

Pseudohalogeno-Metallverbindungen

LXX *. Neue stabile Metallcyanid-Bortrifluorid Addukte; Kristallstrukturanalyse von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{CNBF}_3)$

Wolfgang Weigand, Ulrich Nagel und Wolfgang Beck *

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, 8000 München 2 (B.R.D.)
(Eingegangen den 19. Februar 1988)

Abstract

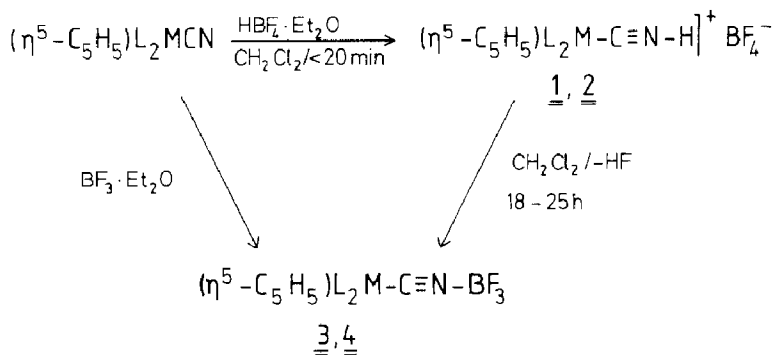
Adducts of the metal cyanides and borontrifluoride, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{L}_2\text{MCNBF}_3$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$; $\text{L} = \text{PPh}_3, 1/2 \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$), $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{FeCNBF}_3$, $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNBF}_3)_2$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$) are obtained after use of tetrafluoroboric acid Et_2O or $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, respectively. The crystal structure of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{-RuCNBF}_3$ has been determined ($\angle \text{RuCN} 174.6^\circ$, $\angle \text{CNB} 173.5^\circ$; $\text{Ru-C} 1.95$, $\text{C-N} 1.15$, $\text{N-B} 1.56 \text{ \AA}$).

Zusammenfassung

Die Lewis-Säure-Base Addukte $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{L}_2\text{MCNBF}_3$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$; $\text{L} = \text{PPh}_3, 1/2 \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$), $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{FeCNBF}_3$, $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNBF}_3)_2$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$) wurden aus den entsprechenden Metallcyaniden und Tetrafluoroborsäure-Etherat bzw. $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ dargestellt. Die Kristallstruktur von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RuCNBF}_3$ wurde bestimmt ($\angle \text{RuCN} 174.6^\circ$, $\text{CNB} 173.5^\circ$; $\text{Ru-C} 1.95$, $\text{C-N} 1.15$, $\text{N-B} 1.56 \text{ \AA}$).

Während unserer Arbeiten zur Darstellung von γ -Oxoisocyanid Komplexen [2] aus Metallcyaniden und α, β -ungesättigten Ketonen in Anwesenheit von Tetrafluoroborsäure-Etherat ($\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) prüften wir auch das Verhalten einer Reihe von Metallcyaniden nur gegenüber $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Die Reaktion von Lösungen oder Suspensionen der Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RuCN}$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{-CH}_2\text{PPh}_2)\text{FeCN}$ und *trans*- $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})_2$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$) in Methylenchlorid oder Chloroform führten nach Zugabe von Tetrafluoroborsäure-Etherat (54%ige Lösung

* LXIX. Mitteil. siehe Ref. 1.



$\underline{1}, \underline{3}$: M = Ru, L = PPh₃

$\underline{2}, \underline{4}$: M = Fe, $1/2$ L = Ph₂PCH₂CH₂PPh₂

trans-(R₃P)₂ Pt (C≡N-BF₃)₂

(η⁵-C₅H₅)(Ph₃P)(OC)Fe-C≡N-BF₃

$\underline{5a}$: R = Et

$\underline{6}$

$\underline{5b}$: R = Ph

Schema 1

in Ether) in relativ kurzer Zeit (max. 20 min) zu den entsprechenden Isoblausäure-Komplexen **1** und **2**. Bei längerem Rühren (bis 25 h) isolierten wir nach Ausfällen mit Ether intensiv gefärbte Produkte. Diese konnten analytisch und spektroskopisch als Lewis-Säure-Basen Addukte **3–5** zwischen Bortrifluorid BF₃ und dem nucleophilen Stickstoffatom des Cyanoliganden identifiziert werden; von Addukt **3** gelang eine Kristallstrukturanalyse. Bemerkenswert ist die im kristallinen wie im gelösten Zustand erstaunlich geringe Empfindlichkeit der Komplexe **3** und **4** gegenüber Hydrolyse; die Platinkomplexe **5a,b** erwiesen sich hingegen als sehr Hydrolyse-empfindlich.

