scribed. It was found that complex 2 can act as an acid strong enough

to protonate the starting complex 1. Thus, the formation of the mixture

of components in the title reaction could be explained. A mixing exper-

iment of equimolar amounts of 1 and 2 showed unambiguously the

formation of complexes 3 and 4. A clean preparation of complex 2 as

the sole product in form of its tetrafluoridoborate salt is only possible

by reaction of 4 with tetrafluoridoboric acid in diethyl ether solution.

The X-ray crystal structure of [2]BF₄ is reported confirming the molec-

ular structure of the complex 2. Using the originally described prepara-

tion route for 2 afforded in each attempt of crystallization the com-

Abspaltung von Distickstoffmonoxid – wird in den Zyklen der NOR diskutiert.^[4] Momentan liegen uns keinerlei Hinweise

zum Mechanismus der reduktiven Dimerisierung des NO mit

Bildung der Hyponitritospezies vor. Möglicherweise könnte

der Komplex [Ru₂(CO)₄(μ -NO)(μ -PtBu₂)(μ -dppm)] (4)^[1d] da-

bei als Intermediat auftreten, wobei allerdings unklar ist, wie

in der Folgereaktion mit einem weiteren Molekül NO der Hyd-

ridoligand im resultierenden Hyponitritokomplex zurückgebil-

det werden sollte. Der Komplex 4 wurde von uns durch Abs-

traktion des Hydridoliganden aus [Ru2(CO)4(µ-NO)(µ-H)(µ-

 $PtBu_2(\mu-dppm)$]⁺ (2) mit der Hilfsbase DBU (DBU = Diazabi-

cyclo-[5.4.0]undec-7-en) erhalten.^[1d] Hierbei wurde der erfor-

derliche Startkomplex 2 über die Titelreaktion - also durch

Umsetzung von 1 mit [NO]BF₄ - präpariert.^[1b] Um genügend

Substanz für ein Studium der Reaktion von 4 mit NO zur Ver-

fügung zu haben, nutzen wir diese von uns beschriebene Syn-

these für den Komplex 2. Dabei stellten wir nun fest, dass die

Präparation von 2 meist nicht glatt in hohen Ausbeuten ver-

läuft, sondern stets von einer Nebenreaktion begleitet wird. Es handelt sich hierbei um die Protonierung von 1 zum Komplex

 $[\operatorname{Ru}_2(\operatorname{CO})_4(\mu-\mathrm{H})_2(\mu-\mathrm{P}t\mathrm{Bu}_2)(\mu-\mathrm{dppm})]^+$ (3). Parallel dazu wird

dabei der Neutralkomplex 4 in ähnlichen Ausbeuten wie der

Komplex 3 gebildet. Über detaillierte Untersuchungen zum nä-

heren Verständnis der Reaktion der Verbindung 1 mit [NO]⁺

berichten wir in dieser Arbeit.

plexes 2 and 3 as 1:1 mixture in the solid.

Synthese und Kristallstruktur von [Ru₂(CO)₄(μ-H)(μ-NO)(μ-PtBu₂)-(μ-PPh₂CH₂PPh₂)]BF₄

Synthesis and Crystal Structure of $[Ru_2(CO)_4(\mu-H)(\mu-NO)(\mu-PtBu_2)-(\mu-PPh_2CH_2PPh_2)]BF_4$

Hans-Christian Böttcher*^[a] und Tobias Mayer^[a]

In Memoriam Professor Kurt Dehnicke

Keywords: Ruthenium; Coordinative unsaturation; Nitrosyl ligands; Phosphanido-bridged; Crystal structure

