

JOM 23635

Aren- und Cyclopentadienyl-Halbsandwichkomplexe des Rutheniums mit Oximaten, Carboxylaten, Iminen und Azavinylidenen als Liganden *

H. Werner, T. Daniel, W. Knaup und O. Nürnberg

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, W-8700 Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 12. Februar 1993)

Abstract

The reaction of $[C_6H_6Ru(P^iPr_3)Cl_2]$ (**1**) with $NaON=CRR'$ in the presence of KPF_6 leads to the formation of the oximato ruthenium(II) complexes $[C_6H_6Ru(\eta^2-ON=CRR')(P^iPr_3)]PF_6$ (**2–5**) in 70–90% yield. Compound **5** ($R = Me$, $R' = tBu$) reacts with $HN=CPh_2$ via ligand exchange to give $[C_6H_6Ru(=N=CPh_2)(P^iPr_3)]PF_6$ (**8**). The azavinylidene complex **8** has also been prepared from the acetatoruthenium derivative $[C_6H_6Ru(\eta^2-O_2CCH_3)(P^iPr_3)]PF_6$ (**6**), which can be obtained either from **1**, CH_3CO_2Na and KPF_6 or from treatment of **5** with an excess of CH_3CO_2H . The synthesis of the hexamethylbenzeneruthenium compounds $[C_6Me_6Ru(=N=CR'_2)(P^iPr_3)]PF_6$ (**12–15**) is achieved by the reaction of the hydrido(chloro)metal complexes $[C_6Me_6RuH(PR_3)Cl]$ (**10, 11**) with oximes $HON=CR'_2$ and $AgPF_6$. Nucleophilic addition of H^- and CH_3^- to the $N=C$ carbon atom of $[C_6Me_6Ru(=N=CPh_2)(PMe_3)]^+$ affords the uncharged imido compounds $[C_6Me_6Ru(=NCXPh_2)(PMe_3)]$ (**16, 17**). The cyclopentadienylruthenium complex $[C_5H_5Ru(=N=CPh_2)(PPh_3)]$ (**23**) is prepared from either one of the imino derivatives $[C_5H_5Ru(NH=CPh_2)(PPh_3)_2]BF_4 \cdot 0.5CH_2Cl_2$ (**22**) or $[C_5H_5Ru(NH=CPh_2)(PPh_3)(O_2CCH_3)]$ (**25**) on treatment with NaR ($R = H, C_5H_5$). Compound **25** reacts in toluene at room temperature by elimination of CH_3CO_2H to give the five-membered metallaheterocycle $[C_5H_5Ru(NH=C(Ph)C_6H_4)(PPh_3)]$ (**26**) which is an isomer of **23**. The X-ray structural analysis of **5** reveals the presence of a *O,N*-bound oximato ligand and a *cis* position of the $C_6H_6(P^iPr_3)Ru$ and tBu units at the $N=C$ double bond.

Zusammenfassung

Die Reaktion von $[C_6H_6Ru(P^iPr_3)Cl_2]$ (**1**) mit $NaON=CRR'$ in Gegenwart von KPF_6 führt zur Bildung der Oximato ruthenium(II)-Komplexe $[C_6H_6Ru(\eta^2-ON=CRR')(P^iPr_3)]PF_6$ (**2–5**) in 70–90%iger Ausbeute. Die Verbindung **5** ($R = Me$, $R' = tBu$) reagiert mit $HN=CPh_2$ unter Ligandenaustausch zu $[C_6H_6Ru(=N=CPh_2)(P^iPr_3)]PF_6$ (**8**). Der Azavinyliden-Komplex ist ebenfalls aus dem Acetatoruthenium-Derivat $[C_6H_6Ru(\eta^2-O_2CCH_3)(P^iPr_3)]PF_6$ (**6**) zugänglich, das entweder aus **1**, CH_3CO_2Na und KPF_6 oder durch Behandlung von **5** mit überschüssiger Essigsäure erhalten wird. Die Darstellung der Hexamethylbenzoleruthenium-Verbindungen $[C_6Me_6Ru(=N=CR'_2)(P^iPr_3)]PF_6$ (**12–15**) gelingt durch Umsetzung der Hydrido(chloro)metall-Komplexe $[C_6Me_6RuH(PR_3)Cl]$ (**10, 11**) mit Oximen $HON=CR'_2$ und $AgPF_6$. Nucleophile Addition von H^- oder CH_3^- an das $N=C$ -Kohlenstoffatom von $[C_6Me_6Ru(=N=CPh_2)(PMe_3)]^+$ liefert die neutralen Imido-Verbindungen $[C_6Me_6Ru(=NCXPh_2)(PMe_3)]$ (**16, 17**). Der Cyclopentadienylruthenium-Komplex $[C_5H_5Ru(=N=CPh_2)(PPh_3)]$ (**23**) kann aus einem der beiden Imino-Derivate $[C_5H_5Ru(NH=CPh_2)(PPh_3)_2]BF_4 \cdot 0.5CH_2Cl_2$ (**22**) oder $[C_5H_5Ru(NH=CPh_2)(PPh_3)(O_2CCH_3)]$ (**25**) durch Einwirkung von NaR ($R = H, C_5H_5$) erhalten werden. Die Verbindung **25** reagiert in Toluol bei Raumtemperatur unter Eliminierung von CH_3CO_2H zu dem fünfgliedrigen, mit **23** isomeren Metallaheterocyclus $[C_5H_5Ru(NH=C(Ph)C_6H_4)(PPh_3)]$ (**26**). Die Kristallstrukturanalyse von **5** belegt das Vorliegen eines *O,N*-gebundenen Oximatoliganden und die *cis*-Stellung der $C_6H_6(P^iPr_3)Ru$ - und tBu -Gruppen an der $N=C$ -Doppelbindung.

1. Einleitung

Verbindungen mit dem kumulierten Doppelbindungssystem $M=N=CRR'$, die teilweise als Methylenamido-, überwiegend jedoch als Azavinyliden-Kom-

plexe bezeichnet werden [1], sind sowohl von elektronenarmen als auch von elektronenreichen Übergangsmetallen bekannt [2]. Vertreter der allgemeinen Zusammensetzung $[(Aren)M(=N=CRR')L]^+$ ($L = CO, PR_3$ etc.) mit einer Halbsandwich-Struktur wurden bisher nur vom Osmium beschrieben, wobei der Arenligand C_6H_6 oder $1,3,5-C_6H_3Me_3$ (Mesitylen) war [3,4]. Wir berichten in der vorliegenden Arbeit über die Synthese entsprechender Rutheniumverbindungen und

Correspondence to: Prof. Dr. H. Werner.

* Herrn Professor M.F. Lappert mit den besten Wünschen zum 65. Geburtstag gewidmet.

zeigen, daß sowohl Oxime $\text{HON}=\text{CRR}'$ als auch Ketimine $\text{HN}=\text{CRR}'$ als Vorstufen für den Azavinylidenliganden verwendet werden können. Außerdem stellen wir den ersten Cyclopentadienylruthenium-Komplex mit der Baueinheit $\text{Ru}=\text{N}=\text{CPh}_2$ sowie eine dazu isomere Verbindung mit einem Metalla-heterocyclischen Fünfring vor.

2. Darstellung von Oximato-Rutheniumkomplexen

Kürzlich hatten wir bei Untersuchungen über Azavinyliden(hydrido)-Komplexe des Typs $[\text{MH}(\text{N}=\text{CRR}')\text{L}_3]$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{PR}_3$) [5] auch die Hydrido(oximato)ruthenium-Verbindungen $[\text{RuH}(\eta^2\text{-ON}=\text{CRR}')(\text{CO})(\text{PMe}^t\text{Bu}_2)_2]$ [6] und $[\text{RuH}(\eta^2\text{-ON}=\text{CHMe})(\text{PMe}_3)_3]$ [7] synthetisiert, diese jedoch nicht durch Deoxygenierung oder Verdrängung des Oximato-Liganden in die entsprechenden Azavinyliden-Derivate umwandeln können. Im Fall der Benzolruthenium-Komplexe ist dies, wie die in Schema 1 zusammengefaßten Ergebnisse verdeutlichen, jetzt gelungen. Zur Darstellung der Oximato-Verbindungen 2–5 wird $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{Cl}_2]$ (1) in methanolischer Lösung mit dem Natrium Salz des betreffenden Oxims und KPF_6 umgesetzt. Nach kurzer Reaktionszeit bilden sich die gelben, nur wenig luftempfindlichen Komplexe 2–5, die in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden können. Ihre Zusammensetzung ist elementaranalytisch gesichert; die Werte der Äquivalentleitfähigkeit (in Nitromethan) beweisen außerdem das Vorliegen von 1:1-Elektrolyten. Bemerkenswert von den spektroskopischen Daten ist die Lage des Signals des quar-

