

Die Frage nach der Aromatizität von Metallabenzolen ist von R. Hoffmann^[21] und J. Bleeke^[8] 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- π -Komplexe vom Sandwichtyp befähigt. Da die Bindungsart des Nickelabenzolliganden in **3**⁺ analog zu der von Benzol in [CpRu(C₆H₆)]⁺ 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**-BF₄: 1.17 g (3.5 mmol) **1** und 1.45 g (3.6 mmol) 2-BF₄ werden in 100 mL Nitromethan 12 h bei 60 °C gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels unter reduziertem Druck chromatographiert man den Rückstand über Al₂O₃, Aktivitätsstufe III, mit Aceton als Laufmittel. Die rote Fraktion ergibt 0.9 g 3-BF₄ (48 % bezogen auf **1**). Eine weitere Reinigung ist durch Lösen in Propionsäureanhydrid und Ausfällen mit Diethylether möglich. ¹³C-NMR (125.7 MHz, CD₃NO₂, 25 °C): δ = 167.7 (C1), 103.8 (C2), 101.5 (C₅Me₅), 96.4 (C₄H₄), 91.9 (C3), 21.0 (Me), 11.0 (C₅Me₅); ¹H-NMR (500 MHz, CD₃NO₂, 25 °C): δ = 9.7 (d, ⁴J = 1.2 Hz, 2H; CH), 5.7 (t, ⁴J = 1.2 Hz, 1H; CH), 5.68 (s, 5H; Cp), 2.2 (s, 6H; Me), 1.9 (s, 15H; C₅Me₅).

Eingegangen am 24. November 1993 [Z 6509]

- [1] J. 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. Bleeke, *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**-BF₄: ENRAF-Nonius CAD4; Mo_{Kα}-Strahlung, Graphitmonochromator; empirische Absorptionskorrektur (PSI [22]); Intensitätsdaten mit ω-Scan bei 258 K gesammelt. Dunkelrotes Stäbchen: 0.1 × 0.2 × 0.5 mm, orthorhomatische Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61); *a* = 15.792(5), *b* = 14.339(4), *c* = 19.578(4) Å, *V* = 4433(2) Å³, *Z* = 8, $\rho_{\text{ter.}} = 1.618 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 15.60 \text{ cm}^{-1}$, *F*(000) = 2192; 3475 Reflexe mit $3 < \theta < 24^\circ$, 2070 symmetrieeinabhängige mit $I > 1.5 \sigma(I)$ in Strukturlösung und Verfeinerung [23] für 289 Parameter; Orientierungsfehlordnung des BF₄⁻-Ions um eine lokale dreizählige Achse mit Splitpositionen für drei der vier Fluoratome; *R* = 0.057, *R_w* = 0.053, *w⁻¹* = $1/\sigma^2(F_0)$; H-Atome in Struktur faktorrechnung. 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, *Synth. Inorg. Met. Org. Chem.* **1972**, *2*, 249.
- [17] K. Jonas, G. Koepke, 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. Prewo, 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 Current X-Ray Data Collection and Crystal Structure Determination*, in *Computing in Crystallography* (Hrsg.: H. Schenk, R. Olthof-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 Rüther, Nathalie Le Narvor, Ulli Englert und Wolfgang Kläui

Synthesen und Komplexbildungseigenschaften der Sauerstoff-Tripodliganden $[(\text{Cp}, \text{Cp}^*)(\text{Co}, \text{Rh})\{\text{PO}(\text{OR})_2\}_3]^-$ (Tp^1 ; $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) sind in den vergangenen Jahren ausführlich untersucht worden^[1, 2]. 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 Co^{III}, Rh^{III} und Ir^{III} eingesetzt werden, was einen monoanionischen Liganden liefert. Da die Ladung wesentlich zu den Komplexbildungseigenschaften der harten Tripodliganden beträgt, war es wünschenswert, diese durch Verwendung eines Trägermetalls M^{II} zu erhöhen. Hierfür kommt einzig Ru (allenfalls noch Os) in Frage.

