

graphischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100423“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

- [6] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 1068.  
 [7] N. J. Mammano, A. Zalkin, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 297.  
 [8] K. Michiko, H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 1455.  
 [9] K. Michiko, H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 2327.  
 [10] W. H. Jr. Morrison, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2331.  
 [11] K. Y. Wong, P. N. Schatz, *Prog. Inorg. Chem.* **1981**, *28*, 369.  
 [12] a) H. G. Jang, S. J. Geib, Y. Kaneko, M. Nakano, M. Sorai, A. L. Rheingold, B. Montez, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 173; b) S. M. Oh, S. R. Wilson, D. N. Hendrickson, S. E. Woehler, R. J. Wittebort, D. Inniss, C. E. Strouse, *ibid.* **1987**, *109*, 1073; c) S. E. Woehler, R. J. Wittebort, S. M. Oh, T. Kambara, D. N. Hendrickson, D. Inniss, C. E. Strouse, *ibid.* **1987**, *109*, 1063; d) Y. Kaneko, M. Nakano, M. Sorai, H. G. Jang, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1067; e) R. D. Cannon, R. P. White, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 195.  
 [13] T.-Y. Dong, L. L. Lai, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *509*, 131.

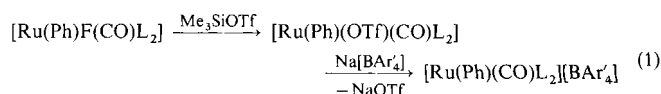
## [Ru(Ph)(CO)(PrBu<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, ein einzigartiger 14-Elektronen-Ru<sup>II</sup>-Komplex mit zwei agostischen Wechselwirkungen\*\*

Dejian Huang, William E. Streib, Odile Eisenstein\* und Kenneth G. Caulton\*

Der Ligand PrBu<sub>2</sub>Me (L) ist, selbst im Vergleich zu PrPr<sub>3</sub> und PCy<sub>3</sub> (Cy = Cyclohexyl), sterisch sehr anspruchsvoll. Folglich verringert dieser Ligand die Enthalpie der Addition von PhCCPh oder auch des kompakten MeNC an [Ru(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] merklich, und ein Phosphanmolekül dissoziiert spontan und vollständig aus dem Komplex [Ru(CO)<sub>2</sub>L<sub>3</sub>].<sup>[1]</sup> Die beiden *t*Bu-Gruppen haben einen ähnlich großen Einfluß. Dieser äußert sich z.B. darin, die *ortho*-Metallierung bei dem Komplex [Ir(H)<sub>2</sub>X(PrBu<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>] unter Bildung von [IrHX(PrBu<sub>2</sub>Ph){η<sup>2</sup>-P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>}] zu unterstützen und dabei, selbst bei diesem 16-Elektronen-Komplex, eine Dissoziation von PrBu<sub>2</sub>Ph zu bewirken.<sup>[2]</sup> Neben der Phenylmetallierung wurde auch die *tert*-Butylmetallierung beobachtet. [RuH(CH<sub>3</sub>)(CO)(PrBu<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] setzt bereits bei –40 °C unter Metallierung einer *t*Bu-Gruppe Methan frei.<sup>[1]</sup> Wir berichten hier, daß das Phosphan PrBu<sub>2</sub>Me den bemerkenswerten Fall eines Komplexes ermöglicht, in dem zwei agostische Wechselwirkungen zwischen zwei Alkylgruppen und einem Metallzentrum auftreten.

Voraussetzung dieser Beobachtung ist die Erzeugung eines Metallzentrums, das über zwei leere Valenzorbitale verfügt, d. h. die Synthese eines 14-Valenzelektronen-Komplexes. Die Abspaltung eines Halogenids aus einem 16-Elektronen-Komplex sollte zum Ziel führen. Um höchstmögliche Elektrophilie in

