

Reaktionen pyrazolatoverbrückter Dirutheniumcluster mit Diphosphanen. Synthese und Festkörperstruktur von $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_2(\text{CO})_3(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-3,5-Me}_2\text{N}_2\text{C}_3\text{H})_2\text{-}[\mu_1\text{-}\eta^2\text{-PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)]$

Frank Neumann, Helen Stoeckli-Evans und Georg Süss-Fink *

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel (Suisse)

(Eingegangen den 26. Juli 1989)

Abstract

The dinuclear clusters $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-pz})_2$ und $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-3,5-Me}_2\text{pz})_2$ (pz = pyrazolato) form three different types of complexes with the diphosphanes DPPM, DPPE and (1*S*,2*S*)-(+)1,2-bis(diphenylphosphinomethyl)-cyclohexane (CYCLOP). DPPE and CYCLOP react with $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-pz})_2$ to give the diphosphane bridged mono-substitution products $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-pz})_2(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-DPPE})$ (**1**) and $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-pz})_2(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-CYCLOP})$ (**2**). $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-3,5-Me}_2\text{pz})_2$ yields with DPPM the disubstituted product $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-3,5-Me}_2\text{pz})_2(\mu_1\text{-}\eta^1\text{-DPPM})_2$ (**3**); in contrast, the coordination of DPPE and CYCLOP proceeds under *ortho*-metalation of one phenyl group to generate the hydrido-clusters $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_2(\text{CO})_3(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-3,5-Me}_2\text{pz})_2[\mu_1\text{-}\eta^2\text{-PPh}_2\text{XPPH}(\text{C}_6\text{H}_4)]$ [**4**: X = CH₂-CH₂, **5a,5b**: X = CH₂(C₆H₁₀)CH₂]. Complex **4** crystallizes in the space group *P*2₁/*n*, *a* = 19.185(7), *b* = 12.113(4), *c* = 21.547(8) Å, β = 115.58(3)°. The two ruthenium atoms (Ru(1)–Ru(2): 2.898(1) Å) are bridged by the two dimethylpyrazolato ligands; both phosphorus atoms are coordinated to Ru(2), while one of the aromatic rings is bonded to Ru(1). The bridging hydride ligand is localized in an almost symmetrical position between the Ru atoms.

Zusammenfassung

Die Zweikerncluster $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-pz})_2$ und $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-3,5-Me}_2\text{pz})_2$ (pz = Pyrazolato) bilden mit den Diphosphanen DPPM, DPPE und (1*S*,2*S*)-(+)1,2-Bis(diphenylphosphinomethyl)-cyclohexan (= CYCLOP) drei strukturell unterschiedliche Komplexotypen: DPPE und CYCLOP reagieren mit $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-pz})_2$ unter Bildung der diphosphanverbrückten Monosubstitutionsprodukte $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-pz})_2(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-DPPE})$ (**1**) und $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-pz})_2(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-CYCLOP})$ (**2**). Das dimethylsubstituierte Derivat $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-3,5-Me}_2\text{pz})_2$ bildet mit

DPPM das Disubstitutionsprodukt $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-3,5-Me}_2\text{pz})_2(\mu_1\text{-}\eta^1\text{-DPPM})_2$ (**3**); dagegen läuft die Koordination von DPPE und CYCLOP unter Orthometal-lierung einer Phenylgruppe ab, wodurch die Hydridocluster $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_2(\text{CO})_3(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-3,5-Me}_2\text{pz})_2[\mu_1\text{-}\eta^2\text{-PPh}_2\text{XPh}(\text{C}_6\text{H}_4)]$ [**4**: X = CH_2CH_2 , **5a,5b**: X = $\text{CH}_2\text{-}(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{CH}_2$] entstehen. Komplex **4** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 19.185(7)$, $b = 12.113(4)$, $c = 21.547(8)$ Å, $\beta = 115.58(3)^\circ$. Die beiden Rutheniumatome (Ru(1)–Ru(2): 2.898(1) Å) werden von den beiden Dimethylpyrazolato- liganden überbrückt; beide Phosphoratome sind an Ru(2) koordiniert, während einer der aromatischen Ringe an Ru(1) gebunden ist. Der verbrückende Hydridli- gand befindet sich in einer beinahe symmetrischen Position zwischen den Rutheniumatomen.

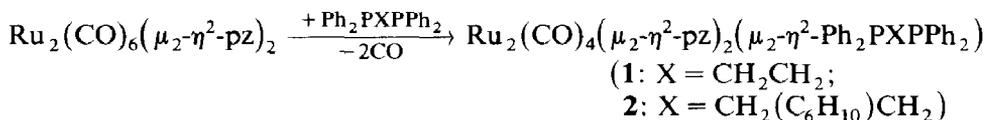
Einleitung

Die Chemie zweikerniger Rutheniumcluster mit niedrigen Oxidationszahlen der Metallzentren war bis vor kurzem auf die Derivate des $[\text{CpRu}(\text{CO})_2]_2$ [1] und auf die carboxylatoverbrückten Polymere des Typs $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCR})_2]_n$ (R = H, Me, Et, $n\text{-C}_9\text{H}_{19}$) sowie deren depolymerisierte monomere Komplexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4\text{-}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCR})_2(\text{L})_2$ (L = THF, MeCN, PPh_3 , AsPh_3) beschränkt [2]. Mit der Synthese der Komplexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-PZ})_2$ (PZ = Pyrazolato; 3,5-Dimethyl- pyrazolato, 3-Methylpyrazolato, Indazolato) gelangen Oro et al. der Zugang zu einer weiteren Klasse $\mu_2\text{-}\eta^2$ -verbrückter Zweikerncluster. Die Darstellung kann sowohl durch Reduktion von $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit Zink unter CO-Atmosphäre in Gegenwart von Pyrazolen [3] als auch durch Pyrolyse von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in pyrazolhaltigen Heptanlösungen erfolgen [4]. Polymere carbamoylatoverbrückte Komplexe $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-HNOCR})_2]_n$ (R = Me, Et, ^1Pr , Ph) sind in einer analogen Pyro- lysereaktion aus $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und Säureamiden zugänglich [5]. Auch diese Verbindungen können durch Lösungsmittel mit starken Donoreigenschaften wie Dimethyl- sulfoxid oder Acetonitril in monomere Cluster der Zusammensetzung $\text{Ru}_2(\text{CO})_4\text{-}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-HNOCR})_2(\text{L})_2$ (L = DMSO, MeCN) übergeführt werden. Die Substitution der Acetatbrücken in $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCMe})_2(\text{PPh}_3)_2$ stellt einen interessan- ten Weg zur Synthese verbrückter Komplexe gleicher Grundstruktur dar: Durch Umsetzung mit Natrium-2-mercaptothiazolat und Natrium-2-oxopyridinat können $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-S}_2\text{NC}_3\text{H}_4)_2(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{S}_2\text{NC}_3\text{H}_4$ = Mercaptothiazolato) bzw. $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-NC}_5\text{H}_4\text{O})_2(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{NC}_5\text{H}_4\text{O}$ = Oxopyridinato) hergestellt werden [6]. Allen diesen Verbindungen gemeinsam ist die "sägebockartige" Anordnung der Carbonylgruppen des $\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ -Bausteines und die nahezu orthogonal stehenden Brückenliganden, wie in vielen Beispielen röntgenographisch gezeigt werden konnte [3,5–11]. In den polymeren carboxylato- und carbamoylatoverbrückten Komplexen werden die zweikernigen Einheiten über die Sauerstoffatome der Ligandbrücken durch Ausbildung von Ru–O-Bindungen miteinander verknüpft, wie für $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCEt})_2]_n$ aufgrund IR- und ramanspektroskopischer Un- tersuchungen gefunden wurde [12]. Eine Strukturuntersuchung von kristallinem $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCPh})_2]_n$ bestätigt den vorgeschlagenen Verknüpfungstyp [11]. Das Verhalten derartiger Zweikerncluster gegenüber Diphosphanen wurde bislang nur an einigen wenigen Beispielen studiert. Je nach Reaktionsbedingungen und eingesetztem Diphosphan können unterschiedliche Strukturtypen isoliert und char-

