

Ligandinduzierter Abbau von Dodecacarbonyltriruthenium mit Di-*tert*-butylphosphin: Synthese, Kristallstruktur und Struktur­dynamik von $\text{HRu}_2(\text{CO})_4(\text{P}^t\text{Bu}_2)(\text{HP}^t\text{Bu}_2)_2$

Hans-Christian Böttcher, Gerd Rheinwald, Helen Stoeckli-Evans und Georg Süss-Fink

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

Bernhard Walther

Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Weinbergweg 16, 06120 Halle (Deutschland)

(Eingegangen den 6. August 1993)

Abstract

The reaction of $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ with HP^tBu_2 leads to the complexes $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{HP}^t\text{Bu}_2)_3$ (1), $\text{HRu}_2(\text{CO})_4(\text{P}^t\text{Bu}_2)(\text{HP}^t\text{Bu}_2)_2$ (2) and $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{HP}^t\text{Bu}_2)_2$ (3). The unsaturated dinuclear complex 2 reversibly takes up carbon monoxide to give the coordinatively saturated compound $\text{HRu}_2(\text{CO})_6(\text{P}^t\text{Bu}_2)(\text{HP}^t\text{Bu}_2)_2$ (4). The molecular structure of 2 has been established by single-crystal X-ray structure analysis; the solid-state structure differs from that in solution.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit HP^tBu_2 führt zu den Komplexen $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{HP}^t\text{Bu}_2)_3$ (1), $\text{HRu}_2(\text{CO})_4(\text{P}^t\text{Bu}_2)(\text{HP}^t\text{Bu}_2)_2$ (2) und $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{HP}^t\text{Bu}_2)_2$ (3). Der ungesättigte dinukleare Komplex 2 nimmt reversibel Kohlenmonoxid auf und liefert die koordinativ gesättigte Verbindung $\text{HRu}_2(\text{CO})_6(\text{P}^t\text{Bu}_2)(\text{HP}^t\text{Bu}_2)_2$ (4). Die Molekülstruktur von 2 wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gelöst; die Festkörperstruktur unterscheidet sich von derjenigen in Lösung.

Key words: Phosphorus; Ruthenium; Cluster

1. Einleitung

Im Rahmen der Untersuchungen von Carbonyl-eisenverbindungen mit sterisch anspruchsvollen Phosphido-Brückenliganden haben wir für Phenyl- und Cyclohexylsubstituenten ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$) Zweikernkomplexe des Typs $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{P}^t\text{Bu}_2)(\text{PR}_2)$ erhalten, während sich im Fall von $\text{R} = {}^t\text{Bu}$ der elektronisch ungesättigte Zweikernkomplex $\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\text{P}^t\text{Bu}_2)_2$ bildet [1,2]. Beim Ruthenium haben R.J. Haines und Mitarbeiter aus der Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit Diphenylphosphin

neben drei- bis achtkernigen Aufbau­produkten das zweikernige Abbauprodukt $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_2)_2$ isoliert [3]. Dagegen erhielten R.A. Jones *et al.* aus der Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit dem analogen Di-*tert*-butylphosphin nur den Dreikerncluster $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{P}^t\text{Bu}_2)_2$ [4]. Im Gegensatz dazu berichten wir hier über den Abbau des dreikernigen Rutheniumverbandes von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in Gegenwart von HP^tBu_2 zu ein- und zweikernigen Komplexen.

2. Ergebnisse und Diskussion

Trirutheniumdodecacarbonyl reagiert mit einem Überschuß an Di-*tert*-butylphosphin in THF oder

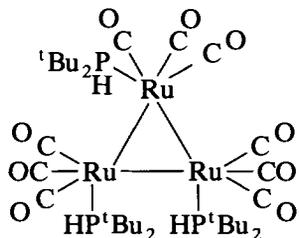
Correspondence to: Prof. Dr. G. Süss-Fink.

Alkoholen unter Rückflußbedingungen in Ausbeuten bis zu 70% zu der koordinativ ungesättigten Verbindung $HRu_2(CO)_4(P^tBu_2)(HP^tBu_2)_2$ (2). Die Reaktion verläuft zunächst nachweislich über die Stufe der Dreifachsubstitution am Dodecacarbonyl zu $Ru_3(CO)_9(HP^tBu_2)_3$ (1), das bei der Reaktion in Methanol nach dreistündiger Reaktionszeit isoliert und spektroskopisch sowie elementaranalytisch charakterisiert werden konnte.

