Synthese und Struktur von Ruthenium(II)-Komplexen mit Triazenido- und Pentaazadienido-Liganden

Carlos Fernando Barboza da Silva, Simon Schwarz, Montserrat Galceran Mestres, Sonia Teijelo López und Joachim Strähle*

Tübingen, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juni 2004.

Professor Michael Veith zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Der Ruthenium(II)-triazenido-Komplex [RuCl(ClC₆H₄N₃C₆H₄Cl)(p-Cymol)] (1) entsteht bei der Umsetzung von Silber-bis(p-chlorphenyl)triazenid mit [RuCl2(p-Cymol)]2 in CH2Cl2 in Form luftstabiler, gelboranger Kristalle. Er kristallisiert als 1·CH₂Cl₂ in der orthorhombischen Raumgruppe Pbca mit den Gitterkonstanten a = 3134,3(3); b = 2105,7(2); c =769,15(4) pm und Z = 8. Im diamagnetischen Einkernkomplex 1 koordiniert der Triazenidoligand chelatartig mit den Atomen N(1) und N(3). *p*-Cymol ist über den C₆-Ring η^6 -gebunden. Die Reaktion des Etherphosphan-Komplexes [RuCl₂(Ph₂PCH₂C₄H₇O₂)₂] mit 1,3-Bis(p-tolyl)triazenid in THF ergibt den Komplex [RuCl(tolyl-N₃-tolyl)(Ph₂PCH₂C₄H₇O₂)₂] (2). Von 2 werden monokline, rote Kristalle mit der Raumgruppe $P2_1/c$ und a = 1521,0(2); b = 1451,8(2); $c = 2073,7(2) \text{ pm}; \beta = 99,29(1)^{\circ} \text{ und } Z = 4 \text{ erhalten. Im}$

luftstabilen, diamagnetischen Komplex **2** ist das Triazenidion mit seinen Atomen N(1) und N(3) als Chelatligand gebunden. Von den beiden Etherphosphanliganden koordiniert einer chelatartig über das P-Atom und ein O-Atom, während der zweite Ligand einzähnig mit seinem P-Atom bindet, so daß sich für Ru^{II} die Koordinationszahl sechs ergibt. [Ag(tolyl-N₅-tolyl)]₂ reagiert in THF mit [RuCl₂(C₆H₆)]₂ unter Bildung des an Luft stabilen, diamagnetischen Pentaazadienidokomplexes [RuCl(tolyl-N₅-tolyl)(C₆H₆)] (**3**). **3** bildet monokline, rote Kristalle mit der Raumgruppe P2₁/c und a = 1462,4(1); b = 1056,51(8); c = 1371,4(1) pm, β = 114,36(1)° und Z = 4. Der Pentaazadienidoligand koordiniert mit seinen Atomen N(1) und N(3) chelatartig am zweiwertigen Ru-Atom. Das Benzolmolekül ist über sein π -System η^6 -gebunden.

Synthesis and Crystal Structure of Ruthenium(II) Complexes with Triazenido and Pentaazadienido Ligands

Abstract. The ruthenium(II) triazenido complex $[RuCl(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)(p-cymene)]$ (1) is obtained by the reaction of silver bis(p-chlorphenyl)triazenid with [RuCl₂(p-cymene)]₂ in CH₂Cl₂, and forms air stable, orange yellow crystals. It crystallizes as 1·CH₂Cl₂ in the orthorhombic space group Pbca with the lattice parameters a = 3134.3(3), b = 2105.7(2), c =769.15(4) pm and Z = 8. In the diamagnetic mononuclear complex 1 the chelating triazenido ligand coordinates with the atoms N(1)and N(3). *p*-Cymene binds η^6 with its C₆ ring. The reaction of the etherphosphane complex [RuCl₂(Ph₂PCH₂C₄H₇O₂)₂] with 1,3bis(p-tolyl)triazenid in THF yields the complex [RuCl(tolyl-N₃-to $lyl)(Ph_2PCH_2C_4H_7O_2)_2$ (2). 2 forms monoclinic, red crystals with the space group $P2_1/c$ and a = 1521.0(2), b = 1451.8(2), c =2073.7(2) pm, $\beta = 99.29(1)^{\circ}$ and Z = 4. It is air stable and diamagnetic. The triazenide ion coordinates with the atoms N(1) and N(3). One of the two etherphosphane ligands is chelating and coordinates with the P atom and one O atom, while the other ligand binds in a monodentate fashion with its P atom, resulting in a coordination number of six for the Ru^{II}. [Ag(tolyl-N₅-tolyl)]₂ reacts in THF with [RuCl₂(C₆H₆)]₂ to afford the air stable, diamagnetic pentaazadienido complex [RuCl(tolyl-N₅-tolyl)(C₆H₆)] (**3**). **3** forms monoclinic, red crystals with the space group P2₁/c and a = 1462.4(1), b = 1056.51(8), c = 1371.4(1) pm, $\beta = 114.36(1)^{\circ}$ and Z = 4. The chelating pentaazadienido ligand coordinates with the atoms N(1) and N(3) at the divalent Ru atom. The benzene molecule binds η^6 with its π system.

