

Abbaureaktionen des anionischen Dreikernclusters $[\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\text{PPhC}_6\text{H}_4)]^-$ mit Brom und Iod. Synthese und Molekülstruktur von $\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-I})$

Hubert Jungbluth, Helen Stöckli-Evans und Georg Süss-Fink [★]

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

(Eingegangen den 22. Mai 1989)

Abstract

The reaction of a stoichiometric amount of bromine or iodine with the trinuclear cluster anion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\text{PPhC}_6\text{H}_4)]^-$ (**1**) results in the formation of the neutral dinuclear clusters $\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-X})$ (**2**: X = Br, **3**: X = I). From the reaction of iodine, in addition the dinuclear clusters are obtained $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-I})$ (**4**) and $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2(\mu_2\text{-I})_2$ (**5**) as byproducts. An excess of iodine degrades the trinuclear cluster **1** to the known mononuclear complex $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{I}_2$ (**6**), which readily converts into the dinuclear system $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2\text{I}_2(\mu_2\text{-I})_2$ (**7**) that resolves into two isomers.

Zusammenfassung

Die Reaktion des dreikernigen Clusteranions $[\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\text{PPhC}_6\text{H}_4)]^-$ (**1**) mit einer stöchiometrischen Menge an Brom oder Iod ergibt die neutralen Zweikerncluster $\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-X})$ (**2**: X = Br, **3**: X = I). Bei der Reaktion mit Iod werden außerdem die zweikernigen Cluster $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-I})$ (**4**) und $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2(\mu_2\text{-I})_2$ (**5**) als Nebenprodukte erhalten. Mit einem Überschuß an Iod wird der Dreikerncluster **1** zu dem bekannten einkernigen Komplex $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{I}_2$ (**6**) abgebaut, welcher leicht in zwei trennbare Isomere des zweikernigen Systems $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2\text{I}_2(\mu_2\text{-I})_2$ (**7**) übergeht.

Einleitung

Die ersten Berichte über Halogenocarbonylkomplexe des Rutheniums erschienen 1924, als Substanzen der Zusammensetzung $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{X}_2$ (X = Cl, Br, I) aus den entsprechenden Rutheniumtrihalogeniden und Kohlenmonoxid erhalten worden waren [1,2]. Diese Verbindungen stellten sich später als kettenförmige Polymere heraus [3]. Durch Druckreaktion von Ruthenium(III)-iodid mit Kohlenmonoxid in

Gegenwart von Kupferpulver ließ sich der Komplex $\text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2$ herstellen [4]. Bei der Oxidation von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit Halogenen werden neben den Polymeren $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{X}_2]_n$ auch die dreikernigen Cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}\text{X}_6$, die Zweikernkomplexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_6\text{X}_2$ sowie die auch aus $\text{Ru}(\text{CO})_5$ und Halogenen zugänglichen [5] einkernigen Verbindungen $\text{Ru}(\text{CO})_4\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) erhalten [6]. Weiterhin sind die Phosphanderivate $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$ [7], $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{I}_2$ [8] und $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2\text{I}_2(\mu_2\text{-I})_2$ [8] sowie $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-X})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [9] und $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-I})$ [9] bekannt. In dieser Arbeit beschreiben wir den Abbau des dreikernigen Clusteranions $[\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\text{PPhC}_6\text{H}_4)]^-$ (**1**) mit Brom und Iod zu den neuen Zweikernclustern $\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-X})$ (**2**: $\text{X} = \text{Br}$, **3**: $\text{X} = \text{I}$) und $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-X})$ (**4**).