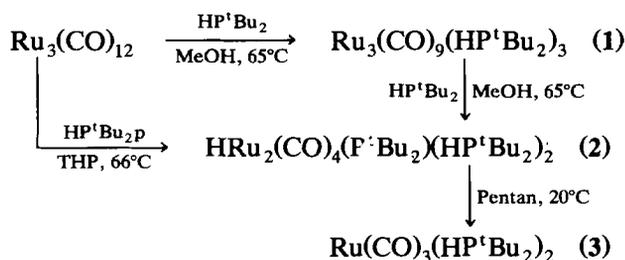
Die Verbindung 2 ist eine in Lösung und im Festzustand extrem zersetzliche Verbindung, die selbst bei tiefen Temperaturen in Pentanlösung nach einigen Tagen zum mononuklearen Komplex $Ru(CO)_3(HP^tBu_2)_2$ (3) abgebaut wird. In THF als Reaktionsmedium verläuft die Bildung von 2 wesentlich schneller, so daß 1 schon nach kurzer Zeit nicht mehr nachweisbar ist.

2.1. Isolierung und Charakterisierung von $Ru_3(CO)_9(HP^tBu_2)_3$ (1)

Die Verbindung 1 fällt beim Erhitzen von $Ru_3(CO)_{12}$ und HP^tBu_2 in methanolischer Lösung als dunkelroter Feststoff aus, der sich aus einer THF/Diethylether-Mischung umkristallisieren läßt.



Das Infrarotspektrum von 1 zeigt ausschließlich Absorptionen terminaler Carbonylliganden, das $\nu(CO)$ -Absorptionsmuster steht mit einem $Ru_3(CO)_9$ -Fragment in Einklang [5]. Im Massenspektrum wird der Molekülionpeak bei $m/e = 996$ (bez. auf ^{102}Ru) beobachtet, daneben findet sich die Fragmentierungsreihe $Ru_3(CO)_n(HP^tBu_2)_3$ ($n = 8-6$). Alle drei Phosphinliganden geben sich durch ein einziges $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Signal bei 58.4 ppm zu erkennen, während im 1H -NMR-Spektrum je ein Dublett bei 4.95 ppm (PH ,



Schema 1. Abbau des dreikernigen Rutheniumverbandes in Gegenwart von HP^tBu_2 .

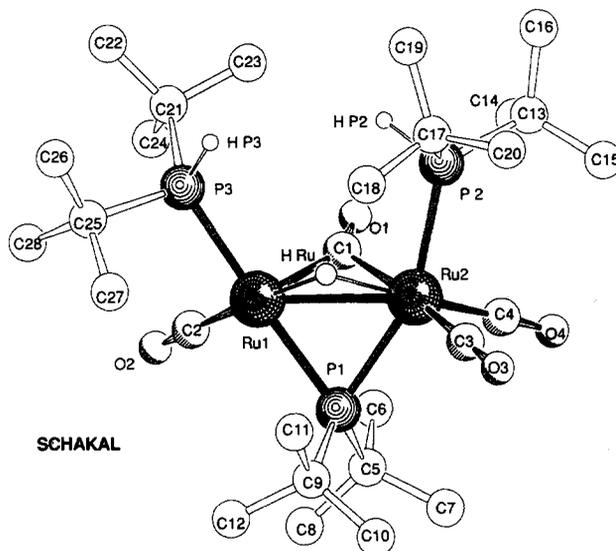


Fig. 1. Molekülstruktur von 2

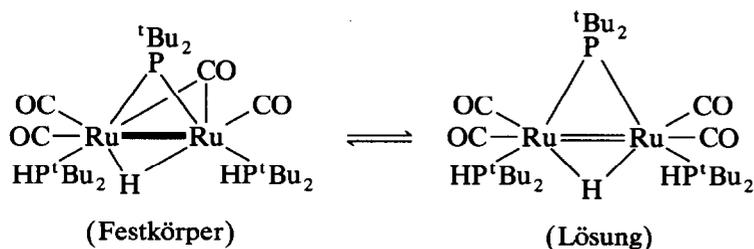
$J_{PH} = 324.1$ Hz) sowie bei 1.39 ppm (HP^tBu_2 , $^3J_{PH} = 14.2$ Hz) auftritt.

2.2. Kristallstruktur von $HRu_2(CO)_4(P^tBu_2)(HP^tBu_2)_2$ (2)

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Fig. 1). Der Abstand der beiden Rutheniumatome (2.788 Å) liegt im Erwartungsbereich einer Ru-Ru-Einfachbindung (Tabelle 1). Jedes Rutheniumatom trägt einen intakten HP^tBu_2 -Liganden, der jeweils pseudo-*trans* zur Di-*tert*-butylphosphidobrücke angeordnet ist. Ru(1) trägt noch einen, Ru(2) dagegen zwei terminale Carbonylliganden. Ein weitere Carbonylgruppe [Ru(1)-C(1) 1.922 Å, Ru(2)-C(1) 2.707 Å] ist ebenso wie der Hydridoligand [Ru(1)-H 1.91 Å, Ru(2)-H 1.73 Å] semi-verbrückend gebunden. Die Di-*tert*-butylphosphidobrücke ist ebenfalls deutlich unsymmetrisch [Ru(1)-P(1) 2.332 Å, Ru(2)-P(1) 2.389 Å]. Aufgrund dieser Strukturdaten läßt sich der ungesättigte Zweikernkomplex als eine Kombination einer 18-Elektronenkonfiguration [Ru(2)] mit einer 16-Elektronenkonfiguration [Ru(1)] auffassen.