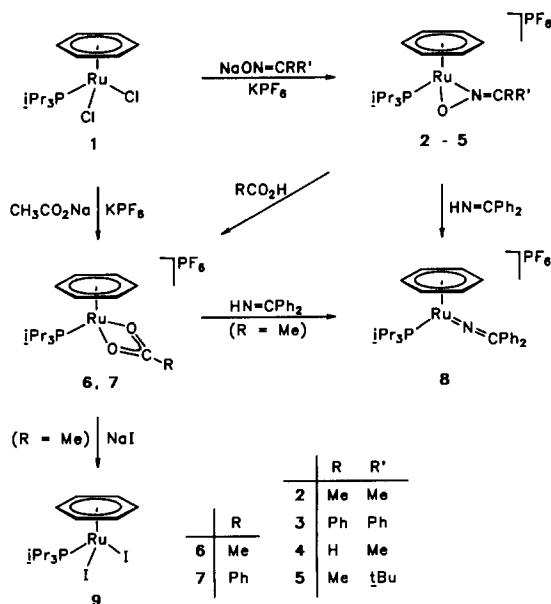
tären $\text{N}=\text{C}$ -Kohlenstoffatoms von 5 (δ 153.70) im ^{13}C -NMR-Spektrum, das gegenüber der entsprechenden Resonanz von 4 (δ 135.63) um fast 20 ppm nach tieferem Feld verschoben ist. Da eine ähnliche Tiefeldverschiebung auch im Fall der vergleichbaren Osmiumverbindung $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\eta^2\text{-ON}=\text{CMe}^t\text{Bu})(\text{P}^i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ beobachtet wird [8], nehmen wir an, daß die Ursache in der Raumerfüllung der *t*-Butylgruppe zu suchen ist.

Im Fall der unsymmetrisch substituierten Verbindungen 4 und 5 wird erstaunlicherweise nur eines der beiden möglichen Stereoisomere gebildet. Dies ist vor allem für 4 überraschend, da bei der Darstellung dieses Komplexes ein *E/Z*-Isomerengemisch des Oxims $\text{HON}=\text{CHMe}$ eingesetzt wurde. Bei der Synthese von 5 fand dagegen ausschließlich die *E*-Form von $\text{HON}=\text{CMe}^t\text{Bu}$ Verwendung. Wir vermuten, daß bei der Bildung von 4 (und 5) wiederum sterische Einflüsse maßgebend sind und sehen dies dadurch bestätigt, daß bei der Umsetzung von $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PMe}^t\text{Bu}_2)_2]$ mit $\text{NaON}=\text{CHMe}$ ebenfalls nur ein Stereoisomer (wahrscheinlich die *Z*-Form) entsteht [7].

3. Molekülstruktur von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\eta^2\text{-ON}=\text{CMe}^t\text{Bu})(\text{P}^i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (5)

Zur Klärung der Stereochemie des Oximato-Komplexes 5 wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 1 gezeigt; ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Liganden ordnen sich (wenn man den Benzolring als dreizählig ansieht) verzerrt oktaedrisch um das Zentralatom an, wobei der Winkel $\text{O}-\text{Ru}-\text{N}$ mit $38.6(1)^\circ$ allerdings sehr klein ist. Das Komplexkation liegt in der *Z*-Form vor, d.h. daß sich die Substituenten $\text{C}_6\text{H}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{Ru}$ und ^tBu an der $\text{N}=\text{C}$ -Doppelbindung in *cis*-Stellung befinden. Die Abstände und Winkel in der Baueinheit $\text{Ru}(\eta^2\text{-ON}=\text{CMe}^t\text{Bu})$ korrelieren recht gut mit denen der vergleichbaren Molybdänverbindung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\eta^2\text{-ON}=\text{CMe}_2)(\text{CO})_2]$, bei der es sich nach unseren Kenntnissen um den einzigen bisher strukturell charakterisierten Halbsandwichkomplex mit einem η^2 -gebundenen Oximato-Liganden handelt [9]. Erwähnenswert sind vor allem die Werte für die Abstände $\text{O}-\text{N}$ und $\text{N}-\text{C}$ (1.359(5) bzw. 1.272(6) Å), die für das Vorliegen einer $\text{O}-\text{N}$ -Einfach- sowie einer $\text{N}=\text{C}$ -Doppelbindung sprechen und damit auch die in Schema 1 gewählte Formelschreibweise bestätigen.

Wie das Auftreten der azentrischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ beweist, liegt in dem vermessenen Kristall nur eines der beiden denkbaren Enantiomere vor. Eine Bestimmung der absoluten Konfiguration am Metallzentrum sollte aufgrund des Effekts der "anormalen



Schema 1.

TABELLE 1. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für 5 (Standardabweichungen in Klammern)

Ru-P1	2.393(1)	Ru-C11	2.200(8)
Ru-O	2.078(3)	Ru-C12	2.174(8)
Ru-N	2.029(4)	O-N	1.359(5)
Ru-C7	2.206(7)	N-C1	1.272(6)
Ru-C8	2.215(6)	C1-C2	1.480(8)
Ru-C9	2.182(7)	C1-C3	1.530(8)
Ru-C10	2.213(8)		
N-Ru-P1	89.7(1)	Ru-N-C1	164.4(4)
N-Ru-O	38.6(1)	N-C1-C2	118.9(5)
O-Ru-P1	83.0(1)	N-C1-C3	120.1(5)
Ru-N-O	72.6(2)	O-N-C1	121.7(4)
Ru-O-N	68.7(2)		

Dispersion" die Verfeinerung beider optischen Isomere zulassen. Da sich hierbei mit $R = 0.037$ bzw. 0.036 ($R_w = 0.040$ bzw. 0.041) jedoch eine fast völlige Übereinstimmung ergibt, ist eine Festlegung bezüglich R_{Ru} oder S_{Ru} nicht möglich.

4. Synthesewege zu $[C_6H_6Ru(=N=CPh_2)(P^iPr_3)]PF_6$

Nachdem wir bereits gezeigt hatten, daß die Dimethyloximatoosmium-Verbindung $[(Mes)Os(\eta^2-ON=CMe_2)(P^iPr_3)]PF_6$ mit überschüssigem Diphenylketimin in 95%iger Ausbeute zu dem Azavinyliden-Komplex $[(Mes)Os(=N=CPh_2)(P^iPr_3)]PF_6$ reagiert [4], lag es nahe, auf ähnlichem Wege auch die Darstellung von $[C_6H_6Ru(=N=CPh_2)(P^iPr_3)]PF_6$ (8) zu versuchen.

Die Umsetzung von $[C_6H_6Ru(\eta^2-ON=CMe_2)(P^iPr_3)]PF_6$ (2) mit $HN=CPh_2$ im Verhältnis 1/8 verläuft jedoch sehr langsam und führt nach mehrstündigem Rühren in Dichlormethan nur in mäßigen Ausbeuten (maximal 15%) zu dem gesuchten Produkt. Bei der Aufarbeitung isoliert man vorwiegend die Ausgangsverbindung, von der der Azavinyliden-Komplex 8 durch Umkristallisation nur schwer zu trennen ist.

Günstiger ist es daher, die Verbindung 5 als Startsubstanz zu verwenden. Bei ihrer Umsetzung mit $HN=CPh_2$ in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur erhält man in 83%iger Ausbeute den Komplex 8, der ein roter, wenig luftempfindlicher Feststoff ist. Elementaranalyse und Äquivalentleitfähigkeit bestätigen die Zusammensetzung. Als Stütze für den in Schema 2 angegebenen Strukturvorschlag dienen in erster Linie die NMR-Daten (genaue Angaben siehe Experimentaltteil), die — wenn man von den Signalen für den Phosphanliganden absieht — nahezu identisch mit denen des Osmium-Komplexes $[C_6H_6Os(=N=CPh_2)(PMe^iBu_2)]PF_6$ sind. Für diesen liegt eine Kristallstrukturanalyse vor [3]. Die Reaktion von 8 mit $HON=CMe_2$ führt in ca. 5 min (in CH_2Cl_2) nahezu quantitativ zu der Oximato-Verbindung 2, was darauf hinweist, daß die Bildung der Baueinheit $Ru(\eta^2-ON=CRR')$ offensichtlich begünstigt ist.