3 und **4** entstehen auch bei der Reaktion der Cyanide **1** und **2** mit Bortrifluorid-Etherat. Addukt **6** konnten wir ausschliesslich auf diese Weise isolieren. Die Umsetzung mit HBF₄ · Et₂O führte hier zu Zersetzungsprodukten.

Über Metalcyanid-Bortrifluorid-Addukte wurde erstmals von Shriver berichtet [3]. Aus gasförmigem BF₃ und den Cyano-Komplexen K₂Ni(CN)₄ [4a], K₄Fe(CN)₆ [4b], K₄Mo(CN)₈ [4b], (phen)₂Fe(CN)₂ [4b,c], (RNC)₄Fe(CN)₂ (R = Me, Et) [4d] und (η⁵-C₅H₅)Fe(CO)₂CN [4e] wurden die Lewis-Säure-Basen Addukte synthetisiert und charakterisiert. In neuerer Zeit sind auch Herstellungsmethoden analog den von uns gewählten beschrieben; dort finden Bortrifluorid-Etherat in etherischer Lösung [5a] oder Tetrafluoroborsäure-Etherat [5b] Verwendung. Alle diese in der Literatur beschriebenen Addukte sind sehr Hydrolyse-empfindlich. Die Lage der ν(CN)-Schwingung in den BF₃-Addukten ist gegenüber den Ausgangskomplexen um 50–110 cm⁻¹ nach höheren Wellenzahlen verschoben; Literaturdaten lassen sich gut vergleichen [4b,5b]. Eine einfache und sinnfällige Erklärung der Verschiebung dieser Bande wurde von Goubeau gegeben [6]. Das freie

Tabelle 1

Charakteristische IR-Banden (cm^{-1}) der Komplexe 1–6 (in KBr)

	$\nu(\text{CN})$	$\nu(^{10/11}\text{B-F})/$ $(^{10/11}\text{B-N})$	$\nu(^{10/11}\text{B-F})$	sonstige
1 ^a	2028s	1082 sbr ^b		
2	2005s	1092 sbr ^b		
3	2127s	1086s, 1104s	885s	
4	2112s	1086s, 1100ssh	897s	
5a	2210vs, 2242m	1125ssh	861s	2140w ^c
5b	2218s	1092s, 1140s	861ssh	2138w ^c
6	2167s	1087s, 1112s	884s	

^a Lit. 7. ^b Unkoordiniertes BF_4^- . ^c Spuren von Hydrolyseprodukt (Edukt).

Tabelle 2

¹¹B- (64.2 MHz, δ -Werte ppm, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ext.), ³¹P{¹H}- (31 MHz, δ -Werte ppm, 75%ige H_3PO_4 ext. Standard)-NMR-Daten

	$\delta(^{11}\text{B})$	(Lösungsmittel)	$\delta(^{31}\text{P})[^1J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt})]$	(Lösungsmittel)
3 ^a	-3.8	(CDCl_3)	48.34	(CH_2Cl_2)
4	-4.8	($\text{CHCl}_3/\text{CDCl}_3$)	100.7	($\text{CHCl}_3/\text{CDCl}_3$)
5a ^b	-2.9	(CDCl_3)	16.32 [1882]	(CDCl_3)
5b	-3.0	($\text{CHCl}_3/\text{CDCl}_3$)	12.95 [2027]	(CHCl_3)
6	-4.2	(CDCl_3)	68.61	(CDCl_3)