2.3. Struktur von $HRu_2(CO)_4(P^tBu_2)(HP^tBu_2)_2$ (2) in Lösung

Während das Festkörper-Infrarotspektrum von 2 eine eindeutig verbrückende Carbonylbande bei 1748 cm^{-1} (KBr) aufweist, zeigt das IR-Spektrum in Lösung nur noch Absorptionen im Bereich terminaler Carbonylliganden. Darüberhinaus zeigen die Kernresonanzspektren von 2, daß die im Festkörper vorliegende deutlich asymmetrische Struktur in Lösung ausgeglichen sein muß. So geben sich die beiden HP^tBu_2 -

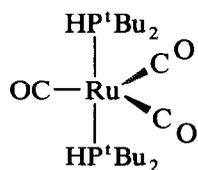


Schema 2. Vorschlag für die Umwandlung von **2** beim Übergang vom Festkörper zur Lösung.

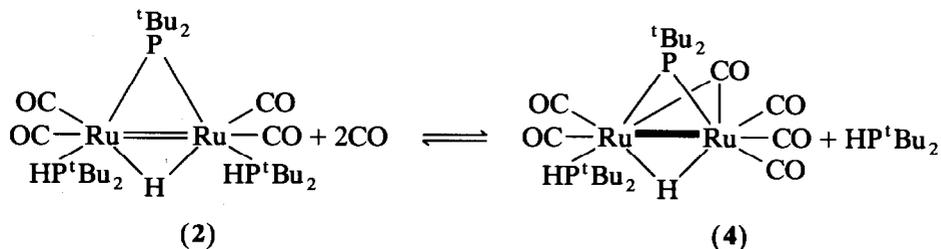
Liganden im protonenkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum als ein einziges Signal (Dublett bei 68.2 ppm) und im ^1H -NMR-Spektrum durch ein Dublett bei 4.60 ppm (PH) und ein Dublett bei 1.37 ppm (HP^tBu_2) zu erkennen; die beiden Phosphinliganden sind in Lösung also äquivalent. Entsprechend wird das Signal der Phosphidobrücke im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR als Triplet bei 156.8 ppm und im ^1H -NMR-Spektrum als Dublett bei 1.61 ppm beobachtet; die Hydridobrücke gibt Anlaß zu einem ^1H -Signal bei -8.84 ppm, z.B. [6–8], das sich als Dublett von Triplets von Triplets erweist. Aufgrund dieser Befunde kann angenommen werden, daß **2** in Lösung (im Gegensatz zum Festkörper) als symmetrisches Molekül vorliegt.

2.4. Isolierung und Charakterisierung von $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{HP}^t\text{Bu}_2)_2$ (**3**)

Der einkernige Komplex $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{HP}^t\text{Bu}_2)_2$ (**3**) kristallisiert beim Stehenlassen einer Lösung des dreikernigen Komplexes **2** in Pentan nach einigen Tagen aus. Die mäßig luftempfindliche Verbindung **3** fällt in Form großer gelber Kristalle an.



Das Infrarotspektrum von **3** zeigt im $\nu(\text{CO})$ -Bereich vier Banden mit dem typischen Absorptionsmuster des äquatorialen $\text{Ru}(\text{CO})_3$ -Fragments einer trigonalen bipyramidalen Koordinationsfigur, wie es auch bei $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ beobachtet wird [9]. Die beiden axi-



Schema 3. Reversible Aufnahme von Kohlenmonoxid durch den ungesättigten Komplex **2** unter Bildung des gesättigten Komplexes **4**.

alen HP^tBu_2 -Liganden geben sich im protonenkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum durch ein Singulett bei 73.13 ppm zu erkennen. Das Massenspektrum weist neben dem Molekülpeak auch das gesamte Ligand-Fragmentierungsmuster auf.

2.5. Darstellung und Charakterisierung von $\text{HRu}_2(\text{CO})_6(\text{P}^t\text{Bu}_2)(\text{HP}^t\text{Bu}_2)$ (**4**)

Der ungesättigte Charakter von **2** kommt in einer hohen Reaktivität in Bezug auf Additionsreaktionen zum Ausdruck. Wird in eine rote Lösung von **2** in Methanol Kohlenmonoxid eingeleitet, schlägt die Farbe dabei nach gelb um. Beim Einengen der Lösung im Vakuum wechselt die Färbung nach rot, NMR-spektroskopisch wird wieder **2** nachweisbar. Das Additionsprodukt **4** fällt aber beim längeren Einleiten von CO aus der methanolischen Lösung aus; es muß in CO-Atmosphäre gehandhabt werden, um die Rückreaktion zu **2** zu vermeiden.

