

Chemie polyfunktioneller Moleküle, 121. Mitt.

[1]. Cyclopentadienylruthenium(II)-Komplexe des *Bis*(diphenylphosphanyl)amins und -amids sowie des *N,N*-*Bis*(diphenylphosphanyl)-methylamins und -ethylamins

J. Ellermann*, C. Schelle, F. A. Knoch, M. Moll und D. Pohl

Institut für Anorganische Chemie, Universität Erlangen-Nürnberg, D-91058 Erlangen, Deutschland

Chemistry of Polyfunctional Molecules, CXXI [1]. Cyclopentadienylruthenium(II) Complexes of *Bis*(diphenylphosphanyl)amine and -amide, and of *N,N*-*Bis*(diphenylphosphanyl)methylamine and -ethylamine

Summary. This synthetic and structural work describes a series of half-sandwich cyclopentadienylruthenium(II) complexes containing the diphosphazane ligands $[(C_6H_5)_2P]_2NR$ ($R = H$: *Hdppa*, **1a**; $R = CH_3$: *dppma*, **1b**; $R = C_2H_5$: *dppea*, **1c**; $R = Li$: *Lidppa*, **1d**). Treatment of **1a, d** with $CpRuCl(PPh_3)_2$ ($Cp = \eta^5-C_5H_5$, $Ph = C_6H_5$, **2**) in a molar ratio of 1:1 in boiling aromatic hydrocarbons affords the neutral complexes $CpRuCl(Hdppa)$ (**3**) and $CpRu(dppea)PPh_3$ (**6**). The ionic complexes $[CpRu(Ph_2P-NR-PPh_2)PPh_3]Cl$ ($R = CH_3$: **4a**; $R = C_2H_5$: **4b**) are formed by the reaction of **1b, c** with **2**. One pot reactions of **1a–c** with **2** in the presence of NH_4PF_6 in boiling CH_3OH give only the ionic compounds $[CpRu(Ph_2P-NR-PPh_2)(PPh_3)]PF_6$ ($R = H, CH_3, C_2H_5$; **5a–c**). The sulfur dioxide and hydride complexes $[CpRu(Hdppa)\eta^1-SO_2]Cl$ (**7**) and $CpRu(H)Hdppa$ (**8**) are obtained by the interaction of **3** with SO_2 or $NaOCH_3$. All compounds are characterized as far as possible by IR, Raman, $^{31}P\{^1H\}$ NMR, 1H NMR, $^{13}C\{^1H\}$ NMR, FD mass spectra, and their conductivity in CH_2Cl_2 solution. The X-ray crystal structures of **3** and **5a** reveal that the P(1)–N(1)–P(2) angle of the coordinated ligand **1a** in both complexes is reduced to about 100° in comparison to free uncoordinated **1a** (119°). This small angle leads to a short P(1)–P(2) bond distance of 259.4 pm in **3** and 254.3 pm in **5a**. The molecules of **3** are connected by intermolecular (NH...Cl) hydrogen bridging bonds forming chains along the z axis of the unit cell. The crystals of **5a** contain two independent pairs of ions in the unit cell ($Z = 8$). In **5a** no hydrogen bonds exist between the NH-groups and the PF_6^- anions.

Keywords. Cyclopentadienylruthenium(II) complexes; Diphosphazane ligands; Crystal structures; IR; Raman; NMR; UV/VIS; Mass spectra; Hydrogen bridging bonds.

Einleitung

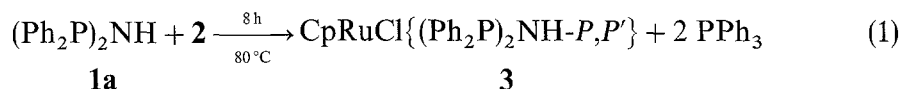
Die Koordinationschemie kettenförmiger Diphosphazan-Liganden [2, 3] des Typs $(Ph_2P)_2NR$ (**1**; $R = H$: *Bis*(diphenylphosphanyl)amin, *Hdppa*, **1a** [4–7]; $R = CH_3$:

N,N-Bis(diphenylphosphanyl)methylamin, *dppma*, **1b** [8,9]; R = C₂H₅: N,N-Bis(diphenylphosphanyl)ethylamin, *dppea*, **1c** [10]; R = Li: Lithium-bis(diphenylphosphanyl)amid, *Lidppa*, **1d** [11–13]) mit Übergangsmetallverbindungen wurde in den letzten Jahren sehr eingehend untersucht [2,3,14–17]. Da Halbsandwich-Cyclopentadienylruthenium(II)-Komplexe bei katalytischen Prozessen [18–22] Anwendung finden, interessierte das Reaktionsverhalten von Chloro- η -cyclopentadienyl-bis(triphenylphosphan)-ruthenium(II), CpRuCl(PPh₃)₂, (Cp = η^5 -C₅H₅; **2**) [23,24] mit **1a–d**.

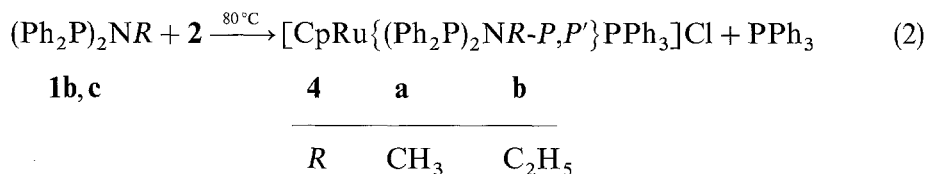
Ergebnisse und Diskussion

Präparative Ergebnisse

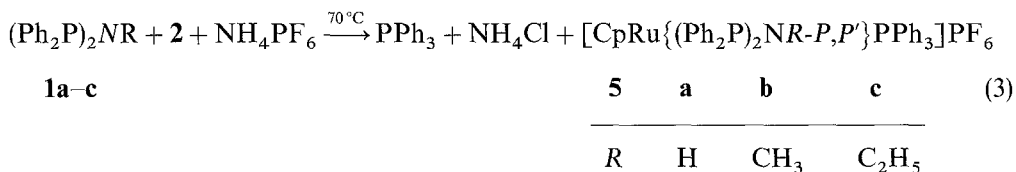
Erhitzt man **1a** mit **2** im Molverhältnis von 1:1 in siedendem Benzol, so bildet sich nach Gl. 1 der Neutralkomplex **3**.



Bei der Umsetzung von **1b, c** mit jeweils einem Äquivalent **2** erhält man dagegen in siedendem Benzol die ionischen Komplexverbindungen **4a, b** (Gl. 2). Von diesen kristallisiert **4b** aus einem CH₂Cl₂/*n*-Pentan-Gemisch als **4b**·0.33CH₂Cl₂ aus.

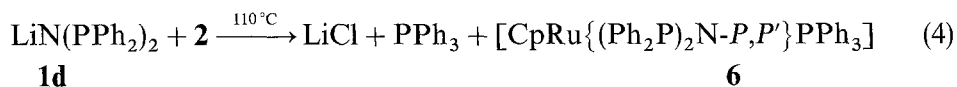


Das im Vergleich zu **1b, c** unterschiedliche Reaktionsverhalten von **1a** kann nicht zweifelsfrei erklärt werden. Setzt man jedoch **1a–c** mit **2** in Gegenwart von NH₄PF₆ in siedendem Methanol um, so erhält man entsprechend Gl. 3 stets nur die ionischen Komplexe **5a–c**.



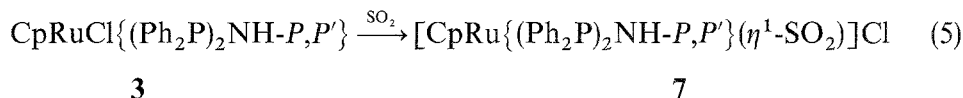
Leitfähigkeitsmessungen [25] weisen die in CH₂Cl₂ gelösten Verbindungen **4a, b** und **5a–c** erwartungsgemäß als 1:1-Elektrolyte aus.

Die Umsetzung von **1d** mit **2** in heterogener Phase und siedendem Toluol führt gemäß Gl. 4 nach 15-stündiger Reaktionszeit, chromatographischer Abtrennung und Kristallisation des Reaktionsproduktes aus einem CH₂Cl₂/*n*-Pentan-Lösungsmittelgemisch zur Abscheidung von kristallinem **6**.



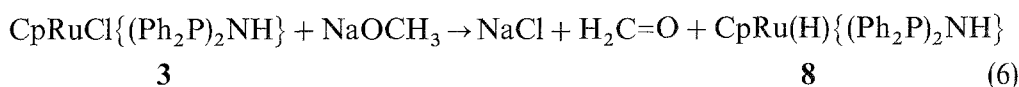
Aus Dichlormethan kristallisiert **6** als **6**·0.5CH₂Cl₂ aus.

Suspendiert man **3** in flüssigem SO₂ bei –78 °C und läßt man das Schwefeldioxid mit steigender Temperatur langsam entweichen, so entsteht gemäß Gl. 5 der gelbe 1:1-Elektrolytkomplex **7**. Er ist lediglich in Methanol und Aceton in geringer Menge löslich.



Wird **7** aus Methanol/Diethylether umkristallisiert, so erhält man nach dem ¹H-NMR-Spektrum 7·1.67(C₂H₅)₂O. Es ist zu beachten, daß sich sämtliche spektroskopischen und analytischen Daten auf das direkt aus SO₂ gewonnene Produkt **7** beziehen.

Erhitzt man **3** mit Natriummethanolat in siedendem Methanol, so bildet sich entsprechend Gl. 6 der zitronengelbe Monohydridokomplex **8**.



Es ist anzunehmen, daß, wie bereits von *Vaska* für Iridium-Komplexe beschrieben [26], zunächst in **3** das Chloridion durch das Methanolatanion substituiert wird und der intermediär entstehende Methanolat-Komplex [27] unter intramolekularer Hydridwanderung und Eliminierung von Formaldehyd den Hydrido-Komplex **8** bildet.

Löst man **8** in CH₂Cl₂, so findet ein spontaner Hydrid-Chloridionen-Austausch [25] unter Bildung des Ausgangskomplexes **3** statt. Dieses Reaktionsverhalten erscheint bemerkenswert, da beim vergleichbaren [CpRu(H)(PPh₃)₂] ein Hydrid-Halogenid-Austausch erst in Gegenwart von Halogenwasserstoffsäuren beobachtet wurde [27].

Kristallstrukturanalyse von CpRuCl(Hdppa-P,P') (3) und [CpRu(Hdppa-P,P')PPh₃]PF₆ (5a)

Abb. 1 und 2 zeigen die Molekülstrukturen von **3** und dem Kation von **5a**. Tabelle 1 enthält die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturösungen von **3** und **5a**. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 2 (**3**) und 3 (**5a**) wiedergegeben. Die Kristallstrukturuntersuchung von **5a** (Abb. 3) ergab, daß die Kristalle zwei voneinander kristallographisch unabhängige Ionenpaare (Z = 8) enthalten. Die folgende Strukturdiskussion bezieht sich deshalb auf das in Abb. 2 gezeigte Kation. Allerdings werden in Tabelle 3 auch Strukturdaten des nicht diskutierten Ionenpaares zu Vergleichszwecken mit aufgelistet.

