

## REAKTIONEN VON DIRHODAN UND JOD MIT RUTHENIUMCARBONYL- VERBINDUNGEN

HANS BERND KUHNHEN

*Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn (B.R.D.)*

(Eingegangen den 22. August 1975)

### Summary

$\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$  reacts with thiocyanogen in an oxidative addition reaction to form  $\text{Ru}(\text{SCN})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ . The reaction with iodine yields under similar conditions the cationic complexes  $[\text{RuI}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{I}$  and  $[\text{RuI}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{I}_3$ , respectively.  $[\text{RuI}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{I}$  with thiocyanogen forms an 1/1 adduct of the type  $[\text{RuI}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{I}(\text{SCN})_2$ . The IR spectra and the  $^{31}\text{P}$  NMR data are discussed.

### Zusammenfassung

$\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$  reagiert mit Dirhodan in einer oxidativen Additionsreaktion zu  $\text{Ru}(\text{SCN})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ . Die Umsetzung mit Jod führt unter ähnlichen Reaktionsbedingungen zu den kationischen Komplexen  $[\text{RuJ}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{J}$  bzw.  $[\text{RuJ}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{J}_3$ .  $[\text{RuJ}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{J}$  bildet mit Dirhodan ein 1/1-Addukt des Typs  $[\text{RuJ}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{J}(\text{SCN})_2$ . Die IR-Spektren und die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten werden diskutiert.

### Einleitung

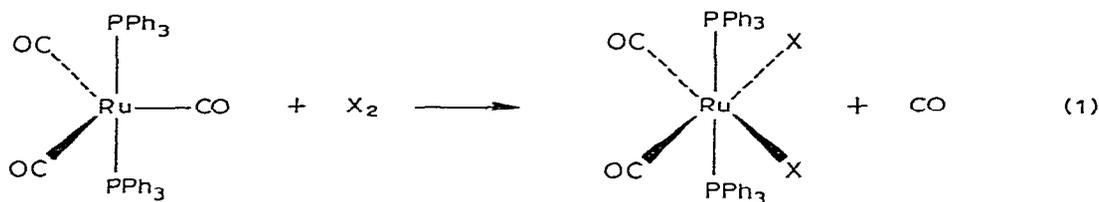
Oxidative Additionsreaktionen von polaren und elektrophilen, kovalenten Verbindungen wie z.B.  $\text{X}_2$  und  $\text{HX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ) mit dem fünffach koordinierten  $d^8$ -Komplex  $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$  sind eingehend untersucht worden [1]. Hierbei entstehen unter Verlust von CO die oktaedrischen  $d^6$ -Komplexe  $\text{RuX}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ , in denen die Halogen- und CO-Liganden "cis", die Phosphin-Liganden "trans" zueinander angeordnet sind [2,3]. Im Falle der analogen Osmiumverbindung konnten die Reaktionszwischenprodukte  $[\text{OsX}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ) bzw.  $[\text{OsH}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{BF}_4, \text{PF}_6$ ) isoliert werden [4]. Dirhodan ist als elektrophiles Agens in oxidativen Additionsreaktionen mit Metallcarbonylverbindungen bisher wenig verwandt worden. Die Umsetzungen von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  mit  $(\text{SCN})_2$  ergeben polymeres  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SCN})_2]$  bzw.

$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{SCN})_2$  [5], während Verbindungen des Typs  $[\text{MX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}; \text{X} = \text{Cl}, -\text{NCO}, -\text{NCS}$ ) in die sechsfach koordinierten Metallkomplexe  $[\text{MX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{SCN})_2]$  überführt werden [6].

Für die Bindungsform der Thiocyanatgruppierung an das Metallion sind verschiedene Faktoren verantwortlich [7,8]. So bilden Metallionen von A-Gruppen-Metallen vorwiegend die Metall-Stickstoffbindung aus, während Metallionen von B-Gruppen-Metallen Metall-Schwefelbindung bevorzugen. Neben elektronischen und sterischen Einflüssen der Liganden können auch Lösungsmittel mit verschieden hoher Dielektrizitätskonstante ein in Lösung vorliegendes Gleichgewicht von S- und N-gebundener Form beeinflussen. Da das Rutheniumkation eine Mittelstellung zwischen harten und weichen Säuren einnimmt, werden neben den genannten Faktoren auch Gründe für die bevorzugte Bildung von Thiocyanaten oder Isothiocyanaten im Darstellungsweg zu suchen sein. Bei der Reaktion von Organometallverbindungen mit Dirhodan entstehen die thermodynamisch instabileren Organometallthiocyanate [9,10]. Voraussetzung für diese Reaktion wie auch für eine oxidative Additionsreaktion ist die Spaltung der S-S-Bindung des Dirhodans. In der vorliegenden Arbeit wird wegen der ähnlichen Oxidationspotentiale neben Dirhodan auch die Reaktion von Jod mit  $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$  erneut studiert. Weiterhin wird die Reaktion des Dirhodans mit dem kationischen Komplex  $[\text{RuJ}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{J}$  untersucht.