akterisiert werden. So führt die Reaktion von $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCMe})_2(\text{MeCN})_2$ mit DPPM in äquimolaren Mengen zur Bildung eines Polymers der Zusammensetzung $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCMe})_2(\text{DPPM})]_n$, in dem die Ru_2 -Einheiten über die *cis* zu den Brückenliganden koordinierten DPPM-Moleküle miteinander verbunden sind. Die gleiche Reaktion führt mit zwei Äquivalenten DPPM zu einem monomeren Komplex $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCMe})_2(\mu_1\text{-}\eta^1\text{-DPPM})_2$ mit jeweils einem ungebundenen Phosphoratom. Dieser Komplex kann in siedendem Ethanol in einen kationischen Cluster $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCMe})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-DPPM})_2]^+$ mit verbrückenden DPPM-Liganden umgewandelt werden [13]. Mit den chiralen Diphosphanen (*S,S*)- und (*R,R*)-DIOP wurden phosphanverbrückte Neutralkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCR})_2(\mu_1\text{-}\eta^1\text{-DIOP})$ ($\text{R} = \text{S-CHMeEt}$ [14] oder $\text{R} = \text{Me, Et, CF}_3$ [15]) synthetisiert, die als Homogenkatalysatoren für die asymmetrische Hydrierung von 2-Methyl-2-butensäure [14] bzw. Hydroxyaceton aktiv sind [15]. Wir berichten hier über die Reaktionen pyrazolatoverbrückter Dirutheniumcluster mit Diphosphanen.

Ergebnisse und Diskussion

$\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-pz})_2$ reagiert mit DPPE und CYCLOP zu den phosphanverbrückten Komplexen $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-pz})_2(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-DPPE})$ (**1**) und $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-pz})_2(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-CYCLOP})$ (**2**). Die Reaktion verläuft in siedendem THF und ist nach 3 bzw. 2.5 h vollständig abgelaufen. Die Produkte **1** und **2** können aus Dichlormethan/Pentan-Mischungen bei -30°C als gelbe, mässig luftempfindliche Feststoffe ausgefällt werden und sind in organischen Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 und THF gut löslich.



In den Infrarot-Lösungsspektren treten im Streckschwingungsbereich terminaler Carbonylliganden drei Absorptionen mit dem typischen Intensitätsverhältnis einer $\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ -„Sägebockheit“ auf, wie sie auch für $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCR})_2(\mu_1\text{-}\eta^1\text{-DIOP})$ ($\text{R} = \text{S-CHMeEt}$ [14] oder $\text{R} = \text{Me, Et, CF}_3$ [15]) beobachtet werden können. Aufgrund der Übereinstimmung der Infrarotspektren mit dem $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsmuster des röntgenographisch gesicherten Komplexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOC}^n\text{Pr})_2(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$ kann geschlossen werden, dass die P-Atome der Phosphanliganden ebenfalls *cis* zum Brückenliganden gebunden sind [7]. Das Vorliegen einer polymeren Verbindung, in der die zweikernigen Einheiten über die Phosphoratom der Liganden miteinander verbunden sind, ist wegen der guten Löslichkeit von **1** und **2** auszuschliessen, da die bekannten Polymere des Typs $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCR})_2(\text{DPPM})]_n$ ($\text{R} = \text{Me}$ oder Et) wie erwartet eine sehr geringe Löslichkeit aufweisen [13]. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1** und **2** kann für die H-Atome des Pyrazolatoliganden nicht das erwartete Dublett-Triplett-Muster gefunden werden, wie das für $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-pz})_2$ und $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-pz})_2(\text{PPh}_3)_2$ der Fall ist [4]. Cluster **1** zeigt in dem entsprechenden Bereich zwei Multipletts mit einem Intensitätsverhältnis von 2/1 (Tab. 1), für **2** dagegen treten drei deutlich verbreiterte Singuletts gleicher Intensität auf. Durch den enantiotopen Einfluss des chiralen

Tabelle 1
IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Cluster **1–5a,5b**

IR ^a $\nu(\text{CO})$	$^1\text{H-NMR}^b$ $\delta(\text{RuH})$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_4)^c$	$\delta(\text{CH}_{\text{ar}})$	$\delta(\text{NCH})$	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4)^d$
1 2023vs, 1983m, 1957s			2.67(m,4H)	5.42–5.46 (m,2H)	6.19–6.22 (m,4H)	7.33–7.43(m,20H)
2 2021vs, 1978m 1952vs			0.96–2.88(m,14H)	5.58(s,br,2H)	6.30(s,br,2H) 6.54(s,br,2H)	7.33(m,12H) 7.61(m,8H)
3 1910m, 1892m		1.11(s,6H), 2.07(s,6H)	4.77–5.06(m,4H)	5.40(s,br,2H)		6.93–7.66(m,40H)
4 2024vs, 1972m 1957s	–11.03(dd,1H,26.0 Hz ^e 22.0 Hz ^f)	1.20(s,3H), 2.09(s,3H) 2.11(s,3H), 2.19(s,3H)	2.46–3.36(m,4H)	5.41(s,1H) 5.73(s,1H)		6.69–7.82(m,19H)
5a ^g 2019vs, 1967m 1951s ^h	–9.73(dd,1H, 24.3 Hz ^e , 24.2 Hz ^f) –10.44(dd,1H, 25.8 Hz ^e , 25.7 Hz ^f)	0.86(s,3H), 1.56(s,3H) 2.01(s,3H), 2.23(s,3H) 1.16(s,3H), 1.49(s,3H) 2.04(s,3H), 2.12(s,3H)	2.30–3.03 (m,14H) ^{h,i}	5.20(s,1H) 5.44(s,1H) 5.07(s,1H) 5.38(s,1H)		6.66–7.96 (m,19H) ^h
5b ^g						