Abstract. The reaction of the coordinatively unsaturated complex $[Ru_2(CO)_4(\mu-H)(\mu-PtBu_2)(\mu-dppm)]$ (1, dppm = Ph₂PCH₂PPh₂)] with the nitrosonium ion was revisited. Even by variation of the reaction conditions, the reaction afforded in each case not the sole addition product $[Ru_2(CO)_4(\mu-NO)(\mu-H)(\mu-PtBu_2)(\mu-dppm)]^+$ (2) as reported by us in an earlier paper. Instead always a mixture of three compounds containing the complexes $[Ru_2(CO)_4(\mu-H)_2(\mu-PtBu_2)(\mu-dppm)]^+$ (3), $[Ru_2(CO)_4(\mu-NO)(\mu-PtBu_2)(\mu-dppm)]$ (4), beside the originally described complex 2 was obtained. A new synthetic procedure affording compound 4 as the sole product by reaction of 1 with the nitrosylating reagent diazald (*N*-methyl-*N*-nitroso-*p*-toluenesulfonamide) is de-

Einleitung

Der koordinativ ungesättigte Komplex [Ru₂(CO)₄(µ-H)(µ- $PtBu_2(\mu$ -dppm)] (1, dppm = $Ph_2PCH_2PPh_2$) erwies sich als Eröffnung Startverbindung einer zur vielfältigen Koordinationschemie.^[1] Dabei wurde ein ungewöhnlicher Reaktionsverlauf in der Umsetzung von 1 mit Stickstoffmonoxid beobachtet, indem der trans-Hyponitritokomplex [Ru2(CO)4(µ-H)(μ -PtBu₂)(μ -dppm)(μ - η^2 -ONNO)] erhalten wurde.^[2] Auch diese Verbindung zeigte eine vielseitige Reaktivität.^[3] In diesem Zusammenhang könnte sie für die Biochemie als Modellkomplex für enzymatische Prozesse von NO-Reduktasen (NOR) interessant sein.^[4] So lässt sich der Hyponitritokomplex mit HBF₄ zum Komplex [Ru₂(CO)₄(µ-H)(µ-PtBu₂)(µdppm)(μ - η^2 -ONNOH)]⁺ protonieren, welcher thermisch induziert N2O abspaltet, wobei schließlich das entsprechende hydroxido-verbrückte Komplexsalz resultiert.^[3a] Ein ganz analoges Reaktionsverhalten - nämlich die Bildung von trans-Hyponitritoliganden in Zweikernkomplexen mit nachfolgender

81377 München, Germany

1884

WILEY ONLINE LIBRARY

^{*} PD Dr. H.-C. Böttcher Fax: +49-89-2180-77407

E-Mail: hans.boettcher@cup.uni-muenchen.de

[[]a] Department Chemie Ludwig-Maximilians-Universität Butenandtstr. 5–13 (D)



Ergebnisse und Diskussion

Der äquimolare Umsatz von 1 mit [NO]BF4 in THF bei Raumtemperatur liefert wie schon an früherer Stelle beschrieben^[1b] das Komplexsalz [Ru₂(CO)₄(µ-NO)(µ-H)(µ-PtBu₂)(u-dppm)]BF₄. Trotz intensiver Bemühungen gelang es lange Zeit nicht, von dieser Verbindung geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Als kritisch in dieser Umsetzung erweist sich der Umstand, dass [NO]BF₄ bei Raumtemperatur in THF kaum löslich ist. Somit reagiert das Salz erst über einen längeren Zeitraum (ca. 1 h und länger) mit 1. um schließlich eine gelbe Lösung zu ergeben. Wird die resultierende Reaktionslösung ³¹P-NMR-spektroskopisch untersucht, ist festzustellen, dass zu einem beträchtlichen Ausmaß stets eine Protonierung der Startverbindung 1 zum Komplex 3 erfolgt. Es handelt sich hierbei um eine oxidative Addition eines Hydridoliganden, da im Produkt die beiden Zentralatome die Oxidationsstufe II aufweisen. Die Molekülstruktur von 3 wurde bestätigt.^[1d] wobei für starke Säuren, wie HBF₄ oder HCl, aber auch für einige schwache Säuren, wie Essigsäure (spontan) oder auch NH_4^+ (sehr lange Reaktionszeiten), analog die Protonierung der Ru-Ru-Bindung nachgewiesen werden konnte. In der Titelreaktion ist außerdem stets die Bildung des Komplexes 4 nachweisbar, der zu einem ähnlichen Anteil wie 3 gebildet wird. Erste Überlegungen richteten sich auf die Reinheit des verwendeten Nitrosoniumsalzes, wobei vermutet wurde, dass ein eventuell enthaltener Anteil HBF4 aus der Synthese des kommerziell erworbenen [NO]BF4 für die Protonierung von nicht umgesetzten 1 verantwortlich sein könnte. Um diese mögliche Protonenquelle auszuschließen, wurde im Hochvakuum sublimiertes [NO]BF4 eingesetzt. Auch dies führte zu keinem anderen Reaktionsverlauf, es war stets nur die beschriebene Mischung der Komponenten detektierbar. Ähnliche Ergebnisse wurden auch unter Verwendung anderer Nitrosoniumsalze wie [NO]PF6 oder [NO]SbCl6 erzielt. Als Haupthindernis in diesen Umsetzungen ist die ungenügende Löslichkeit der Nitrosoniumsalze in den für die Reaktion in Frage kommenden Lösungsmitteln zu sehen. Selbst in Dichlormethan - es ist das am häufigsten verwendete Reaktionsmedium bei derartig beschriebenen Umsetzungen - ist [NO]BF₄ (wie auch das entsprechende Hexafluoridophosphat) nur spärlich löslich. Es gelang selbst durch längere Behandlung im Ultraschallbad bei ca. 60 °C nicht, die Löslichkeit des Salzes zu erhöhen. In Bezug auf die eben stets nur heterogen zu führende Reaktion entwickelten wir eine Theorie, wie es möglicherweise zur Bildung des beschriebenen Produktgemisches kommen könnte, die es zu bestätigen galt.

