

Journal of Organometallic Chemistry, 427 (1992) 379–393
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22441

Übergangsmetall–Heteroallen-Komplexe

XXV *. Reaktionen von Ketenimin mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$

Wolfram Ziegler und Ulrich Behrens

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13 (Deutschland)

(Eingegangen den 14. Oktober 1991)

Abstract

N-Tolyl-diphenylketenimine ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{NAr}$, Ar = *p*-tolyl; $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}$) (1) reacts with $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in boiling toluene to yield a trinuclear and a dinuclear complex of formula $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N})$ (4) and $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N})$ (5). Reaction of 4 with CO leads to $\text{Ru}(\text{CO})_5$ and complex 5. PMe_3 and PPh_3 react both with 4 and 5 to give the dinuclear phosphane-substituted complexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\text{PMe}_3)(\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N})$ (6) and $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N})$ (7), respectively. The structures of the compounds 4, 6 and 7 were determined by X-ray diffraction.

Zusammenfassung

N-Tolyl-diphenylketenimin ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{NAr}$, Ar = *p*-tolyl; $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}$) (1) reagiert mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in siedendem Toluol zu einem drei- und einem zweikernigen Komplex der Zusammensetzung $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N})$ (4) und $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N})$ (5). Die Umsetzung von 4 mit CO führt zu $\text{Ru}(\text{CO})_5$ und Komplex 5. PMe_3 und PPh_3 reagieren sowohl mit 4 als auch 5 zu den zweikernigen phosphan-substituierten Komplexen $\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\text{PMe}_3)(\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N})$ (6) und $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N})$ (7). Die Strukturen der Verbindungen 4, 6 und 7 wurden röntgenographisch bestimmt.

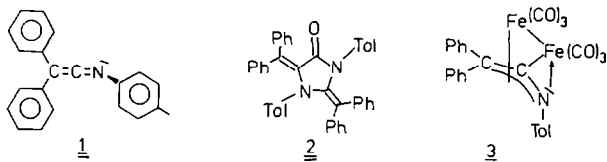
Einleitung

Vor einiger Zeit berichteten wir über die Reaktionen von Ketenimininen mit Eisen-carbonylen [2] sowie über Folgereaktionen der erhaltenen Eisenkomplexe mit Phosphanen und Phosphiten [3]. Bei der Reaktion von *N*-Tolyl-diphenylketenimin (1) mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (Bestrahlung) z.B. entsteht als Hauptprodukt (60%) der

Correspondence to: Dr. U. Behrens, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King Platz 6, W-2000 Hamburg 13, Deutschland.

* XXIV. Mitteilung siehe Lit. 1.

organische Heterocyclus **2** neben dem Aza-allyl-Komplex **3** (24%), der als Liganden ein η^3 (C,C,N)-koordiniertes Ketenimin besitzt [2].



In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Reaktion des Triarylketenimins **1** mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und über Folgereaktionen der erhaltenen Ru-Komplexe mit CO, PMe_3 und PPh_3 .

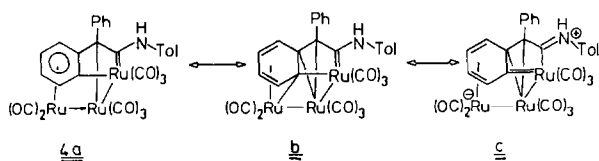
Präparative Ergebnisse

N-Tolyl-diphenylketenimin (**1**) ($\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}$) reagiert mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in siedendem Toluol (Reaktionszeit 13 h) in etwa gleicher Ausbeute (gut 40%) zu je einem drei- und einem zweikernigen Ru-Komplex der analytischen Zusammensetzung $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N})$ (**4**) bzw. $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N})$ (**5**). Nach nur achtstündigem Kochen kann auch schon gut 40% an **4** erzielt werden; Komplex **5** wird jedoch neben unumgesetztem $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in deutlich geringerer Ausbeute erhalten. Verbindung **5** scheint also ein Folgeprodukt des dreikernigen Komplexes **4** zu sein. Der Bau von **4** konnte nur durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Aus ihr folgt, daß die Struktur der Verbindung **4** durch die drei mesomeren Grenzformeln **4a**, **b** und **c** beschrieben werden kann (siehe Schema 1).

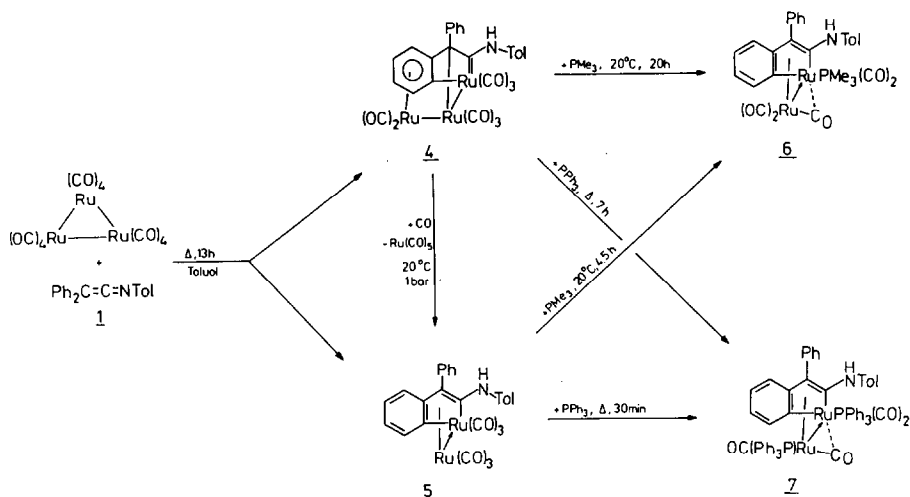
Leitet man durch eine Lösung des dreikernigen Komplexes **4** in Toluol Kohlenmonoxid, so wird $\text{Ru}(\text{CO})_5$ ausgetrieben (IR-spektroskopisch nachgewiesen) und es entsteht in fast quantitativer Ausbeute die Zweikernverbindung **5**, ein Ruthenainden-Komplex (die Strukturen von zwei Phosphansubstitutionsprodukten wurden röntgenographisch bestimmt).

Die Umsetzung der Komplexe **4** und **5** mit PMe_3 führt zum selben Reaktionsprodukt **6**. Läßt man den dreikernigen Komplex **4** mit PMe_3 reagieren, so wird das an den Phenylring gebundene Ruthenium entfernt und es entsteht der einfach substituierte Ruthenainden-Komplex **6** in 36%iger Ausbeute. Bessere Ausbeuten an **6** (66%) erhält man bei der Umsetzung von **5** mit PMe_3 . Hier wird lediglich ein CO-Ligand gegen PMe_3 ausgetauscht. Die Struktur von **6** wurde röntgenographisch bestimmt.

Bei der Umsetzung der Komplexe **4** und **5** mit PPh_3 in siedendem Toluol wird eine ähnliche Reaktion beobachtet. In beiden Fällen wird ein Diphosphansubstitutionsprodukt der Verbindung **5** gebildet (Komplex **7**). Die Ausbeute ist bei der



Schema 1. Mesomere Grenzformeln von **4**.