^a In CH_2Cl_2 , cm^{-1} . ^b In CDCl_3 bei Umgebungstemperatur, ppm. ^c Die CH-Gruppen der Phosphanliganden in **4** und **5** können nicht genau bestimmt werden. ^d Der metallierte C_6H_4 -Ring wird von C_6H_5 überlagert. ^e $^2J(\text{H},\text{P}(1))$. ^f $^2J(\text{H},\text{P}(2))$. ^g Die Diastereomeren **5a,5b** können nicht getrennt werden. ^h Keine Unterschiede zwischen **5a** und **5b**. ⁱ Teilweise von den Methylsignalen überlagert.

CYCLOP-Liganden sind die den N-Atomen benachbarten CH-Protonen nicht mehr magnetisch äquivalent, die Verbreiterung der Resonanzsignale ist wahrscheinlich auf die Wechselwirkung mit den Stickstoff- und/oder Phosphoratomen zurückzuführen. Ähnliche Einflüsse verursachen wohl auch die Multiplikts der CH-Protonen in **1**. Die CH₂-Gruppen des DPPE-Liganden in **1** geben sich ebenfalls nur als ein breites Singulett zu erkennen, auch die aliphatischen Protonen des CYCLOP-Liganden in **2** können nur als breites Multipllett beschrieben werden, nähere Zuordnungen (auch mit Hilfe des Integrals) sind nicht möglich. Eindeutigere Aussagen sind anhand der ³¹P{¹H}-NMR-Spektren möglich, die Äquivalenz beider Phosphoratome in **1** und **2** kann am Auftreten nur eines Singulett bei δ = 13.3 bzw. 9.5 ppm (Referenz:

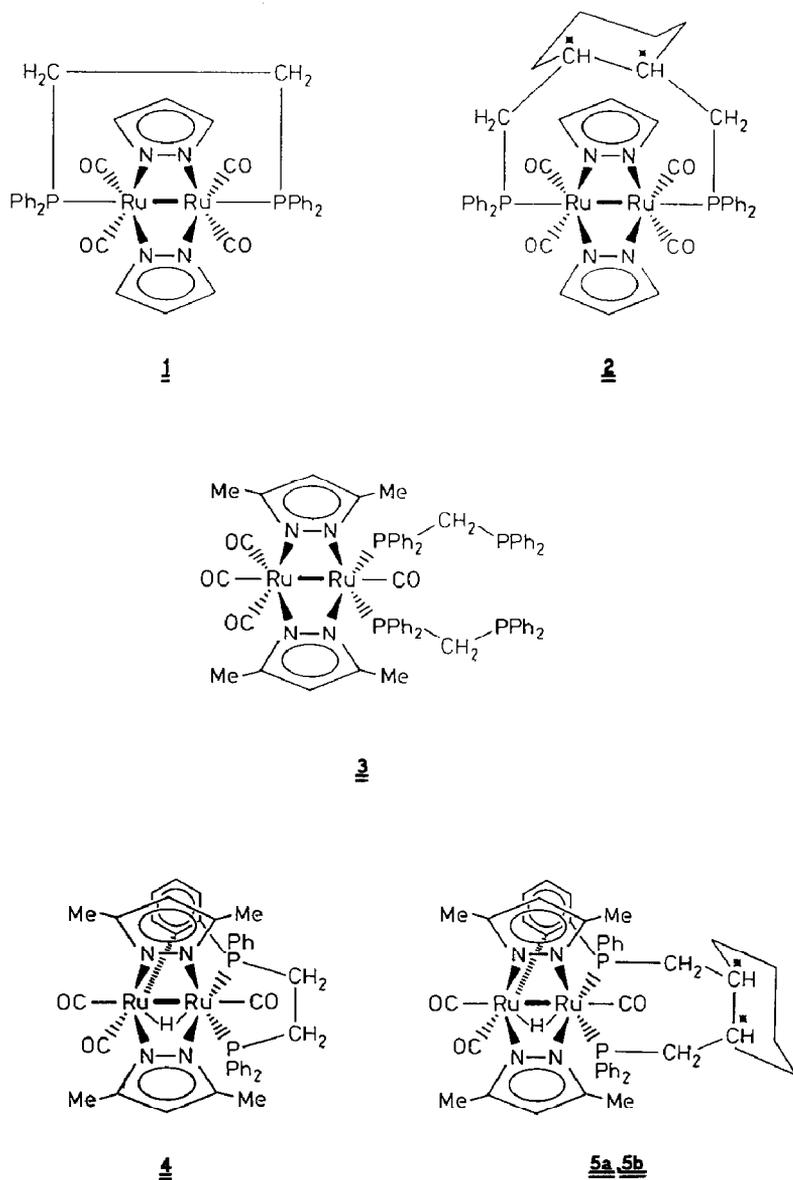
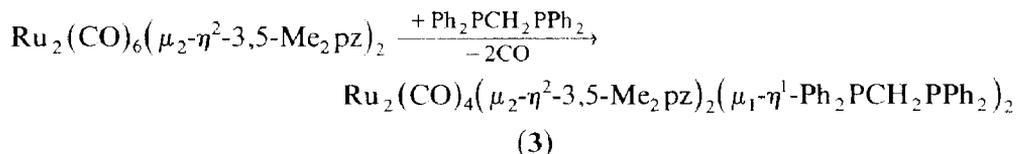


Fig. 1. Struktur der Zweikerncluster **1–5a,5b**.

$\delta(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0$ ppm) erkannt werden, die chemischen Verschiebungen liegen im Bereich der verwandten DIOP-Komplexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCR})_2(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-DIOP})$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{CF}_3$) [15]. Durch die Koordination des CYCLOP-Liganden ist Komplex **2** optisch aktiv, der spezifische Drehwinkel $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ beträgt $+33^\circ$ ($c = 0.91$ in CH_2Cl_2).