Das sehr reaktive Edukt 1 löst sich sehr gut in einer Vielzahl von Lösungsmitteln, d.h., es ist zu jedem Zeitpunkt vom Beginn der Reaktion an gut verfügbar. Ein zunächst – offensichtlich nur geringfügig – gelöster Teil des Nitrosoniumsalzes sollte rasch mit 1 zum Zielkomplex 2 reagieren können. Der somit resultierende Hydridokomplex könnte nun entsprechend als Säure fungieren und eine Protonierung des stets noch im großen Überschuss vorhandenen Eduktes 1 zu 3 bewirken, s. Schema 1. Durch diese Übertragung des Hydridoliganden von 2 auf 1 würde die stets beobachtete Bildung des Neutralkomplexes 4 erklärbar. Dieses postulierte Szenario sollte dann allerdings nach Beendigung der Reaktion nur die Komplexe **3** und **4** ergeben. Das wurde jedoch bisher in keinem der zahlreich durchgeführten Experimente beobachtet. Der eigentliche Zielkomplex **2** war stets zu einem beträchtlichen Anteil in allen Reaktionsgemischen nachweisbar. Erklärbar wird dieser Reaktionsverlauf nur über unterschiedliche Geschwindigkeiten der jeweiligen Einzelreaktionen, über die wir momentan noch keine detaillierten Aussagen treffen können.



Schema 1. Reaktion von 1 mit [NO]⁺.

In einer Testreaktion, ob die Säure [Ru2(CO)4(u-NO)(u-H)(μ -PtBu₂)(μ -dppm)]⁺ (2) prinzipiell in der Lage ist, den Komplex 1 zu protonieren, so wie es beispielsweise auch ein Zusatz von konzentrierter Essigsäure bewirkt, sollten äquimolare Mengen von 1 und 2 bei Raumtemperatur in Dichlormethan gemischt werden. Zur Ausführung dieser Reaktion sahen wir uns gezwungen, einen anderen Synthesezugang zum Komplex 2 zu entwickeln, da 2 bisher nur durch Reaktion von 1 mit [NO]BF4 dargestellt wurde. Nach dieser Variante ist aber leider 2 nur im Gemisch mit den Komplexen 3 und 4 erhältlich (vide supra). Da der Komplex 4 sich glatt und ohne Nebenreaktionen zu 2 protonieren lässt,^[1d] suchten wir nach einer Synthese für den Komplex 4, die nicht auf der Verwendung von [NO]⁺ als Quelle für dessen Nitrosylliganden basiert. In der Literatur wurde über die Verwendung von N-Methyl-N-nitroso*p*-toluolsulfonamid (Diazald[®]) zur Einführung von Nitrosylliganden - besonders auch im Hinblick auf Hydridokomplexe als Startverbindungen – berichtet.^[5] Wir konnten nun zeigen, dass sich der Komplex 4 bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten erhalten lässt, indem 1 mit einem Überschuss an Diazald[®] in Diethylether umgesetzt wird. Die Reaktion verläuft allerdings sehr langsam, so dass ein Rühren über mehrere Tage erforderlich ist. Die Synthese wurde insofern weiter optimiert, indem in siedendem Dioxan nach zwei Stunden Reaktionszeit ähnliche Ausbeuten erzielt werden, s. Schema 2.