Die Verbindung **4** gibt sich massenspektroskopisch durch den Molekülionpeak bei $m/e = 662$ (bez. auf ^{102}Ru) zu erkennen, daneben ist die vollständige Fragmentierungsreihe $\text{HRu}_2(\text{CO})_n(\text{P}^t\text{Bu}_2)(\text{HP}^t\text{Bu}_2)$ ($n = 5$ bis 0) zu beobachten. Das Infrarotspektrum von **4** zeigt sowohl im Festkörper als auch in Lösung neben terminalen $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen eine starke Bande bei 1752 cm^{-1} (Pentan). Im ^1H -NMR findet man für **4** Signale bei -8.58 ppm (ddd, Ru_2H), 3.83 ppm (d, PH), 1.28 ppm (d, HP^tBu_2) und 1.54 ppm (d, P^tBu_2), während im protonenkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Dublettsignale zu beobachten sind, von denen das bei 67.9 ppm dem Phosphinliganden, und das bei 165.5 ppm der Phosphidobrücke zuzuordnen ist. Auch die

TABELLE 1. Wichtige Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] in $\text{HRu}_2(\text{CO})_4(\text{P}^t\text{Bu}_2)(\text{HP}^t\text{Bu}_2)_2$ (2)

Ru(1)–Ru(2)	2.7878(4)	Ru(2)–HRu	1.73(3)
Ru(1)–P(1)	2.3317(9)	P(1)–C(5)	1.895(4)
Ru(1)–P(3)	2.3682(9)	P(1)–C(9)	1.903(4)
Ru(1)–C(1)	1.922(3)	P(2)–C(13)	1.879(4)
Ru(1)–C(2)	1.842(4)	P(2)–C(17)	1.883(4)
Ru(1)–HRu	1.92(3)	P(3)–C(21)	1.871(4)
Ru(2)–P(1)	2.3884(9)	P(3)–C(25)	1.890(4)
Ru(2)–P(2)	2.4024(10)	O(1)–C(1)	1.190(4)
Ru(2)–C(1)	2.207(3)	O(2)–C(2)	1.153(5)
Ru(2)–C(3)	1.903(4)	O(3)–C(3)	1.137(6)
Ru(2)–C(4)	1.889(4)	O(4)–C(4)	1.136(5)
Ru(2)–Ru(1)–P(1)	54.744(23)	P(2)–Ru(2)–C(3)	95.39(16)
Ru(2)–Ru(1)–P(3)	117.143(23)	P(2)–Ru(2)–C(4)	99.34(13)
Ru(2)–Ru(1)–C(1)	52.03(10)	P(2)–Ru(2)–HRu	81.4(11)
Ru(2)–Ru(1)–C(2)	142.09(11)	C(1)–Ru(2)–C(3)	173.10(16)
Ru(2)–Ru(1)–HRu	37.9(10)	C(1)–Ru(2)–C(4)	93.25(18)
P(1)–Ru(1)–P(3)	163.42(3)	C(1)–Ru(2)–HRu	75.6(11)
P(1)–Ru(1)–C(1)	85.21(10)	C(3)–Ru(2)–C(4)	92.72(21)
P(1)–Ru(1)–C(2)	100.40(12)	C(3)–Ru(2)–HRu	98.3(11)
P(1)–Ru(1)–HRu	77.0(10)	C(4)–Ru(2)–HRu	168.8(11)
P(3)–Ru(1)–C(1)	100.54(10)	Ru(1)–P(1)–C(5)	122.29(14)
P(3)–Ru(1)–C(2)	93.44(12)	Ru(1)–P(1)–C(9)	113.19(14)
P(3)–Ru(1)–HRu	88.8(10)	Ru(2)–P(1)–C(5)	118.33(13)
C(1)–Ru(1)–C(2)	103.30(15)	Ru(2)–P(1)–C(9)	116.58(15)
C(1)–Ru(1)–HRu	79.0(10)	C(5)–P(1)–C(9)	109.90(18)
C(2)–Ru(1)–HRu	176.4(10)	Ru(2)–P(2)–C(13)	117.87(13)
Ru(1)–Ru(2)–P(1)	52.865(22)	Ru(2)–P(2)–C(17)	117.68(16)
Ru(1)–Ru(2)–P(2)	104.997(23)	C(13)–P(2)–C(17)	111.23(18)
Ru(1)–Ru(2)–C(1)	43.35(9)	Ru(1)–P(3)–C(25)	109.65(13)
Ru(1)–Ru(2)–C(3)	129.77(14)	C(21)–P(3)–C(25)	112.41(19)
Ru(1)–Ru(2)–C(4)	127.16(15)	Ru(1)–P(3)–C(21)	121.31(15)
Ru(1)–Ru(2)–HRu	42.8(11)	Ru(1)–C(1)–Ru(2)	84.63(13)
P(1)–Ru(2)–P(2)	157.61(3)	Ru(1)–C(1)–O(1)	139.9(3)
P(1)–Ru(2)–C(1)	77.99(8)	Ru(2)–C(1)–O(1)	135.3(3)
P(1)–Ru(2)–C(3)	97.74(15)	Ru(1)–C(2)–O(2)	173.4(4)
P(1)–Ru(2)–C(4)	98.07(13)	Ru(2)–C(3)–O(3)	178.3(4)
P(1)–Ru(2)–HRu	78.9(11)	Ru(2)–C(4)–O(4)	177.8(4)
P(2)–Ru(2)–C(1)	87.05(8)	Ru(1)–HRu–Ru(2)	99.3(16)
Ru(1)–P(1)–Ru(2)	72.39(3)		

Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung von **4**, somit ist diese Verbindung dem Komplex $\text{HFe}_2(\text{CO})_7(\text{P}^t\text{Bu}_2)$ [10] in struktureller Hinsicht ähnlich, lediglich ein Carbonylligand ist in **4** gegen Di-*tert*-butylphosphin substituiert. Somit liegt auch beim Ruthenium ein Zweikernsystem vor, bei dem wie an den Dieisensystemen [1,2] die leichte Anlagerung und Abgabe von CO—als Folge einer hohen sterischen Beanspruchung durch sperrige Brückenliganden—möglich ist.

3. Experimenteller Teil

Die Darstellung der Komplexe erfolgte unter Argonatmosphäre in absolutierten Lösungsmitteln. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer FT-IR

1720 X, die ^1H -NMR-Spektren (400 MHz) und die ^{31}P -NMR-Spektren (161.98 MHz) an einem Bruker AMX 400 Spektrometer aufgenommen. Referenzen der chemischen Verschiebungen sind die absoluten Frequenzen von Me_4Si (^1H) bzw. externe 85%ige H_3PO_4 (^{31}P); positive Verschiebungen entsprechen einem niedrigeren Feld. Die Massenspektren wurden mit einem VG Micromass 70/70 E (FAB) Spektrometer erhalten. Die Mikroelementaranalysen wurden am Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich ausgeführt. Die Ausgangsverbindungen $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ [11] und HP^tBu_2 [12] wurden nach Literaturangaben präpariert.

3.1. Darstellung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{HP}^t\text{Bu}_2)_3$ (1)

Eine Lösung von 320 mg (0.5 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und 533 mg HP^tBu_2 (0.5 ml, 3.65 mmol) in 25 ml Methanol wird unter Rühren 3 Std am Rückfluß erhitzt. Die noch warme Lösung wird rasch vom Bodenkörper dekantiert und der verbleibende dunkelrote Feststoff zweimal mit *ca.* 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Umkristallisation erfolgt aus einem Gemisch THF/Diethylether (1:4); man erhält dunkelrote Kristalle von 1. Fp. 250°C (Z.), Ausbeute: 250 mg (50%).

IR(Pentan): $\nu(\text{PH})$ 2323schw; $\nu(\text{CO})$ 2078schw, 2019m, 2001st, 1973sst, 1937m, 1903schw, 1884schw; (KBr): $\nu(\text{PH})$ 2327schw, 2308schw; $\nu(\text{CO})$ 2041schw, 1973st, 1961sst, 1928st cm^{-1} . ^1H -NMR(C_6D_6): δ 4.95 (d, $J_{\text{PH}} = 324.12$ Hz, PH); 1.39 (d, $^3J_{\text{PH}} = 14.2$ Hz, HP^tBu_2). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CDCl_3): δ 58.4(s). MS: 996(M^+); 968($\text{M}^+ - \text{CO}$); 940($\text{M}^+ - 2\text{CO}$); 912 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$); 360 ($\text{Ru}(\text{CO})_4\text{HP}^t\text{Bu}_2^+$, 85%); 147 ($\text{H}_2\text{P}^t\text{Bu}_2^+$, 100%). Analyse von **1**, Gef.: C, 40.08; H, 5.58. $\text{C}_{33}\text{H}_{57}\text{O}_9\text{P}_3\text{Ru}_3$, ber.: C, 39.88; H, 5.78%; Mol.-Gew., 993.94.