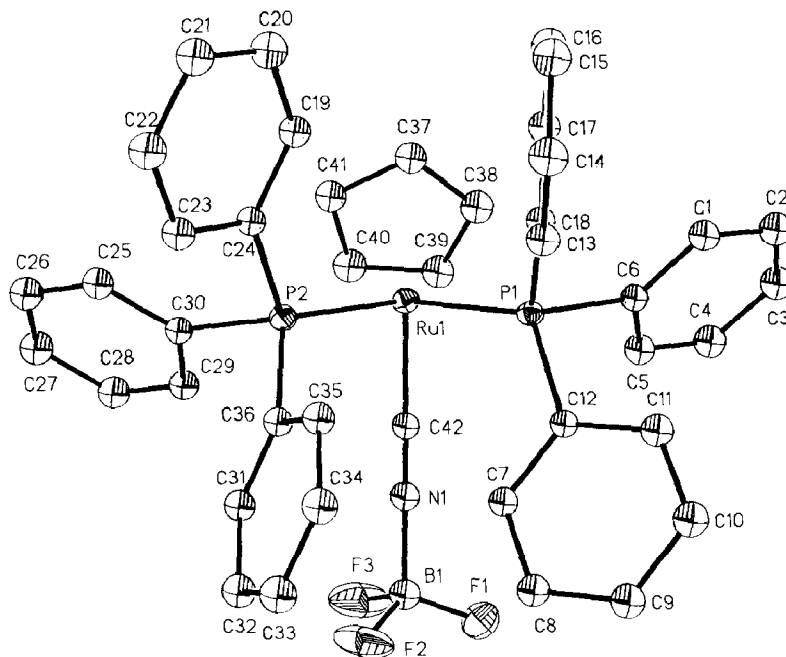
^a ¹H-NMR (90 MHz, TMS): δ ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) 4.50 ppm; ^b ¹³C-NMR (50.3 MHz, TMS): δ (CN) 120.7 ppm [¹J(¹³C-¹⁹⁵Pt) 1230 Hz, ²J(¹³C-³¹P) 12.0 Hz] in CDCl_3 .

Fig. 1. Molekülstruktur von 3. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Elektronenpaar am N-Atom in Metalcyaniden $M-C\equiv N$ wirkt bindungslockernd auf die $C\equiv N$ -Dreifachbindung. Bei Beanspruchung dieses Elektronenpaars nimmt die $C\equiv N$ -Bindungsstärke zu. Die Koordination von BF_3 wird zusätzlich durch die starken IR-Banden im Bereich von 1140 bis 1086 cm^{-1} , die den asymmetrischen $^{10/11}BF_3$ - und $^{10/11}B-N$ -Schwingungen zuzuordnen sind sowie durch die Banden bei 861 bis 897 cm^{-1} (symmetrische $^{10/11}BF_3$ -Schwingung) (Tab. 1) bewiesen [5b]. Durch Erniedrigung der lokalen Symmetrie am Boratom von T_d nach C_{3v} treten zwei IR-aktive BF_3 -Schwingungen ($A_1 + E$) auf. Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man das Signal des Cyano- ^{13}C -Atoms in **5a** bei δ 120.7 ppm, das damit um etwa 4.5 ppm nach höherem Feld im Vergleich zum Ausgangskomplex (δ 125.0 ppm) verschoben ist. Auch die ^{11}B -NMR-Spektroskopie (Tab. 2) bestätigt die Koordination von BF_3 an die Cyanogruppe. Während das freie BF_4 -Anion bei etwa -0.7 bis -1.0 ppm (relativ zu $BF_3 \cdot Et_2O$) als scharfes Signal mit einer Halbhöhenbreite von max. 30 Hz erscheint, erfolgt bei der Koordination von BF_3 ein Hochfeldshift von etwa 2.5 bis 3.5 ppm nach -3 bis -4.8 ppm. Verbunden damit ist auch eine wesentliche Verbreiterung (bis 73 Hz) der Signale aufgrund des Quadrupolmoments des benachbarten ^{14}N -Kerns. Das ^{11}B -NMR-Signal in $[Mn_2(H)(CNBF_3)(CO)_5(Ph_2PCH_2PPh_2)]$ mit δ -4.7 ppm reiht sich zwanglos in Tab. 2 ein [5a].