Schema 2. Synthese des Komplexes 2 aus Verbindung 4.

Im Zusammenhang mit einer neuen Synthese für 4 untersuchten wir auch die Eignung von Tritylthionitrit (TTN) als Nitrosltransfer-Reagenz.^[6] Hierbei zeigte sich, dass zwar die Verbindung 4 gebildet wird, allerdings entsteht sie in einem komplexen Reaktionsgemisch, das bisher nicht näher identifiziert werden konnte. Nachdem der Komplex 4 nun auf die zuerst beschriebene Weise in reiner Form zugänglich war, wurde dieser mit HBF4 in Diethylether bei Raumtemperatur in den Hydridokomplex 2 überführt, wie wir es für analoge Reaktionen schon an anderer Stelle^[1d] beschrieben hatten, s. Schema 2. Das Komplexsalz [2]BF4 wurde durch seine bekannten spektroskopischen Daten^[1b] eindeutig charakterisiert. Jetzt war es nun möglich, das oben erwähnte Mischungsexperiment von 1 und 2 auszuführen, um zu prüfen, ob dabei die Komplexe 3 und 4 gebildet werden. Durch ${}^{31}P{}^{1}H{}-NMR{}$ spektroskopische Verfolgung der Reaktion von 1 mit 2 in Dichlormethan bei Raumtemperatur konnte schließlich eindeutig nachgewiesen werden, dass sich nach kurzer Reaktionszeit hauptsächlich nur die Verbindungen 3 und 4 in der Reaktionslösung befanden. So führte das Mischen äquimolarer Mengen von 1 (δ = 289.1 t und 33.2 d; ${}^{2}J_{PP}$ = 133.6 Hz) und 2 (δ = 179.5 t und 39.2 d; ${}^{2}J_{PP} = 132.6$ Hz) in CH₂Cl₂ unter Rühren nach kurzer Zeit zu einem Farbwechsel von tiefviolett (1) nach gelb. Nach ca. 30 min Reaktionszeit zeigte das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zwei neue Komponenten an, die den Komplexen 3 $(\delta = 248.4 \text{ t und } 41.2 \text{ d}; {}^{2}J_{PP} = 145.6 \text{ Hz}) \text{ und } 4 \ (\delta = 217.5 \text{ t})$ und 36.7 d; ${}^{2}J_{PP} = 128.5$ Hz) zuzuordnen sind. Die charakteristischen Signale für die Startkomplexe 1 und 2 waren nur noch in Spuren detektierbar. Das Experiment bewies somit eindeutig, dass der Komplex 2 als Säure gegenüber der Verbindung 1 fungieren kann, und so seinen Hydridoliganden auf das Edukt 1 überträgt. In Bezug auf die Reaktion von 1 mit [NO]⁺

verdeutlicht dies die Problematik, dass gebildetes 2 unter H-Übertragung mit noch nicht umgesetztem Edukt 1 zum Komplex 3 reagieren kann. Das erklärt hinreichend die Anwesenheit der stets detektierten Komplexe 2, 3 und 4 in einer Lösung der Reaktion von 1 mit [NO]⁺. Die momentan noch unbeantwortete Frage in diesem Zusammenhang ist, warum in allen Reaktionsansätzen der Komplex 2 überhaupt in größeren Mengen gebildet wurde. Eine Erklärung ist in den jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeiten bzw. den damit verbundenen Konzentrationsänderungen der beteiligten Einzelkomponenten zu suchen. Das soll Gegenstand nachfolgender Untersuchungen sein.