einem 14-Elektronen-Komplex zu erreichen, sollte die Koordinationssphäre nach Möglichkeit keine π-Donor-Liganden enthalten. Die Halogenidabspaltung verringert auch die Wahrscheinlichkeit, den ungesättigten Zustand durch Dimerisierung über Halogenbrücken, z. B. durch Bildung von Komplexen des Typs [L<sub>n</sub>M(μ-Cl)<sub>2</sub>ML<sub>n</sub>], zu verlieren. Kann aus [RuCl(CO)(NO)L<sub>2</sub>] und Na[BAR'<sub>4</sub>] (Ar' = 3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) durch Salz-Metathese der Komplex [Ru(CO)(NO)L<sub>2</sub>][BAR'<sub>4</sub>]<sup>[3]</sup> erzeugt werden, so gelingt die analoge Reaktion nicht mit dem Komplex [Ru(Ph)Cl(CO)L<sub>2</sub>]. Auch der Versuch, in [Ru(Ph)Cl(CO)L<sub>2</sub>] das Cl<sup>–</sup> durch OTf<sup>–</sup> unter Verwendung von AgOTf (OTf<sup>–</sup> = CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>–</sup>) auszutauschen, mißlingt. [Ru(Ph)Cl(CO)L<sub>2</sub>] kann jedoch in einer Salz-Metathese mit CsF in Aceton quantitativ zu [Ru(Ph)F(CO)L<sub>2</sub>] umgesetzt werden. Die Reaktion von [Ru(Ph)F(CO)L<sub>2</sub>] mit einem Äquivalent Me<sub>3</sub>SiOTf ergibt dann [Ru(Ph)(OTf)(CO)L<sub>2</sub>] in quantitativer Ausbeute. Die anschließende Umsetzung mit Na[BAR'<sub>4</sub>] in Methylenchlorid bei 20 °C (5 min) ergibt quantitativ [Ru(Ph)(CO)L<sub>2</sub>][BAR'<sub>4</sub>] [Gl. (1)].



Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C) von [Ru(Ph)(CO)L<sub>2</sub>][BAR'<sub>4</sub>] zeigt nur drei breite Signale für die Phenylprotonen. Im Gegensatz dazu zeigen sich fünf Phenylprotonen-Signale bei den fünffach koordinierten Ru-Komplexen [Ru(Ph)X(CO)L<sub>2</sub>], d. h. die Phenylringrotation muß auf der <sup>1</sup>H-NMR-Zeitskala langsam sein.<sup>[4]</sup> Zwei virtuelle *t*Bu-Triplets sprechen für eine starre, nichtplanare Geometrie des [Ru(Ph)(CO)L<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Ions, wobei die beiden Phosphan-Liganden *trans* zueinander stehen. Die CO-Streckfrequenz (1958 cm<sup>–1</sup>) dieses Komplexkations ist in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> die gleiche wie in Fluorbenzol, ein Hinweis darauf, daß kein Lösungsmittel an Ru koordiniert. Der sehr hohe ν(CO)-Wert entspricht einem sehr elektronenarmen Metallzentrum. Die ν(CO)-Werte der anderen Komplexe in Gleichung (1) liegen im Bereich von 1890 bis 1921 cm<sup>–1</sup>. In beiden Lösungsmitteln werden auch zwei Banden bei 2722 und 2672 cm<sup>–1</sup> beobachtet.<sup>[5]</sup> Diese beiden Banden im Streckschwingungsbereich agostischer C-H-Bindungen deuten zwei agostische Wechselwirkungen in diesem Komplex an. Der Versuch, die entsprechenden Protonen <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu sehen, mißlang selbst bei –60 °C.<sup>[6]</sup> Um den endgültigen Beweis für die agostische Wechselwirkung und die Struktur dieses Komplexes zu erbringen, wurde ein Einkristall, der aus mit Pentan überschichtetem Fluorbenzol bei Raumtemperatur gewachsen war, für eine Röntgenbeugungsanalyse<sup>[7]</sup> ausgewählt. Die Struktur von [Ru(Ph)(CO)L<sub>2</sub>][BAR'<sub>4</sub>] im Kristall bestätigt, daß das Anion [BAR'<sub>4</sub>]<sup>–</sup> nicht direkt an Ru gebunden ist und zeigt die nichtplanare Geometrie der zentralen Ru(C<sub>ipso</sub>)(CO)P<sub>2</sub>-Einheit (Abb. 1); diese gleicht einem Oktaeder, bei dem zwei *cis*-Liganden fehlen. Die Phosphan-Liganden sind *trans*-ständig (P–Ru–P = 167.9°), und CO und Phenyl-C<sub>ipso</sub> stehen *cis* (C–Ru–C = 93.5°). Es gibt keine Anhaltspunkte für agostische Wechselwirkungen zwischen Ru und den *ortho*-Phenylprotonen (Ru–C<sub>ipso</sub>–