## Ergebnisse

Die Umsetzung von  $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$  mit Dirhodan sollte nach analogem Reaktionsmechanismus wie die oxidative Additionsreaktion von Halogen verlaufen (Gl. 1).



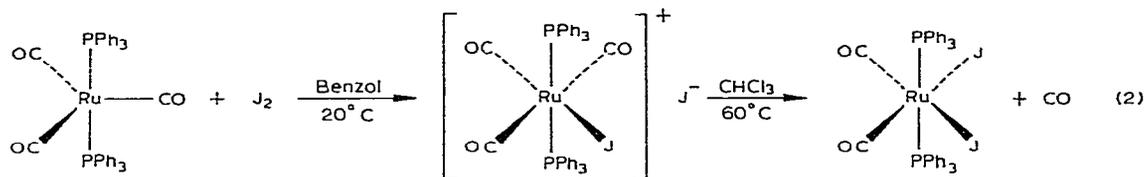
( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ )

Wegen der ausreichenden Platzverhältnisse im Oktaeder sind von den *trans* zueinander stehenden Phosphin-Liganden keine sterischen Einflüsse auf die Bindungsform der Thiocyanatgruppe zu erwarten. Die bei einer Temperatur von  $10^\circ\text{C}$  in benzolischer Lösung durchgeführte Reaktion mit Dirhodan verläuft sehr langsam. Erst nach mehreren Stunden Reaktionszeit fällt der Thiocyanat-Komplex  $[\text{Ru}(\text{SCN})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$  aus der Lösung aus. Die lange Reaktionsdauer begünstigt die Bildung von Polyrhodan, was an der gelborangen Farbe des Reaktionsproduktes ersichtlich ist. Durch Extraktion mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Ausfällen mit Pentan kann der blassgelbe Komplex in reiner Form gewonnen werden.

Das IR-Spektrum zeigt im Bereich von CN- und CO-Valenzschwingungen die für  $C_{2v}$ -Symmetrie erwarteten vier Banden, davon 2 der Rasse  $A_1$  und je eine

der Rassen  $B_1$  und  $B_2$  (Tabelle 1). Unter den relativ milden Bedingungen einer Felddesorptionsquelle wurde ein Massenspektrum aufgenommen, das den Molekülpeak mit entsprechendem Isotopenmuster bei der Masse 798 zeigt. Der Komplex selbst ist weitgehend luft- und hydrolysebeständig.

Während Brom mit  $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$  auch in Benzol zum monomeren Ruthenium(II)-Komplex  $[\text{RuBr}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$  reagiert, bildet sich bei der Reaktion mit Jod fast quantitativ der kationische Komplex  $[\text{RuJ}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]^+$ . Die hellgelbe, stabile Verbindung setzt sich erst in siedendem Chloroform unter Verlust von CO zu dem bekannten *cis*-konfigurierten Dicarbonylkomplex um (Gl. 2). Der gleiche Reaktionsablauf wurde für  $[\text{Os}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$  früher aufgeklärt [4], konnte

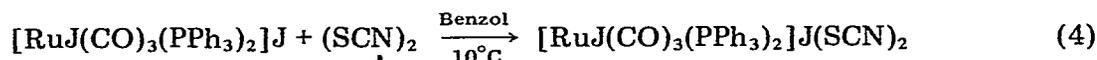


jedoch für die Rutheniumverbindung wegen der Instabilität des kationischen Komplexes in polaren Lösungsmitteln nur vermutet werden [2]. Das einfach positiv geladene Carbonylkation  $[\text{RuJ}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]^+$  wurde inzwischen auf anderem Wege mit dem Anion  $[\text{AlCl}_3\text{J}^-]$  isoliert [3], indem das Rutheniumcarbonylhalogenid  $\text{RuJ}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  mit CO bei Normaldruck in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  umgesetzt wurde. Bei der Reaktion von  $[\text{RuJ}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]^+$  mit einem weiteren Äquivalent Jod in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  fällt bei Zugabe von Benzol der rotbraune Komplex  $[\text{RuJ}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{J}_3$  aus.