Molekülstruktur des Komplexes 2

Der Komplex 2 kristallisiert in Form seines Tetrafluoridoborats aus Dichlormethan/Diethylether orthorhombisch in der Raumgruppe *Pnma* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Abbildung 1 zeigt eine Ansicht des Moleküls, wobei auf die Abbildung des BF₄⁻-Gegenions aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet wurde.



Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplexes $[Ru_2(CO)_4(\mu-H)(\mu-NO)(\mu-PtBu_2)(\mu-dppm)]^+$ (2). Die Schwingungsellipsoide sind mit einer 50 %igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Abbildung der Wasserstoffatome (außer Hydridoligand) verzichtet. Ausgewählte Abstände /Å und Winkel /°: Ru1–Ru1', 2.733(1); Ru1– N1, 2.004(2); Ru1–H1, 1.84(3); Ru1–P1, 2.385(1); Ru1–P2, 2.415(1); Ru1–C1, 1.944(3); Ru1–C2, 1.904(3); N1-O3, 1.200(4). Ru1–N1– Ru1', 86.0(1); Ru1–P2–Ru1', 68.9(1); Ru1–N1–O3, 136.8(1).

Die Molekülstruktur des Komplexes **2** ist am besten mit der seines Stammkomplexes $[Ru_2(CO)_4(\mu-NO)(\mu-PtBu_2)(\mu-dppm)]$ (**4**)^[1d] vergleichbar. So wurde der Ru–Ru-Abstand in **4** zu 2.7552(8) Å gefunden. Durch die Einführung des verbrückenden Hydridoliganden beim Übergang von **4** auf **2** verkürzt sich die Ru–Ru-Bindung um ca. 0.022 Å. Eine prinzipielle Verkürzung der *M*–*M*-Bindungslänge hatten wir auch in einigen anderen Fällen nach Protonierung beobachtet.^[1d] In **2** liegt ein Dirutheniumgerüst vor, das vierfach von Liganden überbrückt wird. Erwartungsgemäß sollte sich die *M*–*M*-Bindung beim Einbau



des Hydridoliganden aufweiten, da ein Übergang von einer 2c-2e-Bindung zu einer 3c-2e-Bindung diskutiert werden könnte. Wahrscheinlich ist die Verbrückung durch die vier Liganden für den Verkürzungseffekt verantwortlich. In diesem Zusammenhang hatten wir an anderer Stelle^[7] schon einige theoretische Untersuchungen veröffentlicht. Die hohe Symmetrie des Komplexes 2 dokumentiert sich in einer Spiegelebene, in der das Phosphoratom der Phosphanidobrücke, der verbrückende Nitrosylligand, der verbrückende Hydridoligand und das Kohlenstoffatom der Methylenbrücke des dppm-Liganden liegen. Die Verkürzung des Ru-Ru-Abstandes hat eine Verkleinerung des Winkels Ru-(µ-P)-Ru zur Folge, vgl. 4: Ru1-P1-Ru2, 70.73(2)°. Diese Beobachtung steht allerdings im Widerspruch zum allgemeinen Trend, dass der Wert der koordinationschemischen Verschiebung für das µ-P-Atom durch diesen Winkel bestimmt wird. D.h., je spitzer dieser Winkel ausfällt, umso mehr wird das zugehörige Resonanzsignal im ³¹P-NMR-Spektrum zu tieferen Feldwerten verschoben. Dieser von uns häufig beobachtete Trend konnte hier nicht bestätigt werden. Offensichtlich beeinflusst auch die Oxidationsstufe den Wert dieser chemischen Verschiebung: in 4 liegen beide Zentralatome in der formalen Oxidationsstufe I vor, während 2 als Ru^{II}-Verbindung aufzufassen ist. In diesem Zusammenhang sei noch auf ein weiteres Phänomen hingewiesen. Vergleicht man die CO-Valenzschwingungen von 4 und 2, so werden zunächst die Annahmen zu den Oxidationsstufen bestätigt. Für 4 liegen die v(CO)-Schwingungsbanden bei 1997st, 1972sst, 1943sst und 1926st cm⁻¹ (KBr). Für 2 werden die entsprechenden Carbonylbanden um ca. 80 cm⁻¹ zu größeren Wellenzahlen verschoben (s. Experimenteller Teil). Das weist auf die höhere Oxidationsstufe für die Zentralatome in 2 hin. da die Carbonvlliganden in 4 in größere Rückbindungseffekte aufgrund der höheren Elektronendichte an den Rutheniumatomen (kleinere Oxidationsstufe) involviert sind. Derselbe Effekt sollte auch im Vergleich für die v(NO)-Schwingungsbanden von 4 und 2 zu beobachten sein, was allerdings nicht der Fall ist. Die v(NO)-Bande für 2 (1547 cm⁻¹) ist um ca. 100 cm⁻¹ zu tieferen Wellenzahlen im Vergleich zu der von 4 (1648 cm⁻¹, KBr) verschoben. Dieser Effekt kann momentan nicht interpretiert werden, und es sind DFT-Rechnungen geplant, um eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen zu finden. Im Zusammenhang mit der Bestätigung der Molekül- und Kristallstrukturanalyse für den Komplex 2 sei noch eine Bemerkung angeführt. Es gelang uns in den letzten Jahren häufiger, aus Reaktionsansätzen der Reaktion von 1 mit [NO]⁺ hellgrüne Kristalle zu isolieren, die eine Kristallstrukturanalyse erlaubten. Allerdings handelte es sich hierbei stets um Co-Kristallisate einer 1:1-Mischung der Komplexe 2 und 3 mit Tetrafluoridoborat-Gegenionen im Festkörper.