Ergebnisse und Diskussion

Der anionische Cluster $[\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\text{PPhC}_6\text{H}_4)]^-$ (**1**) läßt sich mit Brom und Iod unter Abbau des Ru_3 -Gerüsts zu den zweikernigen Komplexen $\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-X})$ (**2**: $\text{X} = \text{Br}$, **3**: $\text{X} = \text{I}$) umsetzen. Mit Iod werden außerdem die Zweikerncluster $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-I})$ (**4**) und $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2(\mu_2\text{-I})_2$ (**5**) als Nebenprodukte isoliert. Mit einem Überschuß an Iod werden der Komplex $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{I}_2$ (**6**) und der in zwei isomeren Formen auftretende Zweikerncluster $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2\text{I}_2(\mu_2\text{-I})_2$ (**7**) erhalten. Alle Reaktionen lassen sich bei Raumtemperatur in THF-Lösung in weniger als einer Stunde durchführen, die Komplexe können durch präparative Dünnschichtchromatographie als gelb- bis orangefarbene luftstabile kristalline Substanzen isoliert werden. Während die Pro-

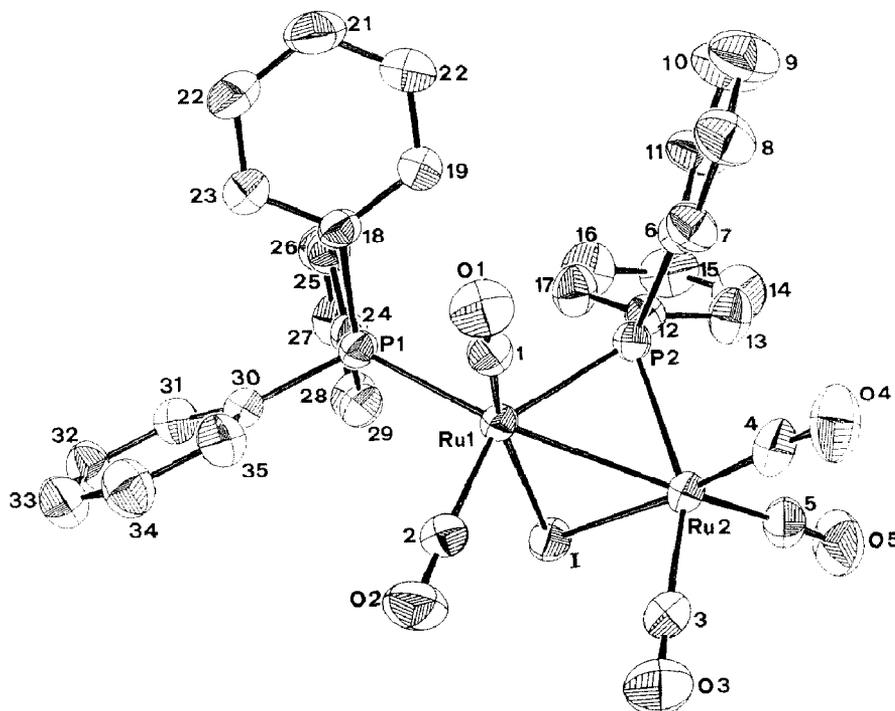
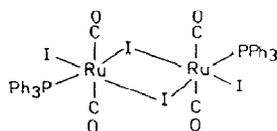
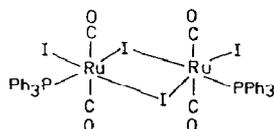
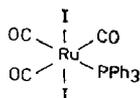
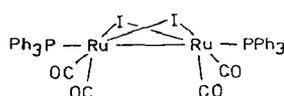
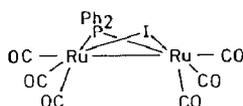
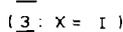
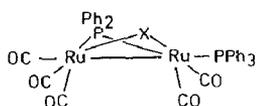
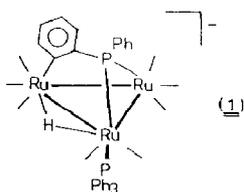


Fig. 1. ORTEP-Zeichnung von $\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-I})$ (**3**).



dukte **2** bis **5** in allen organischen Lösungsmitteln löslich sind, lassen sich **6** und **7** nur in polaren Solventien wie THF und CH_2Cl_2 lösen. Die Verbindungen **2** bis **5** kristallisieren aus reinem Pentan; **6** und **7** bilden Kristalle in Dichlormethan-Pentan-Gemischen.