Unter Berücksichtigung des Cyclopentadienylringes als Drei-Elektronenpaar-Donator weisen die in **3** und **5a** enthaltenen Ru(II)-Zentren im Festzustand pseudooktaedrische Koordinationspolyeder auf. Die Abweichungen von den idealisierten Oktaedergeometrien werden besonders durch die Cl(1)-Ru(1)-P(1)- bzw. Cl(1)-Ru(1)-P(2)-Winkel von 97.9° und 100.2° in **3** sowie die P(1)-Ru(1)-P(3)- und P(2)-Ru(1)-P(3)-winkel von 96.0° und 96.3° in **5a** deutlich. Der P(1)-Ru(1)-P(2)-Winkel des chelatisierend wirkenden *Hdppa* in **3** und **5a** liegt mit 69.2° und 68.7° in einem Bereich, wie er bereits bei den durch Kristallstrukturuntersuchungen

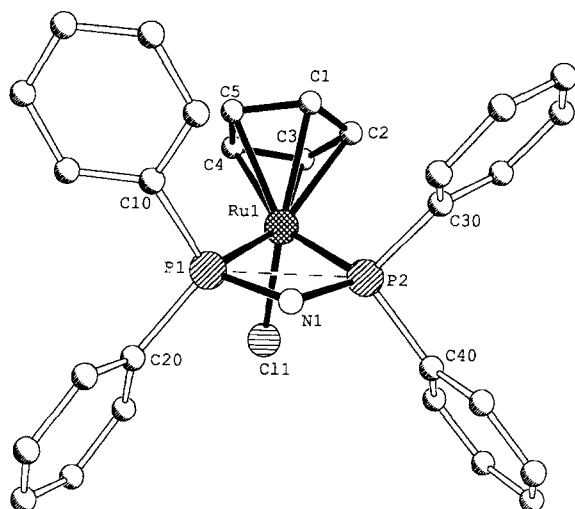


Abb. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall (ohne H-Atome)

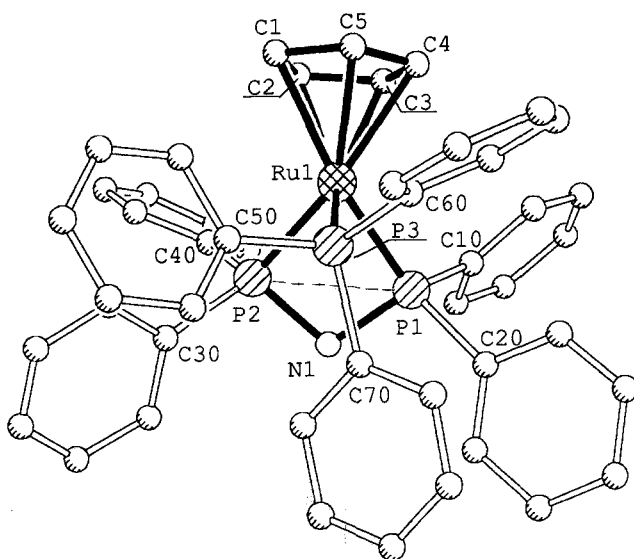


Abb. 2. Struktur des Kations [**5a**]⁺ im Kristall (ohne H-Atome)

gesicherten Komplexen $[\text{Rh}(\text{O}_2)(\text{Hdppa-}P,P')_2]\text{PF}_6$ ((P-Rh-P)-Winkel: 69.5° und 69.8° ; [29]) und $\text{Re}(\text{NCO})(\text{CO})_3(\text{Hdppa-}P,P')$ ((P-Re-P)-Winkel: 66.2° ; [30]) gefunden wurde. Durch die Koordination des Hdppa an das Zentralmetall wird der P(1)-N(1)-P(2)-Winkel gegenüber dem freien Liganden (ca. 119°) [31] auf 99.8° in **3** und 100.1° in **5a** verkleinert, was aus Gründen der Vierecksgeometrie innerhalb der planaren Ru(1)P(1)N(1)P(2)-Vierringe (Winkelsumme in **3**: 360° ; Winkelsumme in **5a**: 358.9°) einen P(1)-P(2)-Abstand von 259.4 pm in **3** und 254.3 pm in **5a** zur Folge hat.

Ähnliche (P-P)-Atomabstände innerhalb viergliedriger Metallacyklen wurden bereits bei den Koordinationsverbindungen $\text{RuH}(\text{SCMe}_3)(\text{Hdppa})_2$ (265.4 pm; [32]) und $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{dppaO-}P)(\text{Hdppa-}P,P') \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (259.8 pm; [33]) beobachtet.

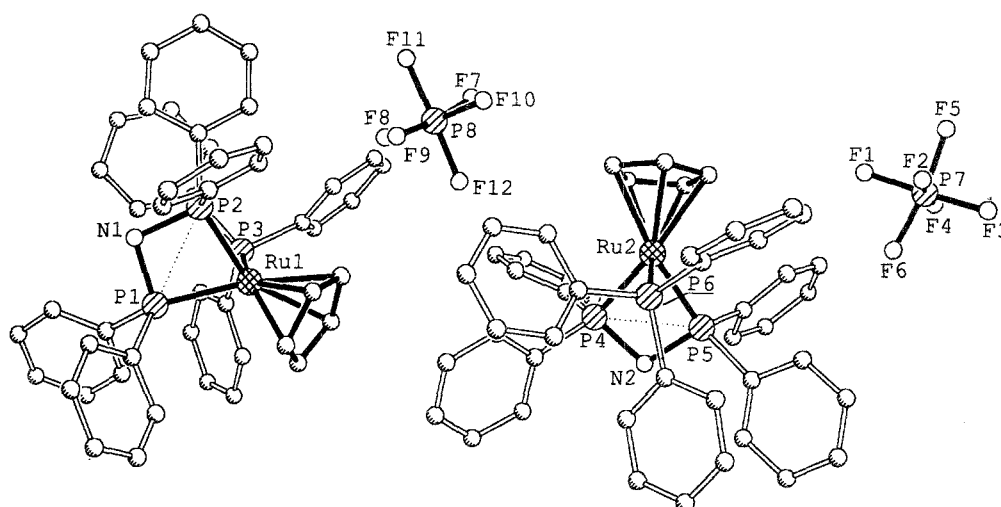


Abb. 3. Zwei voneinander kristallographisch unabhängige Ionenpaare von **5a** im Kristall (ohne H-Atome)

Der P(1)-P(2)-Abstand in **5a** ist aber deutlich länger, als man für eine (P-P)-Einfachbindung (220–228 pm; [34–36]) erwarten sollte. Dementsprechend dürfte zwischen den beiden Phosphoratomen P(1) und P(2) nur eine geringfügige Wechselwirkung bestehen. In diesem Zusammenhang sind auch die im Vergleich zu **3** um etwa 3 pm kürzeren Ru(1)-P(1)- und Ru(1)-P(2)- sowie P(1)-N(1)- und P(2)-N(1)-Bindungslängen zu sehen. Die in **3** und **5a** beobachteten PN-Atomabstände, die zwischen den Werten für PN-Einfach- (177 pm) und PN-Doppelbindungen (156 pm) in Phosphazensystemen liegen [37–39], sind typisch für PNP-Gruppierungen in ebenen Ringen. Der Ru(1)-P(3)-Abstand in **5a** entspricht mit 229.6 pm vergleichbaren Bindungslängen, wie sie zwischen Metallatom und PPh₃-Coliganden im tetraedrischen Komplex [Cu(Hdppa)(PPh₃)₂]NO₃ (230.6 und 229.6 pm) auftreten [40].

Die einzelnen Moleküleinheiten in **3** (Abb. 4) sind über (N-H...Cl)-Wasserstoffbrückenbindungen derart miteinander verknüpft, daß sich Ketten in z-Richtung der Elementarzelle ergeben. Die Bindungslängen werden für N(1)-H zu 80 und für H...Cl zu 261 pm gefunden und entsprechen damit den Erwartungen für (N-H...Cl)-Wasserstoffbrücken (300–330 pm) [41]. Allerdings ist die Abweichung von der Linearität nicht unerheblich, denn der Winkel am H-Atom beträgt 157°.

Kernresonanzspektren

Die ³¹P{¹H}-NMR-Daten aller Verbindungen sind vergleichend in Tabelle 4 aufgelistet. Die Zuordnung der einzelnen Signale zu den verschiedenen P-Liganden folgt aus den Intensitätsverhältnissen und den Kopplungsmustern. Die ²J(³¹P³¹P)-Kopplungskonstanten, die bei etwa 35 Hz liegen, sind typisch für *cis*-angeordnete P-Liganden in Ruthenium(II)-Komplexen [21]. Das Phosphorsignal des in **6** koordinierten Anions *dppa*⁻ (δ = 53.8 ppm) erscheint als verbreitertes Singulett

Tabelle 1. Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen von CpRuCl(Hdppa-P,P') (**3**) und [CpRu(Hdppa-P,P')PPh₃]PF₆ (**5a**); Standardabweichung in Klammern

	3	5a
Summenformel	C ₂₉ H ₂₆ ClNP ₂ Ru	C ₄₇ H ₄₁ F ₆ NP ₄ Ru
M _r (g/mol)	587.0	958.8
Farbe, Zustand	rote Nadeln	hellgelbe Platten
Kristalldimension (mm ³)	0.6 × 0.3 × 0.3	0.6 × 0.4 × 0.4
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a (pm)	1078.2(3)	2077.9(9)
b (pm)	1829.6(6)	2087.4(12)
c (pm)	1388.2(3)	1882.8(10)
β (°)	110.41(2)	93.43(4)
Zellvolumen V(nm ³)	2.567(1)	8.152(6)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	4	8
d _{ber} (g/cm ³)	1.52	1.56
linearer Absorptionskoeff. μ (mm ⁻¹)	0.858	0.605
Meßtemperatur (K)	293	293
Diffraktometer	Siemens P4	Siemens P4
Strahlung	MoK _α (λ = 71.073 pm)	MoK _α (λ = 71.073 pm)
Scan-Technik	ω-scan	ω-scan
Winkelbereich (°)	3.0 < 2Θ < 54.0	3.0 < 2Θ < 54.0
Scan-Geschw. (°/min)	3.00–29.30	3.00–29.30
Gemessene Reflexe	6866	17390
Unabhängige Reflexe	5628	15308
Beobachtete Reflexe	3984	6024
σ-Kriterium	F > 4.0 σ(F)	F > 4.0 σ(F)
Absorptionskorrektur	N/A	semi-empirisch
Strukturlösung	direkte Methoden	direkte Methoden
Verfeinerte Parameter	307	1004
R/R _w	0.035/0.032	0.067/0.067
Verwendetes Rechenprogramm	SHELXTL-PLUS [28]	SHELXTL-PLUS [28]
Δρ max/min (eÅ ⁻³)	0.57/–0.61	1.01/–1.20

(⁹⁹Ru: I = 3/2; ¹⁰¹Ru: I = 5/2) erwartungsgemäß stark hochfeldverschoben (δ = 17 ppm; [42]).