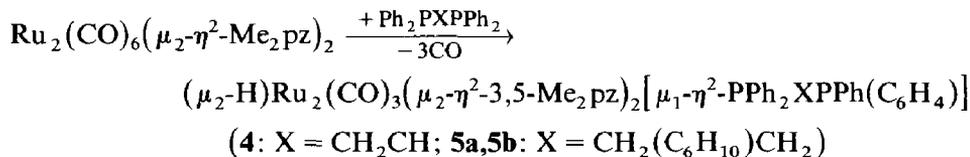
Die Reaktion von $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-3,5-Me}_2\text{pz})_2$ mit zwei Äquivalenten DPPM in siedendem THF führt zur Bildung des Komplexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-3,5-Me}_2\text{pz})_2(\mu_1\text{-}\eta^1\text{-DPPM})_2$ (**3**). Der orangefarbene Cluster kann aus Dichlormethan/Pentan-Mischungen als pulverförmiger Feststoff gewonnen oder aus Dichlormethan in kristalliner Form erhalten werden. Die Kristalle sind sehr empfindlich und ver-



witern bei Raumtemperatur durch Freigabe von eingeschlossenen Dichlormethan sehr schnell. Im Komplex **3** sind beide DPPM-Moleküle *trans*-ständig zu den Dimethylpyrazolatobrücken an ein Rutheniumatom gebunden, so dass je ein Phosphoratom unkoordiniert bleibt. Erwartungsgemäss ist in den Lösungs- und Festkörper-IR-Spektren ein völlig anderes Absorptionsmuster im Bereich terminaler Carbonylliganden als für **1** und **2** zu beobachten: Es treten zwei relativ breite Absorptionen gleicher Intensität bei 1910 und 1892 cm^{-1} auf, die auch bei einem maximalen Auflösungsvermögen von 0.5 cm^{-1} nicht aufgespalten werden können. Die Lage der CO-Absorptionen bei so niedrigen Wellenzahlen ist bemerkenswert, allerdings liegen die Absorptionen deutlich über den für Carbonylbrücken zu erwartenden Werten. Aufgrund der unterschiedlichen Substituenten an beiden Rutheniumzentren sind nur direkt gegenüberliegende Gruppen des Brückenliganden äquivalent. Daher tritt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** ein Singulett für die CH-Wasserstoffatom des heterocyclischen Ringes auf und zwei Singuletts für die vier Methylgruppen. Die H-Atome der DPPM-Substituenten können nur als Multipletts identifiziert werden (Tab. 1). Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist die gleichartige Koordination der Phosphorliganden gut erkennbar. Zwei Gruppen von Multipletts bei $\delta = 7.8$ und -34.2 ppm (Referenz: $\delta(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0$ ppm) mit dem typischen Muster eines AA'XX'-Spinsystems können beobachtet werden, dabei ist das Halbspektrum bei $\delta = 7.8$ ppm den rutheniumgebundenen P-Atomen zuzurechnen. Durch den Einfluss der Stickstoffatome zeigt dieses Multiplett eine etwas geringere Auflösung als das der ungebundenen Phosphoratome. Da pro Halbspektrum nur sechs Linien sicher zugeordnet werden können, ist die Analyse des Spinsystems nur näherungsweise möglich. Die Spektrensimulation mit den näherungsweise berechneten Konstanten stimmt aber gut mit dem experimentell gemessenen Spektrum überein. Verbindung **3** ist im Hochvakuum nicht unzersetzt flüchtig und zeigt im Massenspektrum (Elektronenstossionisation, 70 eV) nur die Fragmentionen $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{pz})_2(\text{DPPM})_2]^+$ ($m/e = 1122$), $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{pz})_2(\text{DPPM})]^+$ ($m/e = 862$) und $[\text{Ru}_2(\text{Me}_2\text{pz})_2(\text{DPPM})]^+$ ($m/e = 778$). Die Isotopenverteilungsmuster stimmen mit den theoretisch berechneten überein.

Setzt man $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-3,5-Me}_2\text{pz})_2$ mit einer äquimolaren Menge DPPE oder CYCLOP in siedendem THF um, so entstehen die orthometallierten Hydridocluster $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_2(\text{CO})_3(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-3,5-Me}_2\text{pz})_2[\mu_1\text{-}\eta^2\text{-PPh}_2\text{XPh}(\text{C}_6\text{H}_4)]$ [**4**: X =

CH₂CH₂; **5a,5b**: X = CH₂(C₆H₁₀)CH₂], die dünnschichtchromatographisch gereinigt werden können. Beide Verbindungen fallen als beige, mässig luftempfindliche Feststoffe an, die sowohl in unpolaren wie auch polaren Solventien gut löslich sind.



Komplex **4** liegt in Form eines racemischen Gemisches vor, dagegen entstehen bei der Reaktion mit dem chiralen *S,S*-CYCLOP zwei Isomere, die in einer diastereomeren Beziehung zueinander stehen und NMR-spektroskopisch voneinander unterschieden werden können. Die Struktur der Verbindungen lässt sich von Komplex **3** ableiten; das Diphosphan wird als Chelatligand *trans* zu den Brückenliganden koordiniert, dabei wird ein Wasserstoffatom einer Phenylgruppe unter Bindung der C₆H₄-Einheit an das andere Rutheniumzentrum als Hydridbrücke auf das Metallgerüst übertragen. Beide Verbindungen zeigen im Infrarotspektrum ein den Komplexen **1** und **2** ähnliches Absorptionsmuster für die terminalen Carbonylliganden, allerdings wird die mittelstarke Absorption teilweise von der niedrigstfrequenten $\nu(\text{CO})$ -Schwingung überlagert (Tab. 1). In unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan werden drei scharfe einzelne Absorptionen beobachtet. In den ¹H-NMR-Spektren von **4** und **5a,5b** treten die Hydridbrücken durch die Kopplung mit zwei magnetisch nichtäquivalenten P-Atomen als Doppeldubletts in Erscheinung, dabei sind für **5a,5b** zwei solche Signalgruppen mit einem Intensitätsverhältnis von 2.5/1 zu beobachten. Die Brückenliganden sind nicht mehr magnetisch äquivalent, daher werden vier Singulets für die Methylgruppen und zwei Singulets für die CH-Protonen des heterocyclischen Ringsystems sowohl für **4** als auch für **5a,5b** beobachtet. Für die CH- und CH₂-Gruppen der Diphosphanliganden werden in beiden Fällen nur Multipletts gefunden (Tab. 1). Die ³¹P-NMR-Spektren (breitbandentkoppelt) zeigen zwei Dubletts mit einer Kopplungskonstanten von 8 Hz ($\delta = 56.9$ und 79.5 ppm, Referenz: $\delta(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0$ ppm) für den DPPE-Komplex **4**. Erwartungsgemäss sind für **5a,5b** vier Dubletts, davon zwei mit geringerer Intensität, zu beobachten (**5a**: $\delta = 35.0$ und 41.2 ppm, $J = 17$ Hz; **5b**: $\delta = 38.4$ und 46.5 ppm, $J = 21$ Hz). Die chemischen Verschiebungen liegen im Bereich anderer Komplexe mit Chelatliganden wie z.B. $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCMe})_2(\mu_1\text{-}\eta^2\text{-DPPE})][\text{PF}_6]$, für den ein Singulett bei $\delta = 48.85$ ppm (in Aceton-*d*₆) gemessen wurde [13]. Die Cluster erwiesen sich im Hochvakuum als unzersetzbar flüchtig, im Massenspektrum können neben den Moleküllionen durch schrittweise Abspaltung der CO-Liganden entstehende Fragmentionen beobachtet werden [M^+ : $m/e = 876$ (**4**), 956 (**5a,5b**); $M^+ - \text{CO}$: $m/e = 848$ (**4**), 929 (**5a,5b**); $M^+ - 2\text{CO}$: $m/e = 820$ (**4**), 901 (**5a,5b**); $M^+ - 3\text{CO}$: $m/e = 794$ (**4**); 873 (**5a,5b**)]. Das Massenspektrum der Diastereomeren **5a,5b** zeigt dabei keinerlei Ionenfragmente, die auf das Vorliegen zweier strukturell stark unterschiedlicher Verbindungen hinweisen.