Schlussfolgerungen

Da die Reaktion des koordinativ ungesättigten Komplexes $[Ru_2(CO)_4(\mu-H)(\mu-PtBu_2)(\mu-dppm)]$ (1) mit $[NO]^+$ nicht in glatter Reaktion den Komplex $[Ru_2(CO)_4(\mu-NO)(\mu-H)(\mu-PtBu_2)(\mu-dppm)]^+$ (2) liefert, sondern stets als Konkurrenzreaktion die Protonierung des Eduktes 1 zu $[Ru_2(CO)_4(\mu-H)_2(\mu-PtBu_2)(\mu-dppm)]^+$ (3) mit gleichzeitiger Bildung des Neutral-

komplexes $[Ru_2(CO)_4(\mu-NO)(\mu-PtBu_2)(\mu-dppm)]$ (4) beobachtet wird, wurde diese Reaktion intensiver untersucht. Unsere Studien ergaben, dass sich der Komplex 2 ohne die Bildung von Nebenprodukten nur glatt durch die Protonierung von 4 darstellen lässt. Die von uns an früherer Stelle beschriebene Synthesemethode für 2 aus 1 und [NO]⁺ ist für eine Reindarstellung dieser Verbindung ungeeignet, da der dabei stets gleichzeitig gebildete kationische Komplex 3 aus der Mischung nur schwer abgetrennt werden kann und so immer mit 2 gemeinsam als 1:1-Gemisch kristallisiert. Für die Einführung des NO-Liganden in 1 zum Neutralkomplex 4 wurde N-Methyl-N-nitroso-p-toluolsulfonamid gewählt, da diese Methode die Verbindung in reiner Form und guter Ausbeute ergibt. Durch die Reaktion des Komplexes 4 mit Protonensäuren wird schließlich 2 in glatter Reaktion und ohne die Bildung von Nebenprodukten zugänglich.

Experimenteller Teil

Alle präparativen Arbeiten wurden unter Argonatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln unter Verwendung von Standard-Schlenktechnik ausgeführt. Chemikalien wurden kommerziell bei Sigma bzw. ABCR erworben. Der Komplex 1 wurde nach der Literaturvorschrift^[1a] präpariert. Die NMR-Spektren wurden mit dem Gerät Jeol Eclipse 400 erhalten (¹H: 400 MHz, Referenz TMS; ³¹P{¹H}: 109 MHz, Referenz externe 85 %ige H₃PO₄). Die IR-Spektren wurden auf einem JASCO FT/IR-460 plus Spektrometer als Festsubstanz aufgenommen. Elementaranalysen (C, H, N) wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium des Departments Chemie der LMU München ausgeführt.