Dirhodan ist in seinem Oxidationsverhalten dem Jod sehr ähnlich. Das Gleichgewicht 3 lässt sich durch einen 50%igen Überschuss an Jodid in saurer wässriger Lösung vollständig nach rechts verschieben und wird deshalb zur quantitativen Bestimmung von Dirhodan herangezogen [11]. Durch Oxidation von Jodid mit verschiedenen Oxidationsmitteln in wässriger KSCN-Lösung konnte das  $[\text{J}(\text{SCN})_2]^-$ -Ion nachgewiesen werden. Die Instabilität des analogen Polyhalogenid-Ions in wässriger Lösung wurde eingehend untersucht [12].



Dirhodan reagiert unter gleichen Reaktionsbedingungen wie  $\text{J}_2$  mit  $[\text{RuJ}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]^+$  auch zu einem stabilen, gelborangefarbenen 1/1-Addukt (Gl. 4):



Inwieweit aus den chemischen Eigenschaften und aus einem Vergleich der IR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren mit den kationischen Jodkomplexen die analoge Struktur  $[\text{RuJ}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2][\text{J}(\text{SCN})_2]^-$  gesichert ist, muss weiteren Strukturuntersuchungen vorbehalten bleiben. Die Oxidation des Jodids (3) hat unter den gegebenen Reaktionsbedingungen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  keine oder nur eine untergeordnete Rolle gespielt. Die Gründe für die mögliche Darstellung des  $[\text{J}(\text{SCN})_2]^-$ -Anions nach Gl. 4 sind in der erheblichen Zunahme oder Bildungskonstanten für Polyhalogenid-Ionen in nichtwässrigen Lösungsmitteln und der Stabilisierung durch

das grosse, einfach geladene Rutheniumcarbonylkation  $[\text{RuJ}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]^+$  zu suchen.

### Spektroskopische Untersuchungen

Metallthiocyanatkomplexe sind infrarot-spektroskopisch eingehend untersucht worden. Bailey et al. und Norbury haben ausführlich die Kriterien zusammengestellt, die zur Bestimmung der S- bzw. N-gebundenen Form der Thiocyanato-Gruppe herangezogen werden können [7,8].

Das IR-Spektrum von  $\text{Ru}(\text{SCN})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  ist durch die Phosphin-Liganden sehr bandenreich. Ein Vergleich mit den IR-Spektren der analogen Halogensubstituierten Komplexe lässt für die Schwingungen der SCN-Gruppierung nur die Absorptionsbanden in der Nähe von  $2100\text{ cm}^{-1}$  und bei  $836\text{ cm}^{-1}$  erkennen. Die beiden Banden bei  $2108$  und  $2091\text{ cm}^{-1}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung, bzw.  $2100$  und  $2090\text{ cm}^{-1}$  in Nujol werden aufgrund ihrer Lage und geringen Halbwertsbreite den  $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingungen der *cis* stehenden, S-gebundenen Thiocyanat-Liganden zugeordnet.

TABELLE 1

$\nu(\text{CN})$ - UND  $\nu(\text{CO})$ -ABSORPTIONEN DER *cis*-KONFIGURIERTEN KOMPLEXE  $\text{RuX}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  UND DER KATIONISCHEN KOMPLEXE  $[\text{RuJ}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{X}$

Intensitäten: vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, (sh) = Schulter