Kristallstrukturanalyse von **3**

Die geringe Hydrolyseempfindlichkeit von **3** im Gegensatz zu anderen $L_nMC-NBF_3$ -Addukten erklärt sich aus der fast kugelförmigen Abschirmung des Moleküls durch die sechs Phenylringe und den Cyclopentadienyl-Ring. Hinzu kommt noch ein stabilisierender Einfluss der beiden Chloroform-Solvatmoleküle. Ein Abdiffundieren des Chloroforms zerstört die Kristallstruktur von **3** irreversibel. Der Ru–C(42)-Abstand (Tab. 3) beträgt $1.95(7)\text{ \AA}$ und die C(42)–N-Bindungslänge $1.15(10)\text{ \AA}$. Da bisher keine strukturanalytischen Daten von Komplexen des Typus L_nMCNBF_3 verfügbar sind, bietet sich nur ein Vergleich mit dem bimetallicen cyanoverbrückten Komplex $[\eta^5-(C_5H_5)(Ph_3P)_2Ru-CN-Ru(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)(\eta^5-C_5H_5)]^+$ an [8], in dem der Ru–C-Abstand zu $2.03(2)\text{ \AA}$ und der C–N-Abstand zu $1.14(2)\text{ \AA}$ bestimmt wurde. Der kürzere Metall–C-Abstand und die längere C–N-Bindungslänge in **3** lassen sich durch einen etwas grösseren π -Rückbindung-

Tabelle 3

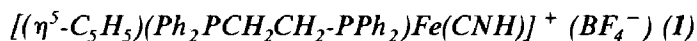
Wichtige Bindungslängen (\AA) und Bindungswinkel ($^\circ$) von **3**

Ru(1)–P(1)	2.334(2)
Ru(1)–P(2)	2.333(2)
Ru(1)–C(42)	1.951(7)
C(42)–N(1)	1.16(1)
N(1)–B(1)	1.57(1)
B(1)–F(1)	1.27(1)
B(1)–F(2)	1.33(1)
B(1)–F(3)	1.35(1)
P(1)–Ru(1)–P(2)	99.6(1)
Ru(1)–C(42)–N(1)	174.6(7)
C(42)–N(1)–B(1)	173.5(7)

santeil im Vergleich zu dem bimetalischen Komplex erklären. Ein noch kürzerer C–N-Abstand tritt im Acetonitril/BF₃-Addukt mit 1.13 Å auf [9].

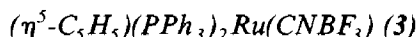
Der B–N-Abstand beträgt 1.57(1) Å und die B–F-Bindungslängen liegen zwischen 1.27–1.35 Å. Diese Werte sind kleiner als die im freien BF₄⁻-Anion (ca. 1.37 Å) oder im (OC)₅ReOHBF₃ (1.38 Å) [10]. Die Winkel Ru–C(42)–N(1) bzw. C(42)–N(1)–B(1) weichen mit 174.6 und 173.5° nur geringfügig vom Idealwinkel 180° ab (Tab. 3). Ob diese Abweichung auf einen gewissen π-Rückbindungsanteil oder auf sterische Gründe zurückzuführen ist, kann nicht entschieden werden.

Experimenteller Teil



Zu einer Suspension von 150 mg (0.28 mmol) von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{FeCN}$ [11] in 15 ml Methylenchlorid wurden bei RT 0.05 ml (0.35 mmol) einer frischen 54%igen HBF₄·Et₂O-Lösung gegeben und 20 min gerührt. Die gelbe, klare Lösung wird mit Ether versetzt und der ausgefallene intensiv gelbe Niederschlag abgefrittet und im HV getrocknet.

(Gef.: C, 60.02; H, 4.84; N, 2.01. C₃₂H₃₀NP₂BF₄Fe ber.: C, 60.70; H, 4.78; N, 2.21%. Molmasse 633.2).