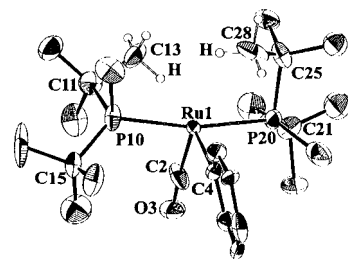


Abb. 1. Struktur von [Ru(Ph)(CO)L<sub>2</sub>]<sup>+</sup> im Kristall (ORTEP). Die Wasserstoffpositionen wurden berechnet, und nur die Wasserstoffatome der agostischen Methylgruppen werden gezeigt. Diese wurden idealisiert (C–H = 1.05 Å, gestaffelte Konformation). Ru–C2: 1.799(14) Å, Ru–C4: 2.058(12) Å.

[\*] Prof. O. Eisenstein  
 Laboratoire de Structure et Dynamique des Systèmes Moléculaire et Solides, UMR5636  
 Université de Montpellier 2  
 F-34095 Montpellier Cedex 5 (Frankreich)  
 E-mail: eisenst@lsd.univ-montp2.fr  
 Prof. K. G. Caulton, D. Huang, W. E. Streib  
 Department of Chemistry and Molecular Structure Center  
 Indiana University  
 Bloomington, IN 47405-4001 (USA)  
 E-mail: caulton@indiana.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch ein internationales NSF/PICS-Stipendium von der amerikanischen National Science Foundation (NSF) und dem französischen Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) gefördert. O. E. dankt E. R. Davidson für Rechenzeit.

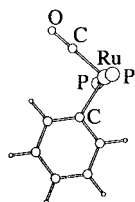


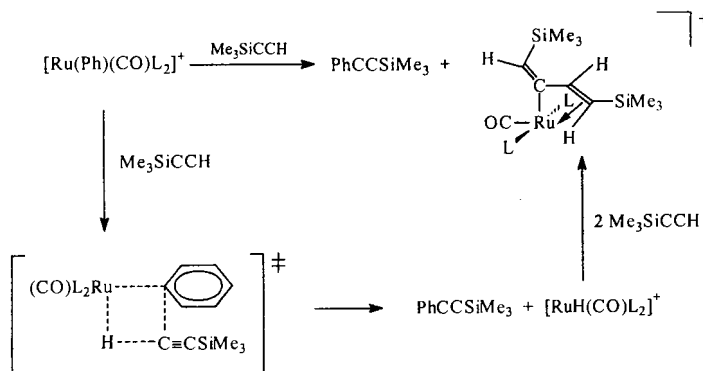
Abb. 2. Berechnete Struktur von  $[\text{Ru}(\text{Ph})(\text{CO})(\text{PH}_3)_2]^+$ . Ausgewählte Strukturparameter:  $\text{Ru}-\text{C}(\text{O}) = 1.83 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ru}-\text{C}(\text{Ph}) = 2.03$ ,  $\text{Ru}-\text{P} = 2.42$ ,  $\text{Ru}-\text{C}-\text{O} = 178.9^\circ$ .