Verbindung	$\nu(\text{CN})\text{ (cm}^{-1}\text{)}$		$\nu(\text{CO})\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	
	Nujol <sup>a</sup>	Lsg. in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ <sup>b</sup> komp.	Nujol <sup>a</sup>	Lsg. in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ <sup>b</sup> komp.
$\text{Ru}(\text{SCN})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$	2100 s 2090 s	2108 s (sh) 2091 s	2065 vs 2010 vs	2066 vs 2015 s
$\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$	—	—	2061 vs 1998 vs	2062 vs [13] 1999 vs
$\text{RuBr}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$	—	—	2058 vs 1994 vs	2059 vs [13] 1999 vs
$\text{RuJ}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$	—	—	2050 vs 1990 vs	2053 vs 1994 vs
$[\text{RuJ}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2][\text{AlCl}_3\text{J}]$ [3]	—	—	—	2136 w <sup>c</sup> 2077 ss 2057 ss
$[\text{RuJ}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{J}$	—	—	2138 m 2077 vs 2055 vs	2135 w 2075 vs 2054 s
$[\text{RuJ}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{J}_3$	—	—	2134 vw 2123 w 2076 m 2067 vs 2060 m (sh) 2045 s	2134 w 2074 vs 2054 s
$[\text{RuJ}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{J}(\text{SCN})_2$	2109 m	2107 s	2136 w 2115 m 2168 vs 2046 w (sh)	2134 m 2072 vs 2054 s

<sup>a</sup> Die Nujolverreibung wurde zwischen KBr-Platten vermessen. <sup>b</sup> Es wurde eine zerlegbare Küvette mit KBr-Fenstern und einer Schichtdicke von 0.2 mm benutzt. <sup>c</sup> Lösung in THF (komp.).

TABELLE 2

<sup>31</sup>P-NMR-SPEKTREN DER PHOSPHINSUBSTITUIERTEN KOMPLEXE RuX<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> UND [RuJ(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]X(chem. Verschiebung gegen konz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als Standard; H entkoppelt)

Verbindung	δ <sub>P</sub> (ppm)	Lösungsmittel
Ru(CO) <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-55.3	CDCl <sub>3</sub>
Ru(SCN) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-20.9	CDCl <sub>3</sub>
RuCl <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-17.1	CDCl <sub>3</sub>
RuBr <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-13.3	CDCl <sub>3</sub>
RuJ <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-7.8	CDCl <sub>3</sub>
[RuJ(CO) <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]J	-14.3	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
[RuJ(CO) <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]J <sub>3</sub>	-14.3	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
[RuJ(CO) <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]J(SCN) <sub>2</sub>	-14.3	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

Die  $\nu(\text{CS})$ -Valenzschwingung ist wegen der Ringdeformationsschwingungen des Phenylsubstituenten im Phosphin-Liganden nicht erkennbar. Die schwache Bande bei  $836\text{ cm}^{-1}$  kann als Oberton der  $\nu(\text{SCN})$ -Deformationsschwingung gedeutet werden und sollte nicht wegen ihrer Lage mit der  $\nu(\text{CS})$ -Valenzschwingungsfrequenz für die Isothiocyanato-Form verwechselt werden. Während die Lage der  $\nu(\text{CO})$ -Banden in der Reihe  $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{J}$  langwellig verschoben wird, weisen die merklich kurzwelligeren  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsfrequenzen bei  $2066$  und  $2015\text{ cm}^{-1}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bzw.  $2065$  und  $2010\text{ cm}^{-1}$  in Nujol auf eine stärkere Rückbindung zum Thiocyanat als zu den CO-Liganden hin (Tabelle 1).

Die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren zeigen in der Reihe  $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{J}$  die erwartete chemische Verschiebung zu höherem Feld (Tabelle 2). Mit abnehmender Elektro-negativität der Halogensubstituenten nimmt die Rückbindung der CO- und Phosphin-Liganden zu. Im Vergleich zeigt der Thiocyanat-Komplex eine deutliche chemische Verschiebung zu niederem Feld, ein Zeichen für eine stärkere Rückbindung mit den günstig liegenden *d*-Orbitalen des Schwefels. Die Ergebnisse der IR- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren zeigen, dass in diesem oktaedrischen Komplex das Thiocyanat in seinem elektronischen Verhalten dem Chlor-Liganden ähnelt, obwohl nach dem chemischen Verhalten eine grössere Ähnlichkeit zum Bromid festgestellt wird.