(a) Zu der gelben Lösung von 215 mg (0.30 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2\text{RuCN}$ [6] in 10 ml Methylenchlorid werden tropfenweise bei RT 0.05 ml (0.35 mmol) einer 54%igen HBF₄·Et₂O-Lösung gegeben. Die zunächst hellgelbe bis matt gelbgrüne Lösung nimmt innerhalb 2 h eine intensiv grüne Färbung an. Nach 22 h Rühren wird mit Ether/Pentan (1/3) ein grüner Niederschlag ausgefällt, dieser zweimal mit Pentan gewaschen und getrocknet. Ausbeute 93%. Durch Lösen von **3** in wenig Chloroform und anschliessendes langsames Abdiffundieren des Lösungsmittels werden gut ausgeprägte, intensiv grüne Kristallnadeln erhalten.

(b) Ebenso gelangt man zu **3**, wenn eine Lösung von 215 mg (0.30 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2\text{RuCN}$ in 15 ml Methylenchlorid suspendiert wird und mit 0.05 ml (0.4 mmol) einer BF₃·Et₂O-Lösung versetzt wird. Nach 18 h erfolgt analoge Aufarbeitung wie unter (a) beschrieben.

(Gef.: C, 63.72; H, 4.74; N, 1.78. C₄₂H₃₅NP₂BF₃Ru ber.: C, 64.30; H, 4.50; N, 1.79%. Molmasse 784.6).



(a) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{FeCN}$ [11] [150 mg (0.28 mmol)] wird in 10 ml Methylenchlorid gelöst und dann bei RT mit 0.05 ml (0.35 mmol) einer 54%igen HBF₄·Et₂O-Lösung versetzt. Die anfangs orange Lösung wird nach 18 h Rühren intensiv gelb. Die Aufarbeitung erfolgt analog **3**. Zitronengelbes Pulver, Ausbeute 93%.

(b) In 15 ml Ether werden 150 mg (0.28 mmol) von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{FeCN}$ suspendiert und dann mit 0.5 ml einer BF₃·Et₂O-Lösung versetzt. Nach 20 h wird der intensiv zitronengelbe Niederschlag abgefrittet, zweimal mit Ether gewaschen und getrocknet. Ausbeute 95%.

(Gef.: C, 62.68; H, 5.13; N, 2.10. C₃₂H₂₉NP₂BF₃Fe ber.: C, 62.68; H, 4.77; N, 2.28%. Molmasse 613.2).

Tabelle 4

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope thermische Parameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	x	y	z	U
Ru(1)	1853(1)	6596(1)	6415(1)	36(1) ^a
P(1)	1661(2)	7454(1)	5649(1)	35(1) ^a
C(1)	362(4)	7067(3)	4545(2)	51(2)
C(2)	182	6627	4048	62(2)
C(3)	981	6018	3985	63(2)
C(4)	1960	5850	4418	62(2)
C(5)	2140	6290	4915	52(2)
C(6)	1340	6898	4978	39(2)
C(7)	4023(4)	8145(3)	5870(2)	40(2)
C(8)	4966	8596	5725	49(2)
C(9)	4805	8972	5202	54(2)
C(10)	3702	8899	4824	57(2)
C(11)	2759	8449	4969	50(2)
C(12)	2920	8072	5492	37(2)
C(13)	518(4)	8953(3)	5611(2)	48(2)
C(14)	-497	9440	5585	62(2)
C(15)	-1662	9117	5536	60(2)
C(16)	-1813	8307	5514	58(2)
C(17)	-799	7819	5541	47(2)
C(18)	367	8142	5590	39(2)
P(2)	2164(2)	7498(1)	7155(1)	37(1) ^a
C(19)	-304(4)	7937(3)	7010(2)	48(2)
C(20)	-1284	8386	7117	62(2)
C(21)	-1079	9008	7498	60(2)
C(22)	106	9181	7772	60(2)
C(23)	1086	8733	7664	50(2)
C(24)	881	8111	7283	40(2)
C(25)	2111(4)	7151(3)	8312(2)	51(2)
C(26)	2461	6737	8815	60(2)
C(27)	3330	6143	8848	66(3)
C(28)	3849	5962	8377	62(2)
C(29)	3500	6376	7874	50(2)
C(30)	2631	6971	7842	39(2)
C(31)	4561(4)	8090(2)	7440(2)	47(2)
C(32)	5466	8653	7435	53(2)
C(33)	5172	9370	7167	59(2)
C(34)	3972	9523	6904	54(2)
C(35)	3067	8960	6909	47(2)
C(36)	3361	8243	7177	41(2)
C(37)	-66(4)	6077(3)	6345(2)	57(2)
C(38)	510	5737	5922	63(2)
C(39)	1568	5334	6196	63(2)
C(40)	1647	5425	6788	67(3)
C(41)	637	5884	6880	55(2)
C(42)	3613(6)	6513(4)	6447(3)	41(2)
N(1)	4645(6)	6401(4)	6472(3)	48(2)
B(1)	6060(9)	6353(6)	6502(4)	55(3)
F(1)	6327(6)	6268(6)	6013(3)	173(5) ^a
F(2)	6581(5)	6981(4)	6767(3)	131(4) ^a
F(3)	6472(5)	5725(4)	6821(4)	151(4) ^a
Cl(1)	691(3)	3526(2)	1739(1)	104(1) ^a
Cl(2)	2819(3)	2732(2)	1510(1)	126(2) ^a
Cl(3)	2838(3)	4393(2)	1670(2)	129(2) ^a