Das Infrarotspektrum der analogen Komplexe **2** und **3** zeigt ausschließlich Absorptionen terminaler CO-Liganden (Tabelle 2). Im ^{31}P -NMR-Spektrum werden zwei breite Resonanzen beobachtet, von denen eine im Bereich terminal gebundener PPh_3 -Liganden, die andere im Bereich von PPh_2 -Brücken auftritt; im Fall des Bromderivates **3** läßt sich die Kopplung zwischen beiden Phosphorresonanzen zweifelsfrei erkennen $\{J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 9 \text{ Hz}\}$. Strukturbeweisend sind drei Carbonyl-Signalgruppen im ^{13}C -NMR-Spektrum: Zwei Doppeldoublets mit unterschiedlichen Heterospin-Kopplungen bei $\delta 198.9 \text{ ppm}$ $\{J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 5.5 \text{ Hz}; J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 2 \text{ Hz}\}$ und $\delta 200.8 \text{ ppm}$ $\{J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 54 \text{ Hz}; J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 6 \text{ Hz}\}$ entsprechen den

Tabelle 1

Wichtige Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) in **3**

Ru(1)–Ru(2)	2.7593(2)	Ru(2)–P(2)	2.360(1)
I–Ru(1)	2.7303(3)	Ru(2)–C(3)	1.948(3)
I–Ru(2)	2.7885(2)	Ru(2)–C(4)	1.870(3)
Ru(1)–P(1)	2.376(1)	Ru(2)–C(5)	1.924(3)
Ru(1)–P(2)	2.375(1)	P(1)–C(18)	1.832(2)
Ru(1)–C(1)	1.852(3)	P(1)–C(24)	1.828(3)
Ru(1)–C(2)	1.920(3)	P(1)–C(30)	1.836(2)
		P(2)–C(6)	1.831(3)
		P(2)–C(12)	1.831(3)
Ru(1)–I–Ru(2)	61.05(1)	I–Ru(2)–Ru(1)	59.99(1)
I–Ru(1)–Ru(2)	58.96(1)	I–Ru(2)–P(2)	81.26(1)
I–Ru(1)–P(1)	105.90(1)	Ru(1)–Ru(2)–P(2)	54.16(1)
Ru(2)–Ru(1)–P(1)	157.07(1)	I–Ru(2)–C(3)	90.7(1)
I–Ru(1)–P(2)	80.39(1)	Ru(1)–Ru(2)–C(3)	96.1(1)
Ru(2)–Ru(1)–P(2)	53.68(1)	P(2)–Ru(2)–C(3)	149.2(1)
P(1)–Ru(1)–P(2)	109.75(1)	I–Ru(2)–C(4)	172.7(1)
I–Ru(1)–C(1)	164.9(1)	Ru(1)–Ru(2)–C(4)	112.7(1)
Ru(2)–Ru(1)–C(1)	107.0(1)	P(2)–Ru(2)–C(4)	93.9(1)
P(1)–Ru(1)–C(1)	89.1(1)	C(3)–Ru(2)–C(4)	90.7(1)
P(2)–Ru(1)–C(1)	95.7(1)	I–Ru(2)–C(5)	93.9(1)
I–Ru(1)–C(2)	87.0(1)	Ru(1)–Ru(2)–C(5)	147.7(1)
Ru(2)–Ru(1)–C(2)	96.4(1)	P(2)–Ru(2)–C(5)	106.8(1)
P(1)–Ru(1)–C(2)	100.1(1)	C(3)–Ru(2)–C(5)	103.4(1)
P(2)–Ru(1)–C(2)	149.8(1)	C(4)–Ru(2)–C(5)	92.8(1)
C(1)–Ru(1)–C(2)	89.4(1)		
Ru(1)–P(1)–C(18)	112.8(1)	Ru(1)–P(2)–Ru(2)	72.16(1)
Ru(1)–P(1)–C(24)	118.6(1)	Ru(1)–P(2)–C(6)	119.4(1)
C(18)–P(1)–C(24)	103.0(1)	Ru(2)–P(2)–C(6)	120.1(1)
Ru(1)–P(1)–C(30)	115.7(1)	Ru(1)–P(2)–C(12)	125.8(1)
C(18)–P(1)–C(30)	102.9(1)	Ru(2)–P(2)–C(12)	116.8(1)
C(24)–P(1)–C(30)	102.0(1)	C(6)–P(2)–C(12)	102.1(1)