Das Kation  $[\text{RuJ}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]^+$  zeigt im IR-Spektrum drei scharfe Absorptionsbanden endständiger CO-Gruppen in dem Intensitätsverhältnis *w/vs/s*. Ein Vergleich der IR-Spektren in Lösung zeigt den geringen Einfluss der Anionen auf den oktaedrischen, kationischen Komplex, während in Nujol einerseits durch die partielle Löslichkeit der Substanzen und andererseits durch die unterschiedlichen Gitterkräfte im Festzustand geringfügige Verschiebungen und Aufspaltungen der Banden auftreten (Tabelle 1). Die unveränderte Bandenlage der  $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen im 1/1-Addukt des Jodkomplexes  $[\text{RuJ}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{J}$  mit Dirhodan ist ein Hinweis für den Erhalt des Kations  $[\text{RuJ}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]^+$  bei dieser Reaktion. Die Lage der  $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingung ist gegenüber dem freien  $(\text{SCN})_2$  von  $2175\text{ cm}^{-1}$  [11] nach  $2107\text{ cm}^{-1}$  verschoben. Die weitere Zuordnung der  $\nu(\text{CS})$ -Valenz- und  $\nu(\text{SCN})$ -Deformationsschwingungen ist in dem sehr bandenreichen Spektrum nicht möglich.

Die gleiche chemische Verschiebung bei  $-14.3\text{ ppm}$  in den <sup>31</sup>P-NMR-Spek-

tren der Komplexe  $[\text{RuJ}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{J}, \text{J}_3, \text{J}(\text{SCN})_2$ ) bestätigt den Hinweis aus den IR-Spektren, dass das Dirhodan praktisch ohne Einfluss auf die elektronischen Verhältnisse im oktaedrisch strukturierten-Kation ist. Zur Sicherung des postulierten  $[\text{J}(\text{SCN})_2]^-$ -Anions werden weitere Untersuchungen durchgeführt.

### Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen wurden in nachgereinigter Stickstoffatmosphäre und unter Verwendung wasserfreier,  $\text{N}_2$ -gesättigter Lösungsmittel ausgeführt. Die IR-Spektren wurden mit den Perkin—Elmer Spektrometern Modell 457 und 225, die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren mit einem VARIAN XL-100 Spektrometer und die Massenspektren mit einer Felddesorptionsquelle am Massenspektrometer MAT 711 der Firma VARIAN aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden zum grössten Teil von der Firma A. Bernhardt, Elbach über Engelskirchen, durchgeführt. Zersetzungspunkte werden für die Substanzen angegeben, deren Zersetzung über einen engen, zu bestimmenden Temperaturbereich erfolgt.

Benzolische Dirhodanlösung wurde durch Zutropfen der stöchiometrischen Menge Brom zu einer gekühlten und stark gerührten Aufschlämmung von wasserfreiem  $\text{AgSCN}$  in 30 ml Benzol erhalten. Um die Polymerisation von Dirhodan zu verhindern, wird unter Luftfeuchtheitsausschluss von gebildetem  $\text{AgBr}$  abfiltriert, der Niederschlag mit wenig Benzol nachgewaschen und die so erhaltene etwa 1%ige benzolische Dirhodanlösung sofort umgesetzt. Die Ausgangs- und Vergleichssubstanzen wurden nach Literaturvorschrift hergestellt [1,14].

#### $\text{Ru}(\text{SCN})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$

709 mg (1.0 mMol)  $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$  werden in 30 ml Benzol aufgeschlämmt und unter starkem Rühren mit 1 mMol  $(\text{SCN})_2$  in Benzol zügig versetzt. Die Reaktionslösung wird gekühlt und noch 4 h gerührt. Aus der zunächst klaren gelben Lösung fällt nach 2-3 h ein hellgelber Niederschlag aus. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Pentan mehrmals gewaschen und zur Reinigung von geringen Spuren Polyrhodan mit Methylenchlorid heiss extrahiert. Durch Zugabe von Methanol fällt weissgelbes, reines Produkt aus, das im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 518 mg (65%). Gef.: C, 59.97; H, 3.88; N, 3.59; S (reduktiv), 8.80. Ber.: C, 60.22; H, 3.79; N, 3.51; S, 8.04%. Fp.  $228^\circ\text{C}$  (unter Zers.), Molgewicht gef. 798 (ber. 797.84).