Synthese von 4: Komplex 1 (844 mg, 1 mmol) wurde in Dioxan (30 mL) gelöst; die entstandene Lösung wurde mit Diazald[®] (643 mg, 3 mmol) versetzt. Die Mischung wurde unter Rühren für 2 Stunden am Rückfluss erhitzt, dabei trat allmählich ein Farbwechsel von tiefviolett nach gelbbraun auf. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum bis zur Trockne entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether (ca. 50 mL) aufgenommen und über eine kurze Al₂O₃-Säule filtriert. Dabei wurde eine grüne Fraktion von 4 eluiert. Das Eluat wurde auf ca. 3 mL eingeengt und 4 mit Hexan (ca. 30 mL) in Form eines grünen Pulvers ausgefällt. Ausbeute: 637 mg (73 %). C₃₇H₄₀NO₅P₃Ru₂ (873.79): ber.: C 50.86, H 4.61, N, 1.60; gef.: C 50.54, H 4.82, N 1.49 %. Der Komplex 4 wurde anhand der bekannten spektroskopischen Daten^[1d] eindeutig identifiziert.

Synthese von [2]BF₄: Komplex 4 (194 mg, 0.22 mmol) wurde in Diethylether (10 mL) gelöst. Unter heftigem Rühren wurde dazu eine 51 %ige Lösung von HBF₄ in Diethylether (59.2 µL) gegeben. Nach 30 minütigem Rühren fiel ein hellgrüner Niederschlag aus, der abfiltriert und mehrmals mit Diethylether (10 mL-Portionen) gewaschen wurde. Die Verbindung wurde durch Umkristallisation aus CH₂Cl₂/ Diethylether in Form hellgrüner Kristalle erhalten. Ausbeute: 171 mg (80 %). C₃₇H₄₁BF₄NO₅P₃Ru₂ (961.60): ber.: C 46.22, H 4.30, N 1.46; gef.: C 45.91, H 4.53, N 1.32 %. **IR**: ν (CO) 2072m, 2051st, 2034st, 2015st cm⁻¹; ν (NO): 1547st cm⁻¹. ¹**H NMR** (CD₂Cl₂): δ = 7.54–7.19 (m, 20 H, C₆H₅), 3.47 (m, 2 H, CH₂), 1.76 (d, 9 H, ³J_{PH} = 15.2 Hz, C₄H₉), 1.17 (d, 9 H, ³J_{PH} = 15.7 Hz, C₄H₉), -8.72 (m, 1 H, µ-H). ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂): δ = 184.5 (t, ²J_{PP} = 134.2 Hz, µ-P), 40.2 (d, ²J_{PP} = 134.2 Hz, µ-dppm).

Kristallstrukturbestimmung

Für die Kristallstrukturuntersuchung geeignete Kristalle von [2]BF₄ wurden durch Überschichten einer Lösung der Verbindung in Dichlor-

methan mit Diethylether bei Raumtemperatur erhalten. Die Reflexintensitäten wurden auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer unter Verwendung von Mo- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) gesammelt. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (SHELXL-97)^[8] und mit der vollen Matrix gegen F^2 mit anisotropen Auslenkungsparametern für die Nicht-Wasserstoff-Atome verfeinert (SHELXL-97).^[9] Die Position des Hydridoliganden in 2 wurde während der Verfeinerung der Struktur einer Differenzfourier-Analyse entnommen und verfeinert. Einzelheiten zu den Kristalldaten, der Datensammlung, der Strukturlösung und den Verfeinerungsparametern sind in der Tabelle 1 aufgelistet. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden unter CCDC-824760 (2) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK [www.ccdc.cam.ac.uk/data request/cif] angefordert werden.