Keywords: Ruthenium; Triazenido complexes; Pentaazadienido complexes; Crystal structures; Magnetic properties; I.R. spectroscopy

Einleitung

In Fortführung unserer Arbeiten über die vielseitig koordinierenden Triazenido- und Pentaazadienido-Liganden [1-5] haben wir die neuen Komplexe des zweiwertigen Rutheniums, [RuCl(ClC₆H₄N₃C₆H₄Cl)(*p*-Cymol)] (1), [Ru-Cl(tolyl-N₃-tolyl)(Ph₂PCH₂C₄H₇O₂)₂] (2) und [RuCl(tolyl-N₅-tolyl)(C₆H₆)] (3) dargestellt und charakterisiert. In allen drei Fällen koordinieren die Triazenido- bzw. Pentaazadienido-Liganden chelatartig mit ihren Atomen N(1) und N(3). Über die verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten der Triazenido- und Pentaazadienido-Liganden wurde auch in Übersichtsartikeln zusammenfassend berichtet [6, 7].

^{*} Prof. Dr. Dr. h. c. J. Strähle

Institut für Anorganische Chemie

Universität Tübingen D-72076 Tübingen

Email: joachim.straehle@uni-tuebingen.de

Experimenteller Teil

Synthesen

Alle Arbeiten wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Silber-1,3-di(*p*-chlorphenyl)triazenid [8], 1,3-Di-(*p*-tolyl)triazen [9], Silber-1,5-di(*p*-tolyl)pentaazadienid [9] und [RuCl₂-(Ph₂PCH₂C₄H₇O₂)₂] [10] wurden nach bekannten Literaturvorschriften dargestellt. [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ und [RuCl₂(C₆H₆)]₂ wurden bei der Firma Aldrich käuflich erworben.

$[RuCl(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)(p-Cymol)] (1).$

30 mg $[Ag(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)]_2$ (0,05 mmol) werden in 10 ml CH₂Cl₂ aufgeschlämmt und unter Rühren mit 31 mg $[RuCl_2(p-Cy-mol)]_2$ (0,05 mmol) vereinigt. Die Lösung färbt sich dabei intensiv orange und nach 2 h ist kein ungelöstes $[Ag(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)]_2$ mehr vorhanden. Statt dessen hat sich ein Niederschlag von AgCl gebildet, der abfiltriert wird. Nach Überschichten des Filtrats mit *n*-Hexan bilden sich an Luft stabile, orange Kristalle von $[RuCl(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)(p-Cymol)]\cdot CH_2Cl_2$ in etwa 40 % Ausbeute.

Analysen für $C_{23}H_{24}N_3Cl_5Ru$ (620,77): C 45,94 (ber. 44,50); H 3,64 (3,90); N 6,38 (6,77) %.

IR [KBr]: 1366 cm⁻¹ (s-m, $v_{as}(N_3)$), 1161 cm⁻¹ (s, $v_s(N_3)$).

$[RuCl(tolyl-N_3-tolyl)(Ph_2PCH_2C_4H_7O_2)_2] (2)$

Zu 30 mg 1,3-Di-(p-tolyl)triazen (0,133 mmol), gelöst in 15 ml THF, werden langsam unter Rühren 0,5 ml Butyllithium (1,6 mol/l in *n*-Hexan, 0,8 mmol) zugegeben. Die zunächst gelbe Lösung färbt sich dabei intensiv rot. Nun werden 100 mg [RuCl₂-(Ph₂PCH₂C₄H₇O₂)₂] (0,067 mmol) zugefügt. Nach etwa 2 h wird die Lösung filtriert und mit *n*-Hexan überschichtet. Innerhalb von 3 Wochen bilden sich rote Kristalle von [RuCl(tolyl-N₃-tolyl)-(Ph₂PCH₂C₄H₇O₂)₂] in 30 % Ausbeute.