Der Azavinyliden-Komplex 8 läßt sich auch noch nach einem zweiten Verfahren herstellen. Bei der Suche nach substitutionslabilen Derivaten der Ausgangsverbindung 1 beobachteten wir, daß sich bei Ein-

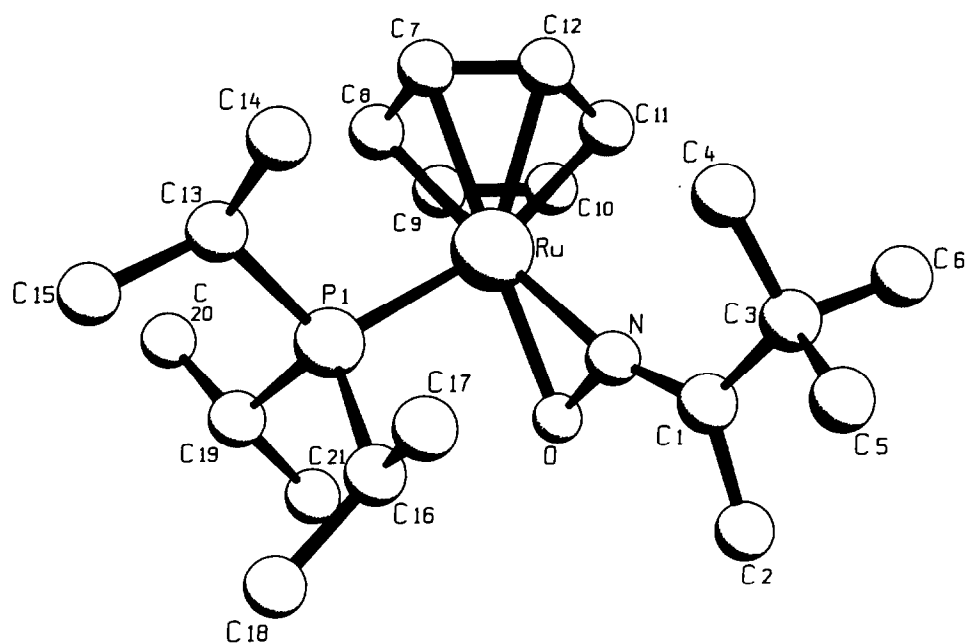


Abb. Struktur des Kations von 5.

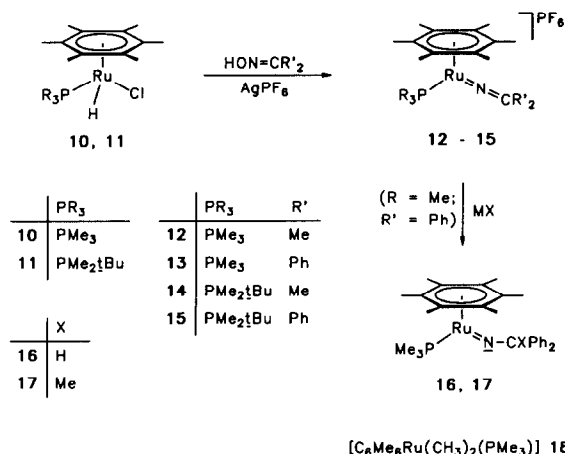
wirkung von $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ und KPF_6 auf **1** in nahezu quantitativer Ausbeute der Acetatoruthenium-Komplex **6** bildet. Auf gleiche Weise ist auch der Benzoato-Komplex **7** zugänglich (siehe Schema 1). Die Synthese von **6** gelingt ebenfalls durch Umsetzung von **5** mit $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, wobei allerdings ein *ca.* 10facher Säureüberschuß notwendig ist.

Erstaunlicherweise reagiert die Acetato-Verbindung **6** mit Diphenylketimin bereits bei Raumtemperatur sehr bereitwillig unter Freisetzung von Essigsäure zu **8**. Für die Darstellung des Azavinyliden-Komplexes kann man also sowohl von der Acetato-Verbindung **6** als auch von der Oximato-Verbindung **5** ausgehen, wobei der Weg über **6** etwas einfacher ist. Der Austausch von Acetat gegen $\text{N}=\text{CPh}_2$ läßt sich auch beim Osmium realisieren [8], so daß damit für Verbindungen des Typs $[(\text{Aren})\text{Os}(=\text{N}=\text{CRR}')(\text{P}^i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ [4] eine weitere Synthesemethode zur Verfügung steht. Die Umsetzung von **6** mit NaI liefert den Diiodo-Komplex **9**, der bisher noch nicht beschrieben worden ist.

5. Darstellung und Eigenschaften der Komplexe $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(=\text{N}=\text{CPh}_2)(\text{PR}_3)]\text{PF}_6$

Bei der Synthese der Hexamethylbenzoloruthenium-Komplexe mit Dimethyl- und Diphenylazavinyliden-Liganden knüpften wir an die Erfahrungen an, die wir bei der Darstellung der Osmium-Analoga $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(=\text{N}=\text{CR}_2)(\text{PMe}^i\text{Bu}_2)]\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) gemacht hatten [3]. Dort fanden wir, daß die Hydrido(iodo)-Verbindung $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{PMe}^i\text{Bu}_2)]\text{I}$ mit AgPF_6 und den Oximen $\text{HON}=\text{CR}_2$ in CH_2Cl_2 bei -78°C in guter Ausbeute zu den genannten Azavinyliden-Komplexen reagiert, wobei für $\text{R} = \text{Me}$ eine Zwischenstufe der Zusammensetzung $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}\{\text{N}(\text{OH})=\text{CMe}_2\}(\text{PMe}^i\text{Bu}_2)]\text{PF}_6$ nachgewiesen werden kann [3].

Die Umsetzungen von $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuH}(\text{PMe}_3)\text{Cl}]$ (**10**) und $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuH}(\text{PMe}_2^i\text{Bu})\text{Cl}]$ (**11**) mit AgPF_6 und $\text{HON}=\text{CMe}_2$ bzw. $\text{HON}=\text{CPh}_2$ in CH_2Cl_2 verlaufen ähnlich glatt wie diejenigen von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{PMe}^i\text{Bu}_2)]\text{I}$. Nach Zusammengeben der Reaktionspartner bei -78°C , Erwärmen auf Raumtemperatur und chromatographischer Aufarbeitung isoliert man die Komplexe **12–15** (Schema 2) in einer Ausbeute von 70–80%. Es sind orangefarbene Feststoffe, die in polaren organischen Solvenzien gut löslich sind und für die korrekte Elementaranalysen vorliegen. Die spektroskopischen Daten sind im Experimententeil angegeben und entsprechen weitgehend der Erwartung. Bei der Bildung von **12** und **14** läßt sich im Gegensatz zu $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(=\text{N}=\text{CMe}_2)(\text{PMe}^i\text{Bu}_2)]\text{PF}_6$ keine Hydrido(oxim)-Metall-Zwischenstufe nachweisen, was andeutet, daß



Schema 2.

die Wasserabspaltung in der Koordinationssphäre des Rutheniums sehr rasch erfolgt.

Die Verbindung **13** reagiert sowohl mit NaH (in Benzol) als auch mit LiCH_3 (in Ether) unter Bildung gelber, luftempfindlicher, selbst in Pentan löslicher Produkte. Die Ausbeute ist nur mäßig und beträgt 25–30%. Aufgrund der analytischen und spektroskopischen Daten nehmen wir an, daß es sich bei **16** und **17** (siehe Schema 2) um Imidoruthenium(II)-Komplexe handelt, die durch nucleophile Addition von H^- bzw. CH_3^- an dem quartären C-Atom des Azavinylidenliganden entstehen. Bei der Umsetzung von **13** mit Methylolithium bildet sich neben **17** in geringer Menge auch die Dimethylruthenium(II)-Verbindung $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{CH}_3)_2(\text{PMe}_3)]$ (**18**), die wegen ihrer ähnlichen Löslichkeit nicht vollständig von **17** abgetrennt werden kann. Die Synthese von **18** aus $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{PMe}_3)\text{Cl}_2]$ und LiCH_3 hatten wir schon früher beschrieben [10]; ihre Identifizierung als Nebenprodukt bei der Reaktion von **13** mit Methylolithium erfolgte an Hand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums.

Die Imido-Komplexe **16** und **17** zersetzen sich in Lösung relativ rasch (bei Raumtemperatur in wenigen Stunden), so daß auch alle Versuche scheiterten, geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Da der Imidoligand vermutlich als 4-Elektronen-Donor fungiert (das Zentralatom würde sonst die 18-Elektronen-Konfiguration überschreiten), nehmen wir an, daß die Bindung $\text{Ru}-\text{N}-\text{C}$ gewinkelt ist [11]. Schrock und Mitarbeiter haben kürzlich durch Umsetzung von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}_2]_2$ mit LiNHAr Arylimidoruthenium(II)-Komplexe $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\mu\text{-NAr})_2]$ hergestellt, die in Lösung und im Kristall dimer sind und in denen die beiden Imidoliganden (als jeweils 6-Elektronen-Donoren) verbrückend wirken [12].

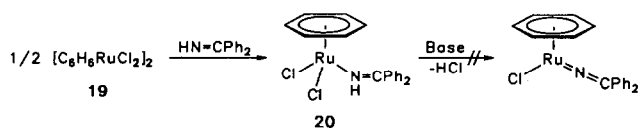
6. Diphenylketimino-Komplexe und Folgeprodukte mit Ruthenium–Stickstoff-Doppel- und -Einfach-Bindung

Nach der Synthese der kationischen Azavinyliden-Komplexe $[C_6H_6Ru(=N=CR'_2)(PR_3)]^+$ und $[C_6Me_6Ru(=N=CR'_2)(PR_3)]^+$ war es das nächste Ziel, Neutralverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[(Ring)Ru(=N=CR'_2)(X)]$ zu erhalten. Für Benzol oder Hexamethylbenzol als Ringligand sollte X ein anionischer Rest, z.B. ein Halogenid, sein.