Schema 2. Reaktion von dem Ketenenimin **1** mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und Folgereaktionen mit Phosphanen.

Reaktion von **5** mit PPh_3 bei kürzerer Reaktionszeit (30 min) deutlich besser (81%) als bei **4** (Reaktionszeit 7 h; Ausbeute 31%).

Röntgenographische Untersuchungen *

Röntgenstrukturanalyse von $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N})$ (**4**)

Geeignete Einkristalle wurden durch Diffusion von Hexan in eine Lösung der Substanz in Ether erhalten.

Kristalldaten. $\text{C}_{29}\text{H}_{17}\text{NO}_8\text{Ru}_3$; Kristallgröße $0.5 \times 0.4 \times 0.15 \text{ mm}^3$; monoklin, $P2_1/c$, a 1049.2(4), b 1375.9(3), c 1949.1(4) pm, β $97.53(2)^\circ$, V $2789(1) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $d(\text{ber.})$ 1.93 g cm^{-3} , lin. Absorptionskoeff. μ 14.9 cm^{-1} .

Auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer wurden 4782 unabhängige, signifikante Reflexe [$F_o > 4\sigma(F_o)$; Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -Scan] im Bereich $5^\circ < 2\theta < 54^\circ$ gemessen. Das Phasenproblem wurde durch die Patterson-Methode gelöst. Eine Differenz-Fourier-Synthese lieferte die Koordinaten der leichteren Atome O, N und C, die mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert wurden. Die Position des H-Atoms am Stickstoff (H1) wurde der Fouriersynthese entnommen, ebenso die Lagen der Wasserstoffatome des koordinierten Sechsrings (alle H-Atome mit individuellen, isotropen Temperaturfaktoren und $d(\text{C-H}) = 96 \text{ pm}$ verfeinert). Die Positionen aller übrigen H-Atome wurden berechnet.

Der abschließende R -Wert beträgt $R = 0.047$; $R_w = 0.046$; Gewichtung $w = (\sigma_F^2 + 0.0010F^2)^{-1}$. Die Atomparameter von **4** sind in Tabelle 4 aufgelistet, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 1. Figur 1 zeigt eine Zeichnung des Moleküls mit Angabe der Atomnumerierung.

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55826, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **4**

Ru1–Ru2	280.1(1)	O1–C22	111.9(9)
Ru1–C1	206.5(6)	O2–C23	113.2(9)
Ru1–C4	208.2(5)	O3–C24	113.0(8)
Ru1–C22	194.0(7)	O4–C25	113.1(8)
Ru1–C23	190.9(7)	O5–C26	114.6(9)
Ru1–C24	195.8(6)	O6–C27	112.4(8)
Ru2–Ru3	291.9(1)	O7–C28	114.1(8)
Ru2–C2	225.6(5)	O8–C29	114.5(10)
Ru2–C3	249.3(5)	N–C1	133.7(7)
Ru2–C25	186.8(6)	N–C15	143.2(7)
Ru2–C26	189.9(7)	C1–C2	145.0(7)
Ru2–C27	193.9(6)	C2–C3	143.7(7)
Ru3–C3	242.5(5)	C2–C9	150.9(8)
Ru3–C4	237.6(5)	C3–C4	145.7(8)
Ru3–C5	226.0(6)	C3–C8	142.7(7)
Ru3–C6	225.2(7)	C4–C5	141.4(8)
Ru3–C7	226.4(6)	C5–C6	140.6(9)
Ru3–C8	228.2(6)	C6–C7	142.0(10)
Ru3–C28	185.2(6)	C7–C8	139.7(9)
Ru3–C29	187.2(8)		
Ru2···C1	266.1(5)	Ru2···C4	277.4(6)
C1–N–C15	125.7(5)	Ru1–C1–N	131.0(4)
N–C1–C2	116.8(5)	Ru1–C1–C2	111.9(4)
C1–Ru1–C4	79.1(2)	C1–C2–C3	112.1(4)
Ru1–Ru2–Ru3	88.5(1)	C2–C3–C4	115.7(5)
C4–C3–C8	118.2(5)	C2–Ru2–C3	34.8(2)
Ru1–C4–C3	111.8(4)	C3–C4–C5	117.4(5)
C22–Ru1–Ru2–C26	17.3(3)		
C24–Ru1–Ru2–C25	20.6(3)		
C26–Ru2–Ru3–C29	–10.5(3)		
C27–Ru2–Ru3–C28	–17.1(3)		
C1–C2–C3–C4	16.0(7)		

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß ein dreikerniger Komplex mit fast rechtwinkliger Anordnung der Rutheniumatome vorliegt. Ein Phenylring des ursprünglichen *N*-Tolyl-diphenylketenimins ist orthometalliert worden; das hier ehemals vorhandene H-Atom ist zum Stickstoffatom gewandert. Dieses Wasserstoffatom (H1) konnte einwandfrei in der Differenzfouriersynthese lokalisiert werden. Außerdem ist im Festkörper-IR-Spektrum deutlich eine NH-Streckschwingung zu erkennen.

Das Atom Ru1 ist in *ortho*-Position an einen Phenylring und an das mittlere Kohlenstoffatom des ehemaligen Ketensystems gebunden. Die Ru–C-Bindungslängen sind mit 208.2(5) und 206.5(6) pm auffallend kurz. Für die mit **4** verwandten Komplexe **6** und **7** findet man z.B. entsprechende Ru–C-Bindungslängen um 214 pm. Es liegt also Mesomerie zwischen Einfach- und Doppelbindung vor (siehe hierzu die Grenzstrukturen **4a**, **b** und **c**). Das Atom Ru2 ist mit den beiden anderen Ru-Atomen über zwei unterschiedlich lange Einfachbindungen verknüpft (Ru2–Ru1 280.1(1), Ru2–Ru3 291.9(1) pm; vergl. Ru₃(CO)₁₂

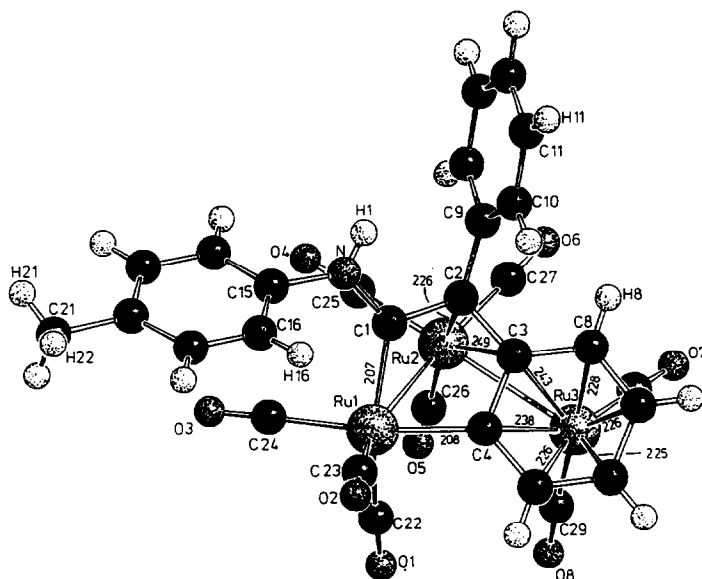


Fig. 1. SCHAKAL-Zeichnung von 4 (Abstände in pm).