zwei CO-Liganden, die jeweils mit zwei P-Atomen koppeln; die drei CO-Liganden mit sehr ähnlicher magnetischer Umgebung, die nur mit einem Phosphorkern koppeln, erscheinen als Multiplett von δ 194.9 bis δ 195.5 ppm. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum werden Signale nur im Bereich der Phenylprotonen beobachtet.

An einem Einkristall von **3**, erhalten aus einer CH_2Cl_2 /Pentan-Lösung (1/5), wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die Molekülstruktur von **3**, mit ORTEP-II [10] erarbeitet, ist in Fig. 1 dargestellt; ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 1 aufgeführt. Der Abstand der beiden Rutheniumatome liegt mit 2.759 Å im Bereich einer Metall–Metall-Einfachbindung; für $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ wurde ein mittlerer Ru–Ru-Abstand von 2.854 Å gemessen [11]. Die beiden Metallatome werden einerseits vom I-Atom und andererseits vom Atom P(2) überbrückt. Die Winkel Ru(1)–I–Ru(2) und Ru(1)–P(2)–Ru(2) betragen 61 bzw. 72.2°. Während die Ru(1)–P(2) und die Ru(2)–P(2)-Bindungen gleich lang sind (2.376 Å), weist das Iodatom zu Ru(2) einen etwas größeren Abstand als zu Ru(1) auf (2.730 und 2.789 Å). Der Diederwinkel zwischen den Ebenen Ru(1), I und Ru(2) sowie Ru(1), P(2) und Ru(2) beträgt 101.6°. Beide Ru-Atome besitzen verzerrt

Tabelle 2

Spektroskopische Daten der Komplexe **2** bis **7**

Komplex	IR $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) ^a	¹ H-NMR δ (ppm) ^b	³¹ P-NMR δ (ppm) ^b
2	2063vs, 2011vs, 2000sh, 1984s, 1979sh, 1952m	6.90–7.49 m(br)	34.8 d (9 Hz, br) 102.3 d (9, Hz, br)
3	2062vs, 2013vs, 2001sh, 1987s, 1980sh, 1954m, 1900w	7.00–7.61 m(br)	35.1 m 102.4 m
4	2084m, 2054vs, 2017m, 1997m	7.19–7.58 m(br)	122.5 s
5	2043w, 2025vs, 1990m, 1959s	7.20–7.71 m(br)	26.8 s
6	2117w, 2063, 2040m	7.22–7.59 m(br)	3.1 s
7a	2054vs, 1993vs	6.92–7.99 m(br)	10.1 s 12.2 s
7b	2060sh, 2049vs, 1998vs	6.88–7.83 m(br)	5.2 d (223 Hz) 13.0 d (223 Hz)

^a In n-Pentan. ^b In CDCl₃, 30 °C.

oktaedrische Konfiguration. Wie zu erwarten wird die größte Verzerrung für die Winkel beobachtet, die die Brückenatome I und P(2) sowie P(1) einschließen. Wie stark die Verzerrung durch den sterisch anspruchsvollen PPh₃-Liganden ist, zeigt ein Vergleich mit dem Komplex Os₂(CO)₆(μ_2 -PPh₂)(μ_2 -I) [12]: Die Winkel C(1)–Ru(1)–P(1), C(1)–Ru(1)–C(2) und C(2)–Ru(1)–P(1) sind um 2.5 bis 5.5° kleiner; auffallend groß ist jedoch der Winkel Ru(2)–Ru(1)–P(2) mit 157.0°.