$\text{C}_{\text{ortho}} = 121 \pm 4^\circ$ , d. h. der Phenylligand ist monohapto gebunden. Das Kation hat dennoch zwei agostische C-H-Ru-Wechselwirkungen (zu einer *t*Bu-Gruppe jedes Phosphans jeweils eine). Die kürzesten Ru-C<sub>Phosphan</sub>-Abstände betragen  $2.87 \text{ \AA}$  (zu C13) und  $2.88 \text{ \AA}$  (zu C28). Diese Abstände sprechen für starke agostische Wechselwirkungen.<sup>[8]</sup> Die Winkel Ru-P-C sind kleiner, wenn agostische Wechselwirkungen vorhanden sind: Ru1-P10-C11 ( $98.1(3)^\circ$ ) ist  $28^\circ$  kleiner als Ru1-P10-C15 ( $126.1(4)^\circ$ ) und Ru1-P20-C25 ( $96.6(3)^\circ$ ) ist  $25^\circ$  kleiner als Ru1-P20-C21 ( $121.7(6)^\circ$ ). Im Unterschied dazu liegen normale Ru-P-C( $\text{Me}_3$ )-Werte gewöhnlich im Bereich von  $115^\circ$ . Außerdem gehören die P-C-CH<sub>3</sub>-Winkel, deren CH<sub>3</sub>-Gruppen agostische Wechselwirkungen eingehen, zu den kleinsten in diesem Molekül (C13 und C28:  $103.3(1)$  bzw.  $104.2(12)^\circ$ ). Während die C-C-Bindungen, an denen agostische Methylgruppen beteiligt sind, nicht signifikant länger sind als die anderen C-C-Bindungen, sind die P-C-Bindungen zu „agostischen *t*Bu-Gruppen“  $3-4 \sigma$  ( $0.06 \text{ \AA}$ ) länger als die zu nichtagostischen *t*Bu-Gruppen. Die agostische Wechselwirkung führt in erster Linie zur Winkeldeformation an P und C, es gibt aber auch einige Hinweise darauf, daß die P-C-Bindungen genügend „weich“ sind, um gedehnt zu werden. Formell versorgen die zwei agostischen Wechselwirkungen die beiden vakanten Ru-Orbitale mit vier Elektronen. Das Auftreten von zwei agostischen Wechselwirkungen in diesem Kation zeigt das Widerstreben, in Abwesenheit eines  $\pi$ -Donor-Liganden, auf einem 16-Elektronen-Zustand stehen zu bleiben. Außerdem wird eine intramolekulare agostische Wechselwirkung offensichtlich der Wechselwirkung mit F, H oder dem  $\pi$ -System von  $[\text{BAR}'_4]^-$  vorgezogen, d. h. dieses Anion ist tatsächlich „inert“. Daß die *tert*-Butyl- der Methyl-C-H-Gruppe als Donor vorgezogen wird, muß der besseren sterischen Annäherung der ersteren (Bildung eines fünfgliedrigen Ringes) gegenüber der letzteren (Bildung eines viergliedrigen Ringes) zugeschrieben werden. Insgesamt zeigt das Auftreten zweier agostischer Wechselwirkungen in diesem Ru<sup>II</sup>-Komplex, daß es sich um eine starke Lewis-Säure oder eine schwache  $\pi$ -Base handelt.

Die Struktur des Modellkomplexes  $[\text{Ru}(\text{Ph})(\text{CO})(\text{PH}_3)_2]^+$  wurde durch Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Kalkulationen (B3LYP) unter Verwendung von Gaussian 94 ohne Symmetrie-beschränkungen optimiert.<sup>[9]</sup> Dabei sollten Informationen über die inhärenten strukturellen Eigenschaften des Ru-Zentrums und des Phenyl-Liganden (*ortho*-agostische Wechselwirkung ja oder nein) in Abwesenheit des Einflusses von sperrigen Phosphansubstituenten erhalten werden. Die Geometrie geringster Energie ist die eines Oktaeders mit zwei nicht besetzten, *cis*-ständigen Koordinationsstellen. Der berechnete P-Ru-P-Winkel beträgt  $176.6^\circ$  und der OC-Ru-C<sub>*ipso*</sub>-Winkel  $97.4^\circ$  (die experimentellen Werte liegen bei  $167.9^\circ$  bzw.  $93.5^\circ$ ). Dies zeigt, daß die (unerwartete)<sup>[10]</sup> nichtplanare Struktur des RuC<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Zentrums von  $[\text{Ru}(\text{Ph})(\text{CO})(\text{PrBu}_2\text{Me})_2]^+$  nicht durch die beiden agostischen Wechselwirkungen verursacht wird. Eine d<sup>6</sup>-Konfiguration bevorzugt vielmehr eine verbogene ML<sub>4</sub>-Struktur, bei der ein Winkel nahe  $90^\circ$  liegt. Dies ermöglicht es drei besetzten Metall-d-Orbitalen, nichtbindend (statt antibindend) zu sein. Die Liganden mit dem stärksten *trans*-Einfluß, CO und Phenyl,