Kristallstruktur von $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_2(\text{CO})_3(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-3,5-Me}_2\text{pz})_2[\mu_1\text{-}\eta^2\text{-PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)]$ (**4**)

Im Kristall stellt **4** ein zweikerniges Molekül dar, wie es in Fig. 2 wiedergegeben ist (vgl. auch Tab. 2 und Tab. 3). Unter Vernachlässigung der Hydridbrücke ist

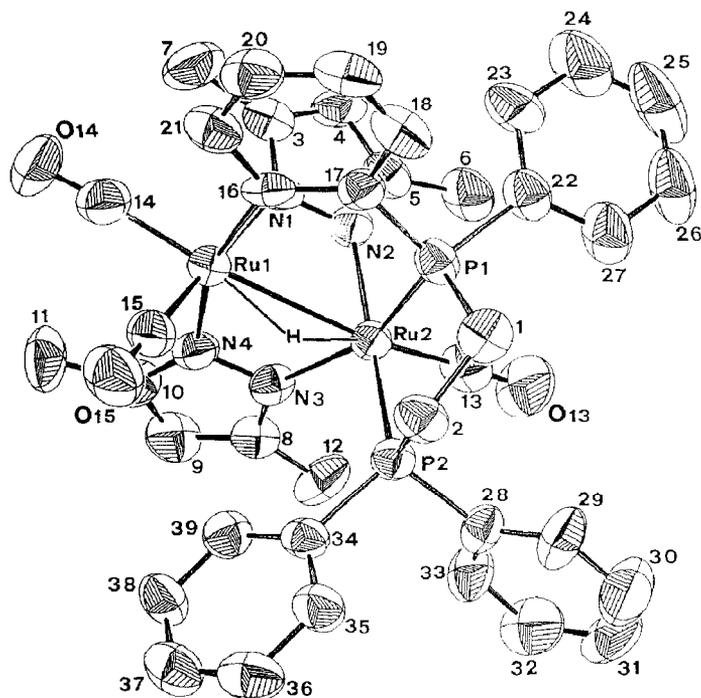


Fig. 2. Festkörperstruktur von $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_2(\text{CO})_3(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-3,5-Me}_2\text{pz})_2[\mu_1\text{-}\eta^2\text{-PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)]$ (4); ORTEP-Plot (Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit [20]).

jedes Rutheniumatom verzerrt oktaedrisch von den Liganden umgeben. Der Abstand zwischen den beiden Rutheniumatomen (2.898(1) Å) ist mit einer Metall–Metall-Einfachbindung vereinbar; der Ru–Ru-Abstand ist etwas grösser als in den Komplexen $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-pz})_2(\text{PPh}_3)_2$ (2.732(1) Å) [6], $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-3,5-Me}_2\text{pz})_2$ (2.705(2) Å) [3] und $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOC}^n\text{Pr})_2(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$ (2.728(1) Å) [7], aber deutlich kürzer als in dem semi-hydridverbrückten Cluster $\text{H}(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_2(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-pz})_2(\mu_1\text{-}\eta^4\text{-COD})_2(\mu_1\text{-}\eta^1\text{-Hpz})_2$ (COD = 1,5-Cyclooctadien) (Ru–Ru: 3.166(1) Å) [16]. Der Hydridligand in 4 ist nahezu symmetrisch zwischen beiden Ru-Atomen angeordnet, der Winkel Ru(1)–H–Ru(2) beträgt 108(4)°. Die Brückenliganden stehen annähernd orthogonal zueinander; beide N–Ru–N-Winkel betragen 84.9° und sind den entsprechenden Winkeln in $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-pz})_2(\text{PPh}_3)_2$ [6] vergleichbar. Die Ru–N–N-Winkel weichen um etwa 8–12° zu kleineren Werten hin von 120° (sp^2 -hybridisiertes Stickstoffatom) ab. Der Abstand der Phosphoratome von Ru(2) beträgt im Mittel 2.291(4) Å. Die P-Atome stehen *trans* zu den Brückenliganden, allerdings wird der Bindungswinkel P–Ru–N durch die Metallierung eines aromatischen Rings von 170.3(2) auf 157.4(3)° verkleinert. Die zwei annähernd in der Ru–Ru-Verbindungsachse liegenden Carbonylliganden sind leicht in Richtung auf die Dimethylpyrazolatobrücken gebogen, die Winkel Ru(1)–Ru(2)–C(13) und Ru(2)–Ru(1)–C(14) betragen 162.7(4) bzw. 164.8(4)°; die dritte Carbonylgruppe steht *trans* zu einem der Brückenliganden und bildet mit dem axialen Carbonylliganden einen Winkel von 87.2(6)°.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten werden unter N_2 -Schutzgas in absoluten und mit Stickstoff gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt; die kommerziell erhältlichen Diphosphane