Ru–Ru 285.4 pm [4]); außerdem ist es an das Kohlenstoffatom C2 koordiniert (Ru2–C2 225.6(5) pm). Eine schwache Wechselwirkung tritt auch noch zum C-Atom C3 auf (Ru2–C3 249.3(5) pm). Das dritte Metallatom Ru3 ist mit sehr unterschiedlichen Abständen an den orthometallierten Phenylring koordiniert. Die Bindungslängen von Ru3 zu C5 bis C8 liegen mit 225.2(7)–228.2(6) pm im üblichen Bereich von an Ruthenium π -gebundenen aromatischen Ringen (219–231 pm [5]). Der Abstand zu C4 (237.6(5) pm) ist etwas, der zu C3 (242.5(5) pm) deutlich verlängert.

Aus den röntgenographisch erhaltenen Abständen ergibt sich, daß sich die Verbindung 4 als Resonanzhybrid der drei mesomeren Grenzformeln **4a**, **b** und **c** darstellen läßt. Die in der Grenzstruktur **c** auftretende C–N-Doppelbindung kommt in der Struktur durch einen C1–N-Abstand von nur 133.7(7) pm zum Ausdruck. Dieser Wert liegt zwischen einem C–N-Einfachbindungs- und Doppelbindungsabstand (147 bzw. 128 pm).

Der koordinierte Phenylring ist nicht mehr planar. Die Atome C3 und C4 liegen um 12.0(5) bzw. 6.1(6) pm oberhalb der von C5 bis C8 definierten Ebene. Der Fünfring aus den Atomen Ru1, C1, C2, C3, C4 ist ebenfalls nicht planar, sondern besitzt Briefumschlagkonformation, wobei das Atom C1 um 52.2(5) pm aus der Ebene der anderen vier Atome herausragt. Dadurch wird der Abstand Ru2 \cdots C1 (266.1(5) pm) zu groß, als daß noch eine Bindung vorliegen könnte.

Röntgenstrukturanalyse von $Ru_2(CO)_5(PMe_3)(C_{21}H_{17}N)$ (6) und $Ru_2(CO)_4(PPh_3)_2(C_{21}H_{17}N)$ (7)

Kristalldaten von 6. $C_{29}H_{26}NO_5PRu_2$; Kristallgröße $0.5 \times 0.35 \times 0.3$ mm³; monoklin, $P2_1/n$, a 906.3(1), b 1906.3(2), c 1715.6(1) pm, β 99.40(1)°, V 2924.2(4) $\times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $d(\text{ber.})$ 1.59 g cm⁻³, lin. Absorptionskoeff. μ 10.1 cm⁻¹.

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **6**

Ru1–Ru2	273.3(1)	Ru2–C29	185.9(3)
Ru1–P	233.3(1)	N–C1	136.8(4)
Ru1–C1	212.4(3)	N–C15	141.7(4)
Ru1–C4	214.5(3)	C1–C2	141.9(4)
Ru1–C25	193.6(4)	C2–C3	146.0(4)
Ru1–C26	191.2(4)	C2–C9	149.7(4)
Ru1–C27	223.6(3)	C3–C4	142.8(4)
Ru2–C1	244.2(3)	C3–C8	141.5(5)
Ru2–C2	233.6(3)	C4–C5	142.5(5)
Ru2–C3	235.6(3)	C5–C6	135.6(5)
Ru2–C4	227.1(3)	C6–C7	140.1(5)
Ru2–C27	198.1(4)	C7–C8	137.4(5)
Ru2–C28	185.8(4)		
P–Ru1–C1	90.8(1)	Ru1–C4–C3	114.9(2)
P–Ru1–C4	88.8(1)	Ru1–C4–C5	128.4(2)
P–Ru1–C26	93.4(1)	C3–C4–C5	116.0(3)
P–Ru1–C27	178.6(1)	C4–C5–C6	122.0(3)
C1–Ru1–C4	78.0(1)	C5–C6–C7	120.9(3)
C1–Ru1–C26	168.7(1)	C6–C7–C8	120.3(3)
C4–Ru1–C25	177.4(1)	C3–C8–C7	119.4(3)
C26–Ru1–C27	88.0(1)	Ru1–C25–O1	172.5(3)
C1–N–C15	126.5(3)	Ru1–C26–O2	177.9(3)
Ru1–C1–C2	115.6(2)	Ru1–C27–O3	135.6(3)
Ru1–C1–N	127.5(2)	Ru2–C27–O3	143.8(3)
C1–C2–C3	115.8(3)	Ru2–C28–O4	177.5(3)
C2–C3–C4	114.7(3)	Ru2–C29–O5	178.5(3)
C4–C3–C8	121.3(3)		

Kristalldaten von 7. $C_{61}H_{47}NO_4P_2Ru_2 \cdot CH_2Cl_2$; Kristallgröße $0.7 \times 0.3 \times 0.2$ mm³; monoklin, $P2_1/n$, a 956.4(1), b 2121.2(3), c 2853.7(5) pm, β 92.40(1)°, V 5784(2) $\times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $d(\text{ber.})$ 1.39 g cm⁻³, lin. Absorptionskoeff. μ 6.4 cm⁻¹.

Auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer wurden für **6** 5474, für **7** 7198 unabhängige, signifikante Reflexe [$F_o > 5\sigma(F_o)$ für **6**, $F_o > 4\sigma(F_o)$ für **7**; Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -Scan] im Bereich $5^\circ < 2\theta < 58^\circ$ (betrifft **6**) bzw. $5^\circ < 2\theta < 51^\circ$ (betrifft **7**) gemessen. Das Phasenproblem wurde durch die Patterson-Methode gelöst. Differenz-Fourier-Synthesen lieferten die Koordinaten der leichteren Atome. Alle Atome (außer H-Atome) wurden mit individuellen, anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert.

Bei Komplex **6** sind die Methylgruppen am Phosphor fehlgeordnet. Es wurden zwei Lagen mit Besetzungsfaktoren von 0.6 bzw. 0.4 verfeinert. Der abschließende R -Wert beträgt $R = 0.031$ ($R_w = 0.031$; Gewichtung $w = (\sigma_F^2 + 0.0003F^2)^{-1}$). Die Atomkoordinaten finden sich in Tabelle 5, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 2; Figur 2 zeigt eine Schakal-Zeichnung des Komplexes mit Angabe der Atomnumerierung.