Analysen für $C_{48}H_{52}N_3O_4P_2CIRu$ (933,39): C 61,27 (ber. 61,76); H 5,31 (5,61); N 4,38 (4,50) %.

IR [KBr]:1332 cm⁻¹ (m, $v_{as}(N_3)$), 1216 cm⁻¹ (m, $v_s(N_3)$).

$[RuCl(tolyl-N_5-tolyl)(C_6H_6)] (3)$

Zu 43 mg $[Ag(tolyl-N_5-tolyl)]_2$ (0,06 mmol), aufgeschlämmt in 15 ml THF, gibt man unter Rühren 30 mg $[RuCl_2(C_6H_6)]_2$ (0,06 mmol) zu. Nach etwa 2 h ist kein ungelöstes Silberpentaazadienid mehr vorhanden. Stattdessen hat sich ein Niederschlag von AgCl gebildet, der abfiltriert wird. Das rote Filtrat wird nun mit *n*-Hexan überschichtet. Es bilden sich rote Kristalle von $[RuCl(tolyl-N_5-tolyl)(C_6H_6)]$ in etwa 40 % Ausbeute.

Analysen für C₂₀H₂₀N₅ClRu (466,93): C 50,85 (ber. 51,44); H 3,56 (4,32); N 14,51 (14,99) %.

IR [KBr]:1503 cm $^{-1}$ (st, v(N=N)), 1106 cm $^{-1}$ (m, v(N-N)), 288 (m, v(Ru-Cl)).

Bestimmung der Kristallstrukturen

Die Kristalldaten und Parameter der Strukturanalysen sind in Tabelle 1 angegeben. Die Gitterkonstanten wurden auf dem Einkristalldiffraktometer CAD4 der Firma Enraf-Nonius mit MoK α - (2) bzw. CuK α -Strahlung (1, 3) anhand genau gemessener Reflexlagen mit einer Ausgleichsrechnung bestimmt. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden und anschließenden Differenzfouriersynthesen (SHELXS-97 [11]). Die Position der H-Atome wurde für ideale Lagen berechnet. Bei den Intensitätsdaten wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit DIFABS (1, 2) bzw. der ψ -Scan-Methode (3) durchgeführt [12]. Zur Strukturverfeinerung gegen F² wurde das Programm SHELXL-97 [13] verwendet.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese und Eigenschaften von $[RuCl(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)(p-Cymol)]$ (1), $[RuCl(tolyl-N_3-tolyl)(Ph_2PCH_2C_4H_7O_2)_2]$ (2) und $[RuCl(tolyl-N_5-tolyl)(C_6H_6)]$ (3).

Silber-bis(*p*-chlorphenyl)triazenid, $[Ag(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)]_2$ [8], reagiert in CH₂Cl₂ mit $[RuCl_2(p-Cymol)]_2$ unter Abspaltung von AgCl und Bildung von $[RuCl-(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)(p-Cymol)]$ (1) (Gl. (1)), das in Form solvathaltiger Kristalle der Zusammensetzung $1 \cdot CH_2Cl_2$ ausgeschieden wird. AgCl wird im Filterrückstand der Reaktionslösung röntgenographisch nachgewiesen.

$$[\operatorname{Ag}(\operatorname{ClC}_{6}\operatorname{H}_{4}\operatorname{N}_{3}\operatorname{C}_{6}\operatorname{H}_{4}\operatorname{Cl})]_{2} + [\operatorname{RuCl}_{2}(p\operatorname{-Cymol})]_{2} \rightarrow$$

$$2 \operatorname{AgCl} + 2 [\operatorname{RuCl}(\operatorname{ClC}_{6}\operatorname{H}_{4}\operatorname{N}_{3}\operatorname{C}_{6}\operatorname{H}_{4}\operatorname{Cl})(p\operatorname{-Cymol})]$$
(1)

Die an Luft stabilen Kristalle sind diamagnetisch mit einer Molsuszeptibilität von $\chi_{mol} = -4,3738 \cdot 10^{-4}$ emu/mol bei 300 K. Das Massenspektrum von **1** (s. Exp. Teil) zeigt, daß neben dem Solvatmolekül vor allem der *p*-Cymol-Ligand leicht abgespalten wird. Daneben kommt es außerdem zu einer Spaltung der N₃-Kette des Triazenido-Liganden.