bevorzugen jeweils eine Position *trans* zu einer leeren Koordinationsstelle. Diese Struktur bewirkt, daß die beiden LUMOs, *trans* zum CO- und Phenyl-Liganden ausgerichtet, auf einem relativ hohen Energieniveau sind, wodurch diese Komplexe ziemlich beständig sind. Der CO-Ligand ( $\pi^*$ -Orbital) stabilisiert zwei der besetzten d-Orbitale und verhindert (zusammen mit der kationischen Ladung) eine oxidative Addition des Metallzentrums an irgendeine der C-H-Bindungen. Die leichte Drehung des Phenylrings ( $18^\circ$ ) aus der OC-Ru-C<sub>*ipso*</sub>-Ebene, wie sie bei  $[\text{Ru}(\text{Ph})(\text{CO})(\text{PrBu}_2\text{Me})_2]^+$  beobachtet wird, kann nicht durch die Berechnungen am Modellkomplex reproduziert werden und wird auf die *t*Bu- und Me-Substituenten der experimentellen Spezies zurückgeführt. Die optimierte Struktur des Modellkomplexes zeigt keine agostische Wechselwirkung, an der die neben den leeren Koordinationsstellen befindlichen *ortho*-Phenylprotonen beteiligt sind ( $\text{Ru}-\text{H} = 2.84 \text{ \AA}$ ). Offensichtlich ist ein  $\sigma$ -gebundener Phenylring zu starr für die Beteiligung einer *ortho*-CH-Gruppe an einer agostischen Wechselwirkung mit dem Metallzentrum.

$[\text{Ru}(\text{Ph})(\text{CO})\text{L}_2][\text{BAR}'_4]$  ist zwar sehr luftempfindlich, aber bis  $100^\circ\text{C}$  thermisch stabil (acht Stunden in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ). Mit H<sub>2</sub> reagiert der Komplex ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ) beim Mischen sofort unter Bildung von Benzol, HL<sup>+</sup> und einigen anderen phosphanhaltigen Produkten. Mit Me<sub>3</sub>SiCCH reagiert er bei  $25^\circ\text{C}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) beim Mischen quantitativ zu PhCCSiMe<sub>3</sub> und  $[\text{Ru}\{\eta^3-(\text{Me}_3\text{Si})\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}(\text{SiMe}_3)\}(\text{CO})\text{L}_2][\text{BAR}'_4]^{[11]}$  (Schema 1). Für die schwache  $\pi$ -Base  $[\text{Ru}(\text{Ph})(\text{CO})\text{L}_2]^+$  ist die Wahrscheinlichkeit einer oxidativen Addition gering. Für diese Reaktion schlagen wir deshalb eine hochselektive  $\sigma$ -Bindungsmetathese als Mechanismus vor. Die agostische Wechselwirkung schränkt in keiner Weise die Reaktivität dieses 14-Elektronen-Komplexes ein.



Schema 1.

### Experimentelles

**$[\text{Ru}(\text{Ph})\text{Cl}(\text{CO})\text{L}_2]$ :** Eine Lösung von  $2.0 \text{ g}$  ( $4.1 \text{ mmol}$ )  $[\text{RuHCl}(\text{CO})\text{L}_2]$  [12] und  $2.9 \text{ g}$  ( $8.0 \text{ mmol}$ )  $\text{HgPh}_2$  in  $40 \text{ mL}$  Toluol wurde  $12 \text{ h}$  unter Rückfluß erhitzt und von flüchtigen Bestandteilen befreit [13]. Der Rückstand wurde mit Pentan (ca.  $120 \text{ mL}$ ) extrahiert. Das Einengen zur Trockne ergab das Rohprodukt, aus dem sich beim Umkristallisieren in Methanol dunkelorange Kristalle bildeten. Ausbeute:  $1.92 \text{ g}$  ( $83\%$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 8.32$  (d,  $J = 7.2 \text{ Hz}$ ,  $1 \text{ H}$ , *ortho*-H),  $7.31$  (d,  $J = 7.2 \text{ Hz}$ ,  $1 \text{ H}$ , *ortho*-H),  $6.78$  (m,  $1 \text{ H}$ , *para*-H),  $6.69$  (m,  $2 \text{ H}$ , *meta*-H),  $1.44$  (pseudo-t,  $N = 5.4 \text{ Hz}$ ,  $6 \text{ H}$ , PMe),  $1.04$  (pseudo-t,  $N = 12 \text{ Hz}$ ,  $18 \text{ H}$ , PrBu),  $1.02$  (pseudo-t,  $N = 12 \text{ Hz}$ ,  $18 \text{ H}$ , PrBu);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 34.0$  (s); IR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\nu(\text{CO}) = 1902 \text{ cm}^{-1}$ .