 $\label{eq:constraint} \begin{array}{l} \textbf{Tabelle 1. Kristalldaten und Parameter zur Strukturbestimmung des} \\ \textbf{Komplexsalzes [2]} BF_4. \end{array}$

Verbindung	[2]BF ₄
Summenformel	C ₃₇ H ₄₁ BF ₄ NO ₅ P ₃ Ru ₂
$M / \text{g mol}^{-1}$	961.57
T/K	173(2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma
a /Å	21.2304(4)
b /Å	15.2492(2)
c /Å	12.4489(2)
β /°	90
$V/\text{\AA}^3$	4030.29(11)
Ζ	4
$D_{\rm ber}/{\rm g}\cdot{\rm cm}^{-3}$	1.585
μ / mm^{-1}	0.929
θ -Bereich /°	3.28-30.03
Gemessene Reflexe	35580
Unabhängige Reflexe	6092
R _{int}	0.0632
wR_2 (alle Daten)	0.0816
R_1	0.0343
S	1.045
$\Delta \rho_{\rm fin}$ (max/min)	1.001 / -0.789

Danksagung

Wir danken dem Department Chemie der Ludwig-Maximilians- Universität für die Unterstützung dieser Arbeit. T. M. dankt *Prof. P. Klü-fers* für die finanzielle Unterstützung. Weiterhin danken wir *P. Mayer* für das Sammeln der Röntgenkristallstrukturdaten. Bei der *Johnson Matthey plc*, Reading, UK bedanken wir uns für eine großzügige Spende an Ruthenium(III)-chlorid-Trihydrat.

Literatur

- a) H.-C. Böttcher, K. Merzweiler, C. Bruhn, Z. Anorg. Allg. Chem.
 1999, 625, 586; b) H.-C. Böttcher, M. Graf, K. Merzweiler, C. Wagner, Z. Anorg. Allg. Chem. 2000, 626, 597; c) H.-C. Böttcher, M. Graf, K. Merzweiler, C. Wagner, Z. Anorg. Allg. Chem. 2000, 626, 1335; d) H.-C. Böttcher, M. Graf, K. Merzweiler, C. Wagner, J. Organomet. Chem. 2001, 628, 144; e) H.-C. Böttcher, M. Graf, K. Merzweiler, C. Wagner, Inorg. Chim. Acta 2003, 350, 399; f) H.-C. Böttcher, D. Himmel, M. Scheer, Organometallics 2004, 23, 5314.
- [2] H.-C. Böttcher, M. Graf, K. Mereiter, K. Kirchner, Organometallics 2004, 23, 1269.
- [3] a) H.-C. Böttcher, C. Wagner, K. Kirchner, *Inorg. Chem.* 2004, 43, 6294; b) H.-C. Böttcher, P. Mayer, *Inorg. Chim. Acta* 2010, 363, 799.
- [4] a) R. Silaghi-Dumitrescu, D. M. Kurtz Jr., L. G. Ljungdahl, W. N. Lanzilotta, *Biochemistry* 2005, 44, 6492; b) P. Moënne-Loccoz, *Nat. Prod. Rep.* 2007, 24, 610; c) C. Varotsis, T. Ohta, T. Kitagawa, T. Soulimane, E. Pinakoulaki, *Angew. Chem.* 2007, 119, 2260; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 2210; d) E. Pinakoulaki, C. Varotsis, *J. Inorg. Biochem.* 2008, 102, 1277; e) Y. Yang, A. Dey, R. A. Decréau, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010, 4870.
- [5] K. R. Laing, W. R. Roper, J. Chem. Soc., A 1970, 2149 und dort zitierte Literatur.
- [6] D. S. Pandey, U. C. Agarwala, Inorg. Chim. Acta 1989, 159, 197.
- [7] A. D. Phillips, A. Ienco, J. Reinhold, H.-C. Böttcher, C. Mealli, *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 4691.
- [8] G. M. Sheldrick, SHELXS, Program for Crystal Structure Solution, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [9] G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. Sect. A 2008, 64, 112.

Eingegangen: 17. Mai 2011 Online veröffentlicht: 25. Juli 2011