Im ¹H-NMR-Spektrum von **3** registriert man das Signal des Protons der NH-Gruppe wegen Austauschwechselwirkung mit dem Lösungsmittel (CD₂Cl₂) mit zu geringer Intensität im Vergleich zu den Phenyl- bzw. Cyclopentadienylprotonen. Die Resonanz des Hydridwasserstoffs des in C₆D₆ gelösten **8** wird bei δ = –11.14 ppm durch Kopplung mit den P-Atomen des Hdppa als Triplett beobachtet. Die Kopplungskonstante ²J(³¹P¹H) = 26.5 Hz ist charakteristisch für cis-Kopplungen und liegt in einem Bereich, wie sie bei ähnlichen Hdppa-Komplexen gemessen wurde [32]. Die Aufnahme eines ¹³C, ¹H-COSY-NMR-Spektrums von **3** ermöglichte ferner die eindeutige Zuordnung des C₅H₅-Signals neben den C₆H₅-Resonanzen. Das C₅H₅-Signal erscheint in den ¹H-NMR-Spektren von **3–8** bedingt

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und- winkel (°) von **3**; Standardabweichung in Klammern

a) Bindungslängen			
Ru(1)–Cl(1)	247.1(1)	Ru(1)–P(1)	228.6(1)
Ru(1)–P(2)	228.3(2)	Ru(1)–C(1)	216.4(6)
Ru(1)–C(2)	224.4(7)	Ru(1)–C(3)	224.7(5)
Ru(1)–C(4)	223.2(8)	Ru(1)–C(5)	217.8(7)
N(1)–P(1)	169.5(5)	N(1)–P(2)	169.6(3)
P(1)–P(2)	259.4(2)	N(1)–H	80
H...Cl	261		
b) Bindungswinkel			
Cl(1)–Ru(1)–P(1)	97.9(1)	Cl(1)–Ru(1)–P(2)	100.2(1)
P(1)–Ru(1)–P(2)	69.2(1)	Cl(1)–Ru(1)–C(1)	150.6(2)
P(1)–Ru(1)–C(1)	110.0(2)	P(2)–Ru(1)–C(1)	98.5(3)
Cl(1)–Ru(1)–C(2)	116.9(2)	P(1)–Ru(1)–C(2)	145.1(2)
P(2)–Ru(1)–C(2)	101.3(2)	C(1)–Ru(1)–C(2)	36.3(3)
Cl(1)–Ru(1)–C(3)	90.7(2)	P(1)–Ru(1)–C(3)	155.8(2)
P(2)–Ru(1)–C(3)	131.6(2)	C(1)–Ru(1)–C(3)	60.0(2)
C(2)–Ru(1)–C(3)	35.1(3)	Cl(1)–Ru(1)–C(4)	96.5(2)
P(1)–Ru(1)–C(4)	120.2(2)	P(2)–Ru(1)–C(4)	159.5(2)
C(1)–Ru(1)–C(4)	61.6(3)	C(2)–Ru(1)–C(4)	60.2(3)
C(3)–Ru(1)–C(4)	35.9(3)	Cl(1)–Ru(1)–C(5)	130.9(2)
P(1)–Ru(1)–C(5)	97.6(2)	P(2)–Ru(1)–C(5)	128.9(2)
C(1)–Ru(1)–C(5)	37.9(4)	C(2)–Ru(1)–C(5)	61.4(2)
C(3)–Ru(1)–C(5)	60.4(2)	C(4)–Ru(1)–C(5)	36.8(2)
P(1)–N(1)–P(2)	99.8(2)	Ru(1)–P(1)–N(1)	95.5(1)
Ru(1)–P(1)–P(2)	55.4(1)	N(1)–P(1)–P(2)	40.1(1)
Ru(1)–P(2)–N(1)	95.5(2)	Ru(1)–P(2)–P(1)	55.5(1)
N(1)–P(2)–P(1)	40.1(2)	Ru(1)–C(1)–C(2)	75.0(4)
Ru(1)–C(1)–C(5)	71.6(4)	Ru(1)–C(2)–C(1)	68.7(4)
Ru(1)–C(2)–C(3)	72.6(4)	Ru(1)–C(3)–C(2)	72.3(4)
Ru(1)–C(3)–C(4)	71.5(4)	Ru(1)–C(4)–C(3)	72.7(4)
Ru(1)–C(4)–C(5)	69.5(4)	Ru(1)–C(5)–C(1)	70.5(4)
Ru(1)–C(5)–C(4)	73.7(4)	Winkel am H	157

durch die Fluktuation des Ringes als Singulett. Weitere Angaben zu den ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren finden sich im Experimentalteil.

Schwingungsspektren

Die interessanten IR- und Raman-Banden von **3–8** (Einzelangaben siehe Experimentelles) erhält man nach dem Aussondern der lagekonstanten in allen PPh_2 -haltigen Liganden enthaltenen $(\text{P-C}_6\text{H}_5)_2$ -Schwingungen [8, 12, 43]. Die für **3** röntgenographisch belegte $(\text{N-H}\cdots\text{Cl})$ -Wasserstoffbrückenbindung wird im Festkörper-IR-Spektrum als breite $\nu(\text{NH}\cdots\text{Cl})$ -Absorption mit mittlerer Intensität bei

Tabelle 3. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) im Kation von **5a**; Standardabweichung in Klammern

a) Bindungslängen			
Ru(1)–C(1)	222.1(14)	Ru(1)–C(3)	220.6(18)
Ru(1)–C(4)	220.0(16)	Ru(1)–C(5)	219.6(17)
Ru(1)–P(1)	226.0(4)	Ru(1)–P(2)	224.5(4)
Ru(1)–P(3)	229.6(4)	C(1)–C(2)	142.1(22)
C(1)–C(5)	138.7(27)	C(2)–C(3)	137.3(24)
C(3)–C(4)	137.6(25)	C(4)–C(5)	134.8(24)
P(1)–P(2)	254.3(5)	P(1)–N(1)	166.0(12)
P(2)–N(1)	165.8(10)	Ru(2)–P(4)	224.9(4)
Ru(2)–P(5)	224.4(4)	Ru(2)–P(6)	230.1(4)
Ru(2)–C(151)	221.2(18)	Ru(2)–C(152)	218.1(17)
Ru(2)–C(153)	218.6(18)	Ru(2)–C(154)	220.0(17)
Ru(2)–C(155)	221.0(18)	P(4)–P(5)	254.6(5)
P(4)–N(2)	166.7(12)	P(5)–N(2)	166.1(10)
C(151)–C(152)	140.6(26)	C(151)–C(155)	137.9(25)
C(152)–C(153)	136.6(26)	C(153)–C(154)	138.6(25)
C(154)–C(155)	132.2(26)	Ru(1)–C(2)	221.6(15)
b) Bindungswinkel			
C(1)–Ru(1)–P(1)	158.3(5)	C(2)–Ru(1)–P(1)	141.3(4)
C(3)–Ru(1)–P(1)	107.8(4)	C(4)–Ru(1)–P(1)	98.8(5)
C(5)–Ru(1)–P(1)	122.2(5)	C(1)–Ru(1)–P(2)	111.2(5)
C(2)–Ru(1)–P(2)	148.2(4)	C(3)–Ru(1)–P(2)	150.8(5)
C(4)–Ru(1)–P(2)	114.4(5)	C(5)–Ru(1)–P(2)	96.2(5)
P(1)–Ru(1)–P(2)	68.7(1)	C(1)–Ru(1)–P(3)	105.4(5)
C(2)–Ru(1)–P(3)	90.9(4)	C(3)–Ru(1)–P(3)	112.9(5)
C(4)–Ru(1)–P(3)	149.0(5)	C(5)–Ru(1)–P(3)	141.8(5)
P(1)–Ru(1)–P(3)	96.0(1)	P(2)–Ru(1)–P(3)	96.3(1)
Ru(1)–P(1)–P(2)	55.4(1)	Ru(1)–P(1)–N(1)	94.8(4)
P(2)–P(1)–N(1)	39.9(3)	Ru(1)–P(2)–P(1)	55.9(1)
Ru(1)–P(2)–N(1)	95.3(4)	P(1)–P(2)–N(1)	40.0(4)
P(1)–N(1)–P(2)	100.1(6)	P(4)–Ru(2)–P(5)	69.0(1)
P(4)–Ru(2)–P(6)	97.8(1)	P(5)–Ru(2)–P(6)	95.0(2)
P(4)–Ru(2)–C(151)	110.7(5)	P(5)–Ru(2)–C(151)	156.6(5)
P(6)–Ru(2)–C(151)	108.0(5)	P(4)–Ru(2)–C(152)	94.5(5)
P(5)–Ru(2)–C(152)	119.9(5)	P(6)–Ru(2)–C(152)	145.1(5)
P(4)–Ru(2)–C(153)	114.2(5)	P(5)–Ru(2)–C(153)	97.2(5)
P(6)–Ru(2)–C(153)	148.0(5)	P(4)–Ru(2)–C(154)	151.1(5)
P(5)–Ru(2)–C(154)	108.0(5)	P(6)–Ru(2)–C(154)	111.1(5)
P(4)–Ru(2)–C(155)	146.8(5)	P(5)–Ru(2)–C(155)	141.2(5)
P(6)–Ru(2)–C(155)	92.8(5)	Ru(2)–P(4)–P(5)	55.4(1)
Ru(2)–P(4)–N(2)	95.2(4)	P(5)–P(4)–N(2)	40.0(3)
Ru(2)–P(5)–P(4)	55.6(1)	Ru(2)–P(5)–N(2)	95.5(4)
P(4)–P(5)–N(2)	40.2(4)	P(4)–N(2)–P(5)	99.8(6)

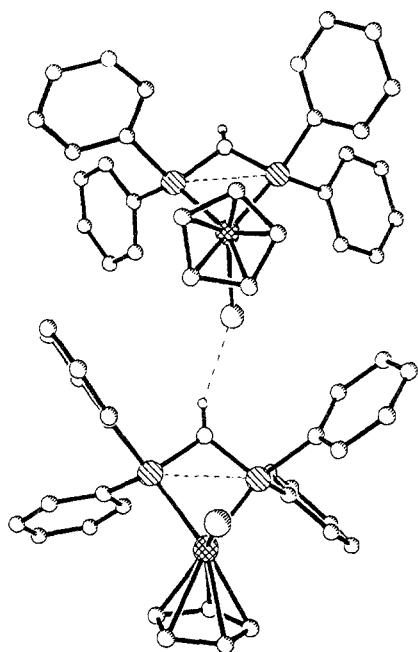


Abb. 4. Zwei über (NH...Cl)-Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte Moleküleinheiten von **3** (ohne Phenyl- und Cyclopentadienyl-H-Atome)

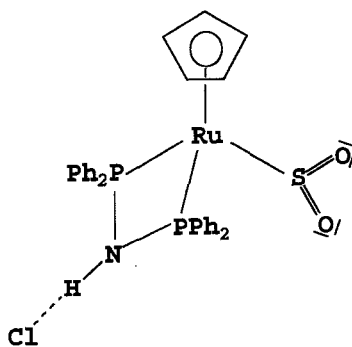
Tabelle 4. 109.4 MHz- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Komplexe **3**, **4a**, **b**, **5a–c**, **6**, **7** und **8**; Meßtemperatur: 22 °C

	Solvens	δ (ppm)		$^2J(^{31}\text{P}_{\text{PNP}}\ ^{31}\text{P}_{\text{PPh}_3})$	
		PNP _{koord}	PPh _{3koord}	PF ₆ ^a	(Hz)
3	CD ₂ Cl ₂	71.20, s			
4a	CDCl ₃	79.13, d, 2P	43.83, t, 1P		35.21
4b	CDCl ₃	81.25, d, 2P	43.83, t, 1P		35.05
5a	CD ₂ Cl ₂	70.50, d, 2P	54.32, t, 1P	–136.5, sept, 1P	37.51
5b	CD ₂ Cl ₂	79.05, d, 2P	44.00, t, 1P	–145.4, sept, 1P	38.29
5c	CD ₂ Cl ₂	81.14, d, 2P	43.50, t, 1P	–145.4, sept, 1P	34.11
6	CD ₂ Cl ₂	17.00, s, br, 2P	53.20, t, 1P		33.30
7	CD ₃ COCD ₃ /CD ₃ OD ^b	15.50, s			
8	C ₆ D ₆	79.10, s			