Im IR-Spektrum von 1 findet man die Valenzschwingungen $v_{as}(N_3)$ und $v_s(N_3)$ in weitgehender Übereinstimmung zu den entsprechenden Werten in [Ag(ClC₆H₄N₃C₆H₄Cl)]₂ (1368 und 1212 cm⁻¹ [8]) bei 1366 und 1161 cm⁻¹.

Die Reaktion von 1,3-Di-(*p*-tolyl)triazenid, das in situ aus 1,3-Di-(*p*-tolyl)triazen und *n*-Butyllithium erhalten wird, mit dem Etherphosphankomplex [RuCl₂-(Ph₂PCH₂C₄H₇O₂)₂] ergibt den Ruthenium(II)-triazenid-Komplex [RuCl(tolyl-N₃-tolyl)(Ph₂PCH₂C₄H₇O₂)₂] (**2**) in Form luftstabiler roter Kristalle. **2** ist diamagnetisch mit einer Molsuszeptibilität von $\chi_{mol} = -1,742 \cdot 10^{-3}$ emu/mol bei 295 K. Die Valenzschwingungen des Triazenidoliganden, v_{as}(N₃) und v_s(N₃) ordnen wir Banden bei 1332 und 1216 cm⁻¹ zu. Sie entsprechen wie im Fall von **1** weitgehend der Erwartung [8].

[RuCl(tolyl-N₅-tolyl)(C₆H₆)] (**3**) entsteht bei der Reaktion von dimerem Silber[1,5-di(*p*-tolyl)pentaazadienid] mit [RuCl₂(C₆H₆)]₂ in THF. Das dabei abgeschiedene AgCl wurde röntgenographisch nachgewiesen. **3** bildet rote, an Luft stabile Kristalle mit diamagnetischen Eigenschaften. Die Molsuszeptibilität beträgt bei 300 K $\chi_{mol} = -2,7053 \cdot 10^{-4}$ emu/mol.

Die Valenzschwingungen v(N-N) und v(N=N) des Pentaazadienidoliganden findet man in guter Übereinstim-

zaac.wiley-vch.de Z. Anorg. Allg. Chem. 2004, 630, 1919–1923

Verbindung		1·CH ₂ Cl ₂	2	3
Formel		C ₂₃ H ₂₄ Cl ₅ N ₃ Ru	C48H52ClN3O4P2Ru	C ₂₀ H ₂₀ ClN ₅ Ru
Molmasse / g·mol ^{−1}		620,77	933,39	466,93
Kristallsystem		orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe		Pbca (Nr. 61)	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten / pm,	a =	3134,3(3)	1521,0(2)	1462,4(1)
Grad	b =	2105,7(2)	1451,8(2)	1056,51(8)
	c =	769,15(4)	2073,7(2)	1371,4(1)
	$\beta =$, , ,	99,29(1)	114,36(1)
Zellvolumen / pm ³	V =	$5076,3(7)\cdot10^{6}$	$4519,1(10)\cdot10^{6}$	$1930,2(3)\cdot10^{6}$
Formeleinheiten	Z =	8	4	4
Berechnete Dichte / g·cm ⁻³	$\rho_x =$	1,625	1,372	1,607
F(000)	1.4	2496	1936	944
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	μ =	9,976	0,523	7,961
Strahlung		CuKα	ΜοΚα	CuKα
Meßtemperatur /K		223	223	223
Kristallgröße / mm ³		$0.40 \times 0.30 \times 0.10$	$0.80 \times 0.60 \times 0.40$	$0,20 \times 0,15 \times 0,10$
Kristallhabitus		orangegelbe Plättchen	rote Blöckchen	rote Blöckchen
Diffraktometer		CAD4	CAD4	CAD4
Meßmethode		ω-Scans	ω-Scans	ω-Scans
Meßbereich	$\theta_{max} =$	64.04°	27.99°	64.99
	hkl	$-1 \rightarrow 36, -24 \rightarrow 1, -1 \rightarrow 9$	$-1 \rightarrow 20, 0 \rightarrow 19, -27 \rightarrow 27$	$-17 \rightarrow 14, -12 \rightarrow 1, -1 \rightarrow 16$
Anzahl gemessener Reflexe		5468	12058	4073
Anzahl unabh, Reflexe: R(int)		4294: 0.0364	10865: 0.0270	3239: 0.0515
Anzahl beob. Reflexe, $I \ge \sigma$ (I)		3413	7482	2974
Verfeinerte Parameter		309	532	245
R-Werte	$R_1 =$	0.0431	0.0472	0.0388
	$wR_2 =$	0.1067	0.1126	0.1032
GooF	2	1,036	1,010	1,068
Gewichtsschema	w =	$1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0570P)^2 +$	$1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0616P)^2 +$	$1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0570P)^2 +$
$P = (F_{2}^{2} + 2F_{2}^{2})/3$		9.9941P1	3.6342P1	3.6939P1
Absorptionskorrektur		DIFABS [12]	DIFABS [12]	Ψ-Scans
T _{min} , T _{max}		0,090; 0,547	0,495; 0,839	0,8368; 0,9613
Strukturlösung		Direkte Methoden [11]	Direkte Methoden [11]	Direkte Methoden [11]
Verfeinerung		gegen F^2 [13]	gegen F^2 [13]	gegen F^2 [13]
H-Atomlagen		berechnet	berechnet	berechnet
Hinterlegungsnummer ^{a)}		CCDC 241993	CCDC 241994	CCDC 241995