Tabelle 2

Wichtige Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) in 4

Ru(1)–Ru(2)	2.898(1)	C(8)–C(12)	1.494(17)
Ru(1)–H(Ru)	1.80(6)	C(9)–C(10)	1.374(19)
Ru(1)–N(1)	2.120(11)	C(10)–C(11)	1.472(17)
Ru(1)–N(4)	2.156(9)	C(13)–O(13)	1.141(17)
Ru(1)–C(14)	1.890(13)	C(14)–O(14)	1.146(16)
Ru(1)–C(15)	1.856(16)	C(15)–O(15)	1.144(19)
Ru(1)–C(16)	2.091(10)	C(16)–C(17)	1.416(15)
Ru(2)–H(Ru)	1.77(7)	C(16)–C(21)	1.447(16)
Ru(2)–P(1)	2.277(3)	C(17)–C(18)	1.425(16)
Ru(2)–P(2)	2.304(4)	C(18)–C(19)	1.368(20)
Ru(2)–N(2)	2.122(10)	C(19)–C(20)	1.379(19)
Ru(2)–N(3)	2.168(8)	C(20)–C(21)	1.398(17)
Ru(2)–C(13)	1.897(14)	N(3)–N(4)	1.399(13)
P(1)–C(1)	1.845(11)	N(3)–C(8)	1.357(14)
P(1)–C(17)	1.813(11)	N(4)–C(10)	1.348(15)
P(1)–C(22)	1.826(14)	C(1)–C(2)	1.554(19)
P(2)–C(2)	1.844(10)	C(3)–C(4)	1.420(20)
P(2)–C(28)	1.827(11)	C(3)–C(7)	1.489(18)
P(2)–C(34)	1.841(14)	C(4)–C(5)	1.392(18)
N(1)–N(2)	1.356(14)	C(5)–C(6)	1.514(19)
N(1)–C(3)	1.354(17)	C(8)–C(9)	1.364(18)
N(2)–C(5)	1.341(18)		
Ru(2)–Ru(1)–H(Ru)	35(2)	N(1)–N(2)–C(5)	107.4(1)
Ru(2)–Ru(1)–N(1)	68.2(3)	Ru(2)–N(3)–N(4)	108.7(6)
Ru(2)–Ru(1)–N(4)	69.1(2)	Ru(2)–N(3)–C(8)	143.3(8)
Ru(2)–Ru(1)–C(14)	161.8(4)	N(4)–N(3)–C(8)	107.6(8)
Ru(2)–Ru(1)–C(15)	109.6(3)	Ru(1)–N(4)–N(3)	111.9(6)
Ru(2)–Ru(1)–C(16)	91.7(3)	Ru(1)–N(4)–C(10)	139.5(8)
H(Ru)–Ru(1)–N(1)	101(3)	N(3)–N(4)–C(10)	108.4(9)
H(Ru)–Ru(1)–N(4)	84(2)	P(1)–C(1)–C(2)	108.4(6)
H(Ru)–Ru(1)–C(14)	162(3)	P(2)–C(2)–C(1)	110.3(8)
H(Ru)–Ru(1)–C(15)	76(3)	N(1)–C(3)–C(4)	107.3(11)
H(Ru)–Ru(1)–C(16)	81(2)	N(1)–C(3)–C(7)	125.4(13)
N(1)–Ru(1)–N(4)	84.9(4)	C(4)–C(3)–C(7)	127.1(13)
N(1)–Ru(1)–C(14)	95.4(5)	C(3)–C(4)–C(5)	104.6(13)
N(1)–Ru(1)–C(15)	176.0(4)	N(2)–C(5)–C(4)	110.6(11)
N(1)–Ru(1)–C(16)	86.9(4)	N(2)–C(5)–C(6)	121.2(12)
N(4)–Ru(1)–C(14)	102.6(4)	C(4)–C(5)–C(6)	128.3(13)
N(4)–Ru(1)–C(15)	97.4(5)	N(3)–C(8)–C(9)	107.4(11)
N(4)–Ru(1)–C(16)	160.8(4)	N(3)–C(8)–C(12)	120.4(11)
C(14)–Ru(1)–C(15)	87.2(6)	C(9)–C(8)–C(12)	132.1(12)
C(14)–Ru(1)–C(16)	95.5(5)	C(8)–C(9)–C(10)	109.5(11)
C(15)–Ru(1)–C(16)	89.9(5)	N(4)–C(10)–C(9)	107.0(10)
Ru(1)–Ru(2)–H(Ru)	36(2)	N(4)–C(10)–C(11)	121.3(10)
Ru(1)–Ru(2)–P(1)	87.2(1)	C(9)–C(10)–C(11)	131.7(11)
Ru(1)–Ru(2)–P(2)	105.8(1)	Ru(2)–C(13)–O(13)	174.2(10)
Ru(1)–Ru(2)–N(2)	69.2(3)	Ru(1)–C(14)–O(14)	174.8(14)
Ru(1)–Ru(2)–N(3)	70.3(3)	Ru(1)–C(15)–O(15)	178.1(10)
Ru(1)–Ru(2)–C(13)	162.7(4)	Ru(1)–C(16)–C(17)	124.0(8)
H(Ru)–Ru(2)–P(1)	77(2)	Ru(1)–C(16)–C(21)	120.3(7)
H(Ru)–Ru(2)–P(2)	71(2)	C(17)–C(16)–C(21)	115.7(9)
H(Ru)–Ru(2)–N(2)	102(3)	P(1)–C(17)–C(16)	123.6(8)
H(Ru)–Ru(2)–N(3)	86(2)	P(1)–C(17)–C(18)	115.8(9)
H(Ru)–Ru(2)–C(13)	161(2)	C(16)–C(17)–C(18)	120.6(10)

Tabelle 2 (Fortsetzung)

P(1)–Ru(2)–P(2)	85.6(1)	C(17)–C(18)–C(19)	121.5(11)
P(1)–Ru(2)–N(2)	85.8(2)	C(18)–C(19)–C(20)	119.8(11)
P(1)–Ru(2)–N(3)	157.4(3)	C(19)–C(20)–C(21)	120.6(12)
P(1)–Ru(2)–C(13)	98.5(3)	C(16)–C(21)–C(20)	121.7(10)
P(2)–Ru(2)–N(2)	170.3(2)	P(1)–C(22)–C(23)	120.8(10)
P(2)–Ru(2)–N(3)	101.4(3)	P(1)–C(22)–C(27)	119.2(11)
P(2)–Ru(2)–C(13)	91.0(4)	Ru(2)–P(2)–C(2)	106.8(4)
N(2)–Ru(2)–N(3)	84.9(3)	Ru(2)–P(2)–C(28)	116.7(5)
N(2)–Ru(2)–C(13)	94.8(5)	Ru(2)–P(2)–C(34)	122.0(4)
N(3)–Ru(2)–C(13)	102.7(4)	C(2)–P(2)–C(28)	105.7(5)
Ru(1)–H(Ru)–Ru(2)	108(4)	C(2)–P(2)–C(34)	102.4(5)
Ru(2)–P(1)–C(1)	109.7(4)	C(28)–P(2)–C(34)	101.5(6)
Ru(2)–P(1)–C(17)	113.5(4)	Ru(1)–N(1)–N(2)	112.4(7)
Ru(2)–P(1)–C(22)	116.8(4)	Ru(1)–N(1)–C(3)	137.2(8)
C(1)–P(1)–C(17)	104.1(5)	N(2)–N(1)–C(3)	110.2(10)
C(1)–P(1)–C(22)	105.1(5)	Ru(2)–N(2)–N(1)	110.2(8)
C(17)–P(1)–C(22)	106.6(6)	Ru(2)–N(2)–C(5)	142.2(8)

(Merck) werden ohne weitere Reinigung verwendet. Die dünn-schichtchromatographische Reinigung erfolgt an Kieselgel 60 mit Fluoreszenzindikator und 10%igen Gipszusatz (Machery Nagel). IR-Spektren: Perkin–Elmer 1720 X, NMR-Spektren: Bruker WP 200 und Bruker WP 80 (Solvens CDCl_3), Massenspektren: Mat Finnigan 8230 und Varian Mat CH 7, Elementaranalysen: Carlo Erba Elementar Analyzer (Mikroanalytisches Laboratorium der RWTH Aachen).