Die Synthese der Natriumsalze der neuen dianionischen Tripodliganden Tp^{II} , $[\text{Cp}^*\text{Ru}^{\text{II}}\{\text{PO}(\text{OR})_2\}_3]^{2-}$ (**1a**²⁻ ($\text{R} = \text{Et}$) und **1b**²⁻ ($\text{R} = \text{Me}$)), gelingt nach Schema 1 ausgehend von $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}_2\}_2]$ durch Umsetzung mit NaPO(OEt)₂ in EtOH/THF, wobei der Alkohol als Reduktionsmittel dient. Das Salz Na₂-**1a** wird aus der zur Trockne eingeengten Reaktionsmischung mit Pentan extrahiert. Das Methoxiderivat **H₂**-1b ist durch Umsetzung mit Methanol oder aus dem Methoxid $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{OMe})\}_2]$ durch Reaktion mit dem Phosphonsäureester HPO(OMe)₂ in Ether zugänglich. Durch NaH wird **H₂-1b** deprotoniert, Alkoholat führt zu einem Gleichgewicht zwischen **H₂-1b** und **1b**²⁻, wobei der zweite pK_s -Wert von **H₂-1b** dem von MeOH ähnlich sein dürfte.

Im ¹H-NMR-Spektrum erscheint das Cp*-Signal von z.B. **H₂-1b** durch Kopplung mit den Phosphoratomen als Quartett ($\delta = 1.87$, ${}^4J_{\text{H},\text{P}} = 2.2 \text{ Hz}$), das Signal der POMe-Gruppen ist ein virtuelles Quartett ($\delta = 3.55$, vq, ${}^3J_{\text{H},\text{P}} = 11.2 \text{ Hz}$). Na₂-**1a** in Benzol gibt nur drei breite Signale für die drei Protonensorten, was auf eine unsymmetrische Koordination, vermutlich in einem Oligomer^[3], hinweist. In CD₃OD werden die Signale wegen teilweiser Protonierung des Salzes gemittelt; das Spektrum ist dem der Säure ähnlich. Bei **H₂-1b** werden in CD₃OD die OCH₃- langsam gegen OCD₃-Gruppen ausgetauscht. Werden die Phosphonsäureester HPO(OEt)₂ oder HPO(O*i*Pr)₂ mit $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{OMe})\}_2]$ umgesetzt und in Gegenwart von MeOH aufgearbeitet, so findet man nur **H₂-1b**. Die leichte nucleophile Verdrängung der OR-Reste dürfte auch der Grund für die spontane Zersetzung von **H₂-1b** in Wasser und Acetonitril sein. Durch diese Verdrängung sind aber auch Komplexe mit verschiedenen OR-Gruppen leicht zugänglich. Die Tp^1 -Verbindungen sind hingegen recht robust.

Unter geeigneten Bedingungen lassen sich Metalle, Nichtmetalle oder entsprechende Fragmente L_nM mit Tp^{II} komplexiere (Schema 1). Mit PhB₂Cl₂ entsteht aus **1a**²⁻ oder **H₂-1b** (am