Das Nebenprodukt **4** stellt ebenfalls eine zweikernige Spezies mit einer μ_2 -I- und einer μ_2 -PPh₂-Gruppe dar: Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt nur eine Singulett-Resonanz einer μ_2 -Phosphido-Gruppe (Tabelle 2); im ¹³C-NMR tritt nur ein Multiplett von δ 193.6 bis δ 193.4 ppm für die magnetisch fast äquivalenten terminalen CO-Liganden auf. Komplex **4** zeigt im Carbonylbereich des Infrarotspektrums das gleiche Absorptionsmuster wie das röntgenographisch gesicherte Osmium-Analogon Os₂(CO)₆(μ_2 -PPh₂)(μ_2 -I) [12]. Der ebenfalls als Nebenprodukt auftretende Zweikerncluster **5** wurde erstmals von Dixneuf et al. 1981 aus Fe(CO)₄Ru₂(CO)₄(PPh₃)₂Cl₂ mit KI in DME erhalten [13]; eine Röntgenstrukturuntersuchung liegt vom analogen P(t-Bu)₃-Derivat vor [14].

Mit überschüssigem I₂ wird der Dreikerncluster **1** zu dem bekannten [8] einkernigen Komplex Ru(CO)₃(PPh₃)I₂ (**6**) abgebaut. Die Verbindung **6** ist in Lösung nicht stabil und dimerisiert unter CO-Verlust zu dem ebenfalls bekannten [8] Zweikernsystem Ru₂(CO)₄(PPh₃)₂I₂(μ_2 -I)₂ (**7**). Im Gegensatz zu den Befunden von Lewis et al. [8] konnten wir dieses Produkt allerdings in die zwei erwarteten Strukturisomere **7a** und **7b** auftrennen. Während **7a** im IR-Spektrum die von Lewis et al. beschriebenen [8] $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen zeigt, werden für **7b** drei $\nu(\text{CO})$ -Banden beobachtet (Tabelle 2); das ³¹P-NMR-Spektrum weist für beide Isomere zwei terminale P-Atome aus: für **7a** erscheinen zwei Singuletts, während **7b** zwei Dubletts mit einer starken Homospin-Kopplung { $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 223$ Hz} zeigt. Aufgrund der ³¹P-NMR-Daten kann angenommen werden, daß der Ru₂I₂-Vierring nicht planar ist, so daß die Phosphoratome magnetisch inäquivalent sein müssen. Da für **7a** keine, für **7b** jedoch eine sehr starke ³¹P–³¹P-Kopplung zu beobachten ist, ist anzunehmen, daß in **7a** die Phosphoratome cisoid zueinander stehen, während sie in **7b** eine transoide Anordnung einnehmen; ähnliche Argumente wurden auch für *cis*-

und *trans*-[Ru₂(CO)₂Cl₄{(CH₃)₃CNC}₄] [15] verwendet: Ein thermischer Konfigurationswechsel konnte selbst nach mehreren Stunden in THF unter Rückfluß nicht festgestellt werden.

Die Produkte **3**, **5** und **6** sind vermutlich isolierbare Zwischenstufen des Clusterabbaus von **1** mit überschüssigem I₂, denn sowohl **3** als auch **5** reagieren mit einer stöchiometrischen Menge an Iod zu **6**; eine Lösung von **6** wiederum läßt sich beim Durchleiten von N₂ durch eine THF-Lösung innerhalb weniger Minuten in **7a** und **7b** umwandeln.