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>
C(43)	2280(3)	3504(2)	1868(4)	82(3)
Cl(4)	-2493(3)	1309(2)	346(2)	105(1) ^a
Cl(5)	-134(3)	2000(2)	473(2)	155(2) ^a
Cl(6)	-372(3)	359(2)	665(1)	96(1) ^a
C(44)	-985(2)	1161(2)	267(3)	69(3)

^a Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

trans-(Et₃P)₂Pt(CN-BF₃)₂ (**5a**)

Es werden 155 mg (0.32 mmol) *trans*-(Et₃P)₂Pt(CN)₂ [12] in 8 ml Methylenchlorid gelöst und bei RT mit 0.13 ml (1.0 mmol) einer 54%igen HBF₄ · Et₂O-Lösung versetzt. Die klare, farblose Lösung wird 18 h gerührt und der nach Zersetzung von Petan ausgefallene Niederschlag abgefrittet. Farbloses, sehr hydrolyseempfindliches Pulver, Ausbeute 90%.

trans-(Ph₃P)₂Pt(CN-BF₃)₂ (**5b**)

Es werden 250 mg (0.32 mmol) *trans*-(Ph₃P)₂Pt(CN)₂ [13] in 8 ml Methylenchlorid suspendiert und dann mit 0.13 ml (1.0 mmol) einer 54% iger HBF₄ · Et₂O-Lösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wird kurzzeitig klar, dann lässt man 25 h bei RT rühren, dabei entsteht ein farbloser Niederschlag. Dieser wird abgefrittet, mit Ether und Pentan je einmal gewaschen und getrocknet. Farbloser, sehr hydrolyseempfindlicher Niederschlag, Ausbeute 84%.

(Gef.: C, 50.12; H, 3.48; N, 3.02. C₃₈H₃₀N₂P₂B₂F₆Pt ber.: C, 50.30; H, 3.32; N, 3.09%. Molmasse 907.3).

(η⁵-C₅H₅)(Ph₃P)(CO)Fe(CN-BF₃) (**6**)

250 mg (0.57 mmol) (η⁵-C₅H₅)(Ph₃P)(CO)FeCN [14] werden in 15 ml Ether suspendiert und dann bei RT mit 1.0 ml einer BF₃ · Et₂O-Lösung versetzt. Nach 18 h erfolgt Aufarbeitung analog **4**; olivgrünes, mässig hydrolyseempfindliches Pulver, Ausbeute 93%.

(Gef.: C, 59.10; H, 4.36; N, 2.62. C₂₅H₂₀NOPBF₃Fe ber.: C, 59.45; H, 4.00; N, 2.77%. Molmasse 505.1).