**$[\text{Ru}(\text{Ph})\text{F}(\text{CO})\text{L}_2]$ :** Eine Lösung von  $200 \text{ mg}$  ( $0.36 \text{ mmol}$ )  $[\text{Ru}(\text{Ph})\text{Cl}(\text{CO})\text{L}_2]$  und  $100 \text{ mg}$  ( $0.66 \text{ mmol}$ ) CsF in  $5 \text{ mL}$  Aceton wurde nach  $12 \text{ h}$  Rühren filtriert, der Rückstand mit Pentan gewaschen und die vereinigten Filtrate im Vakuum bis zur Trockne eingeengt. Das Rohprodukt wurde aus Pentan bei  $-40^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Ausbeute:  $150 \text{ mg}$  ( $77\%$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 8.44$  (d,  $J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$ ,  $1 \text{ H}$ , *ortho*-H),  $7.50$  (d,  $J_{\text{HH}} = 8.1 \text{ Hz}$ ,  $1 \text{ H}$ , *ortho*-H),  $6.92$  (m,  $1 \text{ H}$ , *para*-H),  $6.90$  (m,

meta-H), 6.83 (m, meta-H), 1.31 (pseudo-t,  $N = 5.7$  Hz, 6H,  $\text{PCH}_3$ ), 1.08 (pseudo-t,  $N = 13.2$  Hz, 18H,  $\text{PrBu}$ ), 0.99 (pseudo-t,  $N = 12.6$  Hz, 18H,  $\text{PrBu}$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 42.0$  (d,  $J_{\text{PF}} = 24$  Hz);  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -124.5$  (t,  $J_{\text{PF}} = 24$  Hz, Ru-F); IR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\nu(\text{CO}) = 1890\text{ cm}^{-1}$ .

**[Ru(Ph)(OTf)(CO)L<sub>2</sub>]:** Zu einer Lösung von 150 mg (0.28 mmol) [Ru(Ph)F(CO)L<sub>2</sub>] in 10 mL Cyclohexan wurden 54  $\mu\text{L}$  (0.28 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiOTf}$  gegeben. Das Gemisch wurde 10 min gerührt und anschließend von flüchtigen Bestandteilen befreit. Aus einer mit Pentan überschichteten Toluollösung kristallisierten orangefarbene Kristalle. Ausbeute 110 mg (58%).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 8.0$  (d,  $J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 1H, ortho-H), 7.31 (d,  $J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 1H, ortho-H), 6.90 (t,  $J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 1H, para-H), 6.73 (m, 1H, meta-H), 6.72 (m, 1H, meta-H), 1.50 (brs, 6H,  $\text{PCH}_3$ ), 1.04 (pseudo-t,  $N = 13.2$  Hz, 18H,  $\text{PrBu}$ ), 0.76 (pseudo-t,  $N = 13.2$  Hz, 18H,  $\text{PrBu}$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 40.5$  (s);  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -77.7$  (s,  $\text{O}_3\text{SCF}_3$ ); IR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\nu(\text{CO}) = 1921\text{ cm}^{-1}$ .

**[Ru(Ph)(CO)L<sub>2</sub>][BAR<sub>4</sub>]:** In einem Schlenk-Gefäß wurden unter Argon 150 mg (0.22 mmol) [Ru(Ph)(OTf)(CO)L<sub>2</sub>] und 201 mg (0.23 mmol)  $\text{NaBAR}_4$  in 5 mL Fluorbenzol vermischt. Das Gemisch wurde 10 min geschüttelt und anschließend zentrifugiert. Die Flüssigkeit wurde unter Argon in einen Schlenk-Kolben in der Trockenbox überführt und mit Pentan überschichtet. Nach zwei Tagen wurden rote Kristalle erhalten. Ausbeute 160 mg (52%).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 7.73$  (s, 8H,  $\text{BAR}_4$ ), 7.57 (s, 4H,  $\text{BAR}_4$ ), 7.15 (brs, 2H, Ph), 7.01 (brs, 2H, Ph), 6.88 (m, 1H, para-H), 1.22 (pseudo-t,  $N = 4.8$  Hz, 6H,  $\text{PCH}_3$ ), 1.18 (pseudo-t,  $N = 13.2$  Hz, 18H,  $\text{PrBu}$ ), 1.12 (pseudo-t,  $N = 14.4$  Hz, 18H,  $\text{PrBu}$ );  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -65.2$  (s,  $\text{BAR}_4$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 41.4$  (s); IR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  oder Fluorbenzol):  $\nu(\text{CO}) = 1958$ ,  $\nu(\text{C-H(agostisch)}) = 2722, 2672\text{ cm}^{-1}$ . Analyse: ber. für  $\text{C}_{57}\text{H}_{59}\text{BF}_4\text{O}_2\text{Ru}$ : C 48.59, H 4.22; gef. C 48.61, H 4.10.