Tabelle 1 Kristalldaten und Parameter der Strukturanalysen von $[RuCl(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)(p-Cymol)]$ (1), $[RuCl(tolyl-N_3-tolyl)-(Ph_2PCH_2C_4H_7O_2)_2]$ (2) und $[RuCl(tolyl-N_5-tolyl)(C_6H_6)]$ (3). Standardabweichungen in Klammern.

a) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK unter Angabe der Hinterlegungsnummern, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

mung mit den Frequenzwerten in anderen Komplexen [9, 14] und im Edukt $[Ag(tolyl-N_5-tolyl)]_2$ (1130 und 1500 cm⁻¹ [9]) bei 1106 und 1503 cm⁻¹. Die Ru-Cl-Valenzschwingung wird bei 288 cm⁻¹ beobachtet. Gegenüber den N-N-Valenzschwingungen im Di-(tolyl)pentaazadien, die bei 1045 und 1530 cm⁻¹ gefunden werden [14], kommt es aufgrund der zunehmenden Konjugation im koordinierten Pentaazadienid zu einer Frequenzerhöhung von v(N-N) und zu einer Erniedrigung von v(N=N).

Diskussion der Strukturen von $[RuCl(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)(p-Cymol)](1)$, $[RuCl(tolyl-N_3-tolyl)(Ph_2PCH_2C_4H_7O_2)_2](2)$ und $[RuCl(tolyl-N_5-tolyl)(C_6H_6)](3)$.

In [RuCl(ClC₆H₄N₃C₆H₄Cl)(*p*-Cymol)] (1) koordiniert der Triazenidoligand chelatartig mit seinen Atomen N(1) und N(3). Wenn man das über seinen C₆-Ring π -gebundene *p*-Cymol-Molekül als dreizähnigen Ligand interpretiert, so ergibt sich für das zentrale Ru-Atom die Koordinationszahl sechs in oktaedrischer Anordnung. Der Triazenidoligand



Abb. 1 Struktur von [RuCl(ClC₆H₄N₃C₆H₄Cl)(p-Cymol)] (1) [19]

nimmt dabei gemeinsam mit dem Cl-Atom eine faciale Anordnung ein (Abb. 1).

In $[RuCl(tolyl-N_3-tolyl)(Ph_2PCH_2C_4H_7O_2)_2]$ (2) ist das zweiwertige Rutheniumatom ebenfalls oktaedrisch koordi-



Abb. 2 Struktur von [RuCl(tolyl-N₃-tolyl)(Ph₂PCH₂C₄H₇O₂)₂](2) [19]

Tabelle 2Ausgewählte Bindungslängen/pm und Winkel/° in $[RuCl(ClC_6H_4N_3C_6H_4Cl)(p$ -Cymol)](1).(1).Standardabweichungenin Klammern.