Beschreibung der Versuche

[NEt₄][HRu₃(CO)₈(PPh₃)(PPhC₆H₄)] (Anion **1**) wurde nach der publizierten Vorschrift synthetisiert [16]; die Halogene Brom und Iod waren käufliche Produkte. Sämtliche Synthesen wurden unter N₂-Schutz und in N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur präparativen Dünnschichtchromatographie wurden 20 × 20 cm große Platten verwendet, die mit ICN Silica GF₂₅₄ beschichtet waren. IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer 580- und 1720 FT-Gerät aufgenommen. NMR-Proben wurden an Bruker WP 80, WP 200 und WH 270 Geräten gemessen. Mikroanalysen wurden an einem Carlo Erba Elementar Analyzer 1106 am Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen durchgeführt.

Synthese der Komplexe 2 bis 5

Zu einer Lösung von 276 mg (0.25 mmol) [NEt₄][HRu₃(CO)₈(PPh₃)(PPhC₆H₄)] (Anion **1**) in 30 ml THF wird das entsprechende Halogen X₂ (X = Br: 40 mg, X = I: 63.5 mg) gegeben. Nach einer Stunde wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand wird mit wenig CH₂Cl₂ aufgenommen und dünn-schichtchromatographisch getrennt (Cyclohexan/Dichlormethan 3/2 als Laufmittel). Die Produkte **2** bzw. **3** werden aus der zweiten (orange-gelben) Hauptbande, **4** aus der ersten (gelben) und **5** aus der dritten (gelborangen) Zone mit CH₂Cl₂ isoliert, aus Pentan umkristallisiert und in Hochvakuum getrocknet.

2 Ru₂(CO)₅(PPh₃)(μ₂-PPh₂)(μ₂-Br), Ausbeute 85 mg (40%). Gef.: C, 48.00; H, 2.92. C₃₅H₂₅BrO₅P₂Ru₂ (868.55) ber.: C, 48.39; H, 2.90%.

3 Ru₂(CO)₅(PPh₃)(μ₂-PPh₂)(μ₂-I), Ausbeute 102 mg (45%). Gef.: C, 45.78; H, 2.82; I, 14.30; P, 6.74. C₃₅H₂₅IO₅P₂Ru₂ (916.55) ber.: C, 45.86; H, 2.74; I, 13.85; P, 6.76%.

4 Ru₂(CO)₆(μ₂-PPh₂)(μ₂-I), Ausbeute 29 mg (18%). Gef.: C, 32.65; H, 1.70; C₁₈H₁₀IO₆PRu₂ (681.86) ber.: C, 31.69; H, 1.48%.

5 Ru₂(CO)₄(PPh₃)₂(μ₂-I)₂, Ausbeute 55 mg (20%). Gef.: C, 44.24; H, 2.95. C₄₀H₃₀I₂O₄P₂Ru₂ (1092.52) ber.: C, 43.97; H, 2.94%.

Isolierung der Komplexe 6 und 7

Zur Darstellung von **6** bzw. **7** wird eine Lösung von 276 mg (0.25 mmol) [NEt₄][HRu₃(CO)₈(PPh₃)(PPhC₆H₄)] (Anion **1**) in 30 ml THF mit 190 mg (0.75 mmol) I₂ umgesetzt. Nach 1 h wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in CH₂Cl₂ gelöst und dünn-schichtchromatographisch aufgearbeitet. Dabei läßt sich **6** aus der ersten, **7a** aus der dritten (tiefgelben), und **7b** aus der zweiten (zitronengelben) Hauptzone mit CH₂Cl₂ eluieren. Die Produkte werden aus CH₂Cl₂/Pentan kristallisiert und im Hochvakuum getrocknet.

6 Ru(CO)₃(PPh₃)₂I₂, Ausbeute 15 mg (8%). Gef.: C, 35.15; H, 2.30. C₂₁H₁₆I₂PRu (701.17) ber.: C, 35.83; H, 2.25%.

7a Ru₂(CO)₄(PPh₃)₂I₂(μ₂-I)₂, Ausbeute 51 mg (15%). Gef.: C, 35.34; H, 2.33. C₄₀H₃₀I₄O₄P₂Ru₂ (1346.31) ber.: C, 35.68; H, 2.24%.