3.2. Darstellung von $\text{HRu}_2(\text{CO})_4(\text{P}^t\text{Bu}_2)(\text{HP}^t\text{Bu}_2)_2$ (2)

Eine Lösung von 320 mg (0.5 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und 533 mg HP^tBu_2 (0.5 ml, 3.65 mmol) in 25 ml THF wird unter Rühren 3 Std am Rückfluß erhitzt. Die klare, dunkelrote Lösung wird nach Abkühlen auf 20°C im Vakuum zur Trockne eingengt, der verbleibende Rückstand einige Zeit getrocknet und anschließend in 40 ml Pentan gelöst. Die klare Pentanlösung wird auf *ca.* 20 ml eingengt und bei -30°C zur Kristallisation gebracht. Nach *ca.* 2 Tagen erhält man dunkelrote Kristalle von 2. Fp. 255°C (Z.), Ausbeute 264 mg (70%).

IR(Pentan): $\nu(\text{PH})$ 2325schw; $\nu(\text{CO})$ 1960st, 1948st, 1936sst, 1896m; (KBr): $\nu(\text{PH})$ 2326schw, 2284schw; $\nu(\text{CO})$ 1993sst, 1939st, 1898sst, 1748st cm^{-1} . ^1H -NMR(C_6D_6): δ 4.60 (d, 1H, $J_{\text{PH}} = 305.1$ Hz, PH); 1.61 (d, 18H, $^3J_{\text{PH}} = 13.9$ Hz, $\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2$); 1.37 (d, 36H, $^3J_{\text{PH}}$

= 13.6 Hz, HP^tBu_2); -8.84 (dt, $^2J_{\text{PH}} = 23.3$ Hz, $\mu\text{-H}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(C_6D_6): δ 156.8 (t, $^2J_{\text{PP}} = 145$ Hz, $\mu\text{-P}$); 68.2 (d, $^2J_{\text{PP}} = 145$ Hz, HP^tBu_2). MS: 754(M^+); 726($\text{M}^+ - \text{CO}$); 698 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$); 670 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$); 642 ($\text{M}^+ - 4\text{CO}$); 608 ($\text{M}^+ - \text{HP}^t\text{Bu}_2$); 146 (HP^tBu_2^+ , 100%). Analyse von **2**, Gef.: C, 44.64; H, 7.49. $\text{C}_{28}\text{H}_{57}\text{O}_4\text{P}_3\text{Ru}_2$ ber.: C, 44.67; H, 7.63%; Mol.-Gew., 752.81.

3.3. Darstellung von $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{HP}^t\text{Bu}_2)_2$ (**3**)

Beim Stehenlassen einer Lösung von 200 mg **2** (0.266 mmol) in 15 ml Pentan bei 20°C für 4–6 Tage färbt sich die dunkelrote Lösung über orange nach hellgelb und **3** kristallisiert in Form großer gelber Kristalle, die mit eiskaltem Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Fp. 154°C (Z.), Ausbeute: ca. 60 mg (24%).

IR(KBr): $\nu(\text{PH})$ 2323schw; $\nu(\text{CO})$ 2020schw, 1961m, 1893st, 1867sst cm^{-1} . ^1H -NMR(C_6D_6): δ 4.72 (d, 1H, $J_{\text{PH}} = 331.2$ Hz, PH); 1.39 (d, 18H, $^3J_{\text{PH}} = 14.3$ Hz, HP^tBu_2). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ 73.93 (s). MS: 478(M^+); 450 ($\text{M}^+ - \text{CO}$); 422 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$); 394 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$); 332 ($\text{M}^+ - \text{HP}^t\text{Bu}_2$); 186 ($\text{M}^+ - 2\text{HP}^t\text{Bu}_2$); 57 (C_4H_9^+ , 100%). Analyse von **3**, Gef.: C, 47.81; H, 7.83. $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_3\text{P}_2\text{Ru}$. ber.: C, 47.79; H, 8.02%, Mol.-Gew., 477.53.