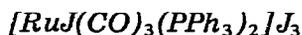
#### $[\text{RuJ}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{J}$

724 mg (1.02 mMol)  $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$  werden in 50 ml Benzol suspendiert und mit 259 mg (1.02 mMol) Jod, gelöst in 20 ml Benzol, tropfenweise versetzt. Aus der gelben Aufschlämmung fällt sofort nach der Zugabe ein tiefgelber, dichter Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Reaktion lässt man 1 h rühren, filtriert ab, wäscht mehrmals mit Benzol und Pentan/Methylenchlorid und trocknet im Vakuum bei Raumtemperatur. Die Ausbeute beträgt 884 mg (90%). Gef.: C, 48.34; H, 2.92; J, 26.05; O, 4.90. Ber.: C, 48.62; H, 3.14; J, 26.34; O, 4.98%.

#### $\text{RuJ}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$

450 mg (0.46 mMol)  $[\text{RuJ}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{J}$  werden in 60 ml  $\text{CHCl}_3$  gelöst und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzt man die gelbbraune

Lösung mit Methanol und frittet den zitronengelben Niederschlag ab, wäscht mit Methanol und trocknet im Vakuum. Als Auswaage erhält man 383 mg (89% Ausbeute). Gef.: C, 48.31; H, 2.89; J, 27.03; O, 3.33. Ber.: C, 48.79; H, 3.23; J, 27.13; O, 3.42%. Fp. 322°C (unter Zers.).



237 mg (0.24 mMol)  $[\text{RuJ}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{J}$  werden in 20 ml Methylenchlorid gelöst und mit 62 mg (0.24 mMol) Jod, gelöst in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , versetzt. Zu der tief-rotbraunen Lösung werden 30 ml Benzol hinzugegeben. Beim Einengen im Vakuum fällt ein rotbrauner Niederschlag an, der nach dem Abfritten noch mit Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 250 mg (86%). Gef.: J, 42.03; O, 3.84. Ber.: J, 41.70; O, 3.94%.



192 mg (0.20 mMol)  $[\text{RuJ}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{J}$  werden in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und unter Kühlung mit der äquivalenten Menge Dirhodan in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Die zunächst auftretende braune Farbe verändert sich sehr rasch nach gelborange. Nach der Zugabe von Benzol wird das Methylenchlorid im Vakuum abgezogen, der orangegelbe Niederschlag abgefrittet, mit Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält als Auswaage 165 mg (76%) Ausbeute. Gef.: C, 45.04; H, 2.72; J, 23.78; N, 2.23; S (reduktiv), 5.64. Ber.: C, 45.61; H, 2.80; J, 23.51; N, 2.59; S, 5.93%.

## Dank

Für die Unterstützung bei der experimentellen Durchführung der Versuche danke ich Fräulein Hannelore Schwab und Herrn Roland Otto. Ein Teil der Analysen und spektroskopischen Untersuchungen wurde in den Zentralen Einrichtungen des Fachbereichs Chemie vorgenommen, wofür an dieser Stelle gedankt sei. Herrn Prof. Dehnicke danke ich herzlich für wertvolle Diskussionen.

## Literatur

- 1 J.P. Collman und W.R. Roper, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87** (1965) 4008.
- 2 J.P. Collman und W.R. Roper, *Adv. Organometal. Chem.*, **7** (1968) 54.
- 3 W. Hieber, V. Frey und P. John, *Chem. Ber.*, **100** (1967) 1961.
- 4 J.P. Collman und W.R. Roper, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 3504.
- 5 J. Granifo und H. Müller, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1973) 1891.
- 6 J.L. Burmeister und E.T. Weleski, *J. Syn. Inorg. Met. Org. Chem.*, **2** (1972) 295.
- 7 R.A. Bailey, S.L. Kozak, T.W. Michelsen und W.N. Mills, *Coord. Chem. Rev.*, **6** (1971) 407.
- 8 A.H. Norbury, *Adv. Inorg. Chem. and Radio Chem.*, **17** (1975) 231.
- 9 T. Wizemann, H. Müller, D. Seybold und K. Dehnicke, *J. Organometal. Chem.*, **20** (1969) 211.
- 10 J.-E. Förster, M. Vargas und H. Müller, *J. Organometal. Chem.*, **59** (1973) 97.
- 11 C.E. Vanderzee und A.S. Quist, *Inorg. Chem.*, (1966) 1238.
- 12 C. Long und D.A. Skoog, *Inorg. Chem.*, (1966) 206.
- 13 P. John, *Chem. Ber.*, **103** (1970) 2178.
- 14 N. Ahmad, S.D. Robinson und M.F. Uttley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1972) 843.