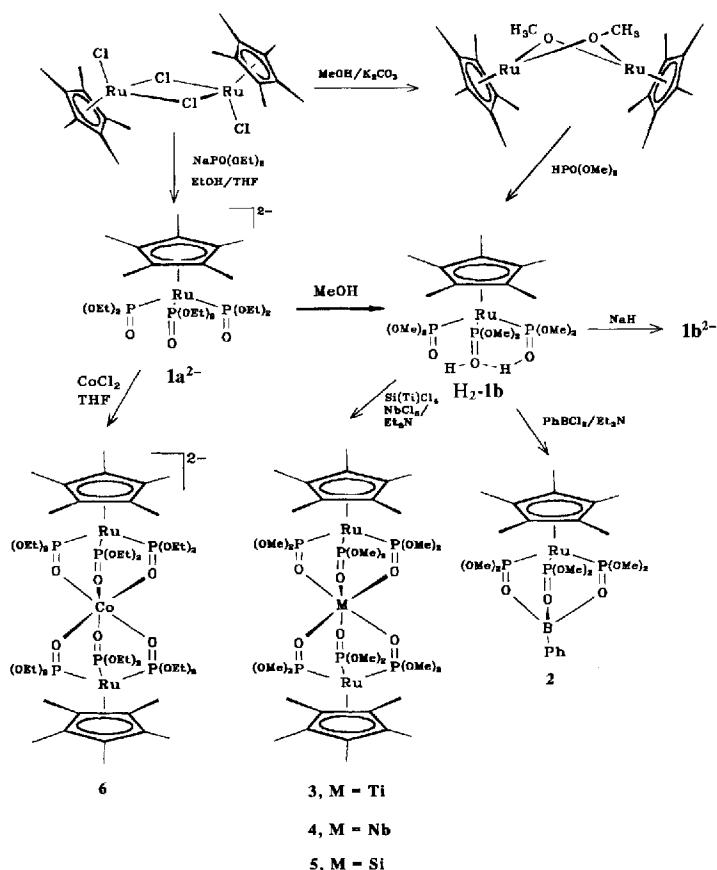
[*] Prof. Dr. U. Kölle, T. Rüther, N. Le Narvor^[+], U. Englert
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-52074 Aachen
Telefax: Int. + 241/8888-288

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 RuCl₃.

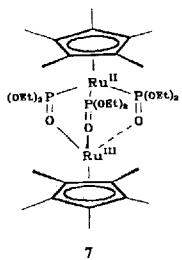
Beispiel von $\text{H}_2\text{-1b}$) in Gegenwart von Et_3N der Monotripod-Phenylborat-Komplex **2**. Umsetzung von **1b** oder $\text{H}_2\text{-1b}$ mit TiCl_4 , NbCl_5 oder SiCl_4 liefert die Bistripod-Neutralkomplexe **3**, **4** bzw. **5**. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des paramagnetischen Nb^{IV} -Komplexes **4** weist zwar verbreiterte, aber kaum paramagnetisch verschobene Signale auf, wie dies zum Teil auch bereits für paramagnetische Tp^I -Komplexe beobachtet wurde. Der Si-Komplex **5** ist durch ein Septett im $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum bei $\delta = 200$ (sechsfach sauerstoffkoordiniertes Si^[4]) und eine ^{29}Si - ^{31}P -Kopplung von 14 Hz charakterisiert. Aus $\text{Na}_2\text{-1a}$ und CoCl_2 in THF wurde der Bistripodkomplex von Co^{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 NaOP(OEt)_2 in THF ohne ein zusätzliches Reduktionsmittel gebildet. Unter teilweiser Reduktion von Ru^{III} zu Ru^{II} , vermutlich durch das Phosphonat, entsteht der tiefgrüne, paramagnetische, gemischtkovalente Monotripodkomplex **7**.