Tabelle 3

Relative Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von **3** (×10⁴)

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{eq} (Å ²) ^a
I	1102.5(2)	26.2(1)	3321.3(1)	460(1)
Ru(1)	1080.0(2)	2072.0(1)	3529.1(1)	307(1)
Ru(2)	3462.1(2)	507.1(2)	2283.4(1)	365(1)
P(1)	-1335(1)	3239.9(5)	4156.1(5)	326(1)
P(2)	1804(1)	2078.5(6)	1687.2(4)	332(1)
O(1)	1871(2)	3960(2)	3620(2)	591(5)
C(1)	1572(3)	3246(2)	3567(2)	398(4)
O(2)	1748(3)	1085(2)	5562(2)	677(5)
C(2)	1453(3)	1463(2)	4824(2)	434(5)
O(3)	4818(3)	-674(3)	4006(2)	984(7)
C(3)	4286(3)	-270(3)	3389(2)	584(6)
O(4)	5887(2)	1271(2)	1240(2)	734(6)
C(4)	4943(3)	1017(2)	1637(2)	481(5)
O(5)	4652(3)	-1302(2)	752(2)	808(6)
C(5)	4215(3)	-612(2)	1296(2)	508(5)
C(6)	2333(2)	3211(2)	898(2)	380(4)
C(7)	3194(3)	3574(2)	1159(2)	472(5)
C(8)	3554(4)	4464(3)	607(3)	613(7)
C(9)	3060(4)	5005(3)	-218(3)	718(8)
C(10)	2206(5)	4664(3)	-476(3)	797(10)
C(11)	1842(3)	3772(3)	70(3)	581(7)
C(12)	911(2)	1810(2)	924(2)	385(4)
C(13)	1709(3)	1259(3)	10(3)	586(6)
C(14)	1049(4)	1093(3)	-610(3)	679(8)
C(15)	-396(4)	1447(3)	-307(3)	660(8)
C(16)	-1206(4)	1992(3)	605(3)	658(8)
C(17)	-541(3)	2173(3)	1210(2)	529(6)
C(18)	-1654(2)	4713(2)	3761(2)	365(4)
C(19)	-899(3)	4998(2)	2760(2)	449(5)
C(20)	-1140(3)	6120(2)	2436(2)	530(6)
C(21)	-2111(4)	6941(2)	3103(3)	621(7)
C(22)	-2844(4)	6665(2)	4086(3)	668(7)
C(23)	-2631(3)	5559(2)	4418(2)	522(5)
C(24)	-2625(2)	2997(2)	3775(2)	369(4)
C(25)	-3597(3)	3845(2)	3343(2)	452(5)
C(26)	-4572(3)	3604(3)	3091(2)	532(6)
C(27)	-4583(3)	2542(3)	3254(2)	547(6)
C(28)	-3628(3)	1701(3)	3689(2)	524(6)
C(29)	-2659(3)	1926(2)	3944(2)	454(5)
C(30)	-2111(2)	3254(2)	5577(2)	382(4)
C(31)	-3420(3)	3173(2)	6088(2)	477(5)
C(32)	-3970(3)	3176(3)	7167(2)	553(6)
C(33)	-3214(4)	3262(3)	7739(2)	617(6)
C(34)	-1935(4)	3372(3)	7244(2)	611(6)
C(35)	-1371(3)	3357(2)	6165(2)	499(5)

$$^a U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* (\bar{a}_i \bar{a}_j).$$

7b $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2\text{I}_2(\mu_2\text{-I})_2$, Ausbeute 164 mg (50%). Gef.: C, 35.31; H, 2.27. $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{I}_4\text{O}_4\text{P}_2\text{Ru}_2$ (1346.31) ber.: C, 35.68; H, 2.24%.