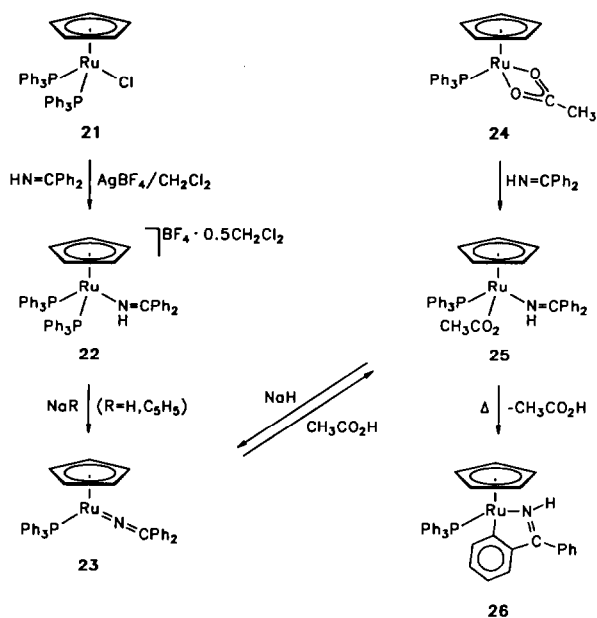
Die Addition von Diphenylketimin an den 16-Elektronen-Rumpf $[C_6H_6RuCl_2]$ gelingt glatt. Rührt man eine Suspension von $[C_6H_6RuCl_2]_2$ (**19**) in CH_2Cl_2 mit einem fünffachen Überschuß von $HN=CPh_2$ mehrere Stunden bei Raumtemperatur, so bildet sich (siehe Schema 3) in über 90%iger Ausbeute der Komplex $[C_6H_6Ru(NH=CPh_2)Cl_2]$ (**20**). Es ist ein roter, mäßig luftempfindlicher Feststoff, der elementaranalytisch und durch die IR, 1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten charakterisiert ist. Das Vorliegen eines Imin-Liganden ist nicht nur an der NH-Valenzschwingung im IR- und dem verbreiterten Singulett für das NH-Proton (bei δ 9.77) im 1H -NMR-Spektrum, sondern vor allem an dem Signal für das quartäre $HN=CPh_2$ -Kohlenstoffatom im ^{13}C -NMR-Spektrum bei δ 182.26 zu erkennen. Dieser Wert der chemischen Verschiebung unterscheidet sich deutlich von dem des Signals für das $N=CPh_2$ -Atom in **13** bei δ 146.48.

Alle Versuche, durch Umsetzung von **20** mit Basen die Neutralverbindung $[C_6H_6Ru(=N=CPh_2)Cl]$ darzustellen, scheiterten. Während **20** gegenüber NEt_3 völlig inert ist, findet zwar mit $NaNH_2$ oder KO^tBu eine Reaktion statt, doch läßt sich in beiden Fällen nur ein nicht näher identifizierbares Produktgemisch isolieren.

Erfolgreicher verlief die Darstellung einer neutralen Azavinylidenruthenium-Verbindung mit C_5H_5 als Ringligand. Die beiden möglichen Synthesewege für den Komplex **23** sind in Schema 4 gezeigt. Die Umsetzung von $[C_5H_5Ru(PPh_3)_2Cl]$ (**21**) mit $AgBF_4$ und überschüssigem Diphenylketimin liefert nach zwei-stündigem Rühren bei Raumtemperatur eine gelbbraune Suspension, aus der der Imin-Komplex **22** praktisch quantitativ isoliert wird. Er kristallisiert mit einem halben Molekül Dichlormethan, das auch bei mehrmaligem Waschen mit Ether und Pentan sowie längerem Trocknen im Hochvakuum nicht entfernt werden kann.



Schema 3.



Schema 4.

Bei der Einwirkung von NaH oder NaC_5H_5 auf eine Suspension von **22** in THF bildet sich langsam die Azavinyliden-Verbindung **23**. Die Ausbeute an analytisch reiner Substanz beträgt 70%. **23** ist ein violetter, relativ luftbeständiger Feststoff, der sich in Lösung (z.B. Benzol, Ether, CH_2Cl_2) unterschiedlich rasch zersetzt. Unter Argon kann er dagegen problemlos ohne Veränderung über einen längeren Zeitraum gelagert werden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt ein Signal (Dublett) bei δ 155.84 für das quartäre Kohlenstoffatom des Azavinylidenliganden und vier Signale (nicht acht) für die C-Atome der beiden zum Azavinyliden gehörenden Phenylgruppen. Unter der Voraussetzung, daß keine freie Rotation um die $Ru=N$ -Bindung vorliegt, läßt sich der Neutralverbindung **23** somit eine allenartige Struktur zuordnen, wie sie auch für die kationischen Vertreter **8** und **12–15** gefunden wird. Ein mit **23** vergleichbarer Eisenkomplex $[C_5H_5Fe(=N=C^tBu_2)(CO)]$ ist literaturbekannt und durch Einwirkung von $LiN=C^tBu_2$ auf $[C_5H_5Fe(CO)_2X]$ ($X = Cl, Br, I$) erhalten worden [13].

Die zweite Darstellungsmethode für **23** verwendet den Acetato-Komplex $[C_5H_5Ru(\eta^2-O_2CMe)(PPh_3)]$ (**24**) als Ausgangssubstanz. **24** entsteht praktisch quantitativ aus $[C_5H_5Ru(\eta^3-C_3H_4Me)(PPh_3)]$ und Essigsäure und hat uns bereits für die Herstellung von Vinylesterruthenium-Verbindungen gedient [14,15]. Die Umsetzung von **24** mit $HN=CPh_2$ verläuft sehr rasch und führt in 85%iger Ausbeute zu dem Imin-Komplex **25** (Schema 4). Bei längerer Reaktionszeit findet eine langsame Abspaltung von CH_3CO_2H statt und es fällt teilweise ein roter mikrokristalliner Fest-

stoff aus. Dieser ist allerdings nicht der Azavinyliden-Komplex **23**, sondern die dazu isomere orthometallierte Verbindung **26**, die einen RuC_3N -Fünfring enthält. Wir nehmen an, daß die Bildung von **26** durch eine Spaltung der $Ru-O_2CCH_3$ -Bindung initiiert wird und das in der postulierten Zwischenstufe $[C_5H_5Ru(NH=CPh_2)(PPh_3)]^+$ positiv geladene Metallzentrum mit einem der Phenylringe unter elektrophiler Substitution reagiert. Ein sehr ähnlicher Mechanismus dürfte auch der Thermolyse von $[C_6H_6Os(CH=CHPh)(P^iPr_3)(O_2CCF_3)]$, die unter Abspaltung von CF_3CO_2H zu dem Osmaiden-Derivat $[C_6H_6Os[CH=C(H)C_6H_4](P^iPr_3)]$ führt, zugrunde liegen [16].

Der Azavinyliden-Komplex **23** entsteht aus **25** durch Einwirkung von NaH in THF. Nach Abziehen des Solvens isoliert man ein violettes Öl, dessen Überführung in einen Feststoff zwar möglich, aber nicht mit einem Reinigungseffekt verbunden ist. Bei Zugabe einer äquimolaren Menge CH_3CO_2H zu einer Toluollösung von **23** bildet sich spontan und quantitativ die Imino-Verbindung **25** zurück, die somit auch ausgehend von **21** über **22** und **23** zugänglich ist.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sowohl neutrale als auch kationische Azavinyliden-Rutheniumkomplexe mit Halbsandwich-Struktur und der Baueinheit $Ru=N=CR_2$ ($R = \text{Alkyl, Aryl}$) stabil sind und mit nucleophilen Agenzien in Imido-, mit elektrophilen Agenzien dagegen in Imino-Metallverbindungen überführt werden können.

7. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Argon und in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen $[C_6H_6Ru(P^iPr_3)Cl_2]$ (**1**) [17], $[C_6Me_6RuH(PMe_3)Cl]$ (**10**) [17], $[C_6Me_6RuH(PMe_2^iBu)Cl]$ (**11**) [7], $[C_6H_6RuCl_2]_2$ (**19**) [18], $[C_5H_5Ru(PPh_3)_2Cl]$ (**21**) [19] und $[C_5H_5Ru(\eta^2-O_2CMe)(PPh_3)]$ (**24**) [14] wurden nach Literaturangaben hergestellt. P^iPr_3 war ein Handelsprodukt der Firma Strem. Bestimmung der Schmelz- und Zersetzungspunkte durch DTA. Leitfähigkeitsmessungen in Nitromethan. NMR: JEOL FX 90Q und Bruker AMX 400. IR: Perkin-Elmer 1420.