Ru - N(1)	208,3(4)	Ru - Cl(1)	238,6(1)
Ru - N(3)	208,5(4)	N(1) - N(2)	130,9(5)
Ru - C(13)	221,0(5)	N(2) - N(3)	131,5(5)
Ru - C(14)	217,0(5)	N(1) - C(1)	141,0(6)
Ru - C(15)	219,6(5)	N(3) - C(7)	139,8(6)
Ru - C(16)	224,9(5)	C(4) - Cl(2)	174,4(5)
Ru - C(17)	218,1(5)	C(10) - Cl(3)	174,0(6)
Ru - C(18)	216,0(5)		
N(1) - N(2) - N(3)	102,5(3)	N(1) - Ru - N(3)	58,8(2)

niert. Hier nimmt der chelatartig gebundene Triazenidoligand gemeinsam mit dem Cl-Atom eine meridionale Anordnung ein (Abb. 2). Die beiden Etherphosphan-Liganden sind unterschiedlich gebunden. Ein Ligand bindet als Chelat mit seinem P-Atom und einer Etherfunktion, während der andere Ligand einzähnig mit dem P-Atom koordiniert.

Die Ru-N-Abstände in **1** sind innerhalb der Standardabweichungen gleich groß und betragen im Mittel 208,4 pm (Tab. 2). Sie entsprechen der Erwartung für kovalente Einfachbindungen [15]. Ähnliche Abstände werden auch in den beiden andern hier diskutierten Komplexen **2** und **3** (Tab. 3 und 4) sowie im Ruthenium(I)pentaazadienid-Komplex [Ru(CO)₃(tolyl-N₅-tolyl)]₂ (210,2(4) und 215,1(4) pm [16]) gefunden. Die N-N-Abstände sind in **1** mit 130,9(5) und 131,5(5) pm und in **2** mit 130,8(4) und 131,2(4) pm innerhalb der Standardabweichungen gleich lang. Sie können mit aufgeweiteten Doppelbindungen erklärt werden [15].

Der Ru-Cl-Abstand ist in 1 mit 238,6(1) pm geringfügig kürzer als in 2 (242,0(1) pm). In 3 beträgt der entsprechende Abstand 239,7(1) pm (Tab. 4). Die Abstände liegen im selben Bereich wie der Abstand von 239,5(7) pm zum termina-

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen/pm und Winkel/ $^{\circ}$ in [RuCl-(tolyl-N₃-tolyl)(Ph₂PCH₂C₄H₇O₂)₂] (**2**). Standardabweichungen in Klammern.

Ru - N(1)	213,3(3)	Ru-Cl	242,0(1)
Ru - N(3)	210,4(3)	N(1) - N(2)	131,2(4)
Ru - P(1)	222,7(1)	N(2) - N(3)	130,8(4)
Ru - P(2)	226,9(9)	N(1) - C(8)	141,0(4)
Ru - O(51)	225,1(2)	N(3) - C(1)	142,3(4)
N(1) - N(2) - N(3)	106,3(3)	N(1) - Ru - N(3)	59,3(1)

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungslängen/pm und Winkel/ $^{\circ}$ in [RuCl-(tolyl-N₅-tolyl)(C₆H₆)] (3). Standardabweichungen in Klammern.

Ru - N(1)	210,5(3)	Ru – Cl	239,7(1)
Ru - N(3)	207,0(3)	N(1) - N(2)	129,4(5)
Ru - C(1)	216,8(6)	N(2) - N(3)	132,4(5)
Ru - C(2)	215,7(5)	N(3) - N(4)	134,7(5)
Ru - C(3)	217,0(5)	N(4) - N(5)	127,0(5)
Ru - C(4)	217,6(5)	N(1) - C(20)	140,1(5)
Ru - C(5)	219,4(5)	N(5) - C(10)	141,4(6)
Ru – C(6)	218,3(5)		
N(1) - Ru - N(3)	58,2(1)	N(3) - N(4) - N(5)	110,3(3)
N(1) - N(2) - N(3)	101,7(3)	C(20) - N(1) - N(2)	118,7(3)
N(2) - N(3) - N(4)	114,5(3)	C(10) - N(5) - N(4)	113,9(4)

len Chloroligand im zweikernigen Ru^{II} -Komplex $[Ru_2Cl_4-(PEt_2Ph)_5]$ [17]. Etwas kürzere Abstände werden mit 234,0(5) und 235,8(5) pm im gemischtvalenten $Ru^{II/III}$ -Komplex $[Ru_2Cl_5{P(n-Bu)_3}_4]$ [18] gefunden.