Komplex **7** kristallisiert mit einem Molekül Dichlormethan je Formeleinheit Komplex. Das Dichlormethan ist fehlgeordnet und verteilt sich auf zwei verschiedene Lagen. Es ergab sich ein abschließender R -Wert von $R = 0.068$ ($R_w = 0.069$; Gewichtung $w = (\sigma_F^2 + 0.0013F^2)^{-1}$). Die Atomkoordinaten sind in Tabelle

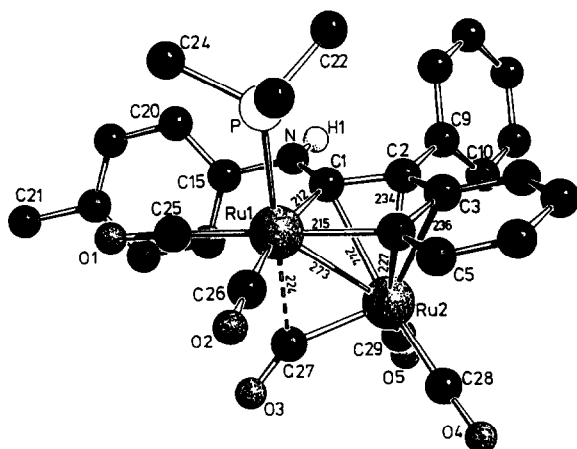


Fig. 2. SCHAKAL-Zeichnung von 6 (Abstände in pm).

6, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tabelle 3 aufgeführt; Figur 3 zeigt eine Schakal-Zeichnung des Moleküls mit Angabe der Atomnumerierung.

Die Röntgenstrukturanalysen zeigen, daß es sich bei den beiden Komplexen 6 und 7 um Ruthenainden-Systeme handelt, bei denen an dem Fünfring eine

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) von 7

Ru1–Ru2	272.3(1)	Ru2–C61	183.3(9)
Ru1–P1	233.3(2)	N–C1	138.8(11)
Ru1–C1	215.0(8)	N–C15	141.5(12)
Ru1–C4	213.1(8)	C1–C2	141.1(11)
Ru1–C58	190.0(9)	C2–C3	145.1(12)
Ru1–C59	191.0(10)	C2–C9	148.9(11)
Ru1–C60	248.1(9)	C3–C4	143.6(12)
Ru2–P2	231.2(2)	C3–C8	142.8(12)
Ru2–C1	231.7(8)	C4–C5	143.2(12)
Ru2–C2	233.5(8)	C5–C6	136.2(14)
Ru2–C3	242.6(9)	C6–C7	141.2(14)
Ru2–C4	233.4(8)	C7–C8	136.3(14)
Ru2–C60	189.8(9)		
C58–Ru1–C59	92.3(4)	C2–C3–C4	114.5(7)
C1–Ru1–C4	77.3(3)	C4–C3–C8	121.3(8)
P1–Ru1–C60	179.5(2)	Ru1–C4–C3	115.5(6)
P1–Ru1–C59	91.3(3)	C3–C4–C5	116.4(8)
P1–Ru1–C4	92.1(2)	C4–C5–C6	121.3(8)
C60–Ru2–C61	97.3(4)	C5–C6–C7	121.1(9)
P2–Ru2–C61	87.9(3)	C6–C7–C8	120.9(9)
P2–Ru2–C60	95.5(3)	C3–C8–C7	118.9(9)
C1–N–C15	129.6(7)	Ru1–C58–O1	177.0(8)
Ru1–C1–N	129.5(6)	Ru1–C59–O2	174.3(9)
N–C1–C2	114.0(7)	Ru2–C60–O3	157.1(8)
Ru1–C1–C2	115.4(6)	Ru1–C60–O3	126.5(7)
C1–C2–C9	123.8(7)	Ru2–C61–O4	177.7(8)
C1–C2–C3	116.1(7)		

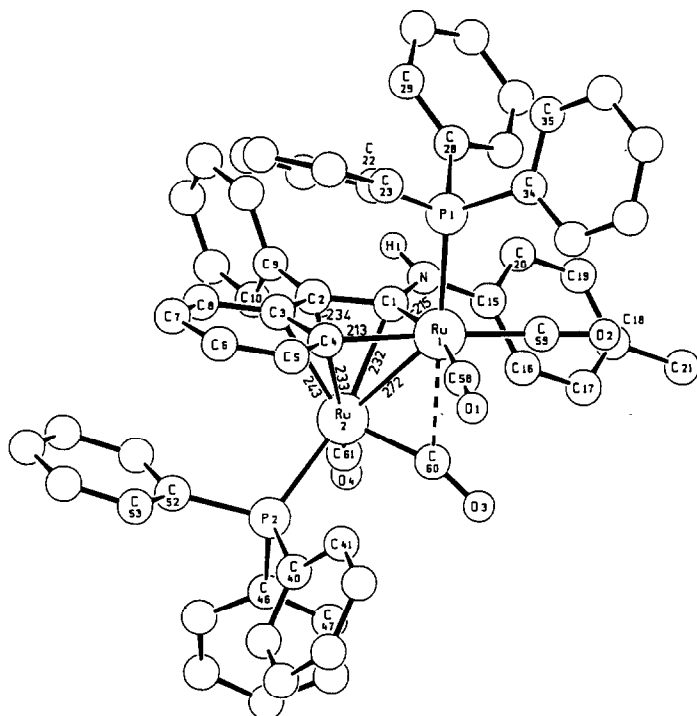
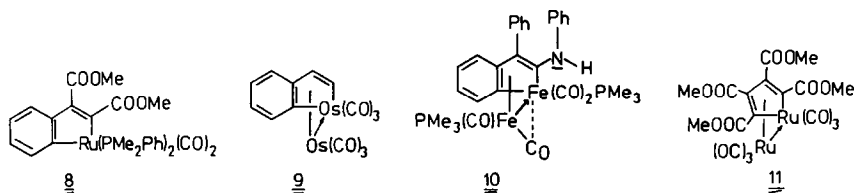


Fig. 3. SCHAKAL-Zeichnung von 7 (Abstände in pm).

$\text{Ru}(\text{CO})_3$ -Gruppe koordiniert ist. Die Struktur eines einkernigen Ruthenainden-Komplexes **8** wurde kürzlich beschrieben [6]; schon länger bekannt ist die Struktur eines zweikernigen Osmainden-Komplexes **9** [7]. Zu **6** existiert eine ähnliche Eisenverbindung **10** mit zwei PMe_3 -Gruppen im Molekül [3]. Komplex **10** erhielten wir als Nebenprodukt bei der Umsetzung des Ketenimineisenkomplexes $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{triphenylketenimin})$ mit PMe_3 .

Die Fünfringe des Ruthenaindenteils weichen nur wenig von der Planarität ab. Ähnliches gilt für die Indensechsringe. Fünf- und Sechsring sind etwas gegeneinander geneigt (7.3° im PMe_3 -Komplex **6**, 8.9° im PPh_3 -Komplex **7**). Im Sechsring treten unterschiedliche Bindungslängen auf mit verkürzten Abständen C5–C6 und C7–C8. Die Ru–Ru-Bindungen unterscheiden sich mit 273.3(1) (**6**) und 272.3(1) pm (**7**) kaum und liegen in dem Bereich, der auch für $\text{Ru}(\text{CO})_3$ -Ruthenolkomplexe und dem Osmiumkomplex **9** gefunden wird (z.B. Komplex **11**: 273.4(2) pm [8]; Komplex **9**: 275.4(2) pm [7]). Die Ru–C-Abstände im Ruthenaindensystem unterscheiden sich untereinander und in den beiden Komplexen **6** und **7** nur leicht, der Mittelwert mit 214.0 pm ist etwas größer als im Komplex **8** (211 pm; [6]) und **11** (207 pm; [8]). Die Ru2–C1 bis C4 Bindungen sind unterschiedlich lang. Bei der Verbindung **6** ist die Schwankungsbreite mit 17 pm dabei besonders groß.