^a $^1J(^{31}\text{P}^{19}\text{F})$ beträgt jeweils 711 Hz; ^b Lösungsmittelgemisch CD₃COCD₃/CD₃OD (1:1)

3155 cm⁻¹ beobachtet. Eine schwache IR-Absorption bei 303 cm⁻¹ und die entsprechende Raman-Emission bei 312 cm⁻¹ werden der (RuCl)-Valenzschwingung von **3** zugeordnet [44–47]. In **5a** geht dagegen die NH-Gruppe mit dem PF₆⁻-Anion keine Wasserstoffbrückenbindung ein. Dies folgt nicht nur aus der Kristallstrukturanalyse (Abb. 3), sondern auch aus der scharfen $\nu(\text{NH})$ -Bande des Festkörper-IR-Spektrums bei 3327 cm⁻¹, die gegenüber dem wasserstoffbrückenfreien *Hdppa* (**1a**) [12] nochmals um etwa 90 cm⁻¹ zu kürzeren Wellenlängen verschoben ist. Das

Festkörper-IR-Spektrum des Schwefeldioxid-Komplexes **7** weist zwei breite Banden mittlerer Intensität bei 2715 und 2495/2475 cm^{-1} auf. Letztere besitzt zwei gleichgroße Maxima. Dieses Absorptionsmuster ist charakteristisch für *Hdppa*-Komplexe, in denen nicht metallgebundene freie Cl^- -Anionen mit der NH-Gruppe des Liganden Wasserstoffbrückenbindungen eingehen [48–50]. Das Auftreten von zwei breiten Absorptionen im Bereich von 2800–2400 cm^{-1} hat seine Ursache in einer *Fermi*-Resonanz zwischen der sehr langwellig verschobenen $\nu(\text{NH}\cdots\text{Cl})$ -Bande bei etwa 2600 cm^{-1} und den Obertonschwingungsbanden der $\delta(\text{NH})$ - und $\nu(\text{SO}_2)$ -Absorptionen bei 1297 und 1289 cm^{-1} sowie der $\nu(\text{CC})$ der Phenylringe bei etwa 1320 cm^{-1} . Durch die *Fermi*-Resonanz werden diese insgesamt bei etwa 2600 cm^{-1} zu erwartenden Absorptionen um nahezu 100 cm^{-1} zu höheren (2700 cm^{-1}) und tieferen (2500 cm^{-1}) Wellenzahlen aufgespalten. Für das in **7** koordinierte SO_2 kann aufgrund der hohen Lage der intensiven $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ -Absorption bei 1289 cm^{-1} und der ebenfalls sehr intensiven $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ -Bande bei 1115 cm^{-1} eine η^1 -koplanare S-Koordination [51–53] an das Ruthenium(II) gemäß Struktur **A** gefolgert werden, zumal für einen vergleichbaren P-koordinierten Komplex ($[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{P}\sim\text{O})_2(\eta^1\text{-SO}_2)]\text{BPh}_4$; [54]) Röntgenstrukturanalyse und nahezu identische $\nu(\text{SO}_2)$ -Absorptionen vorliegen. Unklar ist die Zuordnung für eine Bande mittlerer Intensität bei 361 cm^{-1} . Sie kann einer $\nu(\text{RuS})$ - [55] oder $\delta(\text{NP}_2)$ -Schwingung zugesprochen werden [14]. Der Hydridwasserstoff in **8** gibt sich durch eine intensive $\nu(\text{RuH})$ -Valenzschwingungsbande bei 1923 cm^{-1} zu erkennen.



A

Elektronenspektren

Das UV/Vis-Spektrum des in CH_2Cl_2 gelösten Komplexes **3** zeigt im wesentlichen zwei Banden, wie sie für oktaedrische Ru(II)-*low spin*-Komplexe mit t_{2g}^6 -Elektronenkonfiguration typisch sind [56].

$$\begin{array}{l}
 \mathbf{3}: \quad 21100 \text{ cm}^{-1} \quad (\varepsilon = 1310) \quad {}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g} \quad \text{und/oder CT-Bande} \\
 \quad \quad 24400 \text{ cm}^{-1} \quad (\varepsilon = 2190) \quad {}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g} \quad \text{und/oder CT-Bande} \\
 \quad \quad 31450 \text{ cm}^{-1} \quad (\varepsilon = 2970) \quad \text{CT-Bande}
 \end{array}$$

Die hohen Intensitäten der Banden deuten allerdings darauf hin, daß die Absorption wohl eher *charge-transfer*-Übergängen zuzuordnen sind und möglicherweise inten-

sitätsschwache d-d-Übergänge überlagern. Die energetisch höchstgelegene Bande gehört sicher zu einem *CT*-Übergang. Das UV/Vis-Spektrum des in Dioxan gelösten **8** liefert eine starke *CT*-Hauptbande bei 32680 cm^{-1} ($\epsilon = 22600$) mit schwachen Schultern bei 28100 und 23000 cm^{-1} , die den beiden spinerlaubten (d-d)-Übergängen $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$ und $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ zugesprochen werden.

Experimentelles

Alle Umsetzungen erfolgten unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in einer Stickstoffatmosphäre. Die Lösungsmittel waren wasserfrei und N_2 -gesättigt. Die Schmelzpunkte wurden in abgeschlossenen Kapillaren ermittelt. C-, H- und N-Analysen wurden mit den Elementaranalysatoren Modelle 1106 und 1108 der Fa. Erba Science ausgeführt. Massenspektren: Varian Mat 212, Ionisation durch Felddesorption bzw. Elektronenstoß. Kernresonanzspektren wurden in 5mm-Röhrchen mit einem Jeol JNM-GX-270 FT-NMR-Spektrometer bei Raumtemperatur registriert; Meßfrequenzen: 270 MHz (^1H -NMR), 67.94 MHz ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR), die δ -Werte (ppm) sind durch D-Lock auf das Lösungsmittel bezogen und wurden auf TMS umgerechnet (positive δ -Werte bei tiefem Feld). Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden auf 85% Phosphorsäure als externer Standard referenziert. IR-Spektren: Perkin Elmer 983-Spektrometer; verwendete Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, br = breit, sf = scharf. Raman-Spektren: Raman-Spektrometer XY der Fa. Dilor, Ar-Ionenlaser (Erregerlinie: $\lambda = 514.53\text{ nm}$) der Fa. Spectra Physics, Modell Stabilité 2017. Die Substanzen wurden in Glaskapillaren vermessen. UV/Vis-NIR-Spektren: Shimadzu UV-3101 PC. Schmelzpunkte (unkorrigiert): Electrothermal IA 6304. Leitfähigkeitsmessungen: Meßgerät WTM LF 90 mit Meßsonde WTW LT 100 in CH_2Cl_2 . Ausgangsverbindungen: die Liganden **1a** [5], **1b** [8, 9], **1c** [9] und **1d** [11, 12] wurden wie in der Literatur beschrieben synthetisiert. $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (**2**) ist nach Lit. [24] erhältlich.

Kristalldaten und Strukturbestimmungen

Zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **3** und **5a** wurden jeweils durch Übersichten ihrer gesättigten CH_2Cl_2 -Lösungen mit *n*-Pentan bei Raumtemperatur erhalten. Die Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **3** und **5a** wurden auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Siemens P4) durchgeführt. Die Elementarzellen wurden jeweils mit 18 Reflexen ermittelt. Die Strukturösungen erfolgten mit direkten Methoden (SHELXTL-PLUS) [28]. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Bei der Strukturbestimmung von **3** wurden die Lagen der Wasserstoffatome der Differenz-Fouriersynthese entnommen und bei der Verfeinerung festgehalten, bei der Strukturlösung von **5a** wurden die Lagen der Phenylwasserstoffatome für ideale Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung festgehalten; Wasserstoffatome wurden mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren berechnet. Bei der Strukturbestimmung von **5a** wurde ferner eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt. Der Kristall enthält zwei kristallographisch unabhängige Ionenpaare ($Z = 8$). Damit wurde die doppelte Anzahl Parameter verfeinert. Die Fluoratome haben hohe Temperaturkoeffizienten und sind wahrscheinlich (teilweise) fehlgeordnet. Sie wurden daher nur isotrop verfeinert, woraus der nicht ganz optimale *R*-Wert ($R = 0.067$) resultiert*.

* Zusätzliche Informationen zu den Strukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Bundesrepublik Deutschland) unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 404605 (**3**) und CSD 404606 (**5a**), der Namen der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

*Chloro-(η^5 -cyclopentadienyl)-(bis(diphenylphosphanyl)-amin-*P,P'*)-ruthenium(II) (3)*

0.60 g (0.83 mmol) $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (**2**) und 0.32 g (0.83 mmol) Hdppa (**1a**) werden in 110 ml Benzol gelöst und 8 h unter Rückfluß erhitzt. Mit fortschreitender Reaktionsdauer nimmt die zu Beginn der Umsetzung orange Lösung allmählich eine kirschrote Färbung an. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden unter vermindertem Druck etwa 70 ml Benzol abkondensiert, wobei ein feinverteilter, orange-roter Feststoff ausfällt. Die Fällung wird durch Zugabe von 20 ml Diethylether/*n*-Hexan (4:1) vervollständigt. Das Rohprodukt wird durch Filtration von der Reaktionslösung abgetrennt und dreimal unter Aufrühren mit jeweils 7 ml Diethylether/*n*-Hexan (1:1) nachgewaschen. Erneutes Auflösen der orange-roten Mikrokristallite in 12 ml Tetrahydrofuran und Übersichten dieser Lösung mit 50 ml Pentan führt nach 3 d zur Abscheidung kirschroter Kristallnadeln, die isoliert und durch Überleiten von trockenem Stickstoff von anhaftenden Lösungsmittelresten befreit werden. Ausb.: 0.34 g (70% d. Th. bez. auf **2**); Schmp.: 262 °C; $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{ClNP}_2\text{Ru}$ (MG = 587.00); ber.: C 59.34, H 4.46, N 2.39%; gef.: C 59.05, H 4.43, N 1.94%; MS (FD, *THF*, bez. auf ^{102}Ru und ^{35}Cl): $m/z = 587$ (M^+); MS (EI, 70 eV, Quellentemp.: 150 °C, Einlaßtemp.: 200 °C, bez. auf ^{102}Ru und ^{35}Cl): $m/z = 586$ (67%, M^+ -H), 552 (11%, M^+ -Cl), 472 (8%, $[\text{CpRu}(\text{PhP}=\text{N}-\text{PPh}_2)]^+-2\text{H}$), 395 (11%, $[\text{CpRu}(\text{PhP}=\text{N}=\text{PPh})]^+-2\text{H}$), 262 (32%, PPh_3^+), 122 (34%, $\text{PhP} \equiv \text{N}^+$), 28 ($\text{CH}_2=\text{CH}_2^+$, 100%); IR (KBr, cm^{-1}): 3155 m, br ($\nu(\text{NH}\cdots\text{Cl})$), 2535 s ($\delta(\text{NH}\cdots\text{Cl}) + \nu(\text{CC})\text{o}$), 2430 s ($2 \times \delta(\text{NH}\cdots\text{Cl})$), 1405 s-m ($\nu(\text{CC})$, C_5H_5), 1334 s + 1310 s-m ($\nu(\text{CC})\text{o}$, Ph), 1224 st + 1190 Sch ($\delta(\text{NH}\cdots\text{Cl})$), 1097 st (P-Ph sens. q), 987 s-m ($\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$), 853 st ($\nu(\text{NP}_2)/\gamma(\text{HNP}_2)$), 816 s-m ($\gamma(\text{CH})$, C_5H_5), 785 st ($\nu(\text{NP}_2)$), 600 m, 551 st ($\gamma(\text{HNP}_2)/\nu(\text{NP}_2)$), 387 m-st + 370 Sch, 352 s-m ($\delta(\text{NP}_2)$), 303 s ($\nu(\text{RuCl})$); Raman (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 1099 s (P-Ph sens. q), 800 s-m ($\gamma(\text{CH})$, C_5H_5), 587 s-m, 552 ($\gamma(\text{HNP}_2)/\nu(\text{NP}_2)$), 312 m ($\nu(\text{RuCl})$); $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 22 °C): δ (ppm) = 7.56 (m, 4H, H-*p*, C_6H_5), 7.48 (m, 4H, H-*m*, C_6H_5), 7.35–7.25 (m, 12H, H-*m* + H-*o*, C_6H_5), 5.24 (s, br, 1H, NH), 4.34 (s, 5H, C_5H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 22 °C): δ (ppm) = 140.16 (m, 2C, C-*i*, C_6H_5), 134.10 (m, 2C, C-*i*, C_6H_5), 131.04 (s, 4C, C-*p*, C_6H_5), 129.08 (d, 8C, C-*m*, C_6H_5), $^3J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 7.45$ Hz), 127.30 (d, 8C, C-*o*, C_6H_5), $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 44.2$ Hz), 78.24 (s, 5C, C_5H_5); die Signalzuordnungen bei den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erfolgten auf Grund von ^1H , ^{13}C -COSY-Messungen und der Größenordnungen der Kopplungskonstanten.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen $[\text{CpRu}(\text{dppma})\text{PPh}_3]\text{Cl}$ (**4a**) und $[\text{CpRu}(\text{dppea})\text{PPh}_3]\text{Cl}$ (**4b**)*