Eingegangen am 10. Februar 1997 [Z 10098]

**Stichworte:** Agostische Wechselwirkungen • Alkylkomplexe • Dichtefunktionalrechnungen • Ruthenium

- [1] M. Ogasawara, S. A. Macgregor, W. E. Streib, K. Folting, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10189; C. Li, M. Ogasawara, S. P. Nolan, K. G. Caulton, *Organometallics* **1996**, *16*, 4900.
- [2] A. C. Cooper, K. G. Caulton, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *251*, 41.
- [3] M. Ogasawara, D. Huang, W. E. Streib, J. C. Huffman, O. Eisenstein, K. G. Caulton, unveröffentlicht.
- [4] Zur gehinderten Rotation in  $[\text{RuXY}(\text{CO})\text{L}_2]$  siehe: J. U. Notheis, R. H. Heyn, K. G. Caulton, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *229*, 187.
- [5] M. Brookhart, M. L. H. Green, L. K. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1.
- [6] Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieses Komplexes in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $-64^\circ\text{C}$  zeigt ein etwas breiteres Singulett als das bei Raumtemperatur. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $-64^\circ\text{C}$  zeigt die Signale von fünf Phenylprotonen, was eine verlangsamte Rotation des Phenylrings bei dieser Temperatur andeutet.
- [7] Kristallstrukturanalyse von  $\text{C}_{57}\text{H}_{59}\text{BF}_4\text{O}_2\text{Ru}$  ( $-170^\circ\text{C}$ ):  $a = 18.716(3)$ ,  $b = 18.495(3)$ ,  $c = 18.090(3)$ ,  $Z = 1$ , Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $R(F) = 0.0618$ , 3443 Reflexe entsprechen  $F > 3\sigma(F)$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur(en) wurden als „supplementary publication no. CCDC-100415“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcryst.cam.ac.uk).
- [8] D. Braga, F. Grepioni, K. Biradha, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3925.
- [9] Die Berechnungen wurden unter Verwendung des Gaussian-94-Pakets durchgeführt. Die Pseudopotentiale und Basissätze für Ru, P, C, O wurden aus LANL2DZ gewählt. Zu P, C und O wurden Polarisationsfunktionen addiert. Für die H-Atome von  $\text{PH}_3$  wurde ein STO-3G-Basissatz verwendet. Die Geometrie wurde auf dem B3LYP-Niveau optimiert. Gaussian 94, Revision D. I.: J. M. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. W. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Dfrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, USA, **1995**.
- [10] Für vier Liganden würde man normalerweise eine planare und nicht eine  $\text{SF}_4$ -Struktur erwarten. Siehe jedoch: M. Elian, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1058.
- [11] Dieser Komplex wurde auf unabhängigem Weg durch die Reaktion von  $[\text{RuH}(\text{CO})\text{L}_2][\text{BAR}_4]$  mit zwei Äquivalenten  $\text{Me}_3\text{SiCCH}$  synthetisiert: D. Huang, K. G. Caulton, unveröffentlicht.
- [12] D. F. Gill, B. L. Shaw, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *32*, 19.
- [13] C. E. F. Rickard, W. R. Roper, G. E. Taylor, J. M. Waters, L. J. Wright, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *389*, 375.