Kristallstrukturbestimmung von **3** (Atomkoordinaten siehe Tab. 4)

3 wurde aus CHCl₃ durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels kristallisiert und ein Bruchstück der Grösse 0.3 × 0.3 × 0.5 mm³ im Vakuum in ein Markröhrchen eingeklebt. *Kristalldaten*: C₄₂H₃₅BF₃NP₂Ru · 2CHCl₃, *M* = 1023.6, Raumgruppe *P*2₁/*n* (nicht standard *P*2₁/*c*), *a* 11.127(7), *b* 17.089(9), *c* 24.046(9) Å, β 100.39(4)°, *V* 4498(4) Å³, *Z* = 4, ρ_{ber} 1.51 g cm⁻³, μ(Mo-K_α) 8.15 cm⁻¹. *Datensammlung und Auswertung*: Nicolet-R3-Diffraktometer, Messtemperatur 30 °C, ω-Scan, 2θ-Bereich 4–50°, Scangeschwindigkeit 4–30°/min (Minimum bei *I* < 400, Maximum bei *I* > 3000 counts/s), 8947 Reflexe gemessen (−14 < *h* < +2, −21 < *k* < 0, −29 < *l* < 29, dabei Abnahme der Intensität auf 50%, die Abnahme wurde korrigiert), zu 6848 unabhängigen gemittelt, davon 4356 beobachtet [*I* > 2σ(*I*)], empirische Absorptionskorrektur anhand von 396 Messungen im ψ-Scan (min. Transmission 0.342, max. Transmission 0.371). *Strukturanalyse und Verfeinerung*: Lösung mit dem

SHELXTL-Programmsystem, Patterson und Fourierrecycling, 213 Parameter verfeinert, Phenylringe als regelmässige Sechsecke, Cyclopentadienring als regelmässiges Fünfeck, alle C–Cl-Bindungsabstände an eine Variable geknüpft, H-Atome in berechnete Lagen eingesetzt, Ru, P, Cl und F anisotrop verfeinert, C, N und B isotrop, $R = 0.0621$, $R_w = 0.0625$ [$w = 1/(\sigma^2(F) + 0.0006 \cdot F^2)$], maximale Restelektronendichte $0.84 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ [15].

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für die Förderung unserer Arbeiten.

Literatur

- 1 E. Bär, W.P. Fehlhammer, W. Weigand und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 101.
- 2 M. Schaal und W. Beck, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 584; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 527; M. Schaal, W. Weigand, U. Nagel und W. Beck, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 2186; W. Weigand, U. Nagel und W. Beck, in Vorbereitung; W. Weigand, Dissertation Univ. München 1986.
- 3 D.F. Shriver, in *Structure and Bonding*, Vol. 1, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1966, S. 47.
- 4 (a) D.F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4610; (b) D.F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1405; (c) D.F. Shriver und J. Posner, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1672; (d) D. Hall, J.H. Slater, B.W. Fitzsimmons und K. Wade, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 800; (e) J.S. Kristoff und D.F. Shriver, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1788.
- 5 (a) A.J. Deeming und S. Donovan-Mtunzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 1609; (b) P.J.C. Walker und R.J. Mawby, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 3006; G.A. Carriedo, M.C. Crespo, V. Riera, M.L. Valin, D. Moreiras und X. Solans, *Inorg. Chim. Acta*, 121 (1986) 191.
- 6 J. Goubeau, *Angew. Chem.*, 69 (1957) 77; D.A. Dows, A. Haim und W.K. Wilmarth, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 21 (1961) 33; R.J. Haines und A.L. du Preez, *J. Organomet. Chem.*, 84 (1975) 357.
- 7 M.I. Bruce und R.C. Wallis, *Aust. J. Chem.*, 34 (1981) 209.
- 8 G.J. Baird, S.G. Davies, S.D. Moon, S.J. Simpson und R.H. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 1479.
- 9 J.L. Hoard, T.B. Owen, A. Buzzell und O.N. Salmon, *Acta Cryst.*, 3 (1950) 130.
- 10 W. Beck, W. Sacher und U. Nagel, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 280; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 270.
- 11 P.M. Treichel und D.C. Molzahn, *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 9 (1979) 21.
- 12 J. Chatt, R.S. Coffey, A. Gough und D.T. Thompson, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 190.
- 13 J.C. Bailar, Jr. und H. Itatani, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1592.
- 14 D.L. Reger, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 660.
- 15 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52998 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.