0.73 g (1.00 mmol) $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (**2**) und 1.00 mmol $\text{Ph}_2\text{P-N}(R)\text{-PPh}_2$ ($R = \text{CH}_3$: 0.40 g; $R = \text{C}_2\text{H}_5$: 0.41 g) werden in 100 ml Benzol gelöst, und die zunächst orange Lösung wird zum Sieden erhitzt. Nach etwa 30 min fällt ein sehr feinverteilter, hellgelber Feststoff aus, der 5 h unter Rückfluß gerührt wird. Man filtriert die nadelförmigen Mikrokristallite aus der noch warmen benzolischen Lösung ab und löst das Rohprodukt erneut in etwa 10 ml CH_2Cl_2 . Das Übersichten dieser Lösung mit *n*-Pentan liefert nach 4 d hellgelbe, durchsichtige Kristallplättchen. Sie werden isoliert und 5 h im Vakuum getrocknet. Laut Elementaranalyse kristallisiert **4b** mit etwa 0.33 Mol CH_2Cl_2 - Kristallsolvens pro Formeleinheit aus. Die Ausbeuten betragen jeweils etwa 80% d. Th. bez. auf **2**.

*$[\eta^5\text{-Cyclopentadienyl}-(N,N\text{-bis(diphenylphosphanyl)methylamin-}P,P')\text{-triphenylphosphan-ruthenium(II)}]\text{-chlorid}$ (**4a**)*

Die Verbindung **4a** ist gut löslich in CH_2Cl_2 , CHCl_3 und *THF*, mäßig löslich in Methanol und unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Schmelzp.: 276 °C; Leitfähigkeit (CH_2Cl_2 , 25 °C): $C = 1.87 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $\lambda_{\text{M}} = 42.16 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $\text{C}_{48}\text{H}_{43}\text{ClNP}_3\text{Ru}$ (MG = 863.36); ber.: C 66.78, H 5.02, N 1.62%; gef.: C 66.07, H 4.93, N 1.61%; MS (FD, CH_2Cl_2 , bez. auf ^{102}Ru und ^{35}Cl): $m/z = 828$ ($[\text{CpRu}(\text{dppma})\text{PPh}_3]^+$); MS (EI, 70 eV, Quellentemp.: 180 °C, Einlaßtemp.: 330 °C, bez. auf ^{102}Ru und ^{35}Cl): $m/z = 601$ (100%, $[\text{CpRuCl}(\text{dppma})]^+$), 471 (26%, $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{P-PPh}_2)]^+-\text{H}$), 427 (20%, $[\text{CpRuPPh}_3]^+-2\text{H}$), 352 (89%, $[\text{CpRu}(\text{PPh}_2)]^+$), 262 (95%, PPh_3^+), 109 (53%, PhPH^+); IR (KBr, cm^{-1}): 2930 ss, 2880 s, 2803 s ($\nu(\text{CH})\text{aliph.}$), 1475 m-st ($\nu(\text{CC})\text{m}$, Ph) + 1460 s-m Sch ($\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 1430 st

($\nu(\text{CC})_n$, Ph) + 1425 s Sch ($\delta_s(\text{CH}_3)$), 1175 m ($\delta(\text{CH})_a$, Ph) + 1172 m ($\rho(\text{CH}_3)$), 1162 s-m ($\delta(\text{CH})_c$, Ph), 1130 st ($\nu(\text{C}-\text{N})$), 1100 m ($\gamma(\text{CH})$, C_5H_5), 1091 st (P-Ph sens. q), 845 m, 835 s-m ($\nu(\text{CC})$, C_5H_5 u. $\nu(\text{NP}_2)$), 813 st ($\nu(\text{NP}_2)$), 649 m, 555 m-st ($\nu(\text{NP}_2)/\gamma(\text{NP}_2)$), 369 s, br ($\delta(\text{NP}_2)$); Raman (reine Festsubstanz, cm^{-1}): 557 s-m ($\nu(\text{NP}_2)$), 360 s-m ($\delta(\text{NP}_2)$), 325 m-st ($\delta(\text{CNP}_2)$); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 21 °C): δ (ppm) = 7.43–6.58 (m, 35H, C_6H_5), 4.50 (s, 5H, C_5H_5), 2.86 (t, $^3J(^3\text{P}^1\text{H}) = 11.46$ Hz, 3H, N- CH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20 °C): δ (ppm) = 137.15 (virtuelles t, $J = 22.65$ Hz, 2C, C-*i*, *dppma*), 135.96 (d, $J = 44.84$ Hz, 3C, C-*i*, PPh_3), 134.02 (virtuelles t, $J = 22.65$ Hz, 2C, C-*i*, *dppma*), 133.68 (d, $J = 11.33$ Hz, 6C, C-*o*, PPh_3), 131.90 (s, 3C, C-*p*, PPh_3) + 131.84 (t, $J = 5.66$ Hz, 4C, C-*o*, *dppma*), 130.88 (t, $J = 5.66$ Hz, 4C, C-*o*, *dppma*), 130.50 (s, 4C, C-*p*, *dppma*), 129.42 (t, $J = 4.53$ Hz, 4C, C-*m*, *dppma*), 128.82 (t, $J = 4.53$ Hz, 4C, C-*m*, *dppma*), 128.55 (d, $J = 11.33$ Hz, 6C, C-*m*, PPh_3), 85.69 (s, 5C, C_5H_5), 37.60 (t, $J = 5.44$ Hz, 1C, N- CH_3).

[η^5 -Cyclopentadienyl-(*N,N*-bis(diphenylphosphanyl)ethylamin-*P,P'*)-triphenylphosphanruthenium(II)]-chlorid·0.33 CH_2Cl_2 (**4b**·0.33 CH_2Cl_2)

Die Verbindung **4b** zeigt analoges Löseverhalten wie **4a**. Schmp.: 269 °C; Leitfähigkeit (CH_2Cl_2 , 25 °C): $C = 1.82 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $\lambda_M = 41.64 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $\text{C}_{49}\text{H}_{45}\text{ClNP}_3\text{Ru} \cdot 0.33\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (MG = 905.42); ber.: C 65.44, H 5.08, N 1.55%; gef.: C 65.42, H 5.14, N 1.55%; MS (FD, CH_2Cl_2 , bez. auf ^{102}Ru und ^{35}Cl): $m/z = 842$ ($[\text{CpRu}(\text{dppea})\text{PPh}_3]^+ = \text{M}^+$), 797 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$); MS (EI, 70 eV, Quellentemp.: 150 °C, Einlaßtemp.: 300 °C, bez. auf ^{102}Ru und ^{35}Cl): $m/z = 615$ (60%, $[\text{CpRuCl}(\text{dppea})]^+$), 352 (12%, $[\text{CpRu}(\text{PPh}_2)]^+$), 262 (81%, PPh_3^+), 183 (100%, $\text{Ph}_2\text{P}^+ - 2\text{H}$); IR (KBr, cm^{-1}): 2999 m, 2979 s-m Sch, 2936 s ($\nu(\text{CH})_{\text{aliph.}}$), 1460 s-m ($\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 1447 s-m ($\delta(\text{CH}_2)$), 1381 s-m ($\delta_s(\text{CH}_3)$), 1122 st ($\nu(\text{C}-\text{N})$), 1102 m ($\gamma(\text{CH})$, C_5H_5), 1087 st (P-Ph sens. q), 866 st ($\nu(\text{NP}_2)$), 845 m-st ($\nu(\text{CC})$, C_5H_5), 813 m ($\nu(\text{NP}_2)$), 632 m-st, 555 m-st ($\nu(\text{NP}_2)/\gamma(\text{NP}_2)$), 382 s-m, 353 s ($\delta(\text{NP}_2)$); Raman (reine Festsubstanz, cm^{-1}): 2991 s, 2934 s ($\nu(\text{CH})_{\text{aliph.}}$), 1105 m ($\gamma(\text{CH})$, C_5H_5), 1092 m (P-Ph sens. q), 353 s-m, 322 s-m ($\delta(\text{NP}_2)$); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 21 °C): δ (ppm) = 7.51–6.74 (m, 35 H, C_6H_5), 5.25 (s, 0.75 H, CH_2Cl_2 , die Probe enthält 0.33 mol CH_2Cl_2), 4.50 (s, 5H, C_5H_5), 3.38 (10-Linien-Multiplett, B_2 -Teil eines $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_2\text{X}'$ -Spinsystems ($\text{X} = \text{X}' = \text{P}$), $^3J(^1\text{H}_A^1\text{H}_B) = 8.4$ Hz, 2H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.00 (t, A_3 -Teil eines $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_2\text{X}'$ -Spinsystems, $^3J(^1\text{H}_A^1\text{H}_B) = 8.4$ Hz, 3H, N- CH_2CH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 25 °C): δ (ppm) = 137.95 (virtuelles t, $J = 25.0$ Hz, 2C, C-*i*, *dppea*), 135.65 (d, $J = 44.16$ Hz, 3C, C-*i*, PPh_3), 133.55 (virtuelles t, $J = 25.0$ Hz, 2C, C-*i*, *dppea*), 133.38 (d, $J = 10.2$ Hz, 6C, C-*o*, PPh_3), 131.20 (m, 8C, C-*o*, *dppea*), 130.70 (s, 3C, C-*p*, PPh_3), 130.15 (s, 4C, C-*p*, *dppea*), 128.89 (t, $J = 3.4$ Hz, 4C, C-*m*, *dppea*), 128.10 (d, $J = 10.2$ Hz, 6C, C-*m*, PPh_3), 128.00 (t, $J = 3.4$ Hz, 4C, C-*m*, *dppea*), 85.50 (s, 5C, C_5H_5), 47.30 (t, 1C, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 16.60 (s, 1C, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen [$\text{CpRu}(\text{Hdppa})\text{PPh}_3$] PF_6 (**5a**), [$\text{CpRu}(\text{dppma})\text{PPh}_3$] PF_6 (**5b**) und [$\text{CpRu}(\text{dppea})\text{PPh}_3$] PF_6 (**5c**)

0.36 g (0.50 mmol) $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (**2**), 0.23 g (1.38 mmol) NH_4PF_6 und 0.50 mmol $\text{Ph}_2\text{P-N(R)-PPh}_2$ ($\text{R} = \text{H}$: 0.19 g; $\text{R} = \text{CH}_3$: 0.20 g; $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$: 0.21 g) werden in 50 ml Methanol suspendiert und unter kräftigem Rühren zum Sieden erhitzt. Mit steigender Temperatur geht die ursprünglich orange Suspension in eine klare gelbe Lösung über, aus der nach etwa 30 min ein zitronengelber Feststoff ausfällt. Dieser wird abfiltriert und in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst. Übersichten dieser Lösung mit 35 ml *n*-Pentan liefert nach 3–4 d zitronengelbe, durchsichtige Kristallplättchen die abfiltriert und 5 h im Vakuum getrocknet werden. Die Umsetzungen verlaufen quantitative (Ausbeuten ca. 95% d. Th. bez. auf **2**).