Beiden Komplexen **6** und **7** gemeinsam ist ferner eine halbverbrückende (“semi-bridging”) CO-Gruppe vom Ru2 zum Ru1. Diese Gruppe ist auch im IR-Spektrum durch eine CO-Bande bei relativ niedrigen Wellenzahlen (um 1825 cm^{-1} ; KBr) zu erkennen. Bei Komplex **6** ist die halbverbrückende CO-Gruppe deutlich stärker abgewinkelt als in Komplex **7** ($143.8(3)$ gegenüber $157.1(8)^\circ$). Entsprechend beträgt der $\text{Ru1} \cdots \text{CO}$ Abstand für **6** nur $223.6(3)\text{ pm}$ (vergl. **7**: $\text{Ru1} \cdots \text{CO}$ $248.1(9)\text{ pm}$). Halbverbrückende CO-Gruppen werden auch bei Ferrolen häufig beobachtet [9], wobei verglichen mit den Ferrolen die Abknickung der halbverbrückenden CO-Gruppe des Komplexes **6** extrem stark ist.

Experimenteller Teil

N-Tolyl-diphenylketenimin wurde nach [10] synthetisiert. Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt. IR-Spektren: Perkin–Elmer 325 und 1720; ^1H -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR Spektren: Bruker WP-80, MSL-300 und AM-360; Röntgen: Syntex P2₁. Rechnungen basieren auf folgenden Programmen: Patterson (SHELXS-86 [11]); Fourier- und LSQ-Rechnungen (SHELX-76 [12]); Abstände, Winkel und LSQ-Ebenen (PARST7 und PLATON [13]); Molekülzeichnungen (SCHAKAL [14]).

Synthese von $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N})$ (**4**) und $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N})$ (**5**)

Eine Lösung von 1.0 g (1.56 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und 0.44 g (1.56 mmol) *N*-*p*-Tolyl-diphenylketenimin in 40 ml Toluol wird 13 h lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Einengen wird der gesamte Ansatz an Kieselgel (Säule 17 cm , Laufmittel Toluol/Hexan $1/1$) chromatographiert. Als erstes läuft $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N})$ (**5**) als gelbbraune Zone von der Säule. Nach Wechsel des Laufmittels zu Toluol/Hexan $2/1$ wird als nächstes $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N})$ (**4**) eluiert (gelb-orange Zone). Es folgen noch zwei braune Zonen, die jedoch nur sehr wenig Substanz enthalten. Die beiden Lösungen der Komplexe **4** und **5** werden zum Öl eingengt, mit Hexan versetzt und bei -35°C auskristallisiert.

Komplex 4. Ausbeute: 0.53 g (42%); Eigenschaften: Gelbe Kristalle, wenig löslich in Hexan, löslich in Toluol, Ether, Dichlormethan, Aceton; Schmp. 232°C (Zers.).

IR (KBr): $\nu(\text{NH})$ 3306m ; $\nu(\text{CO})$ 2067s , 2029s , 2000s , 1981s , 1970s , 1954m , 1919s cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz): 7.63 (s, NH); 7.37 – 7.61 (m, C_6H_5 , 5H); 7.16 (s, C_6H_4 , 4H); 6.43 (m, 1H), 5.74 (m, 1H), 5.06 (m, 1H), 3.70 (m, 1H) (koordinierter C_6H_4 -Ring); 2.33 (s, CH_3) ppm. ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 91 MHz): 229.8 , 204.5 , 202.2 , 201.1 , 196.9 , 193.2 (5CO und C1); 195.5 (breit, $\text{Ru}_2(\text{CO})_3$); 140.9 , 137.2 , 136.7 , 136.3 , 133.3 , 131.0 , 130.2 , 129.9 (3C), 128.5 , 126.7 (2C), 122.9 ; 99.1 , 91.9 , 89.3 , 71.4 , 69.8 ; 21.0 (CH_3) ppm. Analyse: Gef.: C, 42.5 ; H, 2.20 ; N, 2.15 . $\text{C}_{29}\text{H}_{17}\text{NO}_8\text{Ru}_3$ (810.7) ber.: C, 43.0 ; H, 2.11 ; N, 1.73% .

Tabelle 4

Atomparameter von $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N})$ (4)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ru1	0.38149(4)	0.08840(3)	0.32871(2)	0.0402(4)
Ru2	0.35976(4)	0.19050(3)	0.20340(2)	0.0388(4)
Ru3	0.13280(4)	0.07415(3)	0.15550(2)	0.0435(4)
O1	0.1318(5)	0.1739(5)	0.3675(3)	0.089(7)
O2	0.4079(6)	-0.0964(4)	0.4147(3)	0.089(7)
O3	0.5414(5)	0.2250(4)	0.4322(3)	0.076(6)
O4	0.5929(5)	0.3073(4)	0.2573(3)	0.077(6)
O5	0.1690(6)	0.3418(4)	0.2410(3)	0.086(6)
O6	0.3422(6)	0.2551(4)	0.0522(2)	0.075(6)
O7	0.0495(6)	0.1676(4)	0.0183(3)	0.084(7)
O8	-0.0723(6)	0.1915(5)	0.2124(3)	0.103(8)
N	0.6533(5)	0.0641(4)	0.2837(2)	0.044(4)
H1	0.690(6)	0.056(4)	0.249(3)	0.04(2)
C1	0.5254(5)	0.0636(4)	0.2680(3)	0.039(4)
C2	0.4748(5)	0.0534(4)	0.1955(3)	0.038(4)
C3	0.3486(5)	0.0110(4)	0.1862(3)	0.039(4)
C4	0.2814(5)	0.0108(4)	0.2471(3)	0.043(5)
C5	0.1611(6)	-0.0370(5)	0.2415(3)	0.051(6)
H5	0.122(5)	-0.047(4)	0.280(3)	0.04(2)
C6	0.1041(7)	-0.0834(5)	0.1809(4)	0.059(7)
H6	0.024(7)	-0.114(5)	0.178(4)	0.08(2)
C7	0.1685(7)	-0.0796(4)	0.1213(3)	0.054(6)
H7	0.122(6)	-0.109(5)	0.074(3)	0.06(2)
C8	0.2845(6)	-0.0292(4)	0.1235(3)	0.044(5)
H8	0.325(5)	-0.024(4)	0.088(3)	0.036(14)
C9	0.5662(5)	0.0375(4)	0.1429(3)	0.042(5)
C10	0.6007(7)	-0.0557(4)	0.1271(3)	0.061(7)
C11	0.6971(8)	-0.0729(5)	0.0860(4)	0.069(8)
C12	0.7574(7)	0.0032(6)	0.0591(3)	0.065(7)
C13	0.7225(7)	0.0954(6)	0.0723(4)	0.069(8)
C14	0.6274(6)	0.1139(5)	0.1132(3)	0.057(6)
C15	0.7224(5)	0.0707(4)	0.3519(3)	0.042(5)
C16	0.7099(5)	-0.0018(4)	0.3999(3)	0.048(5)
C17	0.7722(6)	0.0062(5)	0.4657(3)	0.052(6)
C18	0.8503(6)	0.0853(5)	0.4856(3)	0.050(6)
C19	0.8669(6)	0.1556(5)	0.4363(3)	0.053(6)
C20	0.8029(6)	0.1477(5)	0.3697(3)	0.053(6)
C21	0.9170(7)	0.0952(5)	0.5599(3)	0.068(8)
H21	0.995(3)	0.132(4)	0.5602(7)	0.12(2)
H22	0.938(5)	0.0317(8)	0.5787(12)	0.12(2)
H23	0.861(3)	0.128(4)	0.5876(8)	0.12(2)
C22	0.2242(7)	0.1407(5)	0.3563(3)	0.059(6)
C23	0.3975(6)	-0.0258(5)	0.3848(3)	0.057(6)
C24	0.4853(6)	0.1740(5)	0.3941(3)	0.052(6)
C25	0.5045(6)	0.2640(4)	0.2367(3)	0.049(5)
C26	0.2383(7)	0.2830(5)	0.2268(4)	0.058(6)
C27	0.3484(6)	0.2292(4)	0.1072(3)	0.052(6)
C28	0.0822(6)	0.1338(5)	0.0712(3)	0.057(6)
C29	0.0083(7)	0.1486(6)	0.1919(4)	0.069(7)