Synthese der Komplexe **1–5a,5b**

0.50 mmol des Ausgangskomplexes [**1, 2**: $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-pz})_2$; **3, 4** und **5a,5b**: $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-3,5-Me}_2\text{pz})_2$] werden in 70 ml THF gelöst, mit der entsprechenden Menge des Diphosphans versetzt [**1, 2**: 0.50 mmol (253 mg) DPPE, **3**: 1.10 mmol (280 mg) DPPM; **4, 5a,5b**: 0.50 mmol (280 mg) *S,S*-CYCLOP] und unter Rückfluss und magnetischem Rühren erhitzt (**1**: 3 h, **2**: 2.5 h, **3**: 24 h, **4**: 15 h, **5a,5b**: 19 h). Nach dem Ende der Reaktion werden die Lösungen gegebenenfalls filtriert und zur Trockene gebracht.

Die Rohprodukte von **1, 2** und **3** werden mit CH_2Cl_2 bis zur klaren Lösung versetzt, mit Pentan überschichtet und einige Tage auf -30°C gekühlt. Komplex **3** kann danach in Form oranger Kristalle isoliert werden, **1** und **2** fallen als gelbe, pulverförmige Feststoffe aus. Nach der Trocknung im Hochvakuum liegen die Komplexe in reiner Form vor.

Die Rohprodukte **4** und **5a,5b** werden in ca. 5 ml CH_2Cl_2 gelöst, dünn-schichtchromatographisch gereinigt [Laufmittel Cyclohexan/Dichlormethan: 1/1 (**4**); 2/1 (**5a,5b**)] und mit CH_2Cl_2 aus den fast farblosen, stark UV-löschenden Zonen eluiert. Die Extrakte werden zur Trockene gebracht und die Feststoffe im Hochvakuum getrocknet. Beide Komplexe liegen als Solvensaddukte vor.

- $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-pz})_2(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-DPPE})$, gelber Feststoff, Ausbeute: 170 mg (40%). Gef.: C, 51.25; H, 3.78; N, 6.72. $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_2\text{Ru}_2$ (846.72) ber.: C, 51.06; H, 3.57; N, 6.72%.
- $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-pz})_2[\mu_2\text{-}\eta^2\text{-PPh}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{CH}_2\text{PPh}_2]$, gelber Feststoff, Ausbeute: 241 mg (52%). Gef.: C, 54.33; H, 4.55; N, 5.74. $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_2\text{Ru}_2$ (928.86) ber.: C, 54.30; H, 4.34; N, 6.03%.

Tabelle 3

Relative Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von **4** [$\times 10^4$] ($U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (\bar{a}_i \bar{a}_j)$)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} (\AA^2)
Ru(1)	425.3(5)	915.6(7)	2446.6(5)	487(3)
Ru(2)	-36.6(5)	-1383.8(7)	2245.8(4)	458(3)
P(1)	-1256(2)	-781(2)	1571(1)	514(9)
P(2)	-2(2)	-1903(2)	1231(1)	499(9)
N(1)	17(5)	379(8)	3167(4)	546(32)
N(2)	-201(5)	-696(8)	3079(4)	535(30)
N(3)	1185(5)	-1262(8)	2928(4)	489(28)
N(4)	1397(6)	-148(6)	3006(5)	561(33)
C(1)	-1543(6)	-1220(9)	674(5)	604(36)
C(2)	-815(6)	-1201(9)	531(5)	598(37)
C(3)	-142(6)	839(10)	3664(6)	618(39)
C(4)	-467(6)	1(10)	3919(6)	720(45)
C(5)	-495(6)	-926(10)	3527(6)	608(39)
C(6)	-810(8)	-2061(11)	3556(6)	823(47)
C(7)	46(9)	1993(11)	3921(6)	944(56)
C(8)	1838(6)	-1867(10)	3257(6)	570(40)
C(9)	2441(8)	-1145(12)	3526(6)	755(44)
C(10)	2169(6)	-82(10)	3379(6)	650(45)
C(11)	2567(6)	991(10)	3553(8)	982(51)
C(12)	1799(9)	-3098(10)	3273(6)	893(52)
C(13)	-280(6)	-2848(12)	2397(5)	642(41)
O(13)	-456(6)	-3739(8)	2429(5)	1017(38)
C(14)	780(6)	2304(11)	2865(6)	670(42)
O(14)	1006(5)	3165(8)	3076(5)	1002(36)
C(15)	718(6)	1356(9)	1768(6)	623(41)
O(15)	885(5)	1652(6)	1346(5)	863(33)
C(16)	-705(6)	1436(9)	1831(5)	500(37)
C(17)	-1341(6)	711(8)	1518(5)	504(37)
C(18)	-2095(6)	1132(12)	1110(6)	696(45)
C(19)	-2228(6)	2239(12)	992(6)	676(44)
C(20)	-1621(8)	2972(11)	1274(6)	704(47)
C(21)	-876(6)	2599(10)	1696(6)	616(42)
C(22)	-2024(6)	-1279(11)	1785(5)	626(39)
C(23)	-2302(6)	-623(11)	2164(6)	780(45)
C(24)	-2832(10)	-1053(17)	2369(8)	1144(66)
C(25)	-3080(9)	-2116(20)	2201(8)	1267(70)
C(26)	-2811(8)	-2787(13)	1835(6)	1011(55)
C(27)	-2281(6)	-2358(12)	1625(6)	820(48)
C(28)	-128(8)	-3371(9)	1018(6)	528(38)
C(29)	-772(8)	-3817(12)	504(6)	811(50)
C(30)	-825(13)	-4928(18)	385(11)	1302(94)
C(31)	-240(16)	-5632(13)	757(12)	1140(97)
C(32)	423(11)	-5202(13)	1288(9)	938(67)
C(33)	457(9)	-4063(11)	1398(6)	786(53)
C(34)	818(6)	-1556(8)	1037(6)	498(37)
C(35)	750(6)	-1762(9)	377(6)	646(41)
C(36)	1376(9)	-1535(10)	218(6)	750(49)
C(37)	2047(8)	-1122(10)	726(6)	701(48)
C(38)	2110(6)	-920(9)	1360(6)	688(44)
C(39)	1503(6)	-1121(9)	1534(6)	579(38)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