[(η^5 -Cyclopentadienyl)-(bis(diphenylphosphanyl)-amin-*P,P'*)-triphenylphosphanruthenium(II)]-hexafluorophosphat (**5a**)

Die gelben Kristallplättchen von **5a** lösen sich gut in CH_2Cl_2 und CHCl_3 und mäßig in *THF*. Sie sind unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Schmp.: 331 °C; Leitfähigkeit (CH_2Cl_2 , 25 °C): $C = 2.09 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $\lambda_M = 60.30 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $\text{C}_{47}\text{H}_{41}\text{F}_6\text{NP}_4\text{Ru}$ (MG = 958.80); ber.: C 58.88,

H 4.31, N 1.46%; gef.: C 59.43, H 4.40, N 1.16%; MS (FD, CH₂Cl₂, bez. auf ¹⁰²Ru): *m/z* = 814 ([CpRu(dppa)PPh₃]⁺); MS (EI, 70 eV, Quellentemp.: 150 °C, Einlaßtemp.: 350 °C, bez. auf ¹⁰²Ru): *m/z* = 813 (19%, [MPF₆⁺-HF, -PF₅]), 696 (3%, [CpRu(Ph₂P-N=PPh₂)(FPF₅)]⁺), 551 (42%, [CpRuPh₂P-N=PPh₂]⁺), 474 (35%, [CpRuPh₂P-N=PPh]⁺), 428 (22%, MPF₆⁺-HF, -PF₅, -dppa), 397 (39%, [CpRuPhP=N=PPh]⁺), 262 (100%, PPh₃⁺), 108 (61%, PPh⁺); -IR (KBr, cm⁻¹): 3327 m, sf (ν(NH)), 1221 st, 1182 st (δ(NH))* , 1100 st (γ(CH), C₅H₅), 1089 st (P-Ph sens. q), 860 sst, 840 sst, br, (ν(PF)₆ F_{1u})*, 794 (ν(NP₂)), 558 st (δ(PF₆), F_{1u}); Raman (reine Festsubstanz, cm⁻¹): 3326 ss (ν(NH)), 1108 m (γ(CH), C₅H₅), 1093 s-m (P-Ph sens. q), 841 ss (ν(PF₆), F_{1u}), 359 s-m, 333 s-m (δ(NP₂)); ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 20 °C): δ (ppm) = 7.50–6.95 (m, 35H, C₆H₅), 6.17 (t, ²J(³¹P¹H) = 2.7 Hz, 1H, NH), 4.48 (s, 5H, C₅H₅); -¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 25 °C): δ (ppm) = 141.68 (virtuelles t, *J* = 24.91 Hz, 2C, C-*i*, dppa), 134.50 (virtuelles t, *J* = 24.91 Hz, 2C, C-*i*, dppa), 133.73 (d, *J* = 11.32 Hz, 3C, C-*i*, PPh₃), 130.84 (s, 4C, C-*p*, dppa), 130.40 (d, *J* = 9.81 Hz, 6C, C-*o*, PPh₃), 129.62 (t, *J* = 5.66 Hz, 4C, C-*o*, dppa), 129.30 (m, 8C, C-*m*, dppa und 3C, C-*p*, PPh₃), 128.83 (t, *J* = 5.66 Hz, 4C, C-*o*, dppa), 128.46 (d, *J* = 9.81 Hz, 6C, C-*m*, PPh₃), 85.92, (s, 5C, C₅H₅).

[(η⁵-Cyclopentadienyl)-(N,N-bis(diphenylphosphanyl)methylamin-P,P')-triphenylphosphanruthenium(II)]-hexafluorophosphat (**5b**)

Laut Elementaranalyse und ¹H-NMR-Spektrum kristallisiert **5b** aus CH₂Cl₂/*n*-Pentan mit etwa 0.25 Mol CH₂Cl₂-Kristallsolvens pro Formeleinheit aus. Die Verbindung zeigt analoge Löseigenschaften wie **5a**. Schmp.: 270 °C; Leitfähigkeit (CH₂Cl₂, 25 °C): *C* = 1.66 · 10⁻⁴ mol · l⁻¹, λ_M = 73.50 cm²Ω⁻¹mol⁻¹; C₄₈H₄₃F₆NP₄Ru · 0.25CH₂Cl₂ (MG = 994.06); ber.: C 58.30, H 4.41, N 1.41%; gef.: C 58.14, H 4.52, N 1.42%; MS(FD, CH₂Cl₂, bez. auf ¹⁰²Ru): *m/z* = 828 ([CpRu(dppma)-PPh₃]⁺); MS (EI, 70 eV, Quellentemp.: 150 °C, Einlaßtemp.: 350 °C, bez. auf ¹⁰²Ru): *m/z* = 371 (18%, [CpRuF(PPh₂)]⁺), 352 (62%, [CpRu(PPh₂)]⁺), 262 (86%, PPh₃⁺), 183 (100%, Ph₂P-2H⁺), 108 (71%, PPh⁺); IR (KBr, cm⁻¹): 2990 ss, 2890 ss, 2818 ss (ν(CH)aliph.), 1480 m-st (ν(CC)m, Ph) + 1460 s Sch (δ_{as}-(CH₃)), 1432 st (ν(CC)n, Ph) + 1420 s Sch (δ_s(CH₃)), 1175 s-m (δ(HCN), N-CH₃), 1135 m (ν(C-N)), 1100 m-st Sch (γ(CH), C₅H₅) + 1090 st (P-Ph sens. q), 878 m-st Sch + 840 sst + 818 st Sch (ν(NP₂)/ν(PF₆), F_{1u}), 650 m (ν(NP₂)/γ(NP₂)), 559 st (δ(PF₆), F_{1u} + γ(NP₂)), 365 m, 325 s (δ(NP₂)); Raman (reine Festsubstanz, cm⁻¹): 1422 ss (δ_s(CH₃)), 1106 m (γ(CH), C₅H₅), 1093 m (P-Ph sens. q), 553 s (γ(NP₂)), 363 s, 322 s-m (δ(NP₂)); ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 20 °C): δ (ppm) = 7.45–6.60 (m, 35H, C₆H₅), 5.2 (m, 0.5H, CH₂Cl₂), 4.50 (s, 5H, C₅H₅), 2.87 (t, ³J(³¹P¹H) = 9.82 Hz, 3H, N-CH₃); ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 25 °C): δ (ppm) = 137.18 (virtuelles t, *J* = 24.0 Hz, 2C, C-*i*, dppma), 135.98 (d, *J* = 44.16 Hz, 3C, C-*i*, PPh₃), 134.13 (virtuelles t, *J* = 24.0 Hz, 2C, C-*i*, dppma), 133.65 (d, *J* = 11.3 Hz, 6C, C-*o*, PPh₃), 131.79 (m) + 130.85 (m, 8C, C-*o*, dppa + 3C, C-*p*, PPh₃), 130.33 (s, 4C, C-*p*, dppma), 129.25 (t, *J* = 5.66 Hz, 4C, C-*m*, dppma), 128.70 (t, *J* = 5.66 Hz, 4C, C-*m*, dppma), 128.35 (d, *J* = 10.19 Hz, 6C, C-*m*, PPh₃), 85.55 (s, 5C, C₅H₅), 37.31 (t, *J* = 6.49 Hz, 1C, N-CH₃).

[(η⁵-Cyclopentadienyl)-(N,N-bis(diphenylphosphanyl)ethylamin-P,P')-triphenylphosphanruthenium(II)]-hexafluorophosphat (**5c**)

Für das Komplexsalz **5c** beobachtet man ein zu **5a**, **b** analoges Löseverhalten. Schmp.: 259 °C; Leitfähigkeit (CH₂Cl₂, 25 °C): *C* = 1.62 · 10⁻⁴ mol · l⁻¹, λ_M = 69.14 cm²Ω⁻¹mol⁻¹; C₄₉H₄₅F₆NP₄Ru (MG = 986.86); ber.: C 59.64, H 4.60, N 1.42%; gef.: C 59.34, H 4.75, N 1.46%; MS (FD, CH₂Cl₂, bez. auf ¹⁰²Ru): *m/z* = 842 ([CpRu(dppea)PPh₃]⁺); MS (EI, 70 eV, Quellentemp.: 150 °C, Einlaßtemp.: 300 °C, bez. auf ¹⁰²Ru): *m/z* = 662 (79%, [CpRu(Ph₂P-NCH₃)(F)(PPh₃)]⁺), 581 (16%, [Cp(H)Ru{Ph₂P-N(CH₂-CH₃)PPh₂}]⁺), 537 (1%, [CpRuPPh₂-PPh₂]⁺), 429 (18%, [CpRuPPh₃]⁺), 384 (15%, [Ph₂P-N=PPh₂]⁺), 352 (50%, [CpRuPPh₂]⁺), 262 (100%, PPh₃⁺); IR (KBr, cm⁻¹): 2980 s-m, 2940 s, 2920 ss,

* Die Verdopplung der Banden hat ihre Ursache in sogenannten Kristalleffekten, d.h. Kation und Anion nehmen, wie röntgenographisch nachgewiesen, im Kristall unterschiedliche Lagen ein.