Kristalldaten und Röntgenstrukturanalyse von 3

Raumgruppe $P\bar{1}$, Gitterkonstanten a 10.936(3), b 13.194(4), c 13.793(4) Å, α 78.64(1), β 69.03(1), γ 65.74(1)°, D_c (berechnet für $Z = 2$) 1.793 g cm⁻³; alle Röntgenmessungen mit Mo- K_α -Strahlung (Stoe-Siemens AED 2 Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator, λ 0.71073 Å, Raumtemperatur).

Intensitätsdaten. ω/θ -Betrieb, $2\theta_{\text{max}}$ 55°; insgesamt wurden 7461 unabhängige Reflexe erfasst; Lp- und empirische Absorptionskorrektur, letztere basierend auf Φ -scans für 5 Reflexe mit χ nahe bei 90°. Es wurden 6238 Reflexe mit $F_o > 6\sigma(F_o)$ verwendet. Strukturbestimmung mit SHELXS-86 [17]. Alle weiteren Berechnungen mit SHELX-76 [18] durchgeführt. Wasserstoffatome wurden in der Differenztafel gefunden und isotrop verfeinert; Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome außer H nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate bis $R = 0.021$ und $R_w = 0.026$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.0012(F_o^2)$. Restelektronendichte in abschließender Differenztafel +0.47 (max), -0.37 (min) eÅ⁻³. Nicht in SHELX-76 [18] enthaltene Formfaktorwerte für Komplexneutralatome wurden aus Literatur [19] entnommen. Die resultierenden Atomparameter sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Dank

Für finanzielle Unterstützung sind wir dem Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique und der Stiftung Volkswagenwerk zu großem Dank verpflichtet. Dem Johnson–Matthey Technology Centre danken wir für eine Spende von Ruthenium(III)chlorid-hydrat.

Literatur

- 1 W. Manchot und J. König, Chem. Ber., 57 (1924) 2130.
- 2 W. Manchot und E. Enk, Chem. Ber., 63 (1930) 1635.
- 3 F.A. Cotton und B.F.G. Johnson, Inorg. Chem., 3 (1964) 1609.
- 4 E.R. Corey, M.V. Evans, und L.F. Dahl, J. Inorg. Nuc. Chem., 24 (1962) 926.
- 5 F. Calderazzo und F. L'Eplattenier, Inorg. Chem., 6 (1967) 1220.
- 6 B.F.G. Johnson, R.D. Johnston, P.L. Josty, J. Lewis und I.G. Williams, Nature, 213 (1967) 901.
- 7 M.I. Bruce und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. (A), (1967) 1238.
- 8 B.F.G. Johnson, R.D. Johnston und J. Lewis, J. Chem. Soc. (A), (1969) 792.
- 9 C.E. Kampe, N.M. Boag, C.B. Knobler und H.D. Kaesz, Inorg. Chem., 23 (1984) 1390.
- 10 C.K. Johnson, ORTEP-II, Report 5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA.
- 11 M.R. Churchill, F.J. Hollander und J.P. Hutchinson, Inorg. Chem., 16 (1977) 2655.
- 12 G.L. Geoffroy, S. Rosenberg, A.W. Herlinger und A.L. Rheingold, Inorg. Chem., 25 (1986) 2916.
- 13 D.F. Jones und P.H. Dixneuf, J. Organomet. Chem., 210 (1981) C41.
- 14 H. Schumann, J. Opitz und J. Pickardt, Chem. Ber., 113 (1980) 1385.
- 15 R. Tannenbaum, Inorg. Chim. Acta, 148 (1988) 199.
- 16 H. Jungbluth, G. Süss-Fink, M.A. Pellinghelli und A. Tiripicchio, Organometallics, 8 (1989) 925.
- 17 G.M. Sheldrick, SHELXS-86. Program for Crystal Structure Determination. University of Göttingen, German Federal Republic, (1986).
- 18 G.M. Sheldrick, SHELX-76. Program for Crystal Structure Determination. University of Cambridge, England, (1976).
- 19 International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV. Kynoch Press, Birmingham, England, (1974).