.3312(4)	0.0174(2)	0.053(3)

* Herrn Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] A. Bader, E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *108*, 27–110, und darin zitierte Literatur.

[2] E. Lindner, J. Dettinger, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1991**, *46*, 432–439.

[3] [3a] E. Lindner, H. Norz, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 459–464. — [3b] E. Lindner (Wacker-Chemie GmbH), D. O. S. 3736722 (November 05, 1989); *Chem. Abstr.* **1990**, *112*, 20680 f.

[4] E. Lindner, B. Karle, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1469–1473.

[5] E. Lindner, U. Schober, R. Fawzi, W. Hiller, U. Englert, P. Wegner, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1621–1628.

[6] [6a] P. Braunstein, D. Matt, Y. Dusausoy, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2043–2047. — [6b] J. C. Jeffrey, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2658–2666.

[7] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl. Cornell University Press, Ithaca, New York, **1960**, S. 224, 403.

[8] E. Lindner, A. Möckel, unveröffentlichte Ergebnisse.

[9] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., Verlag Thieme, Stuttgart, New York, **1983**.

[10] [10a] M. R. Mason, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6309–6310. — [10b] R. D. Davy, M. B. Hall, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3524–3529.

[11] E. Lindner, J. Dettinger, A. Möckel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1991**, *46*, 1519–1529.

[12] H. L. Krauss, *Nachr. Chem. Tech.* **1968**, *16*, 260–261.

[13] T. A. Stephenson, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 945–956.

[14] [14a] A. L. Van Geet, *Anal. Chem.* **1968**, *40*, 2227–2229. — [14b] A. L. Van Geet, *Anal. Chem.* **1970**, *42*, 679–680.

[15] E. Lindner, A. Bader, H. A. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *598/599*, 235–252.

[16] A-Teil eines AXX'-Spektrums.

[17] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56013, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[18] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1983**, *39*, 158–166.

[19] *Structure Determination Package* (VAX SDP) von B. A. Frenz und Ass., Inc., College Station, Texas 77840, USA, und Enraf-Nonius, Delft, Holland.

[21/92]