Tabelle 5

Atomparameter von Ru₂(CO)₅(PMe₃)₂(C₂₁H₁₇N) (6)

Atom	x	y	z	U _{eq}
Ru1	0.06075(3)	0.17411(1)	0.06326(2)	0.0461(2)
Ru2	0.00215(3)	0.27639(1)	0.16554(1)	0.0421(2)
P	0.13889(11)	0.17508(5)	-0.05975(6)	0.0616(9)
N	0.3698(3)	0.23961(14)	0.1397(2)	0.052(3)
H1	0.424(4)	0.273(2)	0.149(2)	0.060(11)
O1	0.2239(3)	0.03615(14)	0.1113(2)	0.083(3)
O2	-0.2197(3)	0.0889(2)	0.0050(2)	0.094(4)
O3	-0.0316(3)	0.13137(14)	0.2270(2)	0.077(3)
O4	-0.3052(3)	0.3123(2)	0.1973(2)	0.078(3)
O5	0.1230(4)	0.3205(2)	0.3321(2)	0.100(4)
C1	0.2239(3)	0.2507(2)	0.1066(2)	0.044(3)
C2	0.1785(3)	0.3216(2)	0.0937(2)	0.044(3)
C3	0.0310(3)	0.3322(2)	0.0464(2)	0.044(3)
C4	-0.0574(3)	0.2702(2)	0.0319(2)	0.048(3)
C5	-0.2045(4)	0.2794(2)	-0.0110(2)	0.057(3)
H5	-0.267(4)	0.240(2)	-0.026(2)	0.054(9)
C6	-0.2554(4)	0.3428(2)	-0.0394(2)	0.064(4)
H6	-0.350(4)	0.350(2)	-0.072(2)	0.065(10)
C7	-0.1665(4)	0.4030(2)	-0.0246(2)	0.064(4)
H7	-0.203(4)	0.447(2)	-0.044(2)	0.066(11)
C8	-0.0252(4)	0.3985(2)	0.0185(2)	0.054(3)
H8	0.029(4)	0.441(2)	0.032(2)	0.051(9)
C9	0.2832(3)	0.3820(2)	0.1144(2)	0.047(3)
C10	0.2758(4)	0.4275(2)	0.1762(2)	0.059(3)
H10	0.206(4)	0.422(2)	0.208(2)	0.062(11)
C11	0.3745(5)	0.4832(2)	0.1918(3)	0.066(4)
H11	0.364(4)	0.509(2)	0.232(2)	0.075(12)
C12	0.4822(4)	0.4942(2)	0.1479(3)	0.067(4)
H12	0.537(5)	0.536(2)	0.161(2)	0.084(13)
C13	0.4940(5)	0.4499(2)	0.0874(3)	0.078(5)
H13	0.561(5)	0.450(3)	0.057(3)	0.11(2)
C14	0.3952(5)	0.3945(2)	0.0699(3)	0.067(4)
H14	0.390(4)	0.366(2)	0.030(2)	0.069(12)
C15	0.4312(3)	0.1768(2)	0.1756(2)	0.052(3)
C16	0.3840(5)	0.1500(2)	0.2412(2)	0.063(4)
H16	0.320(4)	0.165(2)	0.256(2)	0.055(12)
C17	0.4465(5)	0.0890(2)	0.2757(3)	0.072(4)
H17	0.409(5)	0.071(2)	0.317(2)	0.079(13)
C18	0.5571(4)	0.0540(2)	0.2453(3)	0.077(5)
C19	0.6049(5)	0.0821(2)	0.1805(4)	0.095(6)
H19	0.691(6)	0.064(3)	0.165(3)	0.14(2)
C20	0.5445(5)	0.1436(2)	0.1462(3)	0.078(5)
H20	0.579(4)	0.162(2)	0.105(2)	0.069(12)
C21	0.6222(6)	-0.0145(3)	0.2808(6)	0.122(9)
H21	0.728(6)	-0.022(3)	0.275(3)	0.13(2)
C25	0.1724(4)	0.0895(2)	0.0956(2)	0.061(4)
C26	-0.1137(4)	0.1197(2)	0.0260(2)	0.064(4)
C28	-0.1879(4)	0.2973(2)	0.1863(2)	0.054(3)
C27	-0.0085(4)	0.1738(2)	0.1825(2)	0.055(3)
C29	0.0787(4)	0.3034(2)	0.2683(2)	0.062(4)

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U_{eq}
<i>fehlgeordnet, Besetzungsdichte 0.6</i>				
C22	0.235(2)	0.2550(6)	-0.0895(7)	0.14(2)
H221	0.139(5)	0.260(2)	-0.101(2)	0.000(9)
C23	-0.0067(11)	0.1647(10)	-0.1438(5)	0.15(2)
H231	-0.043(8)	0.119(4)	-0.135(4)	0.06(2)
C24	0.266(2)	0.1055(8)	-0.0794(8)	0.20(3)
H241	0.323(6)	0.124(3)	-0.045(3)	0.031(12)
<i>fehlgeordnet, Besetzungsdichte 0.4</i>				
C222	0.066(3)	0.2444(11)	-0.1277(13)	0.142(7)
C232	0.062(2)	0.1017(10)	-0.1239(10)	0.117(5)
C242	0.341(2)	0.1680(10)	-0.0539(10)	0.113(5)

Komplex 5. Ausbeute: 0.42 g (41%); Eigenschaften: Gelbes Pulver; mäßig löslich in Hexan, gut löslich in Toluol, Ether, Dichlormethan, Aceton; Schmp. 163°C.