## Ln<sub>3</sub>Au<sub>2</sub>Al<sub>9</sub> (Ln = Dy, Tb): heteronucleare versus homonucleare Bindung in intermetallischen Phasen\*\*

Karen J. Nordell und Gordon J. Miller\*

Professor Hans Georg von Schnering gewidmet

Intermetallische Phasen mit Hauptgruppenelementen lassen sich anhand ihrer Valenzelektronenkonzentration (VEK, Zahl der Valenzelektronen pro Atom) in drei Gruppen einteilen: Hume-Rothery-Phasen mit einer VEK  $< 2$ , Zintl-Phasen mit einer VEK  $\geq 4$  und Verbindungen mit  $2 \leq \text{VEK} < 4$ , deren Strukturen mit einfachen, auf Elektronenzahlen beruhenden Regeln nicht verständlich gemacht werden können. Verbindungen dieser drei Gruppen weisen vielfältige Strukturen und Zusammensetzungen auf, die von dicht gepackten Strukturen mit großen Phasenbreiten bis zu Verbindungen reichen, die kovalente Zwei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen enthalten.<sup>[1]</sup> Viele dieser intermetallischen Phasen haben komplexe Strukturmerkmale, die zu verstehen eine Herausforderung für Chemiker ist. Dazu gehören teilweise und gemischte Lagenbesetzungen, bevorzugt besetzte Lagen, geordnete Fehlstellen und strukturelle Phasenübergänge. Neben kristallographischen Untersuchungen sind Berechnungen der elektronischen Strukturen dieser Verbindungen für das Verständnis der Strukturen essentiell. Um den Zusammenhang zwischen der VEK und dem Strukturtyp von Verbindungen zu verstehen, deren VEK zwischen denen von Hume-Rothery- (VEK  $< 2$ ) und denen von Zintl-Phasen (VEK  $\geq 4$ ) liegt, haben wir uns auf die Synthese und Charakterisierung neuer ternärer, aluminiumreicher intermetallischer Phasen mit  $2 < \text{VEK} < 4$  und der Bestimmung ihrer Elektronenstruktur konzentriert.

Die Elektronenstrukturen mehrerer binärer Aluminide wie  $\text{BaAl}_4$ ,<sup>[2a]</sup>  $\text{CaAl}_4$ <sup>[2b]</sup> und  $\text{LaAl}_3$ <sup>[2c]</sup> sind vor kurzem ermittelt worden. Danach liegen stabile Phasen innerhalb enger VEK-Bereiche sowie den berechneten Überlappungspopulationen zufolge optimierte Al-Al-Bindungen vor. Die ternäre Phase  $\text{BaCu}_x\text{Al}_{13-x}$  ( $5 < x < 6$ ) liegt in der  $\text{NaZn}_{13}$ -Struktur vor, und die Barium-Zentren sind von einem kubischen Gerüst aus  $^{3/4}[\text{Cu}(\text{Cu}_y\text{Al}_{12-y})]$ -Ikosaedern ( $4 < y < 5$ ) umgeben, die mit Kupfer-Zentren gefüllt und in denen die Kupfer- und Aluminium-Zentren (Anteile ca. 33% bzw. 67%) statistisch verteilt sind. Die Verbindung ist ein Beispiel für ein ternäres Aluminid, mit dessen VEK die Bindungen im  $^{3/4}[\text{Cu}_5\text{Al}_8]$ -Netzwerk maximiert werden, wie auch anhand der Überlappungspopulation festgestellt werden konnte. Die Ergebnisse dieser Berechnungen rechtfertigen die Annahme, daß sowohl anziehende Al-Al- und Cu-Al- als auch Cu-Cu-Bindungen in diesen intermetallischen Phasen vorliegen. Wird anstelle von Kupfer das elektronegativere Gold verwendet, führt dies zu einem anderen Strukturtyp ähnlich der  $\text{BaAl}_4$ -Struktur.

Während sehr viele Verbindungen in der  $\text{BaAl}_4$ -Struktur kristallisieren,<sup>[3]</sup> sind isostrukturelle Phasen, die Hauptgruppenmetalle enthalten, nur mit VEKs  $\leq 3.5$  bekannt.<sup>[4]</sup> Seltenerdmetalle (Ln) bilden mit Ausnahme von Ln = Eu keine binären

\* Prof. Dr. G. J. Miller, K. J. Nordell  
Department of Chemistry  
Iowa State University  
Ames, IA 50011-3111 (USA)  
Telefax: Int. + 515/294-0105  
E-mail: gmiller@iastate.edu

\*\* Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert (DMR-96-27161). Wir danken Dr. R. Jacobson für die Erlaubnis zur Verwendung eines Diffraktometers und Dr. J. Ostenson für die Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten.