

Die Frage nach der Aromatizität von Metallabenzolen ist von R. Hoffmann<sup>[21]</sup> und J. Blecke<sup>[8]</sup> diskutiert worden. Es zeigt sich deutlich, daß Metallabenzole in vielerlei Hinsicht vor allem Heteroarenen ähneln. Dazu gehören sowohl strukturelle Eigenheiten wie Ringplanarität und ausgeglichene Bindungsordnungen als auch die Ähnlichkeit in der Reaktivität, die hier zur Bildung bemerkenswert stabiler Metall- $\pi$ -Komplexe vom Sandwichtyp befähigt. Da die Bindungsart des Nickelabenzolliganden in  $3^+$  analog zu der von Benzol in  $[\text{CpRu}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$  beschrieben werden kann, ist zu fragen, ob eine Ablösung und Übertragung dieses Liganden auf andere Komplexfragmente möglich ist. Auch Bis-(metallabenzol)komplexe oder sogar Tripeldeckerkomplexe mit zentralem Metallabenzolring sind denkbar.

### Experimentelles

Synthese von **3-BF<sub>4</sub>**: 1.17 g (3.5 mmol) **1** und 1.45 g (3.6 mmol) **2-BF<sub>4</sub>** werden in 100 mL Nitromethan 12 h bei 60 °C gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels unter reduziertem Druck chromatographiert man den Rückstand über  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Aktivitätsstufe III, mit Aceton als Laufmittel. Die rote Fraktion ergibt 0.9 g **3-BF<sub>4</sub>** (48 % bezogen auf **1**). Eine weitere Reinigung ist durch Lösen in Propionsäureanhydrid und Ausfällen mit Diethylether möglich. <sup>13</sup>C-NMR (125.7 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 25 °C):  $\delta = 167.7$  (C1), 103.8 (C2), 101.5 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 96.4 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 91.9 (C3), 21.0 (Me), 11.0 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ); <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , 25 °C):  $\delta = 9.7$  (d, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 2H; CH), 5.7 (t, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 1H; CH), 5.68 (s, 5H; Cp), 2.2 (s, 6H; Me), 1.9 (s, 15H;  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ).

Eingegangen am 24. November 1993 [Z 6509]

- [1] I. Okuda, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, 41, 8.
- [2] G. E. Herberich, U. Englert, D. Pubanz, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 458, 1.
- [3] C. Elschenbroich, M. Nowotny, B. Metz, W. Massa, J. Graulich, K. Biehler, W. Sauer, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 601; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 547.
- [4] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 27, 351.
- [5] G. E. Herberich, U. Englert, F. Marken, P. Hofmann, *Organometallics* **1993**, 12, 4039.
- [6] W.-S. Lee, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 127, 93.
- [7] M. Green, P. A. Kale, R. J. Mercer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 375.
- [8] J. Blecke, *Acc. Chem. Res.* **1991**, 24, 271.
- [9] H. W. Bosch, H. U. Hund, D. Nietlispach, A. Salzer, *Organometallics* **1992**, 11, 2087.
- [10] W. Lin, S. R. Wilson, G. S. Girolami, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 284.
- [11] M. S. Kralik, A. L. Rheingold, R. D. Ernst, *Organometallics* **1987**, 6, 2612.
- [12] R. U. Kirss, A. Quazi, C. H. Lake, M. R. Churchill, *Organometallics* **1993**, 12, 4145.
- [13] Kristallstrukturanalyse von **3-BF<sub>4</sub>**: ENRAF-Nonius CAD4;  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator; empirische Absorptionskorrektur (PSI [22]); Intensitätsdaten mit  $\omega$ -Scan bei 258 K gesammelt. Dunkelrotes Stäbchen  $0.1 \times 0.2 \times 0.5$  mm, orthorhombische Raumgruppe  $Pbca$  (Nr. 61);  $a = 15.792(5)$ ,  $b = 14.339(4)$ ,  $c = 19.578(4)$  Å,  $V = 4433(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.618$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 15.60$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 2192$ ; 3475 Reflexe mit  $3 < \theta < 24^\circ$ , 2070 symmetrieunabhängige mit  $I > 1.5 \sigma(I)$  in Strukturlösung und Verfeinerung [23] für 289 Parameter; Orientierungsfehlordnung des  $\text{BF}_4^-$ -Ions um eine lokale dreizählige Achse mit Splitpositionen für drei der vier Fluoratome;  $R = 0.057$ ,  $R_w = 0.053$ ,  $w^{-1} = 1/\sigma^2(F_o)$ ; H-Atome in Strukturfaktorrechnung. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58209 angefordert werden.
- [14] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Wilson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1.
- [15] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1992**, S. 162.
- [16] H. Werner, A. Salzer, *Synth. Inorg. Met. Org. Chem.* **1972**, 2, 249.
- [17] K. Jonas, G. Koepe, L. Schieferstein, R. Mynott, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 620.
- [18] A. Salzer, T. Egolf, W. von Philipsborn, *Helv. Chim. Acta* **1982**, 65, 1145.
- [19] J. Bieri, T. Egolf, W. von Philipsborn, U. Piantini, R. Prewé, U. Ruppli, A. Salzer, *Organometallics* **1986**, 5, 2413.
- [20] H. Werner, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 1.
- [21] D. L. Thorn, R. Hoffmann, *Nouv. J. Chem.* **1979**, 3, 39.
- [22] A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1968**, 24, 351.
- [23] B. A. Frenz, *The ENRAF-Nonius CAD4-SDP – a Real Time System for Concurrent X-Ray Data Collection and Crystal Structure Determination*, in *Computing in Crystallography* (Hrsg.: H. Schenk, R. Olthoff-Hazekamp, H. van Koningsveld, G. C. Bassi), Delft University Press, **1978**; SDP PLUS, Version 1.1, **1984** und VAXSDP, Version 2.2, **1985**.

## Ein neuer Sauerstoff-Tripodligand und erste p- und d-Element-Komplexe \*\*

Ulrich Kölle\*, Thomas Rütther, Nathalie Le Narvor, Ulli Englert und Wolfgang Kläui

Synthesen und Komplexbildungseigenschaften der Sauerstoff-Tripodliganden  $[(\text{Cp}, \text{Cp}^*)(\text{Co}, \text{Rh})\{\text{PO}(\text{OR})_2\}_3]^-$  ( $\text{Tp}^1$ ;  $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) sind in den vergangenen Jahren ausführlich untersucht worden<sup>[1, 2]</sup>. Mit s- und d-Metallen werden sowohl oktaedrische  $[(\text{Tp}^1)_2\text{M}]$  als auch Halbsandwichkomplexe  $[\text{Tp}^1\text{ML}_n]$  gebildet, wobei L auch metallorganische Liganden sein können. Als Trägermetall für die komplexierende Tris(phosphono)-Einheit konnten bislang jedoch nur  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Rh}^{\text{III}}$  und  $\text{Ir}^{\text{III}}$  eingesetzt werden, was einen monoanionischen Liganden liefert. Da die Ladung wesentlich zu den Komplexbildungseigenschaften der harten Tripodliganden beiträgt, war es wünschenswert, diese durch Verwendung eines Trägermetalls  $\text{M}^{\text{II}}$  zu erhöhen. Hierfür kommt einzig Ru (allenfalls noch Os) in Frage.

Die Synthese der Natriumsalze der neuen dianionischen Tripodliganden  $\text{Tp}^{\text{II}}$ ,  $[\text{Cp}^*\text{Ru}^{\text{II}}\{\text{PO}(\text{OR})_2\}_3]^{2-}$  (**1a**<sup>2-</sup> (R = Et) und **1b**<sup>2-</sup> (R = Me)), gelingt nach Schema 1 ausgehend von  $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}_2\}_2]$  durch Umsetzung mit  $\text{NaPO}(\text{OEt})_2$  in EtOH/THF, wobei der Alkohol als Reduktionsmittel dient. Das Salz  $\text{Na}_2\text{-1a}$  wird aus der zur Trockne eingedampften Reaktionsmischung mit Pentan extrahiert. Das Methoxoderivat  $\text{H}_2\text{-1b}$  ist durch Umsetzung mit Methanol oder aus dem Methoxid  $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{OMe})\}_2]$  durch Reaktion mit dem Phosphonsäureester  $\text{HPO}(\text{OMe})_2$  in Ether zugänglich. Durch NaH wird  $\text{H}_2\text{-1b}$  deprotoniert, Alkoholat führt zu einem Gleichgewicht zwischen  $\text{H}_2\text{-1b}$  und **1b**<sup>2-</sup>, wobei der zweite  $\text{pK}_s$ -Wert von  $\text{H}_2\text{-1b}$  dem von MeOH ähnlich sein dürfte.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erscheint das  $\text{Cp}^*$ -Signal von z.B.  $\text{H}_2\text{-1b}$  durch Kopplung mit den Phosphoratomen als Quartett ( $\delta = 1.87$ , <sup>4</sup>J<sub>H,P</sub> = 2.2 Hz), das Signal der POMe-Gruppen ist ein virtuelles Quartett ( $\delta = 3.55$ , vq, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 11.2 Hz).  $\text{Na}_2\text{-1a}$  in Benzol gibt nur drei breite Signale für die drei Protonensorten, was auf eine unsymmetrische Koordination, vermutlich in einem Oligomer<sup>[3]</sup>, hinweist. In  $\text{CD}_3\text{OD}$  werden die Signale wegen teilweiser Protonierung des Salzes gemittelt; das Spektrum ist dem der Säure ähnlich. Bei  $\text{H}_2\text{-1b}$  werden in  $\text{CD}_3\text{OD}$  die  $\text{OCH}_3$ - langsam gegen  $\text{OCD}_3$ -Gruppen ausgetauscht. Werden die Phosphonsäureester  $\text{HPO}(\text{OEt})_2$  oder  $\text{HPO}(\text{OiPr})_2$  mit  $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{OMe})\}_2]$  umgesetzt und in Gegenwart von MeOH aufgearbeitet, so findet man nur  $\text{H}_2\text{-1b}$ . Die leichte nucleophile Verdrängung der OR-Reste dürfte auch der Grund für die spontane Zersetzung von  $\text{H}_2\text{-1}$  in Wasser und Acetonitril sein. Durch diese Verdrängung sind aber auch Komplexe mit verschiedenen OR-Gruppen leicht zugänglich. Die  $\text{Tp}^1$ -Verbindungen sind hingegen recht robust.

Unter geeigneten Bedingungen lassen sich Metalle, Nichtmetalle oder entsprechende Fragmente  $\text{L}_n\text{M}$  mit  $\text{Tp}^{\text{II}}$  komplexieren (Schema 1). Mit  $\text{PhBCl}_2$  entsteht aus **1**<sup>2-</sup> oder  $\text{H}_2\text{-1}$  (am

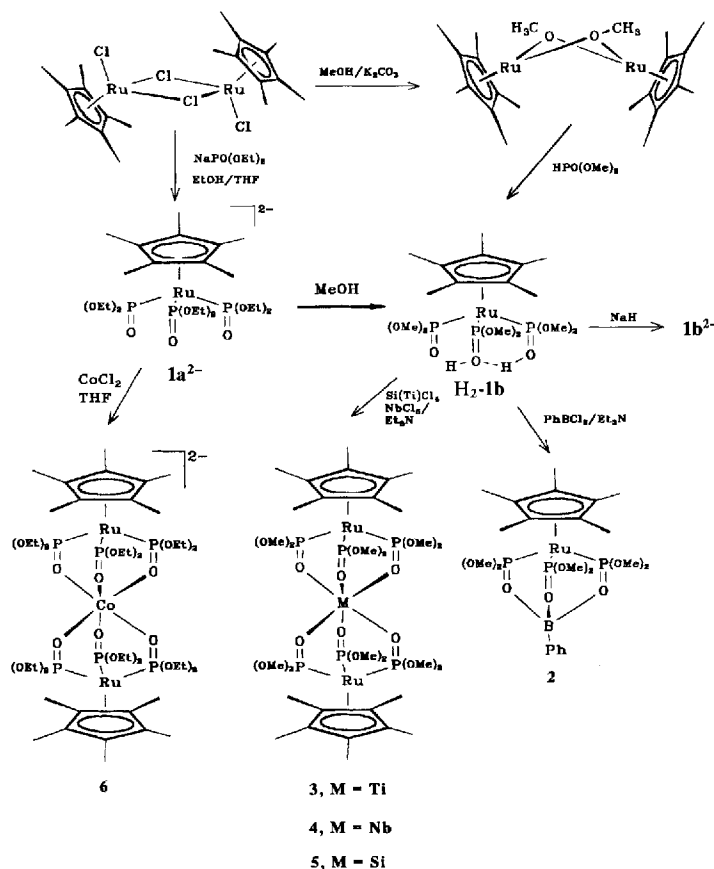
[\*] Prof. Dr. U. Kölle, T. Rütther, N. Le Narvor<sup>[+]</sup>, U. Englert  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-52074 Aachen  
Telefax: Int. + 241/8888-288

Prof. Dr. W. Kläui  
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität  
Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf

[+] Permanente Adresse: Laboratoire de Chimie des Organométalliques  
Université de Rennes I  
Campus de Beaulieu, F-35042 Rennes (Frankreich)

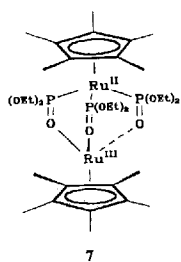
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Der Fa. Johnson Matthey, Reading, Großbritannien, danken wir für eine Leihgabe von  $\text{RuCl}_3$ .

Beispiel von  $\text{H}_2\text{-1b}$  in Gegenwart von  $\text{Et}_3\text{N}$  der Monotripod-Phenylborat-Komplex **2**. Umsetzung von **1b** oder  $\text{H}_2\text{-1b}$  mit  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{NbCl}_5$  oder  $\text{SiCl}_4$  liefert die Bistripod-Neutralkomplexe **3**, **4** bzw. **5**. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des paramagnetischen  $\text{Nb}^{\text{IV}}$ -Komplexes **4** weist zwar verbreiterte, aber kaum paramagnetisch verschobene Signale auf, wie dies zum Teil auch bereits für paramagnetische  $\text{Tp}^{\text{I}}$ -Komplexe beobachtet wurde. Der Si-Komplex **5** ist durch ein Septett im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 200$  (sechsfach sauerstoffkoordiniertes  $\text{Si}^{\text{IV}}$ ) und eine  $^{29}\text{Si}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplung von 14 Hz charakterisiert. Aus  $\text{Na}_2\text{-1a}$  und  $\text{CoCl}_2$  in THF wurde der Bistripodkomplex von  $\text{Co}^{\text{II}}$ , **6**, als Dinatriumsalz erhalten. Die pentanlöslichen Komplexe sind im Unterschied zum freien Liganden weitgehend luft- und hydrolysestabil.



Schema 1. Synthese und Komplexbildungseigenschaften der Sauerstoff-Tripodliganden **1a** und **1b**.

Ein etwas anderer Komplextyp wurde direkt aus  $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}_2\}_2]$  und  $\text{NaOP}(\text{OEt})_2$  in THF ohne ein zusätzliches Reduktionsmittel gebildet. Unter teilweiser Reduktion von  $\text{Ru}^{\text{III}}$  zu  $\text{Ru}^{\text{II}}$ , vermutlich durch das Phosphonat, entsteht der tiefgrüne, paramagnetische, gemischtvalente Monotripodkomplex **7**.



Die Nichtmetallkomplexe **2** und **5** wurden durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert<sup>[5]</sup>. Zu **2** (Abb. 1a) existiert ein analoger  $\text{Tp}^{\text{I}}$ -Komplex,  $[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{OEt})_2\}_3\text{BF}_4]\text{BF}_4$ <sup>[8]</sup>, und Bindungslängen und -winkel beider Verbindungen sind vergleichbar. Für die Strukturuntersuchung der besonders reizvollen

Si-Verbindung **5** wurde das besser kristallisierende  $\text{Cp}^{\wedge}$ -Derivat **5'** ( $\text{Cp}^{\wedge} = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ ) hergestellt. Es kristallisiert in der Raumgruppe  $R\bar{3}m$ , wobei die dreizählige Achse durch Ru, Si und die Mitte der fehlgeordneten  $\text{Cp}^{\wedge}$ -Ringe läuft (Abb. 1b).

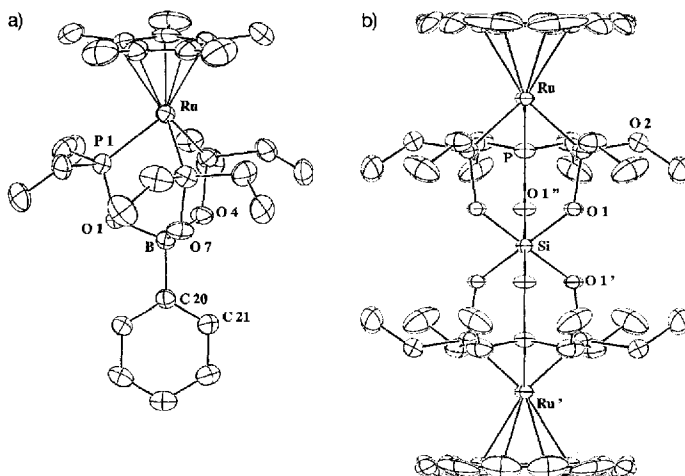


Abb. 1. a) ORTEP-Darstellung von  $[\text{Cp}^*\text{Ru}\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}_3\text{BPh}]$  **2**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: B-O1 1.484(6), B-O4 1.515(4), B-O7 1.456(4), B-C20 1.609(6), P-O(Mittel) 1.563(4), Ru-P(Mittel) 2.237(2), Ru-C<sub>6</sub> 2.236–2.250(5); P-Ru-P(Mittel) 85.03(6), O-B-O(Mittel) 109.9(4). b) ORTEP-Darstellung von  $[\{\text{Cp}^{\wedge}\text{Ru}\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}_3\text{Si}\}]$  **5'**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Si-O1 1.787(2), O1-P 1.545(4), O2-P 1.594(4), Ru-P 2.221(1); P-Ru-P' 86.06(5), P-O-Si 132.6(1), O1-Si-O1' 92.9(1), O1-Si-O1'' 87.6(1).

In beiden Strukturen tritt die von uns in vielen Tripodkomplexen gefundene Fehlordnung des  $\{\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2\}_3$ -Gürtels auf<sup>[9]</sup>. Das Si-Atom ist oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert, mit einer leichten Stauchung in Richtung der dreizähligen Achse (O-Si-O-Winkel 87.1(1) und 92.9(1)°). Der Si-O-Abstand von 1.787(2) Å ähnelt den Werten in  $[\text{Si}(\text{brenzcat})_3]^{2-}$  (1.813(3), 1.775(3), 1.765(3) Å<sup>[10]</sup>) und  $[\text{HN}\{\text{CH}_2\}_3\text{O}-2,3-(\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Si}\}]\text{Cl}^{[11]}$  den einzigen weiteren strukturell charakterisierten Beispielen für molekulares, sechsfach sauerstoffkoordiniertes Silicium sowie den Abständen in hexakoordinierten Silicaten (1.73–1.80 Å<sup>[12]</sup>), was dem variablen „Biß“ der Tripodliganden zuzuschreiben ist. Charakteristischerweise sind in **2** und **5** sowohl die P-Ru-P- als auch die O-P-Ru-Winkel sehr ähnlich, und die unterschiedliche Bindungslänge des Zentralatoms zum Sauerstoff wird einzig durch den unterschiedlichen O-M-O'-Bindungswinkel ausgeglichen.

Die Ligandenfeldeigenschaften von  $\text{Tp}^{\text{II}}$  wurden anhand des  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexes **6** bestimmt. Zwei Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich des Spektrums bei 18 620 und 17 150  $\text{cm}^{-1}$  werden den Übergängen  $^4A_{2g} \leftarrow ^4T_{1g}$  und  $^4T_{2g} \leftarrow ^4T_{1g}$  zugeordnet. Aus dem Verhältnis der Wellenzahlen<sup>[13]</sup> erhält man  $Dq = 902 \text{ cm}^{-1}$  und  $B = 784 \text{ cm}^{-1}$ . Damit hat  $\text{Tp}^{\text{II}}$  eine etwas höhere Ligandenfeldstärke als  $\text{Tp}^{\text{I}}$  ( $Dq = 825 \text{ cm}^{-1[12]}$ ), eine geringere als Wasser ( $Dq = 981 \text{ cm}^{-1}$ ) und gegenüber beiden einen deutlich kleineren nephelauxetischen Parameter ( $B(\text{Tp}^{\text{I}}) = 820$ ,  $B(\text{H}_2\text{O}) = 872 \text{ cm}^{-1}$ ), d.h. die Bindungen sind stärker kovalent.

Überraschend ist die Resistenz des Zentralmetalls gegenüber elektrochemischen Redoxwechseln. Während für die Komplexe  $[(\text{Tp}^{\text{I}})_2\text{M}]$  Elektrodenreaktionen für viele d-Metalle gefunden wurden<sup>[14, 15]</sup>, war  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  in **3** an der Elektrode ebenso inert gegenüber Reduktion wie  $\text{Co}^{\text{II}}$  in **6** gegenüber Oxidation. Der Si-Komplex **5** zeigt im Cyclovoltammogramm<sup>[15, 16]</sup> zwei nahezu reversible Oxidationspeaks ( $E^1 = 0.64$ ,  $E^2 = 0.89 \text{ V}$ ,  $\Delta E_p = 85 \text{ mV}$ ) gleicher Höhe für die Valenzwechsel  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$  der Trägermetal-

le. Diese relativ leichte Oxidierbarkeit des Liganden steht im Gegensatz zu den äußerst redoxstabilen  $\text{Tp}^{\text{I}}$ -Verbindungen<sup>[14]</sup> und schränkt Redoxwechsel des Zentralmetalls entsprechend ein. Die Potentialdifferenz von 0.25 V zwischen den beiden Oxidationspotentialen von **5** ist zu groß für eine rein elektrostatische Wechselwirkung über eine Distanz von 7.74 Å (Ru...Ru-Abstand in **5**) und spricht für eine elektronische Beeinflussung der Ru-Atome über die P-O-Si-O-P-Brücke.

Über den relativen Einfluß von  $\text{Tp}^{\text{I}}$  und  $\text{Tp}^{\text{II}}$  auf die Redoxpotentiale des komplexierten Metalls gibt das Redoxverhalten des Ru-Komplexes **7** Auskunft. Eine irreversible Reduktion bei  $E_p = -1.1$  V zeigt im Vergleich mit **5** eindeutig, daß die Oxidationsstufe III dem O-koordinierten Ru zukommt. Dessen Reduktion zu  $\text{Ru}^{\text{II}}$  liegt unter analogen Bedingungen ca. 0.7 V negativer als das  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ -Potential im unmittelbar vergleichbaren Komplex  $[\text{Tp}^{\text{I}}\text{RuCp}^*]^{\text{I}}$ <sup>[15]</sup>. Die Redoxpotentiale in  $\text{Tp}^{\text{II}}$ -Komplexen sind also gegenüber den  $\text{Tp}^{\text{I}}$ -Komplexen nochmals kathodisch verschoben.

Mit dem  $\text{Tp}^{\text{II}}$ -System ist ein neuer, sehr variabler Sauerstoff-Tripodligand zugänglich geworden, der aufgrund seiner zweifach negativen Ladung insbesondere auch hohe Oxidationsstufen in sechsfacher Sauerstoffkoordination zu stabilisieren vermag und als Modellsystem für Oxoanionen vieler Elemente wertvoll werden könnte.

### Experimentelles

**H<sub>2</sub>-1b**: In eine Lösung von 630 mg (1.18 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{OMe})_2]_2$  in 60 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  werden 0.65 mL (7.08 mmol)  $\text{HP}(\text{O})(\text{OMe})_2$  gespritzt. Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der dunkelbraune, ölige Rückstand mit 50 mL Pentan gerührt und anschließend filtriert. Bei  $-78^\circ\text{C}$  werden Verunreinigungen und überschüssiges  $\text{HP}(\text{O})(\text{OMe})_2$  ausgefroren. Das Produkt bleibt nach Einengen der dekantierten Pentanlösung zur Trockne als hellbraunes Pulver zurück (1.13 g, 85%).

**2**: In eine auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von 360 mg (0.636 mmol) **H<sub>2</sub>-1** werden 20 mL Pentan, 152 mg  $\text{PhBCl}_2$  (0.954 mmol, 0.13 mL) und 206 mg  $\text{Et}_3\text{N}$  (1.908 mmol, 0.26 mL) gespritzt. Es bildet sich sofort ein Niederschlag von  $\text{Et}_3\text{HNCl}$ . Man rührt 2 h bei Raumtemperatur, filtriert durch Filterwatte, wäscht mehrmals mit Pentan nach und engt die vereinigten Pentanextrakte zur Trockne ein, worauf ein hellgelbes Pulver zurückbleibt.

**3-5**: Zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 623 mg (1.1 mmol) **H<sub>2</sub>-1b** in 25 mL Ether werden 1.1 mmol  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  bzw.  $\text{NbCl}_5$  und 0.61 mL (4.4 mmol)  $\text{Et}_3\text{N}$  gegeben, wobei sofort  $\text{Et}_3\text{HNCl}$  ausfällt. Nach 2 h bei Raumtemperatur wird das ausgefallene Salz filtriert, das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit dreimal 10 mL Methanol gewaschen und getrocknet.

**6**: Zu einer Lösung von 200 mg (0.289 mmol) **Na<sub>2</sub>-1a** in 15 mL THF werden 19 mg (0.15 mmol)  $\text{CoCl}_2$  in 4 mL THF gegeben, wobei sich die blaue Lösung sofort entfärbt. Nach 4 h bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Die graublaue Pentanlösung wird eingengt. Nach Trocknen im Hochvakuum bleibt ein graublaues Pulver zurück.

**Na<sub>2</sub>-1a**: 90% Ausbeute;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.01$  (br. s;  $\text{Cp}^*$ ), 1.31 (br. t;  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.0 (br.;  $\text{POCH}_2\text{CH}_3$ );  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = 134.7$  (br. s); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1049$  (P-O-C), 1080 (P=O),  $532\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ -P=O).

**Na<sub>2</sub>-1b**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.98$  (br. s;  $\text{Cp}^*$ ), 3.53 (br.;  $\text{POCH}_3$ ).

**H<sub>2</sub>-1b**: 85% Ausbeute;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.87$  (q,  $^4J(\text{H,P}) = 2.2$  Hz;  $\text{Cp}^*$ ), 3.55 (vq,  $^3J(\text{H,P}) = 11.2$  Hz), 10.8 (br.; POH);  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = 144.7$ ; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1178$  (vP-O-C), 882 (vP-OH), 534 ( $\delta$ P=O),  $595\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ P-OH); MS:  $m/z$  (%): 566 (5,  $M^+$ ), 565 (8,  $M - \text{H}$ ), 534 (25,  $M - \text{MeOH}$ ), 502 (23,  $M - 2\text{MeOH}$ ), 424 (40,  $\text{Cp}^*\text{RuP}_2\text{O}(\text{OH})(\text{OMe})_2$ ); Analyse für  $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_9\text{P}_3\text{Ru}$  (565.5): ber.: C, 33.98; H, 6.24; gef.: C, 32.97; H, 6.33.

**2a**: 65% Ausbeute;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.90$  (q,  $^4J(\text{H,P}) = 2.2$  Hz;  $\text{Cp}^*$ ), 3.52 (vq,  $^3J(\text{H,P}) = 11.3$  Hz; OMe);  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = 135.3$ ; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1056$  (vP-O-C),  $1070\text{ cm}^{-1}$  (vP=O); MS:  $m/z$  (%): 652 (80,  $M^+$ ), 575 (12,  $M - \text{Ph}$ ), 542 (13,  $M - \text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2$ ); Analyse für  $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{BO}_3\text{P}_3\text{Ru}$  (652.3): ber.: C, 40.50; H, 5.88; gef.: C, 41.16; H, 5.92.

**3**: 48% Ausbeute;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.03$  (q,  $^4J(\text{H,P}) = 2.1$  Hz;  $\text{Cp}^*$ ), 3.68 (vq,  $^3J(\text{H,P}) = 10.9$  Hz; OMe);  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = 149.6$ ; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1046$ , 1016 (vP-O-C), 1060 (vP=O),  $649\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ P=O); Analyse für  $\text{C}_{32}\text{H}_{66}\text{O}_{18}\text{P}_6\text{Ru}_2\text{Ti}$  (1174.8): ber.: C, 32.71; H, 5.67; gef.: C, 32.70; H, 5.76.

**4**: 58% Ausbeute;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.35$  (br. s;  $\text{Cp}^*$ ), 3.67 (br. s; OMe);  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = 148.9$ ; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1051$ , 1023 (vP-O-C),  $1070\text{ cm}^{-1}$  (P=O),

FAB-MS:  $m/z$  (%): 1175 (44,  $M - \text{MeO}_2$ ), 1128 (20,  $M - 2\text{OMe}$ ), 719 (45,  $\text{LNb}(\text{OMe})_2$ ); Analyse für  $\text{C}_{32}\text{H}_{66}\text{O}_{18}\text{P}_6\text{Ru}_2\text{Nb}$  (1219.8): ber.: C, 31.51; H, 5.45; gef.: C, 31.44; H, 5.33.

**5**: 46% Ausbeute;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.05$  (q,  $^4J(\text{H,P}) = 2.1$  Hz;  $\text{Cp}^*$ ), 3.68 (vq,  $^3J(\text{H,P}) = 11.1$  Hz; OMe);  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = 132.5$ ; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1057$ , 1022 (vP-O-C), 1090 (P=O), 555 ( $\delta$ P=O),  $696\text{ cm}^{-1}$  (vSi-O); Analyse für  $\text{C}_{32}\text{H}_{66}\text{O}_{18}\text{P}_6\text{Ru}_2\text{Si}$  (1154.8): ber.: C, 33.28; H, 5.77; gef.: C, 32.97; H, 5.92.

**6**: 74% Ausbeute;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 15$  (sbr;  $\text{Cp}^*$ ), 2.8 (br;  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), -1.4 (br;  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1042$ , 1030 (vP-O-C), 1096 (P=O),  $584\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ P=O); FAB-MS:  $m/z$  (%): 1401 (57,  $M^+$ ), 1355 (50,  $M - 2\text{Na}$ ), 798 (32,  $\text{L}(\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Co})$ ), 649 (50,  $\text{LHC}_2\text{O}$ ).

**7**: 96% Ausbeute;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.3$  (br, 18 H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.08 (br, 12 H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.08 (br, 15 H;  $\text{Cp}^*\text{Ru}^{\text{III}}\text{P}_3$ ), -3.03 (br, 15 H;  $\text{Cp}^*\text{Ru}^{\text{III}}\text{O}_3$ ); FAB-MS:  $m/z$  (%): 885 (100,  $M^+$ ), 839 (20,  $M - \text{EtOH}_2$ ), 795 (10,  $M - \text{Et}_2\text{O}_2\text{H}$ ), 467 (20,  $\text{Cp}^*\text{RuPOH}(\text{OEt})_2$ ).

Eingegangen am 6. November 1993 [Z 6481]

- [1] W. Kläui, H. Otto, W. Eberspach, E. Buchholz, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1922–1933.
- [2] W. Kläui, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 661–670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 627–637.
- [3] a) I. Goldberg, H. Shinar, G. Navon, W. Kläui, *J. Inclusion Phenom.* **1987**, *5*, 181; b) W. Kläui, A. Müller, W. Eberspach, R. Boese, I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 164–169.
- [4] J. A. Cella, I. D. Cargioli, E. A. Williams, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 13–17.
- [5] Kristallstrukturanalysen: ENRAF-Nonius CAD4;  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator. **2**: Intensitätsdaten mit  $\Omega$ - $2\theta$ -Scan bei Raumtemperatur gesammelt; hellgelber Kristall  $0.3 \times 0.3 \times 0.2$  mm, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14);  $a = 10.352(3)$ ,  $b = 20.067(2)$ ,  $c = 14.323(2)$  Å,  $\beta = 98.21(2)^\circ$ ,  $V = 2945(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.469\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 7.25\text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1344$ ; 9258 Reflexe mit  $\theta < 30^\circ$ , davon 4085 symmetrieeunabhängig mit  $I > 2\sigma(I)$  für Strukturlösung und Verfeinerung [6], 394 Parameter, empirische Absorptionskorrektur (PSI [7]), Splitlagen mit Multiplizitäten von 0.75 bzw. 0.25 wegen Fehlordnung des Tripodliganden um die B-Ru-Achse,  $R = 0.058$ ,  $R_w = 0.063$ ,  $w^{-1} = 1/\sigma^2(F_o)$ . **5'**- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : Kristalle durch langsames Abkühlen einer konzentrierten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung von Raumtemperatur auf  $-30^\circ\text{C}$ ;  $\Omega$ -Scan, Messung bei  $-15^\circ\text{C}$ , farbloser Kristall  $0.3 \times 0.2 \times 0.2$  mm, rhomboedrisch, Raumgruppe  $R\bar{3}m$  (Nr. 166), hexagonal aufgestellt;  $a = 15.798(6)$ ,  $c = 18.78(1)$  Å,  $V = 4060(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.556\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 9.04\text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1956$ , 2886 Reflexe mit  $3 < \theta < 22^\circ$ , davon 587 symmetrieeunabhängig mit  $I > 1.5\sigma(I)$  für Strukturlösung und Verfeinerung [6], 80 Parameter; Si in  $3m$ , Ru auf  $3m$ , P auf  $m$ ,  $\text{Cp}^*$  fehlgeordnet um 3,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  fehlgeordnet um  $3m$ ; H-Atome an den fehlgeordneten Ringen nicht berücksichtigt;  $R = 0.054$ ,  $R_w = 0.070$ ,  $w^{-1} = 1/\sigma^2(F_o)$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-400684 (2) und CSD-400685 (5) angefordert werden.
- [6] „The ENRAF-NONIUS CAD4-SDP – a Real-Time System for Concurrent X-Ray Data Collection and Crystal Structure Determination“: B. A. Frenz in *Computing in Crystallography* (Hrsg.: H. Schenk, R. Olthoff-Hazekamp, H. van Koningsveld, G. C. Bassi), Universität Delft **1978**; SDP-PLUS, Version 1.1 (1984) und VAXSDP, Version 2.2 (1985).
- [7] A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1968**, *24*, 351–359.
- [8] a) W. Kläui, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 1403–1407; b) W. Kläui, H. Neukomm, H. Werner, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2283–2289.
- [9] A. Hörnig, U. Kölle, M. U. Schmidt, G. E. Herberich, U. Englert, *Acta Chim. Hung.* **1993**, *130*, 405–414.
- [10] J. J. Flynn, F. P. Boer, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5756–5761.
- [11] B. Wolff, A. Weiss, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 173–174; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 162–163.
- [12] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, **1985**, S. 31.
- [13] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, **1984**, S. 481 und Anhang V.
- [14] N. El Murr, A. Chaloyard, W. Kläui, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2629–2631.
- [15] U. Kölle, W. Kläui, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *36*, 75–83.
- [16] Cyclovoltammetrie,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ , Pt-Arbeits Elektrode, wäßrige gesättigte Kalomelreferenzelektrode ( $E_{1/2}(\text{Ferrocen}^+/\text{Ferrocen}^0) = 0.4\text{ V}$ ,  $v = 100\text{ mV s}^{-1}$ ).