7.1. Synthese von $[C_6H_6Ru(\eta^2-ON=CMe_2)(P^iPr_3)]PF_6$ (**2**)

Eine Lösung von 62 mg (0.15 mmol) **1** in 5 ml Methanol wird mit 30 mg (0.16 mmol) KPF_6 und 15 mg (0.16 mmol) $NaON=CMe_2$ versetzt und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene gelbbraune Lösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 15 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Der Extrakt

wird auf ca. 1 ml eingeengt und das Konzentrat über Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 5 cm) mit CH_2Cl_2 als Laufmittel chromatographiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstands aus CH_2Cl_2/Et_2O erhält man einen gelben mikrokristallinen Feststoff. Ausbeute 71 mg (85%); Zers. Pkt. 171°C; Äquivalentleitfähigkeit Λ 78 $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$. (Gef.: C, 39.07; H, 6.08; N, 2.45. $C_{18}H_{33}F_6NOP_2Ru$ ber.: C, 38.85; H, 5.98; N, 2.52%). 1H -NMR (CD_3NO_2 , 90 MHz): δ 6.01 (d, $J(PH)$ 0.4 Hz, C_6H_6); 2.24 (s, 3H, $N=CCH_3$); 2.10 (m, $PCHCH_3$); 2.06 (s, 3H, $N=CCH_3$); 1.26 (dd, $J(PH)$ 14.0, $J(HH)$ 7.1 Hz, 9H, $PCHCH_3$); 1.22 (dd, $J(PH)$ 13.8, $J(HH)$ 7.0 Hz, 9H, $PCHCH_3$). ^{31}P -NMR (CD_3NO_2 , 36.2 MHz): δ 53.79 (s, P^iPr_3); -145.55 (sept, $J(PF)$ 707.1 Hz, PF_6).

7.2. Synthese von $[C_6H_6Ru(\eta^2-ON=CPh_2)(P^iPr_3)]PF_6$ (**3**)

Analog wie für **2** beschrieben, ausgehend von 77 mg (0.19 mmol) **1**, 40 mg (0.22 mmol) KPF_6 und 45 mg (0.21 mmol) $NaON=CPh_2$. Man isoliert ein gelbes Kristallpulver. Ausbeute 116 mg (90%); Zers. Pkt. 188°C; Äquivalentleitfähigkeit Λ 71 $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$. (Gef.: C, 48.89; H, 5.27; N, 1.88. $C_{28}H_{37}F_6NOP_2Ru$ ber.: C, 49.41; H, 5.48; N, 2.06%). 1H -NMR (CD_3NO_2 , 90 MHz): δ 7.82 und 7.61 (beides m, C_6H_5); 6.15 (d, $J(PH)$ 0.5 Hz, C_6H_6); 2.33 (m, $PCHCH_3$); 1.25 (dd, $J(PH)$ 14.1, $J(HH)$ 7.3 Hz, 9H, $PCHCH_3$); 1.17 (dd, $J(PH)$ 14.2, $J(HH)$ 7.1 Hz, 9H, $PCHCH_3$). ^{31}P -NMR (CD_3NO_2 , 36.2 MHz): δ 53.79 (s, P^iPr_3); -145.55 (sept, $J(PF)$ 707.1 Hz, PF_6).

7.3. Synthese von $[C_6H_6Ru(\eta^2-ON=CHMe)(P^iPr_3)]PF_6$ (**4**)

Analog wie für **2** beschrieben, ausgehend von 53 mg (0.13 mmol) **1**, 30 mg (0.16 mmol) KPF_6 und 15 mg (0.19 mmol) $NaON=CHMe$. Man erhält einen gelben mikrokristallinen Feststoff. Ausbeute 54 mg (77%); Zers. Pkt. 137°C; Äquivalentleitfähigkeit Λ 82 $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$. (Gef.: C, 37.83; H, 5.86; N, 2.33. $C_{17}H_{31}F_6NOP_2Ru$ ber.: C, 37.64; H, 5.76; N, 2.58%). 1H -NMR (CD_3NO_2 , 90 MHz): δ 7.20 (dq, $J(PH)$ 1.6, $J(HH)$ 5.9 Hz, $N=CH$); 6.05 (d, $J(PH)$ 0.4 Hz, C_6H_6); 2.22 (d, $J(HH)$ 5.9 Hz, $N=CCH_3$); 2.06 (m, $PCHCH_3$); 1.26 (dd, $J(PH)$ 14.0, $J(HH)$ 7.1 Hz, 9H, $PCHCH_3$); 1.22 (dd, $J(PH)$ 13.8, $J(HH)$ 7.0 Hz, 9H, $PCHCH_3$). ^{13}C -NMR (CD_3NO_2 , 22.5 MHz): δ 135.63 (s, $N=C$); 87.48 (d, $J(PC)$ 2.9 Hz, C_6H_6); 25.90 (d, $J(PC)$ 22.0 Hz, $PCHCH_3$); 19.98 (s, $PCHCH_3$); 19.78 (d, $J(PC)$ 1.5 Hz, $PCHCH_3$); 16.73 (s, $N=CCH_3$). ^{31}P -NMR (CD_3NO_2 , 36.2 MHz): δ 53.93 (s, P^iPr_3); -145.57 (sept, $J(PF)$ 707.0 Hz, PF_6).

7.4. Synthese von $[C_6H_6Ru(\eta^2-ON=CMe^tBu)(P^iPr_3)]PF_6$ (5)

Analog wie für 2 beschrieben, ausgehend von 61 mg (0.15 mmol) **1**, 35 mg (0.19 mmol) KPF_6 und 25 mg (0.18 mmol) $NaON=CMe^tBu$. Man isoliert ein gelbes Kristallpulver. Ausbeute 65 mg (72%); Zers. Pkt. 168°C; Äquivalentleitfähigkeit Λ 72 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹. (Gef.: C, 41.84; H, 6.57; N, 2.26. C₂₁H₃₉F₆NOP₂Ru ber.: C, 42.14; H, 6.57; N, 2.34%). ¹H-NMR (CD₃NO₂, 90 MHz): δ 6.01 (d, *J*(PH) 0.5 Hz, C₆H₆); 2.25 (m, PCHCH₃); 2.06 (s, N=CCH₃); 1.36 (s, N=CC(CH₃)₃); 1.30 (dd, *J*(PH) 13.9, *J*(HH) 7.2 Hz, 9H, PCHCH₃); 1.27 (dd, *J*(PH) 13.8, *J*(HH) 7.0 Hz, 9H, PCHCH₃). ¹³C-NMR (CD₃NO₂, 100.6 MHz): δ 153.70 (s, N=C); 87.52 (d, *J*(PC) 2.3 Hz, C₆H₆); 37.97 (s, N=CC(CH₃)₃); 28.09 (s, N=CC(CH₃)₃); 26.80 (d, *J*(PC) 21.4 Hz, PCHCH₃); 20.18 und 20.05 (jeweils s, PCHCH₃); 16.88 (s, N=CCH₃). ³¹P-NMR (CD₃NO₂, 36.2 MHz): δ 49.46 (s, PⁱPr₃); -145.55 (sept, *J*(PF) 707.1 Hz, PF₆).

7.5. Synthese von $[C_6H_6Ru(\eta^2-O_2CMe)(P^iPr_3)]PF_6$ (6)

(a) Eine Lösung von 62 mg (0.10 mmol) **5** in 5 ml CH₂Cl₂ wird mit 60 μl (1.05 mmol) CH₃CO₂H versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand aus CH₂Cl₂/Et₂O umkristallisiert. Man erhält einen gelben mikrokristallinen Feststoff. Ausbeute 49 mg (90%); Zers. Pkt. 124°C; Äquivalentleitfähigkeit Λ 73 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹. (Gef.: C, 37.45; H, 5.75. C₁₇H₃₀F₆O₂P₂Ru ber.: C, 37.57; H, 5.56%). IR (CH₂Cl₂): asymm. ν(OCO) 1475 cm⁻¹. ¹H-NMR (CD₃NO₂, 60 MHz): δ 6.02 (s, C₆H₆); 2.43 (m, PCHCH₃); 1.83 (s, O₂CCH₃); 1.33 (dd, *J*(PH) 14.1, *J*(HH) 6.9 Hz, PCHCH₃). ³¹P-NMR (CD₃NO₂, 36.2 MHz): δ 53.62 (s, PⁱPr₃); -145.55 (sept, *J*(PF) 707.1 Hz, PF₆).

(b) Eine Suspension von 406 mg (0.99 mmol) **1** in 5 ml Wasser wird mit 200 mg (1.09 mmol) KPF_6 und 100 mg (1.22 mmol) CH₃CO₂Na versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird dreimal mit je 5 ml CH₂Cl₂ extrahiert, dann werden die vereinigten Extrakte im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und die Lösung über Filterflocken filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstands aus CH₂Cl₂/Pentan erhält man ein gelbes mikrokristallines Pulver. Ausbeute 513 mg (95%).