C(X)	8536(6)	830(11)	5395(6)	1067(47)
Cl(1)	7966(3)	43(4)	4747(3)	1945(23)
Cl(2)	8609(3)	2173(4)	5131(2)	1717(19)
C(A)	0	1/2	1/2	1401(169)
C(B)	654(49)	4817(63)	5089(45)	1633(288)
C(B')	214(31)	5012(38)	4393(27)	918(152)
C(C)	875(19)	4886(24)	4523(16)	1275(102)

- 3** $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-3,5-Me}_2\text{pz})_2(\mu_1\text{-}\eta^1\text{-DPPM})_2$, orange Kristalle: Ausbeute: 510 mg (85%). Gef.: C, 60.31; H, 4.72; N, 4.55; O, 4.87. $\text{C}_{64}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_4\text{Ru}_2$ (1273.16) ber.: C, 60.37; H, 4.59; N, 4.40; O, 5.03%.
- 4** $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_2(\text{CO})_3(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-3,5-Me}_2\text{pz})_2[\mu_1\text{-}\eta^2\text{-PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}(\text{C}_6\text{H}_4)]$, beige Kristalle, Ausbeute: 339 mg (77%). Gef.: C, 51.04; H, 4.27; N, 6.04. $\text{C}_{39}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_3\text{P}_2\text{Ru}_2 \cdot 0.75\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (938.51) ber.: C, 50.87; H, 4.24; N, 5.97%.
- 5a,5b** $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_2(\text{CO})_3(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-3,5-Me}_2\text{pz})_2[\mu_1\text{-}\eta^2\text{-PPh}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{CH}_2\text{PPh}(\text{C}_6\text{-H}_4)]$, beiger Feststoff, Ausbeute: 342 mg (71%). Gef.: C, 57.21; H, 5.53; N, 5.69. $\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_3\text{P}_2\text{Ru}_2 \cdot 0.3\text{C}_6\text{H}_{12}$ (982.20) ber.: C, 57.22; H, 5.29; N, 5.70%.

Kristalldaten und Röntgenstrukturanalyse von 4

Raumgruppe $P2_1/n$, Gitterkonstanten $a = 19.185(7)$, $b = 12.113(4)$, $c = 21.547(8)$ Å, $\beta = 115.58(3)^\circ$, $V = 4516.5$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.366$ g cm⁻³, $\mu = 8.1$ cm⁻¹, alle Röntgenmessungen mit Mo- K_α -Strahlung (Stoe-Siemens Vierkreisdiffraktometer, $\lambda = 0.71073$ Å, Raumtemperatur).

Intensitätsdaten. ω/θ -Betrieb, $\theta_{\text{max}} = 20^\circ$; zwei Kristalle wurden für die Datenaufnahme benutzt: Kristall 1 erlitt für den Bereich 3–30° (in 2θ) einen 15%igen Intensitätsabfall der vier pro Stunde gemessenen Standardreflexe, für Kristall 2 betrug der Intensitätsverlust 25% für den Bereich 30–40° (in 2θ). 3741 unabhängige Reflexe, nur Lp-Korrektur, 2698 Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$ wurden verwendet. Strukturbestimmung mittels SHELXS-86 [17], alle weiteren Berechnungen SHELX-76 [18]. Wasserstoffatome wurden in idealisierte Positionen mit verfeinerbaren isotropen Temperaturfaktoren (C–H 1.08 Å, H–C–H 109.5°) eingesetzt. Ein Molekül Dichlormethan und ein fehlgeordnetes n-Pentanmolekül wurden aus Differenzdichtekarten gefunden, ihre H-Atome nicht bestimmt. Verfeinerung mit gewichteten anisotropischen Temperaturfaktoren nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate ergab $R = 0.045$, $R_w = 0.042$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_0) + 0.00124(F_0^2)$. Restelektronendichte in der abschliessenden Differenzdichtekarte +0.52(max) bei n-Pentan, –0.43(min) e Å⁻³. Nicht in SHELX-76 [18] enthaltene Formfaktorwerte wurden Literatur [19] entnommen.

Dank

Für finanzielle Unterstützung sind wir dem Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique, der Karl-Winnacker-Stiftung sowie der Stiftung Volkswagenwerk zu grossem Dank verpflichtet. Dem Johnson Matthey Technologie Centre danken wir für eine Spende von Ruthenium(III)-chlorid-hydrat.

Literatur

- 1 M.A. Bennett, M.I. Bruce and T.W. Matheson in G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Hrsg.), 'Comprehensive Organometallic Chemistry', Pergamon Press, Oxford, 1982, Vol. IV, S. 823 ff.
- 2 G.R. Crooks, B.F.G. Johnson, J. Lewis, I.G. Williams und G. Gamlen, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 2761.
- 3 J.A. Cabeza, C. Landazuri, L.A. Oro, A. Tiripicchio und M. Tiripicchio-Camellini, *J. Organomet. Chem.*, 322 (1987) C16.
- 4 F. Neumann und G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 367 (1989) 175.
- 5 F. Neumann und G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 379 (1989) 139.
- 6 S.J. Sherlock, M. Cowie, E. Singleton und M.M. de V. Steyn, *J. Organomet. Chem.*, 361 (1989) 353.
- 7 H. Schumann, J. Opitz und J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.*, 128 (1977) 253.
- 8 H. Schumann und J. Opitz, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 1385.
- 9 M. Rotem, Y. Shvo, J. Goldberg und U. Shmueli, *Organometallics*, 3 (1984) 1758.
- 10 M. Rotem, I. Goldberg, U. Shmueli und Y. Shvo, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 185.
- 11 M. Spohn, T. Vogt und J. Strähle, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 1373.
- 12 G. Süß-Fink, G. Herrmann, P. Morys, J. Ellermann und A. Veit, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) 263.
- 13 S.J. Sherlock, M. Cowie, E. Singleton und M.M. de V. Steyn, *Organometallics*, 7 (1988) 1663.
- 14 U. Matteoli, G. Menchi, P. Frediani, M. Bianchi und F. Piacenti, *J. Organomet. Chem.*, 285 (1985) 281.
- 15 G.F. Schmidt und G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 362 (1989) 179.
- 16 T.V. Asworth, D.C. Liles und E. Singleton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 1317.
- 17 G.M. Sheldrick, "SHELXS-86". Program for Crystal Structure Determination, University of Göttingen, Federal Republic of Germany, (1986).
- 18 G.M. Sheldrick, "SHELX-76". Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England, (1976).
- 19 International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, England, (1974).
- 20 C.K. Johnson, ORTEP-II. Report 5138, Oak Ridge National Laboratory. Oak Ridge. Tennessee, USA.