MS (bez. auf ^{102}Ru): m/z 655 (M^+), 627 ($M^+ - \text{CO}$), 599 ($M^+ - 2\text{CO}$), 571 ($M^+ - 3\text{CO}$), 543 ($M^+ - 4\text{CO}$), 515 ($M^+ - 5\text{CO}$), 487 ($M^+ - 6\text{CO}$). IR (KBr): $\nu(\text{NH})$ 3309m; $\nu(\text{CO})$ 2068s, 2035s, 2001s, 1983s, 1975s, 1955s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz): 6.90–8.08 (Aryl-H und NH); 2.33 (s, CH_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 91 MHz): 216.3, 201.2, 196.6, 195.1 (3CO und C1); 195.9 ($\text{Ru}_2(\text{CO})_3$); 147.0, 145.4, 140.9, 137.5, 135.5, 135.1, 132.2, 130.0 (3C), 129.7, 128.7, 128.1 (2C), 126.8 (2C), 123.4, 122.6; 90.8; 21.1 (CH_3) ppm. Analyse: Gef.: C, 49.4; H, 3.12; N, 2.15. $\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{NO}_6\text{Ru}_2$ (653.6) ber.: C, 49.6; H, 2.62; N, 2.14%.

Synthese von $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N})$ (5) aus Komplex 4 und CO

Durch eine Lösung von 0.20 g (0.25 mmol) Komplex 4 in 30 ml Toluol wird bei 20°C 7 h Kohlenmonoxid geleitet. Das entstehende $\text{Ru}(\text{CO})_5$ wird mit dem CO-Strom aus der Lösung getrieben und kann in einer nachgeschalteten Kühlfalle aufgefangen werden. Die Reaktionslösung wird zum Öl eingengt, mit Hexan versetzt und bei -35°C der Komplex 5 auskristallisiert. Ausbeute: 0.16 g (96%).

Synthese von $\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\text{PMe}_3)(\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N})$ (6)

In 15 ml Toluol werden 0.18 g (0.28 mmol) Komplex 5 gelöst und mit 22.3 mg (0.29 mmol) PMe_3 , in Hexan gelöst, versetzt. Nach 4.5 h Rühren bei 20°C wird das Toluol im Vakuum entfernt. Der ölige Rückstand wird mit Hexan versetzt, und der Komplex 6 bei -3°C auskristallisiert.

Ausbeute: 0.13 g (66%); Eigenschaften: Gelbes Pulver, mäßig löslich in Hexan, löslich in Toluol, Ether, Dichlormethan, Aceton; Schmp. 183°C (Zers.).

IR (KBr): $\nu(\text{NH})$ 3331m; $\nu(\text{CO})$ 2028s, 1990s, 1976s, 1919s, 1826m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): 7.88 (d, 1H); 7.43–7.61 (m, 5H); 7.02–7.12 (m, 4H); 6.83–6.88 (m, 3H); 6.17 (s, NH); 2.29 (s, CH_3); 1.16 (d, PCH_3 , $J(\text{HP})$ 9.7 Hz) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 91 MHz): 213.7 (d, $\text{Ru}_2(\text{CO})_3$, $J(\text{CP})$ 17 Hz); 197.9 (d, CO, $J(\text{CP})$ 8 Hz); 194.6 (d, CO, $J(\text{CP})$ 9 Hz); 170.0 (C1); 150.3, 141.2, 135.6 (d, J 5 Hz), 135.4 (2C), 135.1, 130.5 (d, J 7 Hz), 130.3, 129.5 (2C), 129.4, 129.2, 128.6, 128.4, 124.8, 124.2 (2C), 122.9, 120.8; 20.9 (CH_3); 19.5 (3C, d, PCH_3 , $J(\text{CP})$ 32 Hz) ppm.

Tabelle 6

Atomparameter von $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N})$ (7)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ru1	0.47547(7)	0.16192(3)	0.10166(2)	0.0406(7)
Ru2	0.46315(7)	0.17398(3)	0.19641(2)	0.0396(6)
P1	0.6479(2)	0.16058(11)	0.04621(8)	0.046(2)
P2	0.4052(3)	0.10509(10)	0.25529(8)	0.045(2)
N	0.5729(8)	0.3003(3)	0.1355(3)	0.049(8)
H1	0.666(7)	0.317(3)	0.147(2)	0.03(2)
C1	0.5756(8)	0.2355(4)	0.1425(3)	0.042(8)
C2	0.6785(8)	0.2153(4)	0.1760(3)	0.040(8)
C3	0.7023(9)	0.1479(4)	0.1788(3)	0.047(9)
C4	0.6044(8)	0.1107(4)	0.1510(3)	0.043(8)
C5	0.6233(10)	0.0438(4)	0.1530(3)	0.054(10)
C6	0.7307(10)	0.0175(4)	0.1791(4)	0.061(11)
C7	0.8253(11)	0.0552(5)	0.2060(4)	0.065(12)
C8	0.8090(10)	0.1189(4)	0.2080(3)	0.055(10)
C9	0.7766(9)	0.2587(4)	0.2019(3)	0.045(9)
C10	0.7429(11)	0.2935(5)	0.2378(4)	0.074(13)
C11	0.8406(13)	0.3335(6)	0.2622(5)	0.10(2)
C12	0.9730(11)	0.3377(5)	0.2477(5)	0.080(14)
C13	1.0080(11)	0.3042(6)	0.2113(4)	0.080(14)
C14	0.9104(11)	0.2658(5)	0.1880(4)	0.077(13)
C15	0.4588(10)	0.3401(4)	0.1230(3)	0.050(9)
C16	0.3190(11)	0.3250(5)	0.1267(4)	0.060(10)
C17	0.2153(12)	0.3678(5)	0.1177(4)	0.068(12)
C18	0.2459(13)	0.4282(5)	0.1032(4)	0.075(13)
C19	0.3882(13)	0.4446(5)	0.0987(4)	0.070(13)
C20	0.4927(11)	0.4008(4)	0.1083(3)	0.060(11)
C21	0.122(2)	0.4778(7)	0.0922(6)	0.12(2)
C22	0.7804(8)	0.0985(4)	0.0541(3)	0.047(9)
C23	0.7689(10)	0.0435(5)	0.0283(4)	0.059(11)
C24	0.8637(12)	-0.0052(5)	0.0361(4)	0.073(13)
C25	0.9649(11)	0.0011(5)	0.0700(4)	0.069(12)
C26	0.9768(10)	0.0542(5)	0.0964(4)	0.067(12)
C27	0.8849(9)	0.1025(5)	0.0889(3)	0.055(10)
C28	0.7437(10)	0.2349(4)	0.0401(3)	0.053(10)
C29	0.8878(11)	0.2386(5)	0.0434(5)	0.079(14)
C30	0.9490(14)	0.2992(7)	0.0356(6)	0.12(2)
C31	0.870(2)	0.3511(6)	0.0243(6)	0.10(2)
C32	0.7285(14)	0.3459(6)	0.0228(5)	0.08(2)
C33	0.6683(11)	0.2880(5)	0.0314(4)	0.064(11)
C34	0.5913(10)	0.1480(4)	-0.0149(3)	0.051(9)
C35	0.6776(11)	0.1640(5)	-0.0516(4)	0.065(11)
C36	0.6436(14)	0.1510(5)	-0.0975(4)	0.079(14)
C37	0.5185(14)	0.1206(5)	-0.1097(4)	0.079(14)
C38	0.4271(12)	0.1048(6)	-0.0747(4)	0.076(13)
C39	0.4647(11)	0.1180(6)	-0.0275(4)	0.072(13)
C40	0.2981(10)	0.0351(4)	0.2394(3)	0.052(10)
C41	0.2855(10)	0.0150(4)	0.1938(3)	0.053(10)
C42	0.2080(11)	-0.0377(4)	0.1818(4)	0.066(12)
C43	0.1425(13)	-0.0697(5)	0.2176(5)	0.08(2)
C44	0.1555(14)	-0.0513(5)	0.2632(5)	0.08(2)