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



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

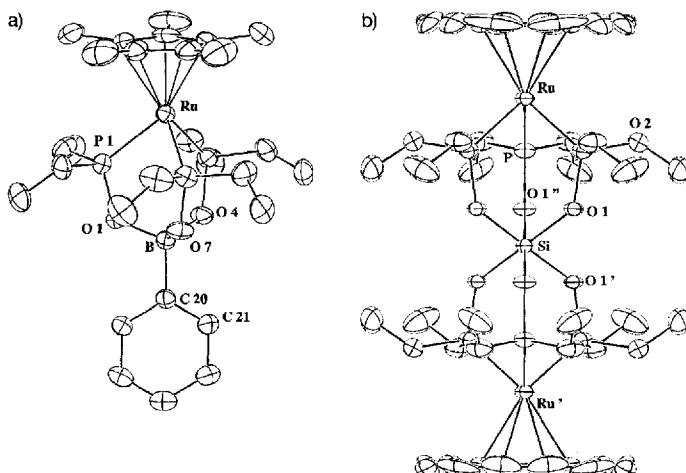


Abbildung 1. a) ORTEP-Darstellung von $[\text{Cp}^*\text{Ru}\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}_3\text{BPh}]$ **2**. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: B-O1 1.484(6), B-O4 1.515(4), B-C20 1.609(6), P-O(Mittel) 1.563(4), Ru-P(Mittel) 2.237(2), Ru-C_{Cp} 2.236–2.250(5); P-P(Ru-Mittel) 85.03(6), O-B-O(Mittel) 109.9(4). b) ORTEP-Darstellung von $[\{\text{Cp}^A\text{Ru}\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}_2\text{Si}]$ **5'**. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: 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^[9]. Das Si-Atom ist oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert, mit einer leichten Stauchung in Richtung der dreizählig Achse (O-Si-O-Winkel 87.1(1) und 92.9(1) $^\circ$). Der Si-O-Abstand von 1.787(2) \AA ähnelt den Werten in $[\text{Si}(\text{brenzcat})_3]^{2-}$ (1.813(3), 1.775(3), 1.765(3) \AA ^[10] und $[\text{HN}\{(\text{CH}_2)_3\text{O}-2,3-(\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\}_3\text{Si}]^{11+}$ ^[11] den einzigen weiteren strukturell charakterisierten Beispielen für molekulares, sechsfach sauerstoffkoordiniertes Silicium sowie den Abständen in hexakoordinierten Silikaten (1.73–1.80 \AA ^[12]), 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 Ligandenfeld-eigenschaften von Tp^{II} wurden anhand des Co^{II} -Komplexes **6** bestimmt. Zwei Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich des Spektrums bei 18620 und 17150 cm^{-1} werden den Übergängen $^4\text{A}_{2g} \leftarrow ^4\text{T}_{1g}$ und $^4\text{T}_{2g} \leftarrow ^4\text{T}_{1g}$ zugeordnet. Aus dem Verhältnis der Wellenzahlen^[13] erhält man $Dq = 902 \text{ cm}^{-1}$ und $B = 784 \text{ cm}^{-1}$. Damit hat Tp^{II} eine etwas höhere Ligandenfeldstärke als Tp^I ($Dq = 825 \text{ cm}^{-1}$ ^[2]), eine geringere als Wasser ($Dq = 981 \text{ cm}^{-1}$) und gegenüber beiden einen deutlich kleineren nephelauxetischen Parameter ($B(\text{Tp}^I) = 820$, $B(\text{H}_2\text{O}) = 872 \text{ cm}^{-1}$), d. h. die Bindungen sind stärker kovalent.

Überraschend ist die Resistenz des Zentralmetalls gegenüber elektrochemischen Redoxwechseln. Während für die Komplexe $[(\text{Tp}^I)_2\text{M}]$ Elektrodenreaktionen für viele d-Metalle gefunden wurden^[14, 15], war Ti^{IV} in **3** an der Elektrode ebenso inert gegenüber Reduktion wie Co^{II} in **6** gegenüber Oxidation. Der Si-Komplex **5** zeigt im Cyclovoltammogramm^[15, 16] 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 $\text{Ru}^{II}/\text{Ru}^{III}$ der Trägermetall-

le. Diese relativ leichte Oxidierbarkeit des Liganden steht im Gegensatz zu den äußerst redoxstabilen Tp^{I} -Verbindungen^[14] 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 Tp^{I} und Tp^{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 Ru^{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 [$\text{Tp}^{\text{I}}\text{RuCp}^*$]^[15]. Die Redoxpotentiale in $\text{Tp}^{\text{II}}\text{M}$ -Komplexen sind also gegenüber den Tp^{I} -Komplexen nochmals kathodisch verschoben.

Mit dem Tp^{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

H₂-1b: In einer Lösung von 630 mg (1.18 mmol) [{Cp*Ru(OMe)}₂] in 60 mL Et₂O werden 0.65 mL (7.08 mmol) HP(O)(OMe)₂ gespritzt. Nach 4 h Röhren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der dunkelbraune, ölige Rückstand mit 50 mL Pentan gerührt und anschließend filtriert. Bei -78 °C werden Verunreinigungen und überschüssiges HP(O)(OMe)₂ ausgefroren. Das Produkt bleibt nach Einengen der dekantierten Pentanlösung zur Trockne als hellbraunes Pulver zurück (1.13 g, 85%).