2880 s ($\nu(\text{CH}_3)/\nu(\text{CH}_2)$), 1448 s-m ($\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)/\delta(\text{CH}_2)$), 1433 st ($\nu(\text{CC})_{\text{n}}$, Ph) + 1422 s-m Sch ($\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), 1185 m, 1160 m, 1150 m-st, 1123 st ($\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CN})$, $\gamma(\text{CH}_2)$, $\rho(\text{CH}_3)$), 1100 st Sch ($\gamma(\text{CH})$, C_5H_5) + 1090 sst (P-Ph sens. q), 950 m ($\nu(\text{NP}_2)$), 835 sst ($\nu(\text{PF}_6)\text{F}_{1\text{u}}$ u. $\nu(\text{NP}_2)$), 632 m, 566 st ($\nu(\text{NP}_2)$ u. $\gamma(\text{NP}_2)$ u. $\delta(\text{PF}_6)\text{F}_{1\text{u}}$), 352 s-m, 323 s ($\delta(\text{NP}_2)$); Raman (reine Festsubstanz, cm^{-1}): 2930 s ($\nu(\text{CH})$ aliph.), 1456 ss ($\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 1190 s, 1161 s ($\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CN})$), 1090 s-m, 1089 m ($\gamma(\text{CH})$, C_5H_5 u. P-Ph sens. q), 950 s ($\nu(\text{NP}_2)$), 555 s ($\gamma(\text{NP}_2)$), 354 s-m, 324 m ($\delta(\text{NP}_2)$); $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_2Cl_2 , 19°C): δ (ppm) = 7.60–6.85 (m, 35 H, C_6H_5), 4.53 (s, 5H, C_5H_5), 3.37 (10-Linien-Multiplett, B_2 - Teil eines $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_2\text{X}'$ -Spinsystems ($\text{X} = \text{X}' = \text{P}$), $^3J(^1\text{H}_\text{A}^1\text{H}_\text{B}) = 8.1$ Hz, 2H, N- CH_2 - CH_3), 0.96 (t, $^3J(^1\text{H}_\text{A}^1\text{H}_\text{B}) = 8.1$ Hz, 3H, N- CH_2 - CH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 25°C): δ (ppm) = 137.48 (virtuelles t, $J = 20.38$ Hz, 2C, C-*i*, *dppca*), 135.09 (d, $J = 44.04$ Hz, 3C, C-*i*, PPh_3), 133.00 (virtuelles t, $J = 20.38$ Hz, 2C, C-*i*, *dppca*), 132.78 (d, $J = 12.35$ Hz, 6C, C-*o*, PPh_3), 130.75 (m, 8C, C-*o*, *dppca*), 129.87 (s, 3C, C-*p*, PPh_3), 129.39 (d, 4C, C-*p*, $^4J = 1.3$ Hz, *dppca*), 128.09 (t, $J = 7.41$ Hz, 4C, C-*m*, *dppca*), 127.45 (t, $J = 7.41$ Hz, 4C, C-*m*, *dppca*), 127.38 (d, $J = 9.51$ Hz, 6C, C-*m*, PPh_3), 84.80 (s, 5C, C_5H_5), 46.30 (t, $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 6.79$ Hz, 1C, N- CH_2 - CH_3), 15.60 (s, 1C, N- CH_2 - CH_3).

η^5 -Cyclopentadienyl-(bis(diphenylphosphanyl)amido-P-P')-triphenylphosphan-ruthenium(II)·0.5 CH_2Cl_2 (**6**·0.5 CH_2Cl_2)

0.385 g (0.98 mmol) $\text{LiN}(\text{PPh}_2)_2$ (**1d**) und 0.715 g (0.98 mmol) $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ (**2**) werden in 70 ml Toluol suspendiert und 15 h unter kräftigem Rühren zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen der Suspension auf Raumtemperatur wird ausgefallenes, feinverteiltes LiCl abfiltriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck vollständig abkondensiert und der zurückbleibende orange hochviskose Rückstand in 10 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Um in der Lösung enthaltenes PPh_3 abzutrennen, pipettiert man diese Lösung auf eine mit Al_2O_3 -Trägermaterial gefüllte Säule (Säulendurchmesser: 2.5 cm, Laufstrecke: 15 cm, Trägermaterial: ICN Alumina N, Aktivität I, 60 mesh) und eluiert mit CH_2Cl_2 . Die auf dem Trägermaterial stationäre gelbe Bande des Reaktionsproduktes wird schließlich mit *THF* eluiert. Man kondensiert unter vermindertem Druck das Lösungsmittel vollständig ab, nimmt den zurückbleibenden mikrokristallinen Feststoff zur Umkristallisation in 10 ml CH_2Cl_2 auf und überschichtet mit 40 ml *n*-Pentan. Nach 5 d scheiden sich an der Gefäßwand gelbe Kristallrauten von **6**·0.5 CH_2Cl_2 ab, die mit einigen roten Kristallnadeln von **3**, gebildet durch Zersetzungsreaktionen auf dem Säulenmaterial, durchsetzt sind. Das Kristallkonglomerat wird nach Abdekantieren des Lösungsmittelgemisches im Vakuum getrocknet, und die beiden Kristallarten werden durch mechanische Auslese selektiert. Der Neutralkomplex **6** ist gut löslich in *THF* und CH_2Cl_2 , mäßig in aromatischen und unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Ausb.: 0.45 g (54% d. Th. bez. auf **2**); Schmp.: 284°C ; $\text{C}_{47}\text{H}_{40}\text{NP}_3\text{Ru} \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (MG = 855.30); ber.: C 66.70, H 4.83, N 1.64%; gef.: C 66.67, H 5.08, N 1.65%; MS (FD, CH_2Cl_2 , bez. auf ^{102}Ru): $m/z = 813$ (M^+); IR (KBr, cm^{-1}): 1103 m ($\gamma(\text{CH})$, C_5H_5), 1092 m-st (P-Ph sens. q), 907 sst, 875 st ($\nu(\text{NP}_2)$), 560 m-st ($\gamma(\text{NP}_2)$), 355 s ($\delta(\text{NP}_2)$); Raman (reine Festsubstanz, cm^{-1}): 1418 ss ($\nu(\text{CC})$, C_5H_5), 1105 m ($\gamma(\text{CH})$, C_5H_5), 1093 s-m (P-Ph sens. q), 560 s-m ($\gamma(\text{NP}_2)$), 322 m ($\delta(\text{NP}_2)$); $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 21°C): δ (ppm) = 7.75–6.20 (m, 35H, C_6H_5), 5.35 (s, 1H, CH_2Cl_2), 4.26 (s, 5H, C_5H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 25°C): δ (ppm) = 149.63 (virtuelles t, $J = 22.65$ Hz, 2C, C-*i*, *dppa*⁻), 142.70 (virtuelles t, $J = 22.65$ Hz, 2C, C-*i*, *dppa*⁻), 141.20 (dm, $J = 40.76$ Hz, 3C, C-*i*, PPh_3), 133.80 (d, br, 6C, C-*o*, PPh_3), 130.29 (t, $J = 6.79$ Hz, 4C, C-*o*, *dppa*⁻), 129.48 (t, $J = 6.79$ Hz, 4C, C-*o*, *dppa*⁻), 129.22 (s, br, 3C, C-*p*, PPh_3), 127.93 (t, $J = 4.76$ Hz, 4C, C-*m*, *dppa*⁻), 127.84 (s, 4C, C-*p*, *dppa*⁻), 127.70 (d, $J = 16.99$ Hz, 6C, C-*m*, PPh_3), 127.40 (t, $J = 4.76$ Hz, 4C, C-*m*, *dppa*⁻), 83.62 (s, 5C, C_5H_5).

[η^5 -Cyclopentadienyl-(bis(diphenylphosphanyl)amin-P,P')-(η^1 -schwefeldioxid-S)-ruthenium(II)]-chlorid (**7**)

Zu 0.530 g (0.90 mmol) $\text{CpRuCl}(\text{Hdppa})$ (**3**) werden bei -78°C unter Rühren etwa 15 ml SO_2 kondensiert. Nach 2 h läßt man bei Raumtemperatur das Schwefeldioxid langsam entweichen. Dabei

bleibt **7** in quantitativer Ausbeute als zitronengelbe, mikrokristalline Festsubstanz zurück. Der Komplex **7** fällt elementaranalysenrein an und ist lediglich in Methanol und Aceton, und auch dort nur mäßig, löslich. Wird **7** aus Methanol/Diethylether umkristallisiert, so erhält man das Solvataddukt $7 \cdot 1.67\text{Et}_2\text{O}$. Ausb.: 0.550 g (94% d. Th. bez. auf **3**); Schmp.: 236 °C; Leitfähigkeit (CH_3OH , 20 °C): $C = 2.41 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $\lambda_M = 106.22 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{ClNO}_2\text{P}_2\text{RuS}$ (MG = 651.07); ber.: C 53.50, H 4.03, N 2.15, S 4.93%; gef.: C 53.36, H 4.03, N 2.16, S 4.87%; MS (FD, CH_3OH , bez. auf ^{102}Ru und ^{35}Cl): $m/z = 616$ ($[\text{CpRu}(\text{SO}_2)\text{Hdppa}]^+ = \text{M}^+$), 587 ($[\text{CpRuCl}(\text{Hdppa})]^+$); MS (EI, 70 eV, Quellentemp.: 180 °C, Einlaßtemp.: 300 °C, bez. auf ^{102}Ru und ^{35}Cl) $m/z = 587$ (100%, $\text{CpRuCl}(\text{Hdppa})^+$), 473 (11%, $[\text{CpRu}(\text{P} \equiv \text{CH})\text{PPh}_3]^+$), 429 (18%, CpRuPPh_3^+), 366 (48%, $(\text{H})_2\text{RuPPh}_3^+$), 200 (84%, $\text{H}=\text{N}=\text{PPh}_2^+$); IR (KBr, cm^{-1}): 3101 s ($\nu(\text{CH})$, C_5H_5), 2715 m, br ($\nu(\text{NH} \cdots \text{Cl})$, Fermi-Resonanz, s. Text), 2495/2475 m, br (Oberton von $\delta(\text{NH}) + \nu(\text{SO}_2)$ bzw. $\nu(\text{CC})\text{o}$, Ph, Fermi-Resonanz, s. Text), 1442 m ($\delta(\text{CH}_3)$, Et_2O), 1432 m-st ($\nu(\text{CC})\text{n}$, Ph), 1415 s-m ($\delta(\text{CH}_2)$, Et_2O), 1338 s / 1315 s ($\nu(\text{CC})\text{o}$, Ph), 1297 Sch + 1289 st ($\delta(\text{NH})$ u. $\nu(\text{SO}_2)$), 1275 s-m ($\delta(\text{CH})\text{e}$, Ph), 1115 sst ($\nu(\text{SO}_2)$) + 1110 st Sch ($\gamma(\text{CH})$, C_5H_5) + 1099 m-st Sch (P-Ph sens. q) + 1075 s-m Sch ($\delta(\text{CH})\text{d}$, Ph), 1030 s ($\delta(\text{CH})\text{b}$, Ph), 1018 s ($\delta(\text{CH})$, C_5H_5), 850 st ($\nu(\text{NP}_2)/\gamma(\text{HNP}_2)$), 565 m, 545 st ($\gamma(\text{NP}_2)$ u. $\gamma(\text{SO}_2)$), 361 s-m ($\nu(\text{RuS})/\delta(\text{NP}_2)$); ein Festkörper- bzw. Lösungs-Ramanspektrum konnte wegen Zersetzung von **7** im Laserlicht nicht erhalten werden; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 22 °C): δ (ppm) = 7.8–7.4 (m, 20 H, C_6H_5), 5.26 (s, 5H, C_5H_5), 3.39 (quart., $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.2 \text{ Hz}$, $\sim 6\text{H}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$), 3.26 (s, 0.6H, NH), 1.09 (t, $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7.2 \text{ Hz}$, 10H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$, die Probe enthält 1.67 Mol Diethylether pro Formeleinheit); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3OD , 25 °C): δ (ppm) = 135.32 (virtuelles t, $J = 7.64 \text{ Hz}$, 4C, C-*i*, C_6H_5), 133.09 (s, 2C, C-*p*, C_6H_5), 132.80 (s, 2C, C-*p*, C_6H_5), 131.54 (t, $J = 6.79 \text{ Hz}$, 4C, C-*o*, C_6H_5), 130.84 (t, $J = 5.94 \text{ Hz}$, 4C, C-*m*, C_6H_5), 130.60 (t, $J = 5.94 \text{ Hz}$, 4C, C-*m*, C_6H_5), 129.98 (t, $J = 6.79 \text{ Hz}$, 4C, C-*o*, C_6H_5), 91.20 (s, 5C, C_5H_5), 66.92 (s, $\sim 3.3\text{C}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$), 15.30 (s, $\sim 3.3\text{C}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$).