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U_{eq}
C45	0.2313(11)	0.0009(5)	0.2751(4)	0.071(12)
C46	0.2985(11)	0.1400(4)	0.3007(4)	0.059(11)
C47	0.1728(11)	0.1671(5)	0.2858(4)	0.073(13)
C48	0.0875(15)	0.1944(6)	0.3189(6)	0.11(2)
C49	0.132(2)	0.1925(7)	0.3672(5)	0.11(2)
C50	0.255(2)	0.1653(7)	0.3817(5)	0.10(2)
C51	0.3376(13)	0.1389(5)	0.3490(4)	0.073(13)
C52	0.5594(10)	0.0725(4)	0.2883(3)	0.053(10)
C53	0.5846(13)	0.0086(5)	0.2928(4)	0.075(13)
C54	0.698(2)	-0.0143(7)	0.3170(5)	0.10(2)
C55	0.796(2)	0.0267(8)	0.3340(5)	0.11(2)
C56	0.7765(12)	0.0916(7)	0.3296(4)	0.083(15)
C57	0.6555(11)	0.1147(5)	0.3071(4)	0.068(12)
C58	0.3881(9)	0.0856(4)	0.0815(3)	0.051(9)
C59	0.3551(10)	0.2115(5)	0.0613(4)	0.061(10)
C60	0.2925(9)	0.1644(4)	0.1608(3)	0.050(9)
C61	0.4070(9)	0.2386(4)	0.2339(4)	0.053(9)
O1	0.3352(8)	0.0395(3)	0.0715(3)	0.076(9)
O2	0.2789(9)	0.2365(4)	0.0358(3)	0.096(10)
O3	0.1727(6)	0.1651(3)	0.1532(3)	0.066(8)
O4	0.3708(7)	0.2807(3)	0.2562(3)	0.083(9)

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 32 MHz): -4.1 ppm. Analyse: Gef.: C, 50.1; H, 3.76; N, 2.13. $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{NO}_5\text{PRu}_2$ (701.6) ber.: C, 49.6; H, 3.74, N, 2.00%.

Synthese von $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N})$ (7)

Es werden 0.07 g (0.11 mmol) Komplex 6 in 7 ml Toluol gelöst und mit 0.06 g (0.23 mmol) PPh_3 , gelöst in 1.5 ml Toluol, versetzt. Nach 30 min Sieden hat sich die Farbe der Lösung von gelb zu orangerot verändert. Der Ansatz wird eingeeengt und mit Hexan versetzt. Beim Abkühlen auf -3°C fällt der Komplex 7 aus.

Aubeute: 0.11 g (91%); Eigenschaften: Rote Kristalle, schwer löslich in Hexan, löslich in Toluol, Methylenchlorid; aus Methylenchlorid/Hexan-Lösungen erhaltene Kristalle enthalten ein Molekül CH_2Cl_2 pro Formel als Kristallsolvens; Schmp. (des CH_2Cl_2 -Solvats): 219°C (Zers.).

IR (KBr): $\nu(\text{NH})$ 3356w; $\nu(\text{CO})$ 1993s, 1935s, 1823m cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3 , 360 MHz): 6.84–7.51 (m, 39H); 6.13–6.27 (m, 3H); 6.07 (s, NH); 5.73 (t, 1H); 2.26 (s, CH_3) ppm. ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 91 MHz): 222.2 (t, halberbr. CO, $J(\text{CP})$ 14 Hz); 210.0 (d, CO, $J(\text{CP})$ 17 Hz); 204.3 (d, CO, $J(\text{CP})$ 7 Hz); 200.6 (d, CO, $J(\text{CP})$ 8 Hz); 176.8 (t, Cl, $J(\text{CP})$ 11 Hz); 117.4–149.4 (restliche C-Atome); 20.9 (CH_3) ppm. ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 32 MHz): 51.6 (d, $J(\text{PP})$ 13 Hz), 41.3 (d) ppm. Analyse: Gef.: C, 62.5; H, 4.07; N, 1.13; Cl, 4.7. $\text{C}_{61}\text{H}_{47}\text{NO}_4\text{P}_2\text{Ru}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1207.1) ber.: C, 61.7; H, 4.09; N, 1.16; Cl, 5.87%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 W. Ziegler und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 423 (1992) C16.
- 2 T. Sielisch und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 322 (1987) 203.
- 3 T. Sielisch und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) 85.
- 4 M.R. Churchill, F.J. Hollander und J.P. Hutchinson, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2655.
- 5 S. Aime, L. Milone, D. Osella, G.A. Vaglio, M. Valle, A. Tiripicchio und M.T. Camellini, *Inorg. Chim. Acta*, 34 (1979) 49; A. Basu, S. Bahduri, H. Khwaja, P.G. Jones, K. Meyer-Bäse und G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 2501; C.E. Anson, P.J. Bailey, G. Conole, B.F.G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin und H.R. Powell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 442.
- 6 J.R. Crook, F. Giordano, R.J. Mawby, A.J. Reid und C.D. Reynolds, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 46 (1990) 41.
- 7 P.J. Harris, J.A.K. Howard, S.A.R. Knox, R.P. Phillips, F.G.A. Stone und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 377.
- 8 M.I. Bruce, J.G. Matison, B.W. Skelton und A.H. White, *J. Organomet. Chem.*, 251 (1983) 249.
- 9 G. Dettlaf, U. Krüerke, N. Kuhn und M. Mirbach, in *Gmelin, Handbuch der Anorganische Chemie*, 8. Aufl., Fe, Organoiron Compounds, Part C3, Springer-Verlag, Berlin, 1980, S. 24–61; W.P. Fehlhammer und H. Stolzenberg, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, Vol. 4, S. 548–555.
- 10 H.J. Bestmann, J. Lienert und L. Mott, *Liebigs Ann. Chem.*, 718 (1968) 24.
- 11 G.M. Sheldrick, *SHELXS-86: Programs for Crystal Structure Solution*, Göttingen 1986.
- 12 G.M. Sheldrick, *SHELX-76: Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- 13 A.L. Spek, *PLATON, Computational Crystallography*, Oxford, Clarendon Press, 1982.
M. Nardelli, *PARST 7, Programs for Crystallographic Calculations*, Parma 1981.
- 14 E. Keller, *SCHAKAL: Ein Fortran-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen*, Freiburg 1988.