2: In einer auf -78 °C gekühlten Lösung von 360 mg (0.636 mmol) H₂-**1** werden 20 mL Pentan, 152 mg PhBCl₂ (0.954 mmol, 0.13 mL) und 206 mg Et₃N (1.908 mmol, 0.26 mL) gespritzt. Es bildet sich sofort ein Niederschlag von Et₃HNCl. Man röhrt 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 °C gekühlten Lösung von 623 mg (1.1 mmol) H₂-**1b** in 25 mL Ether werden 1.1 mmol SiCl₄, TiCl₄ bzw. NbCl₅ und 0.61 mL (4.4 mmol) Et₃N gegeben, wobei sofort Et₃HNCl 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) Na₂-**1a** in 15 mL THF werden 19 mg (0.15 mmol) CoCl₂ 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 eingeeengt. Nach Trocknen im Hochvakuum bleibt ein graublaues Pulver zurück.

Na₂-1a: 90% Ausbeute; ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.01 (br. s; Cp*), 1.31 (br. t; POCH₂CH₃), 4.0 (br.; POCH₂CH₃); ³¹P-NMR: δ = 134.7 (br. s); IR (KBr): ν = 1049 (P=O-C), 1080 (P=O), 532 cm⁻¹ (δ-P=O).

Na₂-1b: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.98 (br. s; Cp*), 3.53 (br.; POCH₃).

H₂-1b: 85% Ausbeute; ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.87 (q, ⁴J(H,P): 2.2 Hz; Cp*), 3.55 (vq, ³J(H,P) = 11.2 Hz), 10.8 (br.; POH); ³¹P-NMR: δ = 144.7; IR (KBr): ν = 1178 (P=O), 882 (vP-OH), 534 (δP=O), 595 cm⁻¹ (δP-OH); MS: m/z (%): 566 (5, M⁺), 565 (8, M - H), 534 (25, M - MeOII), 502 (23, M - 2MeOH), 424 (40, Cp*RuP₂(O)(OMe)₃); Analyse für C₁₆H₃₅O₉P₃Ru (565.5): ber.: C, 33.98; H, 6.24; gef.: C, 32.97; H, 6.33.

2a: 65% Ausbeute; ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.90 (q, ⁴J(H,P) = 2.2 Hz; Cp*), 3.52 (vq, ³J(H,P) = 11.3 Hz; OMe); ³¹P-NMR: δ = 135.3; IR (KBr): ν = 1056 (vP-O-C), 1070 cm⁻¹ (vP=O); MS: m/z (%): 652 (80, M⁺), 575 (12, M - Ph), 542 (13, M - P(O)(OMe)₂); Analyse für C₂₂H₃₈BO₉P₃Ru (652.3): ber.: C, 40.50; H, 5.88; gef.: C, 41.16; H, 5.92.

3: 48% Ausbeute; ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.03 (q, ⁴J(H,P) = 2.1 Hz; Cp*), 3.68 (vq, ³J(H,P) = 10.9 Hz; OMe); ³¹P-NMR: δ = 149.6; IR (KBr): ν = 1046, 1016 (vP-O-C), 1060 (vP=O), 649 cm⁻¹ (δP=O); Analyse für C₃₂H₆₆O₁₈P₆Ru₂Ti (1174.8): ber.: C, 32.71; H, 5.67; gef.: C, 32.70; H, 5.76.

4: 58% Ausbeute; ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.35 (br. s; Cp*), 3.67 (br. s; OMe); ³¹P-NMR: δ = 148.9; IR (KBr): ν = 1051, 1023 (vP-O-C), 1070 cm⁻¹ (P=O),

FAB-MS: m/z (%): 1175 (44, M - MeO₂), 1128 (20, M - 2OMe), 719 (45, LNb(OMe)₂); Analyse für C₃₂H₆₆O₁₈P₆Ru₂Nb (1219.8): ber.: C, 31.51; H, 5.45; gef.: C, 31.44; H, 5.33.

5: 46% Ausbeute; ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.05 (q, ⁴J(H,P) = 2.1 Hz; Cp*), 3.68 (vq, ³J(H,P) = 11.1 Hz; OMe); ³¹P-NMR: δ = 132.5; IR (KBr): ν = 1057, 1022 (vP-O-C), 1090 (P=O), 555 (δP=O), 696 cm⁻¹ (vSi-O); Analyse für C₃₂H₆₆O₁₈P₆Ru₂Si (1154.8): ber.: C, 33.28; H, 5.77; gef.: C, 32.97; H, 5.92.

6: 74% Ausbeute; ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 15 (sbr; Cp*), 2.8 (br; OCH₂CH₃), -1.4 (br; OCH₂CH₃); IR (KBr): ν = 1042, 1030 (vP-O-C), 1096 (P=O), 584 cm⁻¹ (δP=O); FAB-MS: m/z (%): 1401 (57, M⁺), 1355 (50, M - 2Na), 798 (32, L(P)(OC₂H₅)₂Co), 649 (50, LHC₆).

7: 96% Ausbeute; ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.3 (br, 18 H; OCH₂CH₃), 4.08 (br, 12 H; OCH₂CH₃), 2.08 (br, 15H; Cp*Ru^{II}P₃), -3.03 (br, 15 H; Cp*Ru^{III}O₃); FAB-MS: m/z (%): 885 (100, M⁺), 839 (20, M - EtOH₂), 795 (10, M - Et₂O₂H), 467 (20, Cp*RuPOH (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, J. D. Cargioli, E. A. Williams, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 13-17.
- [5] Kristallstrukturanalysen: ENRAF-Nonius CAD4; Mo_{Kα}-Strahlung, Graphitmonochromator. **2:** Intensitätsdaten mit Ω-2θ-Scan bei Raumtemperatur gesammelt; hellgelber Kristall 0.3 × 0.3 × 0.2 mm, monoklin, Raumgruppe P₂₁/n (Nr. 14); a = 10.352(3), b = 20.067(2), c = 14.323(2) Å, β = 98.21(2)°, V = 2945(2) Å³, Z = 4, ρ_{ber.} = 1.469 g cm⁻³, μ(Mo_{Kα}) = 7.25 cm⁻¹, F(000) = 1344; 9258 Reflexe mit θ < 30°, davon 4085 symmetriuneutral mit I > 2σ(I) für Strukturlösung und Verfeinerung [6], 394 Parameter, empirische Absorptionskorrektur (PSI [7]), Splitting 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/a²(F₀). **5'-CH₂Cl₂:** Kristalle durch langsames Abkühlen einer konzentrierten CH₂Cl₂-Lösung von Raumtemperatur auf -30 °C, Ω-Scan, Messung bei -15 °C, farbloser Kristall 0.3 × 0.2 × 0.2 mm, rhomboedrisch, Raumgruppe R₃m (Nr. 166), hexagonal aufgestellt; a = 15.798(6) Å, V = 4060(5) Å³, Z = 3, ρ_{ber.} = 1.556 g cm⁻³, μ(Mo_{Kα}) = 9.04 cm⁻¹, F(000) = 1956, 2886 Reflexe mit 3 < θ < 22° davon 587 symmetriuneutral mit I > 1.5σ(I) für Strukturlösung und Verfeinerung [6], 80 Parameter; Si in 3 m, Ru auf 3 m, P auf m, Cp⁺ fehlgeordnet um 3, CH₂Cl₂ fehlgeordnet um 3 m; H-Atome an den fehlgeordneten Ringen nicht berücksichtigt; R = 0.054, R_w = 0.070, w⁻¹ = 1/a²(F₀). 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. Olthof-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. Hörrig, 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, CH₂Cl₂, Bu₄NPF₆, Pt-Arbeitselektrode, wäßrige gesättigte Kalomelreferenzelektrode (E_{1/2}(Ferrocen⁺/Ferrocen⁰) = 0.4 V, v = 100 mV s⁻¹).