3.4. Darstellung von $\text{HRu}_2(\text{CO})_6(\text{P}^t\text{Bu}_2)(\text{HP}^t\text{Bu}_2)$ (**4**)

Eine Lösung von 320 mg (0.5 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und 533 mg HP^tBu_2 (0.5 ml, 3.65 mmol) in 30 ml Methanol wird unter Rühren 6 Std am Rückfluß erhitzt. Anschließend wird durch die auf 20°C abgekühlte dunkelrote Lösung ein mäßiger CO-Strom geleitet, wobei sich die Lösung rasch nach orangegelb verfärbt. Nach ca. 30 min fällt ein voluminöser gelber Niederschlag aus. Das Einleiten von CO wird noch eine Stunde fortgesetzt, anschließend abfiltriert und der Feststoff zweimal mit 10 ml eiskaltem, CO-gesättigtem MeOH gewaschen. Das Produkt wird mehrere Stunden im CO-Strom getrocknet; man erhält ein gelbes mikrokristallines Pulver von **4**. Fp. 125°C (Z.), Ausbeute: 216 (65%). IR(Pentan): $\nu(\text{PH})$ 2335schw; $\nu(\text{CO})$ 2056st, 2024m, 1997sst, 1989sst, 1953st, 1761; (KBr): $\nu(\text{PH})$ 2337schw; $\nu(\text{CO})$ 2064st, 2000st, 1985sch, 1978sst, 1933st, 1906m, 1752st cm^{-1} . ^1H -NMR(C_6D_6): δ 3.83 (d, 1H, $J_{\text{PH}} = 326.3$ Hz, PH); 1.54 (d, 18H, $^3J_{\text{PH}} = 14.3$ Hz, $\mu\text{-HP}^t\text{Bu}_2$); 1.28 (d, 18H, $^3J_{\text{PH}} = 14.1$ Hz, HP^tBu_2); -8.58 (ddd, 1H, $^2J_{\mu\text{-P}\mu\text{-H}} = 26.6$ Hz, $^2J_{\text{P}\mu\text{-H}} = 8.7$ Hz, $^3J_{\text{H}\mu\text{-H}} = 1.0$ Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ 165.5 (d, $^2J_{\text{PP}} = 130.1$ Hz, $\mu\text{-P}$); 67.9 (d, $^2J_{\text{PP}} = 130.1$ Hz, HP^tBu_2). MS: 662 (M^+); 634 ($\text{M}^+ - \text{CO}$); 606 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$); 578 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$); 550 ($\text{M}^+ - 4\text{CO}$); 522 ($\text{M}^+ - 5\text{CO}$); 494 ($\text{M}^+ - 6\text{CO}$); 57 (C_4H_9^+ , 100%). Analyse von **4**, Gef.: C, 40.53; H, 5.86. $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{P}_2\text{Ru}_2$. ber.: C, 39.88; H, 5.78%. Mol.-Gew., 662.63.

3.5. Röntgenstrukturanalyse von **2**

$\text{C}_{28}\text{H}_{57}\text{O}_4\text{P}_3\text{Ru}_2$, $M = 752.81$, Raumgruppe $P2_1/n$, monoklin, $a = 11.593(1)$ Å, $b = 14.013(1)$ Å, $c = 22.923(2)$ Å, $\beta = 102.16(1)^\circ$, $V = 3640.5(5)$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.374$ g cm^{-3} , $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, 6402 unabhängige Reflexe, $R_f = 0.03$ für 5084 Reflexe mit $[I > 3.0\sigma(I)]$, Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren, Tabelle 2 [$R_w = 4.5\%$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + 0.0021(F_o^2)$], Mo-K α -Strahlung (Stoe-Siemens AED 2 Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator) $\lambda = 0.71073$ Å, die Daten wurden im ω/θ -Betrieb aufgenommen. Die Strukturlösung erfolgte durch direkte Methoden mit SHELXS-86 [13] und wurde mit Hilfe von NRCVAX [14] verfeinert, die Strukturdarstellungen wur-

TABELLE 2. Lageparameter und isotrope Temperaturparameter der Atome in **2** ($P2_1/n$)

Atom	x	y	z	B_{iso}
Ru(1)	0.224206(20)	0.146867(18)	0.397534(11)	2.998(11)
Ru(2)	0.097134(22)	0.298129(18)	0.431885(11)	3.308(12)
P(1)	0.27770(8)	0.23202(6)	0.48653(4)	3.43(3)
P(2)	-0.07782(7)	0.31011(6)	0.35452(4)	3.53(3)
P(3)	0.12391(7)	0.04720(7)	0.31975(4)	3.64(3)
O(1)	0.21925(24)	0.31549(19)	0.32113(12)	4.51(11)
O(2)	0.46422(25)	0.1050(3)	0.37536(18)	6.89(18)
O(3)	-0.0304(5)	0.3143(3)	0.53453(19)	8.95(24)
O(4)	0.1714(4)	0.50537(23)	0.44285(24)	9.63(25)
C(1)	0.1942(3)	0.27003(23)	0.36055(15)	3.34(12)
C(2)	0.3709(3)	0.1154(3)	0.38444(17)	4.14(15)
C(3)	0.0172(4)	0.3068(3)	0.49616(21)	5.56(20)
C(4)	0.1413(4)	0.4281(3)	0.43822(22)	5.52(19)
C(5)	0.4129(4)	0.3115(3)	0.50328(18)	4.67(15)
C(6)	0.4278(4)	0.3550(3)	0.44349(20)	4.75(17)
C(7)	0.4001(7)	0.3919(4)	0.54580(25)	7.1(3)
C(8)	0.5247(5)	0.2547(5)	0.5273(3)	6.8(3)
C(9)	0.2683(4)	0.1583(3)	0.55508(18)	5.19(18)
C(10)	0.2696(17)	0.2195(8)	0.6095(3)	11.6(7)
C(11)	0.1559(5)	0.1019(4)	0.54155(23)	5.70(22)
C(12)	0.3670(7)	0.0802(9)	0.5644(7)	10.4(5)
C(13)	-0.1179(3)	0.4306(3)	0.32023(19)	4.82(16)
C(14)	-0.0139(5)	0.4610(5)	0.2938(3)	7.6(3)
C(15)	-0.1362(6)	0.5010(4)	0.3683(4)	7.2(3)
C(16)	-0.2278(5)	0.4299(5)	0.2694(3)	6.8(3)
C(17)	-0.2128(3)	0.2433(3)	0.36523(25)	5.80(23)
C(18)	-0.1710(6)	0.1525(4)	0.4002(5)	8.0(4)
C(19)	-0.2911(6)	0.2132(5)	0.3039(4)	9.2(4)
C(20)	-0.2854(6)	0.3015(5)	0.4002(5)	8.7(4)
C(21)	0.1308(4)	0.0698(3)	0.24010(16)	4.92(17)
C(22)	0.0803(6)	-0.0099(4)	0.19674(22)	7.0(3)
C(23)	0.0559(5)	0.1597(4)	0.22199(22)	5.72(21)
C(24)	0.2578(5)	0.0933(5)	0.23669(25)	6.7(3)
C(25)	0.1518(4)	-0.0821(3)	0.34164(20)	5.11(17)
C(26)	0.0511(7)	-0.1486(4)	0.3129(4)	7.9(3)
C(27)	0.1564(6)	-0.0839(4)	0.40895(25)	6.5(3)
C(28)	0.2720(4)	-0.1149(4)	0.3305(3)	5.87(22)
HRu	0.075(3)	0.1777(24)	0.4163(15)	3.2(6)
HP(2)	-0.058(3)	0.262(3)	0.3080(17)	4.5(8)
HP(3)	0.008(3)	0.049(3)	0.3100(15)	3.6(7)