7.6. Synthese von $[C_6H_6Ru(\eta^2-O_2CPh)(P^iPr_3)]PF_6$ (7)

Analog wie für **6** unter 7.5. (a) beschrieben, ausgehend von 67 mg (0.11 mmol) **5** und 40 mg (0.33 mmol) C₆H₅CO₂H. Man isoliert einen gelben mikrokristallinen Feststoff. Ausbeute 62 mg (93%); Zers. Pkt. 162°C; Äquivalentleitfähigkeit Λ 75 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹. (Gef.: C, 43.75; H, 5.33. C₂₂H₃₂F₆O₂P₂Ru ber.: C, 43.64; H,

5.33%). IR (KBr): asymm. ν(OCO) 1435 cm⁻¹. ¹H-NMR (CD₃NO₂, 60 MHz): δ 7.57 (m, C₆H₅); 6.17 (s, C₆H₆); 2.38 (m, PCHCH₃); 1.33 (dd, *J*(PH) 14.3, *J*(HH) 7.1 Hz, PCHCH₃). ³¹P-NMR (CD₃NO₂, 36.2 MHz): δ 53.75 (s, PⁱPr₃); -145.55 (sept, *J*(PF) 707.1 Hz, PF₆).

7.7. Synthese von $[C_6H_6Ru(=N=CPh_2)(P^iPr_3)]PF_6$ (8)

(a) Eine Lösung von 89 mg (0.15 mmol) **5** in 5 ml CH₂Cl₂ wird mit 150 μl (0.90 mmol) HN=CPh₂ versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die gebildete rote Lösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand zweimal mit je 10 ml Ether gewaschen und aus CH₂Cl₂/Et₂O umkristallisiert. Man erhält einen roten mikrokristallinen Feststoff. (Sollte nach der Umkristallisation neben **6** noch **5** vorliegen, so ist eine nochmalige Umsetzung mit HN=CPh₂ zu empfehlen). Ausbeute 83 mg (83%); Zers. Pkt. 152°C; Äquivalentleitfähigkeit Λ 75 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹. (Gef.: C, 50.26; H, 5.87; N, 1.93. C₂₈H₃₇F₆NP₂Ru ber.: C, 50.60; H, 5.61; N, 2.11%). ¹H-NMR (CD₃NO₂, 90 MHz): δ 7.52 (m, C₆H₅); 6.20 (s, C₆H₆); 2.25 (m, PCHCH₃); 1.11 (dd, *J*(PH) 14.3, *J*(HH) 7.1 Hz, PCHCH₃). ³¹P-NMR (CD₃NO₂, 36.2 MHz): δ 57.56 (s, PⁱPr₃); -144.47 (sept, *J*(PF) 707.5 Hz, PF₆).

(b) Eine Lösung von 97 mg (0.18 mmol) **6** in 5 ml CH₂Cl₂ wird mit 50 μl (0.30 mmol) HN=CPh₂ versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Solvens wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand zweimal mit je 5 ml Ether gewaschen. Nach Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Et₂O erhält man einen roten Feststoff. Ausbeute 104 mg (87%).

7.8. Synthese von $[C_6H_6Ru(P^iPr_3)_2]I_2$ (9)

Eine Lösung von 120 mg (0.22 mmol) **6** in 5 ml Aceton wird mit 100 mg (0.67 mmol) NaI versetzt und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 15 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Nach Einengen des Extrakts und Umkristallisieren des Rückstands aus CH₂Cl₂/Pentan erhält man einen roten mikrokristallinen Feststoff. Ausbeute 123 mg (94%); Zers. Pkt. 124°C. (Gef.: C, 30.08; H, 4.41. C₁₅H₂₇I₂PRu ber.: C, 30.37; H, 4.59%). ¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): δ 5.87 (s, C₆H₆); 2.93 (m, PCHCH₃); 1.40 (dd, *J*(PH) 13.2, *J*(HH) 7.0 Hz, PCHCH₃). ³¹P-NMR (CDCl₃, 36.2 MHz): δ 34.97 (s, PⁱPr₃).

7.9. Synthese von $[C_6Me_6Ru(=N=CMe_2)(PMe_3)]PF_6$ (12)

Ein Gemisch von 79 mg (0.21 mmol) **10** und 54 mg (0.21 mmol) AgPF₆ wird bei -78°C mit einer Lösung von 16 mg (0.21 mmol) HON=CMe₂ in 10 ml CH₂Cl₂ versetzt und 5 min gerührt. Nach Erwärmen auf

Raumtemperatur wird die Lösung filtriert, das Filtrat auf ca. 2 ml eingeeengt und das Konzentrat über Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 5 cm) mit CH_2Cl_2 chromatographiert. Nach Abziehen des Solvens, Waschen des Rückstands mit 10 ml Pentan und Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan erhält man orangefarbene Kristalle. Ausbeute 78 mg (69%); Äquivalentleitfähigkeit Λ $78 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. (Gef.: C, 39.55; H, 5.91; N, 2.34. $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{F}_6\text{NP}_2\text{Ru}$ ber.: C, 40.00; H, 6.15; N, 2.59%). $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2 , 60 MHz): δ 2.28 (d, $J(\text{PH})$ 0.3 Hz, C_6Me_6); 2.07 (d, $J(\text{PH})$ 2.1 Hz, $=\text{CMe}_2$); 1.19 (d, $J(\text{PH})$ 10.3 Hz, PMe_3). $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3NO_2 , 36.2 MHz): δ -0.99 (s, PMe_3); -145.4 (sept, $J(\text{PF})$ 707.0 Hz, PF_6).

7.10. Synthese von $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(=\text{N}=\text{CPh}_2)(\text{PMe}_3)]\text{PF}_6$ (13)

Analog wie für 12 beschrieben, ausgehend von je 0.21 mmol 10, AgPF_6 und $\text{HON}=\text{CPh}_2$. Man isoliert einen orangefarbenen Feststoff. Ausbeute 102 mg (73%); Äquivalentleitfähigkeit Λ $73 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. (Gef.: C, 50.09; H, 5.21; N, 1.98; Mol.-Gew. 650 (in CH_3NO_2). $\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{F}_6\text{NP}_2\text{Ru}$ ber.: C, 50.60; H, 5.61; N, 2.11%; Mol.-Gew. 664.6). $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2 , 60 MHz): δ 7.57 (m, C_6H_5); 2.13 (d, $J(\text{PH})$ 0.3 Hz, C_6Me_6); 1.31 (d, $J(\text{PH})$ 10.0 Hz, PMe_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2 , 50.2 MHz): δ 146.48 (s, $=\text{CPh}_2$); 135.15; 134.45; 130.60; 130.48; 129.78 und 129.59 (stets s, C_6H_5); 98.97 (d, $J(\text{PC})$ 2.4 Hz, C_6Me_6); 16.84 (s, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$); 14.52 (d, $J(\text{PC})$ 30.4 Hz, PMe_3). $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3NO_2 , 36.2 MHz): δ -3.19 (s, PMe_3); -145.0 (sept, $J(\text{PF})$ 707.1 Hz, PF_6).

7.11. Synthese von $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(=\text{N}=\text{CMe}_2)(\text{PMe}_2^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (14)

Analog wie für 12 beschrieben, ausgehend von je 0.21 mmol 11, AgPF_6 und $\text{HON}=\text{CMe}_2$. Man isoliert einen orangefarbenen Feststoff. Ausbeute 95 mg (78%). (Gef.: C, 42.94; H, 6.70; N, 2.31. $\text{C}_{21}\text{H}_{39}\text{F}_6\text{NP}_2\text{Ru}$ ber.: C, 43.30; H, 6.75; N, 2.40%). $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2 , 60 MHz): δ 2.23 (d, $J(\text{PH})$ 0.5 Hz, C_6Me_6); 2.19 (d, $J(\text{PH})$ 2.7 Hz, $=\text{CMe}_2$); 1.37 (d, $J(\text{PH})$ 9.2 Hz, PCH_3); 1.02 (d, $J(\text{PH})$ 14.4 Hz, PCCH_3).

7.12. Synthese von $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(=\text{N}=\text{CPh}_2)(\text{PMe}_2^t\text{Bu})]\text{PF}_6$ (15)

Analog wie für 12 beschrieben, ausgehend von je 0.21 mmol 11, AgPF_6 und $\text{HON}=\text{CPh}_2$. Man isoliert einen orangefarbenen Feststoff. Ausbeute 102 mg (69%); Äquivalentleitfähigkeit Λ $80 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. (Gef.: C, 52.17; H, 5.65; N, 1.74. $\text{C}_{31}\text{H}_{43}\text{F}_6\text{NP}_2\text{Ru}$ ber.: C, 52.69; H, 6.13; N, 1.98%). $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2 , 60 MHz): δ 7.56 (m, C_6H_5); 2.19 (d, $J(\text{PH})$ 0.5 Hz, C_6Me_6); 1.67 (d, $J(\text{PH})$ 8.9 Hz, PCH_3); 1.03 (d, $J(\text{PH})$

14.6 Hz, PCCH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3NO_2 , 36.2 MHz): δ 16.78 (s, PMe_2^tBu); -144.7 (sept, $J(\text{PF})$ 707.5 Hz, PF_6).

7.13. Synthese von $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(=\text{NCHPh}_2)(\text{PMe}_3)]$ (16)

Eine Suspension von 188 mg (0.28 mmol) 13 in 8 ml Benzol wird mit 7 mg (0.30 mmol) NaH versetzt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit 15 ml Pentan extrahiert. Der Extrakt wird im Vakuum auf ca. 2 ml eingeeengt und das Konzentrat auf -78°C gekühlt. Nach 12 h Stehenlassen bilden sich gelbe, sehr luftempfindliche Kristalle, die abfiltriert, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 41 mg (28%); Schmp. 70°C (Zers.). (Gef.: C, 64.51; H, 7.00; N, 2.14. $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{NPRu}$ ber.: C, 64.59; H, 7.36; N, 2.69%). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 60 MHz): δ 7.47 (m, C_6H_5); 5.28 (d, $J(\text{PH})$ 0.5 Hz, CHPh_2); 2.05 (d, $J(\text{PH})$ 0.6 Hz, C_6Me_6); 1.46 (d, $J(\text{PH})$ 10.5 Hz, PMe_3).

7.14. Synthese von $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(=\text{NCMePh}_2)(\text{PMe}_3)]$ (17)

Eine Suspension von 156 mg (0.24 mmol) 13 in 8 ml Ether wird mit 0.4 ml (0.24 mmol) einer 0.6 N Lösung von Methyllithium in Ether versetzt und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für 16 beschrieben. Man erhält ein hellgelbes, sehr luftempfindliches Öl, das laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum noch geringe Mengen $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{CH}_3)_2(\text{PMe}_3)]$ (18) enthält. Ausbeute 31 mg (24%). (Gef.: C, 64.33; H, 7.06; N, 2.14. $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{NPRu}$ ber.: C, 65.24; H, 7.54; N, 2.62%). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 60 MHz): δ 7.50 (m, C_6H_5); 3.62 (br, CCH_3Ph_2); 2.09 (d, $J(\text{PH})$ 0.5 Hz, C_6Me_6); 1.42 (d, $J(\text{PH})$ 10.1 Hz, PMe_3).

7.15. Synthese von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{NH}=\text{CPh}_2)\text{Cl}_2]$ (20)

Eine Suspension von 301 mg (0.60 mmol) 19 in 20 ml CH_2Cl_2 wird mit 0.5 ml (2.99 mmol) $\text{HN}=\text{CPh}_2$ versetzt und 11 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird danach über Filterflocken filtriert, das Filtrat im Vakuum auf ca. 10 ml eingeeengt und das Konzentrat mit 30 ml Pentan versetzt. Es bildet sich ein roter Niederschlag, der abfiltriert, einmal mit 10 ml Ether und zweimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 477 mg (91%); Zers. Pkt. 197°C . (Gef.: C, 52.67; H, 4.13; N, 3.23. $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{NRu}$ ber.: C, 52.91; H, 3.97; N, 3.25%). IR (KBr): $\nu(\text{NH})$ 3215 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): δ 9.77 (s, br, NH); 8.02 und 7.52 (jeweils m, C_6H_5); 5.32 (s, C_6H_6). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50.2 MHz): δ 182.26 (s, $\text{N}=\text{C}$); 137.52; 136.85; 132.18; 130.90; 129.91; 128.58; 128.23 und 128.09 (jeweils s, C_6H_5), 83.90 (s, C_6H_6).

7.16. Synthese von $[C_5H_5Ru(NH=CPh_2)(PPh_3)_2]BF_4 \cdot 0.5CH_2Cl_2$ (**22**)

Ein Gemisch aus 380 mg (0.52 mmol) **21** und 102 mg (0.52 mmol) $AgBF_4$ wird mit einer Lösung von 150 μ l (0.90 mmol) $HN=CPh_2$ in 20 ml CH_2Cl_2 versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die gebildete gelbbraune Suspension wird über Filterflocken filtriert, das Filtrat im Vakuum auf ca. 1 ml eingengt und das Konzentrat über Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 3 cm) mit CH_2Cl_2 als Laufmittel chromatographiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstands aus CH_2Cl_2/Et_2O verbleibt ein gelber mikrokristalliner Feststoff. Ausbeute 489 mg (93%); Zers. Pkt. 111°C; Äquivalentleitfähigkeit Λ 71 $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$. (Gef.: C, 65.44; H, 4.96; N, 1.46. $C_{54.5}H_{47}BClF_4NP_2Ru$ ber.: C, 65.38; H, 4.73; N, 1.40%). IR (KBr): $\nu(NH)$ 3255 cm^{-1} . 1H -NMR (CD_3NO_2 , 90 MHz): δ 9.69 (s, br, NH); 7.87; 7.43 und 6.51 (jeweils m, C_6H_5); 5.44 (s, CH_2Cl_2); 4.09 (s, C_5H_5). ^{31}P -NMR (CD_3NO_2 , 36.2 MHz): δ 42.45 (s, PPh_3).

7.17. Synthese von $[C_5H_5Ru(=N=CPh_2)(PPh_3)]$ (**23**)

Eine Suspension von 217 mg (0.22 mmol) **22** in 5 ml THF wird mit 20 mg (0.83 mmol) NaH oder 80 mg (0.91 mmol) NaC_5H_5 versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene rotviolette Lösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 20 ml Toluol/Pentan (1/1) extrahiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Waschen des verbleibenden Öls bei 0°C mit 5 ml Pentan erhält man einen violetten mikrokristallinen Feststoff. Ausbeute 91 mg (69%); Zers. Pkt. 138°C. (Gef.: C, 71.01; H, 5.11; N, 2.09. $C_{36}H_{30}NPRu$ ber.: C, 71.04; H, 4.97; N, 2.30%). 1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz): δ 7.58; 7.13 und 6.83 (jeweils m, C_6H_5); 4.26 (s, C_5H_5). ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100.6 MHz): δ 155.84 (d, $J(PC)$ 5.9 Hz, $=CPh_2$); 138.04 (d, $J(PC)$ 38.9 Hz, *ipso*-C von PC_6H_5); 134.50 (d, $J(PC)$ 13.1 Hz, *ortho*-C von PC_6H_5); 134.19 (d, $J(PC)$ 4.2 Hz, *ipso*-C von CC_6H_5); 129.14 (d, $J(PC)$ 1.6 Hz, *para*-C von PC_6H_5); 127.98 (d, $J(PC)$ 10.1 Hz, *meta*-C von PC_6H_5); 128.30; 127.93 und 127.28 (jeweils s, C2-C6 von CC_6H_5); 73.97 (d, $J(PC)$ 2.5 Hz, C_5H_5). ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 48.16 (s, PPh_3).

7.18. Synthese von $[C_5H_5Ru(NH=CPh_2)(PPh_3)(O_2CMe)]$ (**25**)

(a) Eine Lösung von 185 mg (0.38 mmol) **24** in 3 ml Toluol wird tropfenweise mit 65 μ l (0.39 mmol) $HN=CPh_2$ versetzt. Nach 5 min Rühren bei Raumtemperatur gibt man zu der Lösung 15 ml Pentan und kühlt auf $-78^\circ C$. Es bildet sich ein orangefarbenes Kristallpulver, das abfiltriert, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute

217 mg (85%); Zers. Pkt. 82°C. (Gef.: C, 68.72; H, 5.33; N, 2.10. $C_{38}H_{34}NO_2PRu$ ber.: C, 68.25; H, 5.12; N, 2.09%). IR (KBr): $\nu(NH)$ 3250, $\nu(C=O)$ 1580 cm^{-1} . 1H -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): δ 14.52 (s, br, NH); 7.36, 6.93 und 6.64 (jeweils m, C_6H_5); 3.91 (s, C_5H_5); 1.97 (s, O_2CCH_3). ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 53.37 (s, PPh_3).

(b) Eine Lösung von 159 mg (0.26 mmol) **23** in 3 ml Toluol wird mit 15 μ l (0.26 mmol) CH_3CO_2H versetzt und 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung wie unter (a) beschrieben, isoliert man einen orangefarbenen Feststoff. Ausbeute 157 mg (90%).

7.19. Synthese von $[C_5H_5Ru\{NH=C(Ph)C_6H_4\}(PPh_3)]$ (**26**)

Eine Lösung von 113 mg (0.17 mmol) **25** in 1 ml Toluol wird 22 h bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wird mit 20 ml Pentan versetzt, die überstehende Lösung abdekantiert und der Niederschlag zweimal mit je 5 ml Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum erhält man einen roten mikrokristallinen Feststoff. Ausbeute 72 mg (69%); Zers. Pkt. 207°C. (Gef.: C, 70.62; H, 4.98; N, 2.27. $C_{36}H_{30}NPRu$ ber.: C, 71.04; H, 4.97; N, 2.30%). IR (KBr): $\nu(NH)$ 3305 cm^{-1} . 1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz): δ 9.28 (s, br, NH); 8.34; 7.47; 6.98 und 6.68 (jeweils m, C_6H_4 und C_6H_5); 4.64 (s, C_5H_5). ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100.6 MHz): δ 197.81 (d, $J(PC)$ 15.2 Hz, OsC); 183.24 (d, $J(PC)$ 2.0 Hz, N=C); 146.16 und 138.79 (jeweils s, *ipso*-C von C_6H_4 und C_6H_5); 143.82; 143.80; 129.90; 128.15; 128.00; 126.18 und 119.19 (jeweils s, C_6H_4 und C_6H_5); 137.32 (d, $J(PC)$ 39.1 Hz, *ipso*-C von PC_6H_5); 133.82 (d, $J(PC)$ 11.4 Hz, *ortho*-C von PC_6H_5); 128.77 (d, $J(PC)$ 1.6 Hz, *para*-C von PC_6H_5); 127.58 (d, $J(PC)$ 9.4 Hz, *meta*-C von PC_6H_5); 80.11 (d, $J(PC)$ 1.7 Hz, C_5H_5). ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 61.85 (s, PPh_3).

7.20. Reaktion von **25** mit NaH

Eine Lösung von 203 mg (0.30 mmol) **25** in 5 ml THF wird mit 20 mg (0.83 mmol) NaH versetzt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Die nunmehr rotviolette Lösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 20 ml Toluol/Pentan (1/1) extrahiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt **23** als violettes Öl. Eine Überführung des Öls in einen violetten Feststoff ist zwar möglich, aber nicht mit einem Reinigungseffekt verbunden. Dazu wird das Öl 30 min bei 0°C in Pentan gerührt, die überstehende Lösung abdekantiert und der Feststoff im Vakuum getrocknet. Ausbeute 141 mg (77%).

7.21. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **5**

Kristalle aus CH_2Cl_2 /Pentan, Kristallgröße $0.3 \times 0.45 \times 0.75$ mm, Kristallsystem orthorhombisch, Raum-

TABELLE 2. Atomkoordinaten von 5 mit Standardabweichungen

Atom	x	y	z	B_{eq}^a
Ru	0.56098(5)	0.44564(4)	0.01397(3)	2.458(7)
P1	0.3345(1)	0.4716(1)	0.00935(9)	2.45(3)
P2	0.5895(2)	0.2847(2)	0.6941(1)	4.41(5)
F1	0.5768(9)	0.1750(4)	0.7023(4)	11.1(2)
F2	0.537(1)	0.2733(7)	0.6187(4)	19.9(4)
F3	0.651(1)	0.2909(7)	0.7687(4)	17.8(4)
F4	0.5995(8)	0.3940(5)	0.6829(6)	12.4(3)
F5	0.4614(8)	0.3010(7)	0.7241(8)	19.5(4)
F6	0.7210(9)	0.2740(9)	0.6631(7)	16.9(4)
O	0.5065(4)	0.3101(3)	0.0498(2)	2.76(8)
N	0.5382(5)	0.3672(4)	0.1082(3)	2.4(1)
C1	0.5451(6)	0.3348(5)	0.1744(3)	2.9(1)
C2	0.5060(8)	0.2346(5)	0.1887(5)	4.4(2)
C3	0.6002(7)	0.3971(6)	0.2368(4)	4.1(2)
C4	0.605(1)	0.5038(6)	0.2193(5)	6.2(2)
C5	0.522(1)	0.3840(8)	0.3080(4)	7.0(3)
C6	0.7410(9)	0.3658(8)	0.2483(6)	10.0(3)
C7	0.6273(9)	0.5861(6)	-0.0271(6)	7.5(2)
C8	0.5970(8)	0.5333(6)	-0.0868(5)	5.8(2)
C9	0.649(1)	0.4460(8)	-0.0964(5)	7.3(2)
C10	0.7388(9)	0.4105(7)	-0.0474(7)	10.1(3)
C11	0.7702(8)	0.464(1)	0.0138(7)	14.4(4)
C12	0.712(1)	0.5522(9)	0.0251(5)	11.2(3)
C13	0.2882(7)	0.5991(4)	-0.0004(4)	3.4(1)
C14	0.3406(9)	0.6635(6)	0.0623(5)	5.1(2)
C15	0.1435(8)	0.6151(6)	-0.0114(6)	5.7(2)
C16	0.2435(6)	0.4141(5)	0.0869(4)	3.1(1)
C17	0.2499(8)	0.4735(6)	0.1592(4)	4.3(2)
C18	0.1025(7)	0.3857(7)	0.0718(5)	5.2(2)
C19	0.2651(7)	0.4131(5)	-0.0746(4)	3.2(1)
C20	0.2960(8)	0.4612(6)	-0.1495(4)	4.4(2)
C21	0.3040(9)	0.3071(5)	-0.0787(4)	4.5(2)

^a Die Temperaturfaktoren B_{eq} der anisotrop verfeinerten Atome sind wie folgt definiert: $3/4[a^2B_{1,1} + b^2B_{2,2} + c^2B_{3,3} + ab(\cos\gamma)B_{1,2} + ac(\cos\beta)B_{1,3} + bc(\cos\alpha)B_{2,3}]$.

gruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19), a 10.438(1), b 13.923(2), c 17.928(3) Å, V 2613 Å³, Z = 4, $d_{\text{ber.}}$ 1.52 g cm⁻³, $\mu(\text{Mo K}\alpha)$ 7.6 cm⁻¹, λ 0.70930 Å, Graphitmonochromator, Zirkon-Filter (Faktor 16.40), Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer, Meßmethode $\omega/2\theta$ -scan, Meßbereich max. $2\theta = 54^\circ$, gemessene Reflexe 3222, unabhängige Reflexe 3198, davon beobachtet 2645 [$F_o > 3\sigma(F_o)$]; Lösung der Struktur mit Patterson-Methode, anisotrope Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome (für Atomkoordinaten siehe Tab. 2) durch Methode der kleinsten Fehlerquadrate, Positionen der Wasserstoffatome berechnet (C-H-Abstand 0.95 Å) und nach Riding-Methode in letzte FMLS-Verfeinerung mit einbezogen, benutztes Programm Enraf-Nonius SDP, Lp-Korrektur und empirische Absorptionskorrektur (Ψ -scan-Methode, min. Transmission 95.0%), verfeinerte Parameter 406, Reflex/Parameter-Verhältnis 6.5; R = 0.036, R_w = 0.040 [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], Restelektronendichte +0.46/-0.45 e Å⁻³. Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-

technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57129, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten. Unser Dank gilt außerdem Frau U. Neumann, Frau R. Schedl und Herrn C.P. Kneis für die Durchführung von Analysen, Frau M.L. Schäfer für NMR-Messungen und Frau P. Schneider für geschickte experimentelle Mitarbeit. Der Degussa AG sind wir für mehrere großzügige Chemikalienspenden zu besonderem Dank verbunden.

Literatur

- B.F.G. Johnson, B.L. Haymore und J.R. Dilworth, in G. Wilkinson, R.D. Gillard and J.A. McCleverty (Hrsg.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1987, S. 126.
- Ausgewählte Beispiele: (a) M.J. Doyle, M.F. Lappert, G.M. McLaughlin und J. McMeeking, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 1494; (b) I.A. Latham, G.J. Leigh, G. Huttner und I. Jibril, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 377; (c) A.R. Barron, J.E. Salt, G. Wilkinson, M. Motevalli und M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 2947; (d) M. Bochmann, L.M. Wilson, M.B. Hursthouse und M. Motevalli, *Organometallics*, 7 (1988) 1148; (e) G. Erker, W. Frömberg, C. Krüger und E. Raabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2400; (f) K. Merzweiler, D. Fenske, E. Hartmann und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch., Teil B*, 44 (1989) 1003; (g) J.D. Debad, P. Legzdins, R.J. Batchelor und F.W.B. Einstein, *Organometallics*, 11 (1992) 6.
- H. Werner, W. Knaup und M. Dziallas, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 277; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 248.
- T. Daniel, M. Müller und H. Werner, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 3118.
- T. Daniel und H. Werner, *Z. Naturforsch., Teil B*, 47 (1992) 1707.
- U. Meyer und H. Werner, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 697.
- W. Kohlmann, *Dissertation Universität Würzburg*, 1991.
- T. Daniel, *Dissertation Universität Würzburg*, 1992.
- G.P. Khare und R.J. Doedens, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 907.
- H. Werner und H. Kletzin, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) 289.
- W.A. Nugent und J.M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley Interscience, New York, 1988, Kap. 5.
- T.P. Kee, L.Y. Park, J. Robbins und R.R. Schrock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 121.
- M. Kilner und C. Midcalf, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 1620.
- T. Daniel, N. Mahr, T. Braun und H. Werner, *Organometallics*, 12 (1993) 1475.
- T. Braun, *Diplomarbeit Universität Würzburg*, 1993.
- H. Werner, R. Weinand, W. Knaup, K. Peters und H.G. von Schnering, *Organometallics*, 10 (1991) 3967.
- H. Werner, H. Kletzin und K. Roder, *J. Organomet. Chem.*, 355 (1988) 401.
- M.A. Bennett und A.K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 233.
- M.I. Bruce, C. Hameister, A.G. Swincer und R.C. Wallis, *Inorg. Synth.*, 21 (1982) 78.