(η^5 -Cyclopentadienyl)-hydrido-{bis(diphenylphosphanyl)amin-P,P'}-ruthenium(II) (**8**)

Zu einer Suspension von 0.484 g (0.82 mmol) $\text{CpRuCl}(\text{Hdppa})$ (**3**) in 20 ml Methanol werden 50 ml einer 0.2 M Natriummethanolatlösung zugetropft. Man rührt zunächst 1 h bei Raumtemperatur und erhitzt anschließend 3 h zum Sieden. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen, kondensiert das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bis auf ein Restvolumen von 15 ml ab, filtriert den dabei anfallenden mikrokristallinen Feststoff ab und wäscht mit 3 ml Methanol und 5 ml Petrolether nach. Der Hydridokomplex **8** wird durch Überleiten von trockenem Stickstoff von anhaftenden Lösungsmittelresten befreit. Die Verbindung **8** ist gut löslich in THF, Dioxan und Benzol, unlöslich hingegen in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Ausb.: 0.360 g (79% d. Th. bez. auf **3**); Schmp.: ab 152 °C Dunkelfärbung, 169 °C (Zers.); $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{NP}_2\text{Ru}$ (MG = 552.56); ber.: 63.04, H 4.93, N 2.54%; gef.: C 63.01, H 4.93, N 2.54%; MS (FD, THF, bez. auf ^{102}Ru): $m/z = 553$ (M^+); MS (EI, 70 eV, Quellentemp.: 180 °C, Einlaßtemp.: 200 °C, bez. auf ^{102}Ru): $m/z = 553$ (100%, M^+), 475 (23%, $[\text{Cp}(\text{H})\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{N}=\text{PPh})]^+$), 352 (61%, $[\text{CpRuPPh}_2]^+$), 244 (28%, $[\text{CpRu}(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$); IR (KBr, cm^{-1}): 3319 st, sf ($\nu(\text{NH})$), 1923 st ($\nu(\text{RuH})$), 1172 st ($\delta(\text{NH})$), 1100 st (P-Ph sens. q), 855 m, 835 m, 795 m-st ($\delta(\text{RuH})$, $\gamma(\text{HNP}_2)/\nu(\text{NP}_2)$), 562 st ($\gamma(\text{HNP}_2)/\nu(\text{NP}_2)$), 355 s ($\delta(\text{NP}_2)$); ein Festkörper- Ramanspektrum konnte wegen Zersetzung von **8** im Laserlicht nicht erhalten werden; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 22 °C): δ (ppm) = 7.55–6.60 (m, 20H, C_6H_5), 4.55 (s, 5H, C_5H_5), 3.89 (t, $^2J(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 7.36 \text{ Hz}$, 1H, NH), –11.14 (t, $^2J(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 26.49 \text{ Hz}$, 1H, RuH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , 25 °C): δ (ppm) = 143.00 (m, 4C, C-*i*, C_6H_5), 131.97 (t, $J = 15.0 \text{ Hz}$, 4C, C-*o*, C_6H_5), 130.43 (t, $J = 15.0 \text{ Hz}$, 4C, C-*o*, C_6H_5), 129.52 (s, 2C, C-*p*, C_6H_5), 129.02 (s, 2C, C-*p*, C_6H_5), C-*m*-Signale: verdeckt durch die Signale von C_6D_6 , 78.42 (s, 5C, C_5H_5).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Hoechst AG (Frankfurt a.M.) sowie der Degussa AG (Hanau) für die Förderung der vorliegenden

Untersuchungen. Herrn Prof. Dr. *D. Sellmann* sind wir für die großzügige Unterstützung bei der Durchführung der Kristallstrukturbestimmungen zu besonderem Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] 120. Mitt.: Ellermann J, Gabold P, Knoch FA, Moll M, Schmidt A, Schütz M (1996) *Z Naturforsch* **51b**: 201
- [2] Witt M, Roesky HW (1994) *Chem Rev* **94**: 1163
- [3] Balakrishna MS, Screenivasa Reddy V, Krishnamurthy SS, Nixon JF, Burckett S, Laurent JCTR (1994) *Coord Chem Rev* **129**: 1
- [4] Clemens DF, Sisler HH (1965) *Inorg Chem* **4**: 1222
- [5] Nöth H, Meinel L (1967) *Z Anorg Allg Chem* **349**: 225
- [6] Schmitz-Du Mont O, Ross B, Klieber H (1967) *Angew Chem* **79**: 869
- [7] Ellermann J, Gruber WH (1973) *Z Naturforsch* **28b**: 310
- [8] Ellermann J, Mader L (1981) *Spectrochim Acta* **37A**: 449
- [9] Keat R (1970) *J Chem Soc (A)* 1795
- [10] Ewart G, Lane AP, McKechnie J, Payne DS (1964) *J Chem Soc (A)* 1543
- [11] Schmidbaur H, Wagner FE, Wohlleben-Hammer A (1979) *Chem Ber* **112**: 496
- [12] Ellermann J, Lietz M (1980) *Z Naturforsch* **35b**: 64
- [13] Schmidpeter A, Steinmüller F, Sheldrick WS (1989) *Z Anorg Allg Chem* **579**: 158
- [14] Pohl D, Ellermann J, Knoch FA, Moll M, Bauer W (1994) *J Organomet Chem* **481**: 259 und die dort zit Lit
- [15] Pohl D, Ellermann J, Knoch FA, Moll M, Bauer W (1994) *Chem Ber* **127**: 2167
- [16] Ellermann J, Knoch FA, Meier KJ, Moll M (1992) *J Organomet Chem* **428**: C44 und die dort zit Lit
- [17] Bhattacharyya P, Sheppard RN, Slawin AMZ, Williams DJ, Woollins JD (1993) *J Chem Soc Dalton Trans*: 2393
- [18] Davies SG, McNally JP, Smallbridge AJ (1990) *Adv Organomet Chem* **30**: 1 und die dort zit Lit
- [19] Bader A, Lindner E (1991) *Coord Chem* **108**: 27 und die dort zit Lit
- [20] Lindner E, Haustein M, Mayer HA, Kühbauch H, Vrieze K, De Klerk-Engels B (1994) *Inorg Chim Acta* **215**: 165
- [21] De Klerk-Engels B, Groen JH, Vrieze K, Möckel A, Lindner E, Goubitz K (1992) *Inorg Chim Acta* **195**: 237
- [22] Lindner E, Möckel A, Mayer HA, Kühbauch H, Fawzi R, Steinmann M (1993) *Inorg Chem* **32**: 1266
- [23] Bruce MI, Windsor NJ (1977) *Aust J Chem* **30**: 1601
- [24] Bruce MI, Hameister C, Swinger AG, Wallis RC (1982) *Inorg Synth* **21**: 78
- [25] Ellermann J, Mader L, Geibel K (1981) *Z Naturforsch* **36b**: 571
- [26] Vaska L, DiLuzio JW (1962) *J Am Chem Soc* **84**: 4989
- [27] Wilczewski T, Bochenska M, Biernat JF (1981) *J Organomet Chem* **215**: 87
- [28] SHELXTL-PLUS for Siemens Crystallographic Research Systems, Release 4.11/V, Copyright 1990 by Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison Wisconsin
- [29] Ellermann J, Hohenberger EF, Kehr W, Pürzer A, Thiele G (1980) *Z Anorg Allg Chem* **464**: 45
- [30] Steil P, Nagel U, Beck W (1989) *J Organomet Chem* **366**: 313
- [31] Nöth H, Fluck E (1984) *Z Naturforsch* **39b**: 744
- [32] Ellermann J, Schelle C, Knoch FA, Moll M, Bauer W (1995) *Z Anorg Allg Chem* **621**: 789
- [33] Pohl D, Ellermann J, Knoch FA, Moll M (1995) *J Organomet Chem* **495**: C6
- [34] Ellermann J, Köck E, Zimmermann H, Gomm M (1988) *Acta Crystallogr* **C44**: 443
- [35] Zimmermann H, Gomm M, Köck E, Ellermann J (1988) *Acta Crystallogr* **C44**: 480
- [36] Zimmermann H, Gomm M, Köck E, Ellermann J (1986) *Acta Crystallogr* **C42**: 1757

- [37] Ellermann J, Sutter J, Knoch FA, Moll M (1993) *Angew Chem* **105**: 763; (1993) *Angew Chem Int Ed Engl* **32**: 700
- [38] Ellermann J, Sutter J, Schelle C, Knoch FA, Moll M (1993) *Z Anorg Allg Chem* **619**: 2006
- [39] Ellermann J, Sutter J, Knoch FA, Moll M (1994) *Chem Ber* **127**: 1015
- [40] Ellermann J, Knoch FA, Meier KJ (1991) *Z Naturforsch* **46b**: 1699
- [41] Greenwood NN, Earnshaw A (1988) *Chemie der Elemente*, 1. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim Basel Cambridge New York, S 72
- [42] Ellermann J, Gabold P, Schelle C, Knoch FA, Moll M, Bauer W (1995) *Z Anorg Allg Chem* **621**: 1832
- [43] Whiffen DH (1956) *J Chem Soc (London)* 1350
- [44] Weidlein J, Müller U, Dehnicke K (1986) *Schwingungsfrequenzen II, Nebengruppenelemente*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, S 28
- [45] Ferraro JR (1971) *Low-Frequency Vibrations of the Inorganic Coordination Compounds*. Plenum Press, New York, S 163 u 169
- [46] Evans IP, Spencer A, Wilkinson G (1973) *J Chem Soc Dalton Trans* 204
- [47] Costella L, Del Zotto A, Mezzetti A, Zangrando E, Rigo P (1993) *J Chem Soc Dalton Trans* 3001
- [48] Ellermann J, Meier KJ (1991) *Z Anorg Allg Chem* **603**: 77
- [49] Liehr G, Szucsanyi G, Ellermann J (1984) *J Organomet Chem* **265**: 95 u die dort zit Lit
- [50] Ellermann J, Mader L (1980) *Z Naturforsch* **35b**: 307
- [51] Kubas GJ (1979) *Inorg Chem* **18**: 182
- [52] Ryan RR, Kubas GJ, Moody DC, Eller PG (1981) *Structure and Bonding* 46
- [53] Schenk WA, Karl U, Horn MR (1989) *Z Naturforsch* **44b**: 1513
- [54] Lindner E, Haustein M, Fawzi R, Steinmann M, Wegener P (1994) *Organometallics* **13**: 5021
- [55] Loc cit [44] S 95
- [56] Lever ABP (1984) *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd edn. In: *Studies in physical and theoretical chemistry*, vol 33. Elsevier, Amsterdam Oxford New York Tokyo, p 473

Received February 10, 1996. Accepted February 23, 1996