den mit SCHAKAL 88B [15] angefertigt. Atomparameter und die kompletten Tabellen mit Bindungsabständen und Bindungswinkeln wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, England, hinterlegt.

Dank

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfond zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit. Für die Überlassung von Rutheniumchloridhydrat sind wir dem Johnson Matthey Technology Centre (G. S.-F.) sowie der Degussa Aktiengesellschaft (B.W.) zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. T.A. Jenny, Institut für Organische Chemie der Universität Fribourg (Schweiz), danken wir für die Aufnahme von Massenspektren.

Literatur

- 1 B. Walther, H. Hartung, J. Reinhold, P.G. Jones, C. Mealli, H.-C. Böttcher, U. Baumeister, A. Krug und A. Möckel, *Organometallics*, **11** (1992) 1542.
- 2 B. Walther, H. Hartung, J. Reinhold, P.G. Jones, H.-C. Böttcher, U. Baumeister und A. Krug, *Chem. Ber.*, **125** (1992) 1379.
- 3 L.M. Bullock, J.S. Field, R.J. Haines, E. Minsball, M.H. Moore, F. Mulla, D.N. Smit und L.M. Steer, *J. Organomet. Chem.*, **381** (1990) 429.
- 4 A.M. Arif, T.A. Bright, R.A. Jones und C.M. Nunn, *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 6894.
- 5 M.I. Bruce, D.C. Kehoe, J.G. Matison, B.K. Nicholson, P.H. Rieger und M.L. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 442.
- 6 P.L. Andreu, J.A. Cabeza, M.A. Pellinghelli, V. Riera und A. Tiripicchio, *Inorg. Chem.*, **30** (1991) 4611.
- 7 P.L. Andreu, J.A. Cabeza und V. Riera, *Inorg. Chim. Acta*, **186** (1991) 225.
- 8 L. Quiwang, H. Xiang, W. Binfang und L. Shutang, *J. Organomet. Chem.*, **405** (1991) 257.
- 9 J.P. Collman und W.R. Roper, *J. Am. Chem. Soc.*, **87** (1965) 4008.
R.A. Jones, G. Wilkinson, A.M.R. Galas, M.B. Hursthouse und K.M.A. Malik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 1771.
- 10 B. Walther, H. Hartung, H.-C. Böttcher, U. Baumeister, U. Böhlend, J. Reinhold, J. Sieler, J. Ladriere und H.-M. Schiebel, *Polyhedron*, **10** (1991) 2423.
- 11 M.I. Bruce, C.M. Jensen und N.L. Jones, *Inorg. Synth.*, **28** (1990) 216.
- 12 H. Hoffmann und P. Schellenbeck, *Chem. Ber.*, **99** (1966) 1134.
- 13 G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, **A46** (1990) 467.
- 14 E.J. Gabe, Y. Le Page, J.-P. Charland und F.L. Lee, NRCVAX—An interactive program system for structure analysis, *J. Appl. Crystallogr.*, **22** (1989) 384.
- 15 E. Keller, SCHAKAL 88 B, A FORTRAN program for the graphical representation of molecular and crystallographic models, Kristallographisches Institut der Universität Freiburg, Freiburg, 1990.