

ZUR BILDUNG, REAKTIVITÄT UND MOLEKÜLGEOMETRIE VON ZWEIKERNIGEN TRI-*t*-BUTYLPHOSPHIN-SUBSTITUIERTEN RUTHENIUM(I)-KOMPLEXEN

H. SCHUMANN * und J. OPITZ

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
 Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12 (Deutschland)*

(Eingegangen den 19. Juli 1979)

Summary

Di- μ -chlorobis[dicarbonyl(tri-*t*-butylphosphane)ruthenium(I)](*Ru*–*Ru*) reacts with Cl_2 or Br_2 under formation of di- μ -chlorobis[dicarbonylhalo(tri-*t*-butylphosphane)ruthenium(II)] complexes. The IR, Raman, and NMR spectra are reported and discussed. The reactivity and the molecular structure of tri-*t*-butylphosphane substituted ruthenium(I) complexes are discussed.

Zusammenfassung

Di- μ -chloro-bis[dicarbonyl(tri-*t*-butylphosphin)ruthenium(I)](*Ru*–*Ru*) reagiert mit Cl_2 oder Br_2 unter Bildung von Di- μ -chlorobis[dicarbonyl-halogeno-(tri-*t*-butylphosphin)ruthenium(II)]-Komplexen. Die IR, Raman- und NMR-Spektren werden mitgeteilt und diskutiert. Die Reaktivität und Molekülgeometrie von tri-*t*-butylphosphin-substituierten Ruthenium(I)-Komplexen wird diskutiert.

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ bildet mit Alkyl- und Arylphosphinen gewöhnlich dreifach substituierte Komplexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_9\text{L}_3$. Mit Tri-*t*-butylphosphin bilden sich dagegen einkernige Verbindungen vom Typ $\text{Ru}(\text{CO})_{5-n}\text{L}_n$ ($n = 1, 2$) [1]. Hierfür sind sicherlich sterische Effekte massgebend, die bei Koordination des raumerfüllenden Liganden Tri-*t*-butylphosphin an $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ zur Spaltung von Metall–Metall-Bindungen führen, da Tri-*t*-butylphosphin die Mindestkontaktabstände zu den CO-Gruppen der Nachbar-Rutheniumatome unterschreitet.

Während die einfach substituierte Verbindung $\text{Ru}(\text{CO})_4\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3$ wie die entsprechende Eisenverbindung sehr stabil ist, reagiert *trans*- $\text{Ru}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]_2$ unter Abspaltung einer Tri-*t*-butylphosphin-Gruppe mit vielen Verbindungen, die Atome mit freien Elektronenpaaren enthalten. Oftmals führen diese Reaktionen beispielsweise mit CHCl_3 zur vollständigen Zersetzung der

Substanz; aber unter günstigen Bedingungen, d.h. wenn potentielle Brückenliganden unter Oxidation des Metalls mit dem Komplex reagieren können, wie beispielsweise im Falle von CH_3OH [2], bildet sich eine äusserst stabile zweikernige Struktur mit Ru—Ru-Bindungen aus:



Bei der Reaktion von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit Tri-*t*-butylphosphin in Anwesenheit eines potentiellen Brückenliganden wie z.B. Carbonsäuren erhält man direkt Brückenkomplexe [3,4]:



Die Bildung dieses Verbindungstyps ist verständlich, wenn man berücksichtigt, dass Ruthenium als Element der zweiten Übergangsmetallreihe eine verstärkte Tendenz zur Ausbildung von Metall—Metall-Bindungen besitzt und dass wegen der Sperrigkeit des Liganden einfach substituierte Tri-*t*-butylphosphin-Metall-Komplexe stabiler als zweifach substituierte Spezies sind.

Dieses experimentelle Ergebnis wird durch weitere Reaktionen von Tri-*t*-butylphosphin mit anderen Rutheniumcarbonylverbindungen bestätigt. Während sterisch wenig anspruchsvolle Phosphine mit RuCl_3 und CO unter Bildung einkerniger zweifach substituierter Spezies reagieren, erhält man mit dem raumerfüllenden Liganden Tri-*t*-butylphosphin einen Brückenkomplex [5]:



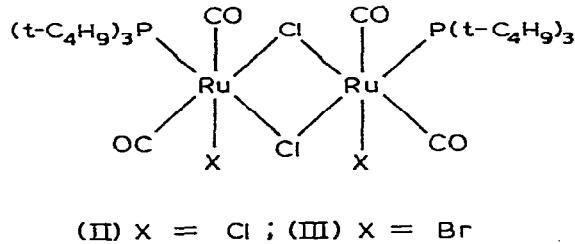
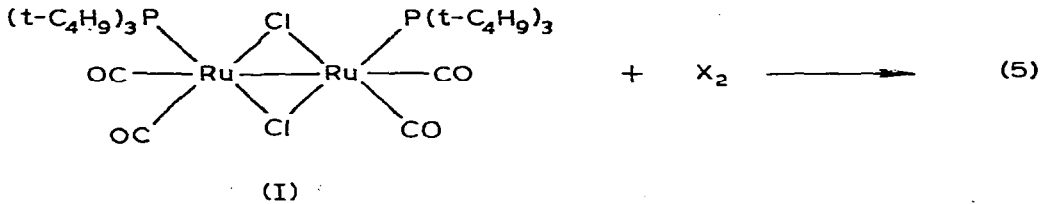
Entsprechende Bromo- und Jodo-Brückenkomplexe wurden ebenfalls dargestellt [5]. Bei Reaktionen in Anwesenheit von Jod beobachtet man ausserdem die Spaltung von P—C-Bindungen, bzw. die Bildung von zweikernigen Ruthenium(II)-Komplexen [6,7].

Di- μ -chloro-bis[dicarbonyl(tri-*t*-butylphosphin)ruthenium(I)](*Ru—Ru*) (I) reagiert bei Raumtemperatur mit Cl_2 bzw. Br_2 in CCl_4 . Es bilden sich unter oxydativer Addition des Halogens die zweikernigen Ruthenium(II)-Komplexe Di- μ -chloro-bis[dicarbonyl-halogeno(tri-*t*-butylphosphin)ruthenium(II)] (II, III). Die mögliche Alternative der Bildung einer salzartigen Struktur unter Einschub von Halogenkationen in die Ru—Ru-Bindung, wie bei analogen Eisenthioalkomplexen [8–10] kann ausgeschlossen werden, da CHCl_3 -Lösungen der Verbindungen keine Leitfähigkeit zeigen.

III, das ebenfalls bei der Darstellung von $\{\text{Ru}(\mu\text{-Br})(\text{CO})_2[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]\}_2$ aus $[\text{Ru}(\mu\text{-Br})\text{Br}(\text{CO})_3]_2$ als Primär-Produkt entsteht [5], wird in dieser Reaktion zum Ruthenium(I)-Komplex reduziert.

Die Verbindungen II und III sind gelbe Feststoffe, die nicht nur in Lösung, sondern auch im festen Zustand luftempfindlich sind und sich unter Grünfärbung zersetzen. Sie lösen sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln recht schlecht; am besten eignet sich Chloroform.

Von II und III wurden IR-, FIR-, Raman- und NMR-Spektren aufgenommen.



Die aus den Schwingungsspektren ermittelten Bandenlagen des CO- und Ru—X-Valenzschwingungsbereiches sind in Tabelle 1, chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten in Tabelle 2 aufgeführt. An Hand der analytischen und spektroskopischen Daten ist es nicht möglich, eindeutig die Molekülstruktur zu ermitteln. Man findet vielmehr zwei Strukturmöglichkeiten, zwischen denen ohne zusätzliche Informationen nicht unterschieden werden kann. Diese beiden Möglichkeiten sind in Fig. 1 dargestellt.

Die wichtigsten Hinweise auf die Molekülstruktur liefert die Tatsache, dass die CO- bzw. Ru—X-Valenzschwingungen entweder IR- oder Raman-aktiv sind

TABELLE 1

IR-ABSORPTIONEN ^a, ^b UND RAMAN-EMISSIONEN ^b, ^c VON $\{Ru(\mu-Cl)X(CO)_2[P(t-C_4H_9)_3]\}_2$ IM BEREICH DER CO- UND RuX-VALENZSCHWINGUNGEN (X = Cl, Br)

Zuordnung	X = Cl		X = Br
	IR	Raman	IR
$\nu(CO)$	$\left\{ \begin{array}{l} 2060_{sst} \\ 2000_{sst} \end{array} \right.$	2064(4)	2049 _{sst} 1990, 1984 _{sst}
$\nu_t(RuCl)$		1983(3)	
	$\left\{ \begin{array}{l} 322_{(sst)} \end{array} \right.$	314(4) 284(3)	
$\nu_b(RuCl)$		266(4)	260(m)
	$\left\{ \begin{array}{l} 269(m) \\ 259(s) \\ 238(m) \end{array} \right.$		250(s) 238(m)
$\nu_t(RuBr)$			189(sst)

^a KBr-Pressling ($\nu(CO)$); Nujol-Verreibung ($\nu(RuX)$) im FIR-Spektrum; die Intensitätsangaben von $\nu(RuX)$ (in Klammern) sind nicht mit denen von $\nu(CO)$ vergleichbar. ^b Angaben in cm^{-1} . ^c Von der Verbindung mit X = Br konnte kein Raman-Spektrum erhalten werden, da sich die Substanz im Licht des Lasers zersetzt.

TABELLE 2

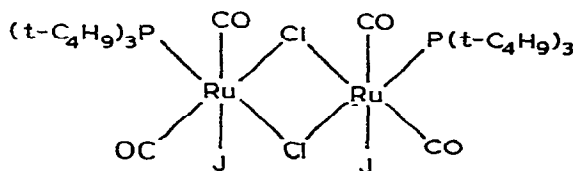
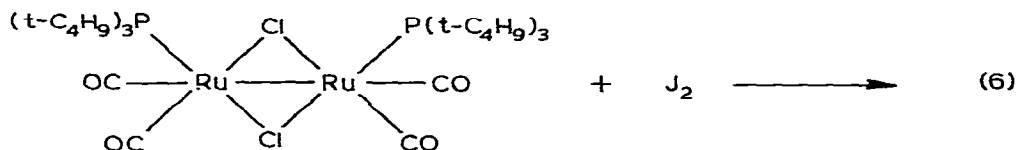
CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN ^a, ^b UND KOPPLUNGSKONSTANTEN VON $\{Ru(\mu-Cl)X(CO)_2[P(t-C_4H_9)_3]\}_2$ (X = Cl, Br)

Verbindung	$\delta(^1H)$	$^3J(HCCP)$
X = Cl	1.66 ppm	13.0 Hz
X = Br	1.67 ppm	13.0 Hz

^a Vermessen in $CDCl_3$, δ in ppm, J in Hz. ^b $\delta(^{31}P)$ konnte nicht ermittelt werden, da die Löslichkeit der Verbindung zu gering ist.

(s. Tabelle 1). Das Molekül besitzt also ein Inversionszentrum. Auch findet man im 1H -NMR-Spektrum (Tabelle 2) nur ein Dublett, d.h. die Tri-*t*-butylphosphin-Gruppen besetzen äquivalente Positionen. Wenn man ausschliesst, dass die Tri-*t*-butylphosphin-Gruppen axiale Positionen besetzen (sterische Erwägungen lassen diese Möglichkeit sehr unwahrscheinlich erscheinen; der Abstand zum axialen Nachbar-Liganden ist zu gering), reduziert sich die Zahl der Strukturmodelle auf die beiden in Fig. 1 dargestellten Verbindungen der Punktgruppe C_i bzw. C_{2h} . Da CO-Gruppen einen starken *trans*-Effekt ausüben, ist die Struktur mit der Symmetrie C_i (Cl *trans* zu CO) wahrscheinlicher als die Struktur mit *trans*-ständigen CO-Gruppen (C_{2h}).

Bei Zugabe von in CCl_4 gelöstem J_2 zu einer Lösung von I bildet sich unter Entfärbung der Jod-Lösung ein orangeroter Niederschlag von durch Zersetzungsprodukte verunreinigtem Di- μ -chloro-bis[dicarbonyl-jodo-(tri-*t*-butylphosphin)-ruthenium(II)] (IV):



(IV)

Das IR-Spektrum zeigt neben einigen kleinen breiten Absorptionen zwei starke Banden im CO-Valenzschwingungsbereich bei 2012 und 1940 cm^{-1} . Im 1H -NMR-Spektrum ($CHCl_3$ -Lösung) findet man dagegen als Hauptsignale ein den Zersetzungsprodukten zuzuschreibendes Dublett mit einer Kopplungskonstante $^3J(HP)$ 17.8 Hz bei δ 1.82 ppm. Aufgrund der ungewöhnlich grossen Kopplungskonstante dürfte es sich damit um ein Salz mit dem Kation $[(t-C_4H_9)_3PJ]^+$ handeln [11]. Vermutlich tritt die Spaltung der Ruthenium-Phos-

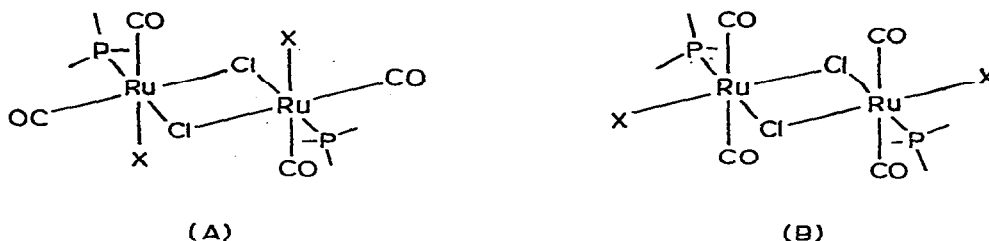


Fig. 1.

phor-Bindung unter Bildung von $[(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}]\text{J}^+$ in Konkurrenz zur oxydativen Addition. Als Anion werden sich Spezies wie $[\text{Ru}(\mu\text{-X})(\text{CO})_2]_m^{n-}$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{J}$ bilden, die die schwachen breiten Absorptionen im $\nu(\text{CO})$ Bereich des IR-Spektrums erklären. Daneben findet man das für die Verbindung IV erwartete Signal als schwaches Dublett mit $^3J(\text{HP})$ 12.5 Hz bei δ 1.69 ppm.

Eine Reinigung des Reaktionsproduktes durch Umkristallisation oder Sublimation ist wegen der schlechten Löslichkeit bzw. der thermischen Labilität der Verbindung nicht möglich gewesen.

Zur Molekülgeometrie von $\{\text{Ru}(\mu\text{-E})(\text{CO})_2[\text{P}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3]_2\}$

Als entscheidendes Kriterium für die Bildung zweikerniger Brückenkomplexe ist die Sperrigkeit von Tri-*t*-butylphosphin anzusehen. Dieser Begriff der Sperrigkeit ist eine vage Beschreibung der Raumerfüllung koordinierter Phosphine. Deshalb wurde von Tolman [12,13] der Kegelöffnungswinkel α eingeführt. Dieser Winkel ist auf dem Metallatom zentriert und schliesst die äusseren Atome des Phosphins unter Berücksichtigung des Van der Waals'schen Radius ein (Fig. 2).

Mit Hilfe des Winkels α ist es möglich, die Raumbeanspruchung verschiedener Phosphine zumindest halbquantitativ zu vergleichen. Für Nickelkomplexe wurde α an verschiedenen Molekülmodellen mit einem Abstand Ni-P von 2.28 Å ermittelt [12]. Der für Tri-*t*-butylphosphin ermittelte Wert (182°) konnte inzwischen auch experimentell bestätigt werden. Die Röntgenstrukturanalyse von $\text{NiBr}_3[\text{P}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3]^-$ ergibt einen Wert von α 180° [14]. Das gleiche Ergebnis

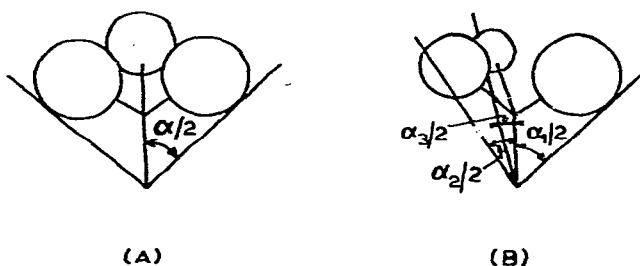


Fig. 2.

liefert auch die Röntgenstrukturanalyse des von uns dargestellten Butyrato-Brückenkomplexes $\{\text{Ru}(\mu\text{-OOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CO})_2[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]\}_2$ [3]. Die für $\text{Fe}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]$ röntgenographisch ermittelten Bindungslängen und -winkel [15] wurden benutzt, um α zu berechnen. Auch hier findet man einen Wert von 182° , d.h. innerhalb der Fehlergrenze kann man α von koordiniertem Tri-*t*-butylphosphin mit 180° angeben.

Der so bestimmte Kegelöffnungswinkel α repräsentiert den vom Liganden maximal erreichbaren Winkel. Durch Drehung um die Achse PC bzw. CC erhält man auch kleinere Winkel. Ausserdem liegen zwischen den *t*-Butylgruppen Lücken (Lokalsymmetrie C_{3v}), so dass es nicht verwunderlich ist, dass in $\text{NiBr}_3[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]^-$ und $\text{Fe}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]$ die Br-Atome bzw. die äquatorialen CO-Gruppen im kristallinen Zustand mit den *t*-Butylgruppen auf Lücke stehen.

Die Molekülgeometrie der Brückenkomplexe $\{\text{Ru}(\mu\text{-E})(\text{CO})_2[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]\}_2$ wird bestimmt vom Dachwinkel 2δ , d.h. der Winkel, der durch die Ebenen gebildet wird, die von den Ru-Atomen und den jeweils daran gebundenen CO-Gruppen aufgespannt werden (Fig. 3). Dieser Winkel ist nicht identisch mit dem Winkel, der durch die Ebenen an den Brückenatomen gebildet wird. Für d^7 -Metallkomplexe findet man wegen der Metall-Metall-Bindung relativ kleine Dachwinkel, während bei d^8 -Metallkomplexen aufgrund des grossen Abstandes M-M der Dachwinkel aufgeweitet ist. Beispiele sind: $[\text{Fe}(\mu\text{-SC}_2\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ mit 2δ 69.5° und $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_{2-n}\text{L}_n]_2$ ($n = 0, 1$), 2δ 123° [8].

Von zwei der von uns kürzlich dargestellten Brückenkomplexe wurde die Molekülgeometrie durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen ermittelt [3,5]. Bei dreiatomigen Brücken wie bei den Carboxylatgruppen ist der Dachwinkel wegen des grossen Sauerstoff-Sauerstoff-Abstandes der OCO-Brücke (2.3 Å) wesentlich kleiner als bei einatomigen Brücken. Für den Butyrato-Brückenkomplex findet man, dass die CO-Gruppen im Mittel senkrecht auf der Ru-Ru-Bindung stehen, d.h. 2δ beträgt 0° . Ebenfalls sehr kleine Dachwinkel werden für andere zweikernige Carboxylato-Brückenkomplexe gefunden [16]. Für $[\text{Ru}(\mu\text{-OOCCH}_3)(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]_2$ beträgt $2\delta \cong 14^\circ$ und für $[\text{Os}(\mu\text{-OOCCH}_3)(\text{CO})_3]_2$ ist $2\delta \cong 10^\circ$.

Bei entsprechenden zweikernigen Verbindungen mit einatomigen Brücken erwartet man dagegen eine deutliche Winkelaufweitung. Da keine Angaben

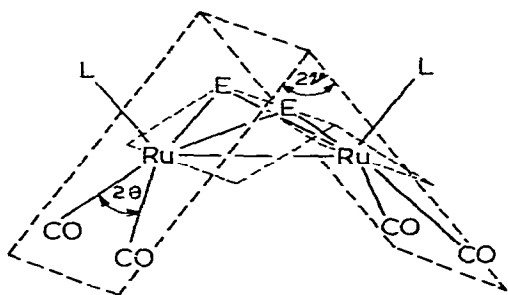


Fig. 3.

über Dachwinkel von d^7 -Metallkomplexen mit einatomigen Brückenatomen existieren, werden zum Vergleich Verbindungen herangezogen, deren Strukturparameter eine näherungsweise Berechnung des Dachwinkels erlauben. Dies sind $[\text{Fe}(\mu\text{-S}_2)_{0.5}(\text{CO})_3]_2$ [17] und $[\text{Fe}(\mu\text{-SC}_2\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ [18]. Die Brückenwinkel betragen 79.8° bzw. 95.2° . Zusammen mit einigen anderen Strukturparametern ermittelt man daraus für die Dachwinkel 22° bzw. 50° . Der Brückenwinkel für $\{\text{Ru}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CH}_3)]\}_2$ wird mit 92° angegeben [19]. Da aber weitere zur Bestimmung des Dachwinkels geeignete Strukturparameter fehlen, kann man die Angabe der Autoren, dass die $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2$ -gruppen planar sind (d.h. der Dachwinkel entspricht dem Brückenwinkel) nur bezweifeln. Es ist eher anzunehmen, das 2δ im Bereich von 20 bis 50° liegt. Da die axialen Liganden $\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CH}_3)$ sehr sperrig sind (der Kegelöffnungswinkel berechnet sich zu $\alpha = 168^\circ$) sollte der Dachwinkel mehr zu 20° als zu grösseren Werten tendieren. Dieser Einfluss von sperrigen Liganden kann aufgrund der Röntgenstrukturanalyse der von uns dargestellten Verbindung $\{\text{Ru}(\mu\text{-Br})(\text{CO})_2[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]\}_2$ [5] vermutet werden. Der Brückenwinkel des Komplexes beträgt 85° und der Dachwinkel 2δ nur 18.6° .

Für beide von uns röntgenographisch untersuchten Tri-*t*-butylphosphin-Komplexe berechnet sich der Winkel zwischen Ru-P-Bindung und der Ebene C-Ru-C (siehe Fig. 4) zu 103° , d.h. die Aufweitung des Dachwinkels ist nur so weit möglich, bis der Winkel zum Liganden Tri-*t*-butylphosphin 103° erreicht.

Für zweikernige Brückenkomplexe mit einem Molekülteil $\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ der Symmetrie C_{2v} werden Gleichungen angegeben, die es ermöglichen, den Dachwinkel 2δ aus den Intensitäten der CO-Valenzschwingungsbanden zu berechnen [20]. Bei der Überprüfung dieser Gleichungen am Beispiel des Bromo-Brückenkomplexes [5] erhält man mit den aus dem IR-Spektrum einer Pentan-Lösung ermittelten Intensitäten den richtigen Wert für 2θ (Winkel zwischen an einem Metallatom gebundenen CO-Gruppen) zu 91° (aus der Röntgenstrukturanalyse 89.3°), aber für den Dachwinkel erhält man völlig falsche Werte: 2δ (berechnet): 53° , 2δ aus der Röntgenstruktur: 18.6° . Deshalb kann man dieses Verfahren hier nicht benutzen, um die Dachwinkel der zweikernigen Komplexe, von denen keine Röntgenstrukturanalysen vorliegen zu bestimmen.

Der Einfluss der Molekülgeometrie, d.h. die Grösse des Dachwinkels 2δ bzw. des Winkels P-Ru-Ru (vergl. Fig. 4), sollte sich auch auf die ^{31}P -chemische Verschiebung und die Kopplungskonstante $^3J(\text{PRuRuP})$ von $\{\text{Ru}(\mu\text{-E})(\text{CO})_2[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]\}_2$ mit E = Brückenligand auswirken. Dieser Effekt ist aber schwer

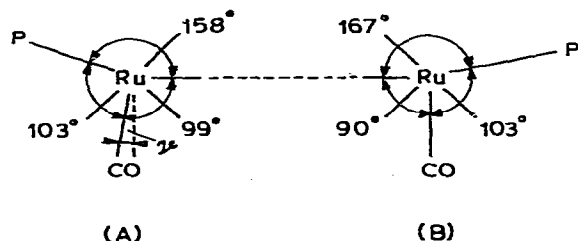


Fig. 4.

abzuschätzen, da primär die Donor—Acceptor-Eigenschaften der Brückenliganden $\delta(^{31}\text{P})$ und $^3J(\text{P}\cdots\text{P}')$ beeinflussen.

Für die beiden Brückenkomplexe mit $\text{E} = \text{Cl}$ und OOCCH_3 und Di-*t*-butyl-*para*-tolylphosphin an Stelle von Tri-*t*-butylphosphin finden Shaw und Mitarbeiter [21] Kopplungskonstanten $N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}}'|$ von 13.6 ($\text{E} = \text{Cl}$) bzw. 12.7 Hz ($\text{E} = \text{OOCCH}_3$) sowie eine Zunahme der Intensität des mittleren Signals des Pseudotripletts im ^1H -NMR-Spektrum, und interpretieren dieses Ergebnis unter dem Aspekt der Zunahme der Linearität der Achse P—Ru—Ru—P .

Nach den von uns gewonnenen Ergebnissen findet man zwar eine Aufweitung des Winkels P—Ru—Ru , wenn einatomige Brückenliganden durch die dreiatomigen Carboxylatgruppen ersetzt werden; aber diese Änderung der Molekülgeometrie ist nicht entscheidend für die Zunahme der Kopplungskonstanten J_{AA}' (P—P -Kopplung).

Beim Vergleich der NMR-spektroskopischen Ergebnisse wird davon ausgegangen, dass der Winkel P—Ru—Ru des Methoxo-Brückenkomplexes denen der Halogeno-Brückenkomplexe entspricht (Br : 158°) und nicht wie bei den Carboxylato-Komplexen aufgeweitet ist (Für butyrato: 167°). Demzufolge sollten unter dem Einfluss der Molekülgeometrie die Phosphor—Phosphor-Kopplungskonstanten und eventuell auch $\delta(^{31}\text{P})$ von Halogeno- und Methoxo-Brückenkomplexen einander entsprechen, während bei überwiegend elektronischen Effekten durch die Brückenliganden die Werte von Carboxylato- und Methoxo-Komplexen übereinstimmen sollten.

Die ^{31}P -chemische Verschiebung ändert sich in der Reihenfolge: $\delta(^{31}\text{P})$: $\text{J} > \text{Cl} \sim \text{Br} > \text{OCH}_3 > \text{OOCR}$. Der Wert für $\delta(^{31}\text{P})$ des OCH_3 -Brückenkomplexes nimmt eine Zwischenstellung ein und liefert somit kein Argument zur Stützung einer der beiden Thesen. Ein Vergleich von J_{AA}' [$^3J(\text{PRuRuP})$] zeigt hingegen deutlich, dass nicht die Molekülgeometrie, sondern komplexchemische Eigenschaften der Brückenliganden von Bedeutung sind.

Die Phosphor—Phosphor-Kopplungskonstanten haben folgende Größen: mit μ -Halogen: 112 Hz (Mittelwert), mit μ - OCH_3 : 189 Hz und mit μ - OOCR : 181 Hz (Mittelwert). Dieser Einfluss der Brückenliganden wird auch aus der Kopplungskonstante $N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}}'|$ ersichtlich, die für die Halogenokomplexe 12.1 Hz beträgt und für die Carboxylato bzw. Methoxo-Komplexe (11.0 und 11.4 Hz) annähernd gleich ist.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter sorgfältig von O_2 und H_2O befreitem Argon durchgeführt. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Perkin—Elmer Spektrophotometer 325, bzw. ein FIR-Fourierspektrometer Polytec FIR 30, die Raman-Spektren wurden an einem Cary 82 mit Krypton-Laser (Spectra-Physics), die ^1H -NMR-Spektren an einem Varian XL 100 (100 MHz) aufgenommen.

Di- μ -chloro-bis[dicarbonyl-chloro-(tri-tert-butylphosphin)ruthenium(II)] (II)

In einem 25 ml-Kolben mit Hahn werden 0.51 g (0.65 mmol) I in 5 ml CHCl_3 gelöst und unter magnetischem Rühren mit Chlorgas (1.3 mmol), gelöst in 1.8 ml CCl_4 versetzt. Nach kurzem Rühren wird die gelbe Lösung zur Trockne eingengt und der Rückstand mit Methanol und Pentan gewaschen.

Man trocknet im Vacuum und erhält 0.44 g cremefarbenes II (79% d.Th.). Schmelzpunkt: 195°C mit Zersetzung unter Ar im abgeschmolzenen Rohr. Analysen: Gef.: C, 38.50; H, 6.30. $C_{28}H_{54}Cl_4O_4P_2Ru_2$ ber.: C, 39.07; H, 6.32%.

Di- μ -chloro-bis[bromo-dicarbonyl-(tri-tert-butylphosphin)ruthenium(II)] (III)

In einem 25 ml-Kolben mit Hahn werden 0.41 g (0.52 mmol) I in 3 ml $CHCl_3$ gelöst und unter magnetischem Rühren mit 0.083 g (0.52 mmol) Br_2 , gelöst in 3 ml CCl_4 , versetzt. Die Lösung wird noch 2 h gerührt. Bereits nach 5 min. bildet sich ein hellgelber Niederschlag, der abgefrittet und aus Methanol umkristallisiert wird ($-20^\circ C$). Nach Trocknen im Vacuum erhält man 0.29 g (59% d.Th.) gelbes III. Schmelzpunkt: 158°C unter Zersetzung in abgeschmolzener Glaskapillare unter Argon. Analysen: Gef.: C, 35.32; H, 5.88. $C_{28}H_{54}Br_2Cl_2O_4P_2Ru_2$ ber.: C, 35.41; H, 5.73%.

Di- μ -chloro-bis[dicarbonyl-jodo-(tri-t-butylphosphin)ruthenium(II)] (IV)

In einem 25 ml-Kolben mit Hahn werden 0.35 g (0.44 mmol) I in 3 ml $CHCl_3$ gelöst und unter magnetischem Rühren mit 0.112 g (0.44 mmol) J_2 , gelöst in 5 ml CCl_4 , versetzt. Unter Entfärbung der J_2/CCl_4 -Lösung bildet sich ein Niederschlag. Nach Abfritten und Waschen mit Methanol und Pentan wird im Vacuum getrocknet. Man erhält 0.21 g orangerotes Reaktionsprodukt. Schmelzpunkt: 118°C unter Zersetzung unter Ar.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 H. Schumann und J. Opitz, J. Organometal. Chem., 166 (1979) 233.
- 2 H. Schumann und J. Opitz, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 1338.
- 3 H. Schumann, J. Opitz und J. Pickardt, J. Organometal. Chem., 128 (1977) 253.
- 4 H. Schumann und J. Opitz, Chem. Ber., im Druck.
- 5 H. Schumann, J. Opitz und J. Pickardt, Chem. Ber., im Druck.
- 6 H. Schumann und J. Opitz, Z. Naturforsch., im Druck.
- 7 H. Schumann und J. Opitz, Z. Naturforsch., im Druck.
- 8 R. Poilblanc, J. Organometal. Chem., 94 (1975) 241.
- 9 E.O. Fischer und E. Moser, Z. Anorg. Allgem. Chem., 342 (1966) 156.
- 10 D.A. Brown, A.R. Manning und F.J. Thornhill, Chem. Commun., (1969) 338.
- 11 W.W. du Mont, B. Neudert und H. Schumann, Angew. Chem., 88 (1976) 304.
- 12 C.A. Tolman, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 2956.
- 13 C.A. Tolman, W.C. Seidel und L.W. Grosser, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 53.
- 14 A.C. Alyea, A. Costin, G. Ferguson, G.T. Fey, R.G. Goel and E.R. Restivo, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1975) 1294.
- 15 J. Pickardt, L. Rösch und H. Schumann, J. Organometal. Chem., 107 (1976) 241.
- 16 J.G. Bullit und F.A. Cotton, Inorg. Chim. Acta, 5 (1971) 406.
- 17 C.H. Wei und L.F. Dahl, Inorg. Chem., 4 (1965) 1.
- 18 L.F. Dahl und C.F. Wei, Inorg. Chem., 2 (1963) 328.
- 19 R. Mason, K.M. Thomas, D.F. Gill und B.L. Shaw, J. Organometal. Chem., 40 (1972) C67.
- 20 P. Kalck und R. Poilblanc, Inorg. Chem., 14 (1975) 2779.
- 21 D.F. Gill, B.E. Mann und B.L. Shaw, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1973) 311.