Der *p*-Cymol-Ligand in **1** ist über das π -System des Sechsrings η^6 gebunden. Die Ru-C-Abstände liegen im Bereich zwischen 216,0(5) und 224,9(5) pm. Der Abstand zum Zentrum des Sechsrings beträgt 167,9 pm. Erwartungsgemäß ist der Ring eben. Die größte Abweichung von der Ausgleichsebene beträgt nur 1,8 pm (C(16)). Völlig analoge Verhältnisse werden für die Bindung zum Benzol-Liganden in **3** gefunden. Die Ru-C-Abstände betragen hier 215,7(5) bis 219,4(5) pm. Der Abstand zum Ringzentrum wird mit 167,7 pm gemessen. Die größte Abweichung von der Ausgleichsebene beträgt 0,8 pm (C(2)).

Im Komplex [RuCl(tolyl-N₅-tolyl)(C_6H_6)] (3) ist der Pentaazadienidoligand mit den Atomen N(1) und N(3) chelatartig gebunden. Das Atom N(5) der Stickstoffkette übt keine bindende Wechselwirkung zum Ru-Atom aus. Die beiden koordinierenden N-Atome nehmen zusammen mit dem Cl-Atom eine faciale Anordnung ein (Abb. 3).

Die Ru-N-Abstände betragen 207,0(3) und 210,5(3) pm (Tab. 4). Wie bereits oben diskutiert, sind sie in guter Übereinstimmung mit den Ru-N-Abständen in 1 und 2. Sie können mit kovalenten Einfachbindungen interpretiert werden.

Die N-N-Abstände liegen im Bereich zwischen 127,0(5) und 134,7(5) pm, wobei die beiden äußeren Abstände N(1) – N(2) und N(4) – N(5) mit 129,4(5) und 127,0(5) pm im unteren Abstandsbereich liegen, während die Abstände N(2) – N(3) und N(3) – N(4) mit 132,4(5) und 134,7(5) pm deutlich länger sind. Der mittlere N-N-Abstand entspricht jedoch sehr gut den Werten in den Triazenidokomplexen.



Abb. 3 Struktur von [RuCl(tolyl-N₅-tolyl)(C₆H₆)] (3) [19]

Er kann wie dort mit einer aufgeweiteten Doppelbindung erklärt werden. Offenbar ist die negative Ladung des Liganden am Atom N(3) konzentriert und bewirkt so eine geringe Aufweitung der benachbarten N-N-Abstände. Zugleich führt die Ladung am Atom N(3) zu einer Verkürzung der Bindung Ru – N(3) gegenüber Ru – N(1).

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige finanzielle Unterstützung. Frau Elke Niquet danken wir für die Messung der magnetischen Eigenschaften.

Literatur

- J. Beck, J. Strähle, Angew. Chem. 1986, 98, 106; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1986, 25, 95.
- [2] J. Beck, J. Strähle, Z. Naturforsch. 1986, 41b, 4.
- [3] E. Hartmann, J. Strähle, Z. Naturforsch. 1988, 43b, 525.
- [4] E. Hartmann, J. Strähle, Z. Naturforsch. 1988, 43b, 818.
- [5] E. Hartmann, J. Strähle, Z. Anorg. Allg. Chem. 1990, 583, 31.
- [6] D. S. Moore, S. D. Robinson, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1986, 30, 1.
- [7] J. Beck, J. Strähle, Angew. Chem. 1988, 100, 927; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1988, 27, 896.
- [8] E. Hartmann, Dissertation, Univ. Tübingen 1989.
- [9] J. Beck, Dissertation, Univ. Tübingen 1986.
- [10] E. Lindner, B. Karle, Chem. Ber. 1990, 123, 1469.
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Fortran-Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Univ. Göttingen, Deutschland, 1997.
- [12] A. L. Spek, PLATON, Fortran-Programm zur Berechnung kristallographischer Daten, Univ. Utrecht, Niederlande, 1996.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Fortran-Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Univ. Göttingen, Deutschland, 1997.
- [14] R. Schmid, Dissertation, Univ. Tübingen 1988.
- [15] L. Pauling, Die Natur der Chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim, 1968.
- [16] R. Schmid, J. Strähle, Z. Naturforsch. 1988, 43b, 533.
- [17] N. W. Alcock, K. A. Raspin, J. Chem. Soc. A 1968, 2108.
- [18] G. Chioccola, J. J. Daly, J. Chem. Soc. A 1968, 1981.
- [19] E. Keller, SCHAKAL'99, Programm zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen, Univ. Freiburg, Deutschland, 1999.