

Neuartige basische Liganden für die homogenkatalytische Methanolcarboxylierung, IX<sup>1)</sup>

## Synthese und Reaktivität von Ruthenium(II)-Komplexen mit Ether-Phosphan-Liganden

Ekkehard Lindner\*, Uwe Schober, Riad Fawzi, Wolfgang Hiller, Ullrich Englert und Peter Wegner

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 30. März 1987

Die Ether-Phosphan-Liganden  $R_2P^{\sim}D$  (**2a–d**) reagieren mit  $RuCl_3 \cdot 3 H_2O$  (**1**) zu den Komplexen  $Cl_2Ru(R_2P^{\sim}D)_2$  (**3a–d**), in denen die P,O-Liganden **2a–d** zweizähnig fungieren. Mit CO wird eine Ru–O-Bindung geöffnet unter Bildung von *trans*- $Cl_2(R_2P^{\sim}D)(R_2P^{\sim}D)RuCO$  (**4a–d**). Bei der Einführung eines zweiten CO-Moleküls in **4a,b** läßt sich auch die andere Ru–O-Bindung spalten. Die kinetisch gelenkt entstehenden Produkte *all-trans*- $RuCl_2(CO)_2(R_2P^{\sim}D)_2$  (*all-trans*-**5a,b**) wandeln sich beim Erwärmen in die thermodynamisch stabileren Komplexe *cis*- $Cl_2(OC)_2Ru(trans-R_2P^{\sim}D)_2$  (*cis,cis,trans*-**5a,b**) um. Alle Reaktionsschritte sind reversibel. Beim Bestrahlen wandeln sich *cis,cis,trans*-**5a,b** über *all-trans*-**5a,b** und **4a,b** in **3a,b** zurück. Der Auf- und Zuklappmechanismus der P,O-Liganden **2a,b** kann IR- und  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Nach Röntgenstrukturanalysen kristallisieren **3b** und **4b** in der monoklinen bzw. triklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  bzw.  $P\bar{1}$  mit  $Z = 4$  bzw.  $2$ . **4b** katalysiert die Hydrierung von Acetaldehyd zu Ethanol.

**Novel Basic Ligands for the Homogeneous Catalytic Methanol Carbonylation, IX<sup>1)</sup>. – Synthesis and Reactivity of Ruthenium(II) Complexes with Ether Phosphane Ligands**

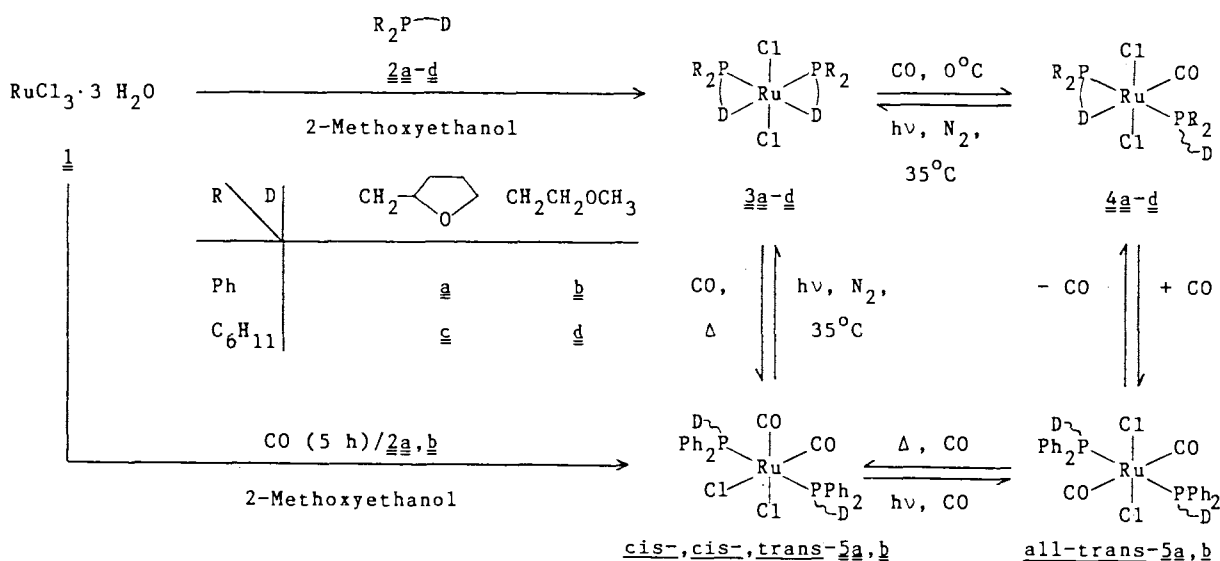
The ether phosphane ligands  $R_2P^{\sim}D$  (**2a–d**) react with  $RuCl_3 \cdot 3 H_2O$  (**1**) to give the complexes  $Cl_2Ru(R_2P^{\sim}D)_2$  (**3a–d**) in which the P,O ligands **2a–d** function as bidentates. With CO one Ru–O bond is ruptured with formation of *trans*- $Cl_2(R_2P^{\sim}D)(R_2P^{\sim}D)RuCO$  (**4a–d**). Upon introduction of a second CO molecule in **4a,b**, also the other Ru–O bond is cleaved. On heating the kinetically controlled products *all-trans*- $RuCl_2(CO)_2(R_2P^{\sim}D)_2$  (*all-trans*-**5a,b**) are transformed into the thermodynamically more stable complexes *cis*- $Cl_2(OC)_2Ru(trans-R_2P^{\sim}D)_2$  (*cis,cis,trans*-**5a,b**). All reaction steps are reversible. Upon irradiation *cis,cis,trans*-**5a,b** are retransformed into **3a,b** via *all-trans*-**5a,b** and **4a,b**. The opening and closing mechanism of the P,O ligands **2a,b** is observed by IR and  $^{31}P\{^1H\}$  NMR spectroscopy. According to X-ray structural analyses, **3b** and **4b** crystallize in the monoclinic and triclinic space group  $P2_1/n$  and  $P\bar{1}$  with  $Z = 4$  and  $2$ , respectively. **4b** catalyses the hydrogenation of acetaldehyde to ethanol.

Neben der allgemeinen Bedeutung als Katalysatormetall spielen Ruthenium und seine Verbindungen vor allem bei Hydrierungen von Aldehyden und Ketonen zu primären bzw. sekundären Alkoholen eine herausragende Rolle<sup>2)</sup>. Neuerdings wurde die Aktivität von Phosphan-Ruthenium-Komplexen auch bei der Methanol-Homologisierung nachgewiesen<sup>3)</sup>. Bei derartigen Versuchen wird Ruthenium üblicherweise in Form seines Trichlorids als Kokatalysator dem System Cobalt/Iod/Ligand zugesetzt, um den primär gebildeten Acetaldehyd in das Zielprodukt Ethanol zu überführen. Hohe Ethanolselektivitäten und Methanolumsätze lassen sich mit mehrzähligen, stark basischen Phosphanen erzielen, die Sauerstoff als weitere Donoratome in cyclischen<sup>4–6)</sup> oder offenkettigen<sup>7)</sup> Etherresten enthalten. In diesen Liganden stellt der Phosphor den festen Kontakt zum katalytisch aktiven Metallzentrum her, während die Sauerstoffatome an dieses nur labil gebunden sind und bei Bedarf freie Koordinationsstellen zur Verfügung stellen, ohne selbst vom Komplexrumpf abgetrennt zu werden. Der Nachweis dieses „Auf- und Zuklappmechanismus“ gelang bisher an Komplexen mit Metallen der VI. Nebengruppe sowie mit den katalyserelevanten Übergangsmetallen Cobalt<sup>8)</sup>, Rhodium<sup>1)</sup> und Iridium<sup>9)</sup>. Bei zahlreichen Methanol-Hydrocarboxylierungen fanden wir eingesetztes  $RuCl_3 \cdot$

$3 H_2O$  nach den Hochdruckversuchen in Form von *cis*-Dicarbonyl-*cis*-diiodo-*trans*-bis[(2-methoxyethyl)diphenylphosphan-*P*]ruthenium(II) quantitativ wieder. Die vorliegende Arbeit befaßt sich deshalb mit der gezielten Synthese von Ruthenium(II)-Komplexen mit Ether-Phosphan-Liganden sowie mit Untersuchungen über das Verhalten der kinetisch labilen Ruthenium-Sauerstoff-Bindungen gegenüber Kohlenmonoxid und Wasserstoff.

### Resultate und Diskussion

Bei Einwirkung der zweizähligen P,O-Liganden **2a–d** auf  $RuCl_3 \cdot 3 H_2O$  (**1**) in siedendem 2-Methoxyethanol wird das Ruthenium unter Bildung der thermisch und an Luft beständigen Bis(Chelat)-Komplexe **3a–d** reduziert. In den IR- und Raman-Spektren von **3a–d** (vgl. Tab. 1) erscheint nur je eine auf die antisymmetrische bzw. symmetrische  $RuCl_2$ -Valenzschwingung zurückzuführende Bande; die Chlor-Liganden besetzen damit eindeutig *trans*-Positionen. Diagnostisch für das Vorliegen von Ruthenium-Sauerstoff-Wechselwirkungen sind die gegenüber **2a–d** um bis zu  $70\text{ cm}^{-1}$  nach niedrigeren Wellenzahlen verschobenen Absorptionen für  $\nu_{as}(C_2O)$  der cyclischen bzw. kettenförmigen Etherreste in den IR-Spektren der Komplexe. Die fünfgliedrige Bis(Chelat)-Struktur von **3a–d** gibt sich auch in den



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (vgl. Tab. 2) durch deutliche Tieffeld-Verschiebung<sup>10,11</sup> der Signale um 85 ppm im Vergleich zu den nicht komplexierten Liganden **2a–d** zu erkennen. Die asymmetrischen  $\alpha$ -C-Atome in den Tetrahydrofurfuryl-Resten von **3a,c** bewirken das Auftreten zweier Diastereomeren, die in den Spektren je zwei  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen zur Folge haben. Die angenommene *cis*-Position der Phosphoratome findet in einer an **3b** durchgeführten Röntgenstrukturanalyse ihre Bestätigung.

Tab. 1. IR<sup>a,c,d</sup>- und Raman<sup>b</sup>-Daten (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der Komplexe **2–5**

Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})^a$	$\nu_{\text{s}}(\text{CO})^b$	$\nu_{\text{as}}(\text{RuCl}_2)^c$	$\nu_{\text{s}}(\text{RuCl}_2)^b$	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})^a$
<b>2a</b> <sup>d</sup>					1060 s
<b>2b</b> <sup>d</sup> , <sup>7)</sup>					1112 sh
<b>2c</b> <sup>d</sup> , <sup>5)</sup>					1053 s
<b>2d</b> <sup>d</sup> , <sup>7)</sup>					1114 s
<b>3a</b>			322 s	286 s	1020 s
<b>3b</b>			328 s	298 s	1040 s
<b>3c</b>			317 s	280 m	1023 s
<b>3d</b>			316 s	264 m	1076 s
<b>4a</b>	1938 s		332 s		1048 m/1014 m
<b>4b</b>	1940 s		335 s		1058 w/1030 m
<b>4c</b>	1938 s		329 s		1046 m/1007 m
<b>4d</b>	1937 s		326 s		1106 m/1042 m
<b>all-trans-5a</b>	2005 s	2097 s	329 s	284 s	1049 s
<b>all-trans-5b</b>	2015 s	2097 s	328 s	282 s	1112 sh
<b>cis-, cis-, trans-5a</b>	1989 s	2056 s <sup>a</sup>	303 s <sup>c</sup>	281 s <sup>c</sup>	1049 s
<b>cis-, cis-, trans-5b</b>	1979 s	2049 s <sup>a</sup>	304 s <sup>c</sup>	283 s <sup>c</sup>	1112 sh

a) Fest/KBr. — b) Festkörper. — c) Fest/Polyethylen. — d) Film.

Leitet man Kohlenmonoxid durch eine Lösung der in polaren Solvenzien wie Dichlormethan, THF oder Aceton gut löslichen weinroten Verbindungen **3a–d**, so erfolgt eine schrittweise Öffnung beider Ruthenium-Sauerstoff-Bindungen. Als Primärprodukte entstehen die intensiv gelben, gegen Luft und Wärme relativ resistenten Monocarbonylspezies **4a–d**. Wie im Falle der Ausgangskomplexe **3a–d** sprechen die IR- und Raman-Spektren (vgl. Tab. 1) für *trans*-Anordnung der Chloratome. Das Vorliegen nur einer Ruthenium-Sauerstoff-Bindung ergibt sich aus den IR-Spek-

Tab. 2.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten ( $\delta$  in ppm; Kopplungskonstanten  $J$  in Hz) der Verbindungen **2–5**

Verbindung	$\delta$	$^2J_{\text{PP}}$
<b>2a</b> <sup>4)</sup> , <sup>a)</sup>	-21.8 (s)	
<b>2b</b> <sup>7)</sup> , <sup>a)</sup>	-21.8 (s)	
<b>2c</b> <sup>5)</sup> , <sup>a)</sup>	-13.0 (s)	
<b>2d</b> <sup>7)</sup> , <sup>a)</sup>	-11.0 (s)	
<b>3a</b> <sup>b)</sup>	63.1 (s)/61.9 (s)	
<b>3b</b> <sup>b)</sup>	63.6 (s)	
<b>3c</b> <sup>b)</sup>	58.9 (s)/57.1 (s)	
<b>3d</b> <sup>b)</sup>	61.8 (s)	
<b>4a</b> <sup>b)</sup>	43.3 (d; P1)/17.6 (d; P2)	340
	42.6 (d; P1)/20.5 (d; P2)	340
<b>4b</b> <sup>b)</sup>	45.4 (d; P1)/18.4 (d; P2)	339
<b>4c</b> <sup>b)</sup>	44.3 (d; P1)/14.3 (d; P2)	300
	43.4 (d; P1)/15.0 (d; P2)	300
<b>4d</b> <sup>b)</sup>	46.3 (d; P1)/12.7 (d; P2)	305
<b>all-trans-5a</b> <sup>c)</sup>	15.1 (s)/14.9 (s)	
<b>all-trans-5b</b> <sup>b)</sup>	13.4 (s)	
<b>cis-, cis-, trans-5a</b> <sup>b)</sup>	16.2 (s)/15.6 (s)	
<b>cis-, cis-, trans-5b</b> <sup>d)</sup>	13.6 (s)	

a)  $\text{CHCl}_3$ , 30 °C. — b)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , -40 °C. — c)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , -70 °C. — d) THF, 30 °C.

tren: zwischen 1100 und 1000  $\text{cm}^{-1}$  treten je zwei Absorptionen mit Frequenzdifferenzen von 64 bis 28  $\text{cm}^{-1}$  auf, die für  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$  von je einem nicht koordinierten und koordinierten Etherrest charakteristisch sind. Die jetzt unterschiedlichen Phosphoratome führen in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (vgl. Tab. 2) von **4a–d** zu typischen AB-Mustern, wobei die  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten von 340 Hz auf eine *trans*-Konfiguration der Phosphoratome hinweisen<sup>12</sup>. Bei **4a,c** verursachen die chiralen  $\alpha$ -C-Atome der Ethersubstituenten doppelte Signalsätze. Die aus den Spektren folgende Nichtäquivalenz der Phosphoratome in **4a–d** steht in bemerkenswertem Gegensatz zu früheren Beobachtungen<sup>13</sup>,

wonach bei einem ähnlichen Ruthenium-Komplex eine fluktuierende Struktur bei  $-80^{\circ}\text{C}$  angenommen wurde. *trans*-Stellung der Phosphoratome wurde von den Autoren aufgrund von Folgereaktionen zwar vermutet, konnte experimentell jedoch nicht direkt nachgewiesen werden.

Die Umlagerung der Phosphoratome von *cis* nach *trans* beim Übergang **3a**  $\rightarrow$  **4a**  $\rightarrow$  **d** kann analog bekannten Beispielen<sup>14,15</sup> mit dem Durchlaufen eines trigonal-bipyramidalen Übergangszustandes, in diesem Fall mit nur noch einer Ru—O-Bindung, erklärt werden. Ein neu eintretender Ligand hat somit prinzipiell die Möglichkeit, die *cis*- oder *trans*-Position zum koordinierten Sauerstoff zu besetzen. Letzten Endes liegt im *trans*-Effekt die Ursache für die thermodynamische Begünstigung der Isomeren **4a**  $\rightarrow$  **d**. Da die durch Bruch einer Ru—O-Bindung in **3c**, **d** entstehende unterkoordinierte Zwischenstufe durch sperrige Cyclohexylreste am Phosphor sterisch besser abgeschirmt wird als im Falle der phenylsubstituierten Komplexe **3a**, **b**, ist sie merklich stabiler. Dies macht sich in verlängerten Reaktionszeiten bei der Addition von CO an **3c**, **d** deutlich bemerkbar.

Die Aufnahme eines zweiten CO-Moleküls unterhalb Raumtemperatur ist, wie an den Beispielen **4a**, **b** gezeigt werden konnte, kinetisch kontrolliert. Unter Öffnung der verbliebenen Ruthenium-Sauerstoff-Bindung und intermediärem Auftreten eines fünffach koordinierten Übergangszustandes wird die sechste Koordinationsstelle schließlich unter Bildung der *all-trans*-Komplexe **5a**, **b** durch den zweiten CO-Liganden besetzt. Die *trans*-Anordnung der CO- und Chlor-Liganden ergibt sich wegen des Alternativverbots (angenäherte  $D_{2h}$ -Symmetrie) aus den IR- und Raman-Spektren (vgl. Tab. 1). Die Lage der Absorptionen für  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$  in den IR-Spektren von *all-trans*-**5a**, **b** steht in Einklang mit dem vorgeschlagenen Strukturmodell. Demgemäß beobachtet man in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (vgl. Tab. 2) eine  $^{31}\text{P}$ -Absorption (*all-trans*-**5b**) bzw. — wegen des Vorliegens von Diastereomeren — zwei (*all-trans*-**5a**)  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen.

Die thermische Stabilität der gelben Komplexe ist vor allem in Lösung in bezug auf Decarboxylierung (*all-trans*-**5a**) bzw. Isomerisierung (*all-trans*-**5b**) begrenzt. Bereits bei  $20^{\circ}\text{C}$  erhält man aus *all-trans*-**5a** die Ausgangsverbindung **4a** zurück; denselben Effekt erzielt man bei beiden Verbindungen auch schon bei  $0^{\circ}\text{C}$  durch Austreiben von Kohlenmonoxid mit einem Inertgasstrom. Die Umlagerung von *all-trans*-**5b** in das thermodynamisch stabilere Isomere *cis,cis,trans*-**5b** vollzieht sich zu einem erheblichen Teil schon ab  $30^{\circ}\text{C}$ . Vollständige Isomerisierung von *all-trans*-**5a**, **b** in *cis,cis,trans*-**5a**, **b** läßt sich durch Erhitzen in Ethanol (**5b**) bzw. Toluol oder höhersiedenden Kohlenwasserstoffen (**5a**) unter CO-Atmosphäre erreichen.

Isomerisierungsreaktionen dieser Art sind bei Ruthenium(II) seit einiger Zeit bekannt<sup>16</sup>. Die lichtempfindlichen, sonst aber in jeder Hinsicht stabilen cremefarbenen Komplexe *cis,cis,trans*-**5a**, **b** zeigen in den IR-Spektren (vgl. Tab. 1) jeweils zwei Absorptionen für die CO- und  $\text{RuCl}_2$ -Valenzschwingungen (pseudo- $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie). Zwischen  $1100$  und  $1050\text{ cm}^{-1}$  erscheint nur eine Bande für  $\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$ , deren Lage für nicht koordinierte Etherreste spricht. In Analogie zu *all-trans*-**5a**, **b** tritt im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von

*cis,cis,trans*-**5b** ein Signal auf, während bei *cis,cis,trans*-**5a** zwei Singulets (zwei Diastereomere) beobachtet werden. In beiden Fällen liegt auch hier *trans*-Stellung der Phosphan-Liganden vor.

Der thermischen Umwandlung der *all-trans*-Komplexe in die Isomeren *cis,cis,trans*-**5a**, **b** steht eine photochemisch induzierte Rückumlagerung dieser Spezies in die *all-trans*-Form gegenüber, wenn man bei  $0^{\circ}\text{C}$  in THF oder Dichlormethan arbeitet<sup>14</sup>. Treibt man während der Bestrahlung von *cis,cis,trans*-**5a**, **b** bei  $-20^{\circ}\text{C}$  freierwerdendes CO durch Inertgas aus, bleibt die Reaktion nicht bei *all-trans*-**5a**, **b** stehen; in Einklang mit oben beschriebener Reaktion (*all-trans*-**5a**, **b**  $\rightarrow$  **4a**, **b**) isoliert man in guten Ausbeuten die Monocarbonylstufen **4a**, **b** mit je einem einzähnig und zweizähnig gebundenen P,O-Liganden. Wird der Prozeß bei  $35^{\circ}\text{C}$  durchgeführt, endet die Reaktion unter Knüpfung beider Ru—O-Bindungen bei den Chelat-Komplexen **3a**, **b**. Über diesen Reaktionsweg entstehen **3a**, **b** aus *cis,cis,trans*-**5a**, **b** in ähnlich guten Ausbeuten wie durch die Einwirkung der P,O-Liganden **2a**, **b** auf  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**1**). Die Komplexe *cis,cis,trans*-**5a**, **b** lassen sich in glatter Reaktion aus **1**, CO und **2a**, **b** darstellen.

Eine vollständige Reversibilität aller Teilschritte, wie sie im System **3**  $\rightleftharpoons$  **4**  $\rightleftharpoons$  **5** gefunden wurde, war unseres Wissens bislang unbekannt. Für katalytische Vorgänge, die ein ständiges Wechselspiel zwischen Fixierung und Ablösung relevanter Substratmoleküle an den und vom Komplexrumpf bedingen, sind diese Ergebnisse von besonderer Bedeutung.

Während der Bestrahlung von *cis,cis,trans*-**5b** in Lösung lassen die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren neben den Absorptionen für noch nicht umgesetztes **5b**, intermediär gebildetes **4b** und bereits entstandenes **3b** einen weiteren Signalsatz erkennen. Es ist ein AB-Spektrum mit Dubletts bei  $\delta = 59$  und  $52$ ; die in einem für *cis*-konfigurierte Phosphoratome typischen Bereich liegende Kopplungskonstante  $^2J_{\text{PP}}$  beträgt  $49\text{ Hz}$ <sup>14</sup>. Dieser Teil des Spektrums ist wahrscheinlich auf eine zu **3b** isomere, nicht isolierbare Spezies mit *all-cis*-Konfiguration zurückzuführen. Das bei tieferem Feld erscheinende Dublett entspricht einem Phosphoratom, das wie in **3b** in *trans*-Position zu einem Sauerstoffatom steht. Da Chlorliganden einen stärkeren *trans*-Effekt als Sauerstoff-Donatoren aufweisen, ordnen wir die bei höherem Feld auftretenden  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen einem Phosphoratom *trans* zu einem Chloratom zu.

### Strukturen von **3b** und **4b**

Den Röntgenstrukturanalysen von **3b** und **4b** lassen sich verzerrte Koordinationsoktaeder am Ruthenium entnehmen (vgl. Abb. 1 und 2), die auf die Ringspannung der Chelatsysteme zurückzuführen sind. Verkleinert ist der Winkel  $\text{P}(1)-\text{Ru}-\text{O}(1)$ , während  $\text{P}(1)-\text{Ru}-\text{P}(2)$  (**3b**) und  $\text{P}(2)-\text{Ru}-\text{O}(1)$  (**4b**) gegenüber dem  $90^{\circ}$ -Winkel aufgeweitet sind (vgl. Tab. 3). Die Deformation der  $\text{Cl}(1)-\text{Ru}-\text{Cl}(2)$ -Anordnung hat ihre Ursache in der sterischen Behinderung der Phenylgruppen. Wegen *cis*-Konfiguration der Phosphoratome in **3b** ist die Verzerrung hier deutlich größer [ $\text{Cl}(1)-\text{Ru}-\text{Cl}(2)$  in **3b**  $166^{\circ}$  bzw. in **4b**  $170^{\circ}$ ]. Die Ruthenium-Sauerstoff-Abstände von  $226-228\text{ pm}$  befinden sich in der Größenordnung vergleichbarer Ruthenium-Komplexe<sup>12,13</sup> und sind gegenüber dem Erwartungswert für eine Einfachbindung<sup>17</sup> ( $199\text{ pm}$ ) im Sinne einer Bindungsauf-

weitung merklich verlängert. Infolge  $sp^3$ -Hybridisierung der Sauerstoffatome in **3b** weichen O(1) – 32 pm und O(2) 45 pm von den Ebenen Ru–C(2)–C(3) bzw. Ru–C(5)–C(6) ab. Diese unterschiedlichen Entfernungen ergeben sich aus den verschiedenen Konformationen der Fünfringe. Der Chelatring Ru–P(1)–C(1)–C(2)–O(1) liegt in einer Briefumschlag-Konformation vor, in der das Atom C(2) 61 pm von der besten Ebene der anderen Ringatome entfernt liegt; dagegen weichen C(4) und C(5) 22 bzw. –47 pm von der Ebene P(2)–Ru–O(2) ab. Die für  $sp^3$ -Hybridisierung zu erwartenden Winkel an O(1) und P(1) sind als Folge der Ringspannung deformiert. *trans*-Effekte lassen sich bei **3b** an Hand der mit 222 pm verkürzten Ru–P-Distanzen beobachten, während in **4b** die Ru–P(1)- und Ru–P(2)-Abstände mit 236 bzw. 242 pm verlängert sind. In **4b** treten

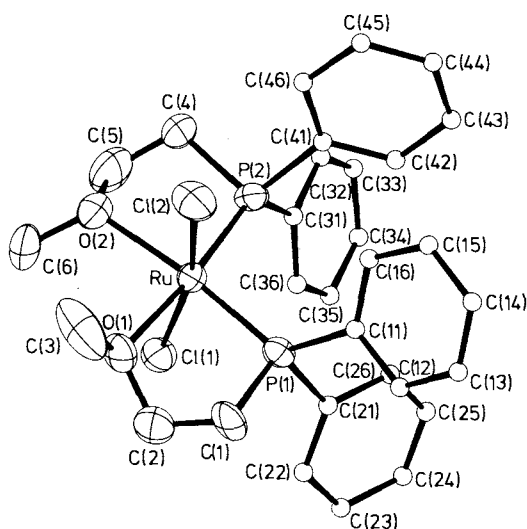


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **3b**. Die Phenylgruppen sind vereinfacht dargestellt

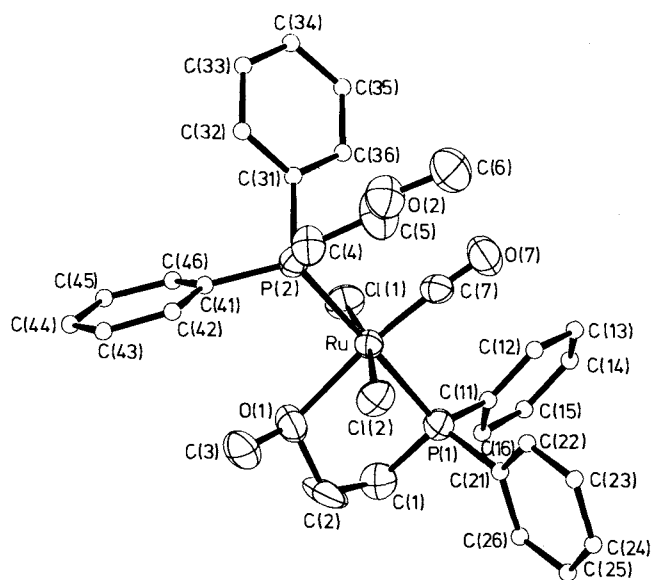


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der wegen Fehlordnung in statistischer Verteilung auftretenden Moleküle im Kristall von **4b**. Die Phenylgruppen sind vereinfacht dargestellt

die schon mehrfach beschriebenen Fehlordnungsphänomene<sup>18)</sup> bei fünfgliedrigen Metallacyclen auf; ohne ihre Berücksichtigung werden zu kurze innercyclische C–C-Distanzen gefunden. Die Fehlordnung ließ sich durch Einführung von Split-Positionen bestätigen, die zu

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in **3b** und **4b** (Standardabweichungen in Klammern)

Atome	Abstand		Atome	Abstand	
	3b	4b		3b	4b
Ru–Cl(1)	239.4(2)	237.7(3)	C(1)–C(2)	145.7(12)	147(3)
Ru–Cl(2)	239.6(2)	237.8(3)	C(1')–C(2')		153(3)
Ru–P(1)	222.4(2)	236.0(3)	O(1)–C(2)	146.4(11)	160(2)
Ru–P(2)	222.4(2)	241.8(3)	O(1)–C(2')		146(2)
Ru–O(1)	226.2(4)	227.8(8)	O(1)–C(3)	143.5(11)	143.1(15)
Ru–O(2)	226.5(5)		C(4)–C(5)	145.9(13)	153(2)
Ru–C(7)		178.3(11)	O(2)–C(5)	142.4(13)	141.8(15)
P(1)–C(1)	184.3(7)	186(2)	O(2)–C(6)	145.3(11)	143(2)
P(1)–C(1')		185(2)	C(7)–O(7)		114.6(14)
P(2)–C(4)	183.9(9)	183.9(11)			

Atome	Winkel		Atome	Winkel	
	3b	4b		3b	4b
Cl(1)–Ru–Cl(2)	166.0(1)	170.0(1)	O(1)–Ru–O(2)	90.5(2)	
Cl(1)–Ru–P(1)	92.2(1)	87.5(1)	Ru–P(1)–C(1)	102.7(3)	103.2(7)
Cl(1)–Ru–P(2)	96.8(1)	91.4(1)	Ru–P(1)–C(1')		101.5(6)
Cl(1)–Ru–O(1)	82.8(1)	84.4(2)	Ru–O(1)–C(2)	108.8(4)	111(1)
Cl(1)–Ru–O(2)	84.8(2)		Ru–O(1)–C(2')		110(1)
Cl(2)–Ru–P(1)	96.5(1)	92.7(1)	Ru–O(1)–C(3)	122.6(4)	125.9(7)
Cl(2)–Ru–P(2)	91.9(1)	88.0(1)	C(2)–O(1)–C(3)	117.2(7)	96(1)
Cl(2)–Ru–O(1)	87.3(1)	85.8(2)	Ru–P(2)–C(4)	100.9(2)	114.8(4)
Cl(2)–Ru–O(2)	85.4(2)		Ru–O(2)–C(5)	110.7(5)	
P(1)–Ru–P(2)	102.9(1)	177.7(1)	Ru–O(2)–C(6)	120.2(5)	
P(1)–Ru–O(1)	83.4(2)	80.1(2)	C(5)–O(2)–C(6)	107.3(7)	
P(2)–Ru–O(2)	83.2(1)				

Einfachbindungen zwischen den Atomen C(1), C(2) bzw. C(1'), C(2') führen. Die Bindung O(1)–C(2) ist durch die Fehlordnung dagegen artifiziell verlängert<sup>19</sup>. Das in der Elementarzelle von **4b** gefundene Solvensmolekül *n*-Hexan ist fehlgeordnet und ergab keine sinnvollen Abstände und Winkel.

### Hydrieeigenschaften von **4b**

Obwohl Ruthenium-Komplexe auch als Hydrocarbonylierungs-Katalysatoren Verwendung finden<sup>3</sup>, liegt ihre eigentliche Bedeutung innerhalb der Methanol-Homologisierung in der katalytischen Hydrierung von Acetaldehyd zum Zielprodukt Ethanol; deshalb werden sie als Kokatalysatoren der Reaktionsmischung zugesetzt. Bei Untersuchungen des Reaktionsablaufs hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Gesamtreaktion der Methanol-Hydrocarbonylierung in zwei Teilschritte zu zerlegen, Carbonylierung und Hydrierung.

Nach neueren Vorstellungen zum Verlauf der katalytischen Aldehyd-Hydrierung sind an Ruthenium-Katalysatoren mehrere Forderungen zu stellen<sup>20</sup>: so sollten die betreffenden Verbindungen neben mindestens einer CO-Gruppe andere, reversibel leicht verdrängbare Liganden aufweisen, um den Angriff der Substratmoleküle zu ermöglichen und die reduktive Eliminierung des Endprodukts zu erleichtern. Ferner sollte es sich um Ruthenium(II)-Verbindungen handeln, da für katalytische Hydrierungen das Redoxpaar  $\text{Ru(II)} \rightleftharpoons \text{Ru(IV)}$  gegenüber  $\text{Ru(0)} \rightleftharpoons \text{Ru(II)}$  begünstigt ist<sup>20</sup>. Diesen Forderungen entsprechen die Verbindungen **4a–d**.

Der bei einstufigen Methanol-Hydrocarbonylierungen im Rahmen dieser Arbeit gefundene Komplex *cis*-Dicarbonyl-*cis*-diiodo-*trans*-bis[(2-methoxyethyl)diphenylphosphan-*P*]ruthenium(II) stellt sicher nicht den aktiven Katalysator dar, sondern bildet sich nach Ende der Reaktion als die unter den gegebenen Umständen thermodynamisch stabilste Verbindung und ist damit wie *cis,cis,trans*-**5a, b** als Katalysator-Vorläufer aufzufassen.

**4a–d** zeigen mit Wasserstoff bei einem Druck von 1 bar keine Reaktion. Hingegen haben erste Versuche mit **4b** ergeben, daß Acetaldehyd unter den üblichen Reaktionsbedingungen mit Umsätzen zwischen 50 und 60% katalytisch zu Ethanol hydriert wird. Sie wurden in Toluol und auch ohne Solvens durchgeführt, hier entstehen allerdings deutlich mehr Nebenprodukte.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie e. V., Fonds der Chemischen Industrie, und dem Bundesminister für Forschung und Technologie (BMFT) für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Der Degussa und der Wacker-Chemie GmbH sind wir für die Überlassung von wertvollen Ausgangsverbindungen zu Dank verbunden. Schließlich danken wir Herrn Prof. Dr. J. Strähle für die Bereitstellung der Geräte zu den Röntgenstrukturanalysen.

### Experimenteller Teil

Kohlenmonoxid wurde über eine Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel gereinigt<sup>21</sup>, Wasserstoff zur Trocknung durch zwei mit flüssigem Stickstoff gekühlte Fallen geleitet. Alle Umset-

zungen wurden unter Stickstoff bzw. Argon durchgeführt, verwendete Lösungsmittel waren getrocknet und Schutzgas-gesättigt; THF und Ether wurden jeweils frisch über Natrium/Benzophenon destilliert. Photoreaktionen wurden mit einer Quecksilber-Tauchlampe Original Hanau, Modell 5Q150, durchgeführt.

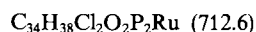
Felddesorptions-Massenspektren: Varian MAT 711 A (8 kV, 50°C). – IR-Spektren: Bruker IFS 114c, Beckman IR 12. – Raman-Spektren: Raman-Laser-Spektrometer der Fa. Instruments SA, Modell U 1000 mit Nicolet-Rechner 1280; Erregerlinie 647.1 nm. –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 und AC 80 (Meßfrequenzen: 32.39 bzw. 32.44 MHz; ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D<sub>2</sub>O oder 1proz. Phosphorsäure/[D<sub>6</sub>]Aceton). – Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1104 und 1106, Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer Modell 4000. – Hochdruckversuche: Anlage der Fa. Haage, Autoklav Typ 1220 mit 250 ml Volumen und mechanischer Rührereinrichtung. – GC-Untersuchungen: Fractovap 2400 T von Carlo Erba mit FID und Dünnschicht-Quarz-Kapillarsäule SP 1000, Länge 50 m; Integrator Hewlett Packard 3390 A. – Röntgenstrukturanalysen: Automatisches Vierkreisdiffraktometer CAD 4 von Enraf-Nonius (Graphitmonochromator, Mo-K $\alpha$ -Strahlung) mit PDP 11/60-Rechner der Fa. DEC.

#### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe **3a–d**

a) *Aus 1 und 2a–d*: Zu einer siedenden Lösung von ca. 6 mmol des betreffenden Liganden **2a–d** in 50 ml 2-Methoxyethanol gibt man rasch ca. 2 mmol  $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (**1**), gelöst in 20 ml Wasser. Nach 30 min. (**3a, b**) bis 2stdg. (**3c, d**) Erhitzen unter Rückfluß zeigt rote Farbe der Lösung das Ende der Reaktion an. Aus der abgekühlten Lösung fallen **3a, b** und **3c, d** als wein- bzw. violettrote Kristalle an; nach Abfiltrieren (**P3**), Einengen der Mutterlösung und Abkühlen auf 6°C erhält man eine weitere Fraktion. Umkristallisieren aus Ethanol liefert die Komplexe als analysenreine Einkristalle, die i. Vak. bei 20°C getrocknet werden.

b) *Darstellung von 3a, b aus cis,cis,trans-5a, b*: Bei 35°C bestrahlt man eine Lösung von ca. 0.5 mmol *cis,cis,trans*-**5a, b** in 100 ml THF 1 h unter Durchleiten von N<sub>2</sub> oder Ar. Das Solvens wird anschließend i. Vak. entfernt und der dunkelrote Rückstand mit heißem Ethanol aufgenommen. Nach Abkühlen auf 6°C ausgefallenes **3a, b** wird aus Aceton umkristallisiert.

1. *trans*-Dichloro-*cis*-bis[diphenyl(tetrahydro-2-furanylmethyl)-phosphan-*O, P*]ruthenium(II) (**3a**): Methode a): Einwaage 1620 mg (6.0 mmol) **2a** und 522 mg (2.0 mmol) **1**. Ausb. 1154 mg (81%), Zers.-P. 205°C. – MS:  $m/z = 712$  ( $\text{M}^+$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ). – Methode b): Einwaage 400 mg (0.52 mmol) *cis,cis,trans*-**5a**. Ausb. 300 mg (81%), Zers.-P. 198°C. –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , –40°C):  $\delta = 63.1/61.9$  (s).

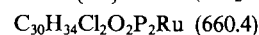


Ber. C 57.31 H 5.38 Cl 9.95 Ru 14.18

nach a) Gef. C 57.87 H 5.53 Cl 10.04 Ru 13.71

nach b) Gef. C 56.36 H 5.78 Cl 10.76 Ru 13.59

2. *trans*-Dichloro-*cis*-bis[(2-methoxyethyl)diphenylphosphan-*O, P*]ruthenium(II) (**3b**): Methode a): Einwaage 1465 mg (6.0 mmol) **2b** und 522 mg (2.0 mmol) **1**. Ausb. 1136 mg (86%), Zers.-P. 147°C. – MS:  $m/z = 660$  ( $\text{M}^+$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ). – Methode b): Einwaage 385 mg (0.54 mmol) *cis,cis,trans*-**5b**. Ausb. 263 mg (74%), Zers.-P. 143°C. –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , –40°C):  $\delta = 63.6$  (s).



Ber. C 54.55 H 5.19 Cl 10.73 Ru 15.30

nach a) Gef. C 54.60 H 5.46 Cl 11.41 Ru 14.77

nach b) Gef. C 55.53 H 5.63 Cl 10.21 Ru 14.71

3. *trans*-Dichloro-*cis*-bis[dicyclohexyl(tetrahydro-2-furanylmethyl)-phosphan-*O, P*]ruthenium(II) (**3c**): Einwaage 1694 mg (6.0

mmol) **2c** und 522 mg (2.0 mmol) **1**. Ausb. 1149 mg (78%), Zers.-P. 189°C. — MS:  $m/z = 736$  ( $M^+$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ).

$\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru}$  (736.8)

Ber. C 55.42 H 8.48 Cl 9.62 Ru 13.72

Gef. C 57.14 H 8.98 Cl 10.00 Ru 12.98

4. *trans*-Dichloro-*cis*-bis[dicyclohexyl(2-methoxyethyl)phosphan-*O,P*]ruthenium(II) (**3d**): Einwaage 1538 mg (6.0 mmol) **2d** und 552 mg (2.0 mmol) **1**. Ausb. 1013 mg (74%), Zers.-P. 181°C. — MS:  $m/z = 684$  ( $M^+$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ).

$\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru}$  (684.6)

Ber. C 52.63 H 8.54 Cl 10.36 Ru 14.76

Gef. C 53.31 H 9.06 Cl 10.50 Ru 14.12

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Monocarbonyl-Komplexe **4a–d**

a) Aus **3a–d** und CO: Bei 0°C leitet man durch eine Lösung von etwa 0.5 mmol des entsprechenden Komplexes **3a–d** in 50 ml Dichlormethan 5 (**3a,b**) bzw. 25 (**3c,d**) min Kohlenmonoxid, wobei die Farbe der Lösung nach Gelb umschlägt. 30 min. Durchleiten eines Inertgases vertreibt überschüssiges CO. Anschließend versetzt man die Lösung im Falle von **4a,b** bis zur beginnenden Kristallisation mit *n*-Pentan und filtriert (P3) die ausgefallenen gelben Kristalle ab; zur Isolierung von **4c,d** entfernt man Dichlormethan vollständig und nimmt den Rückstand in Ethanol auf. Bei 6°C kristallisieren die gelben Komplexe **4c,d**. **4a,b** werden aus Dichlormethan/*n*-Hexan und **4c,d** aus Ethanol umkristallisiert und i. Vak. bei 20°C getrocknet.

b) Darstellung von **4a,b** aus *cis,cis,trans*-**5a,b**: Eine Lösung von ca. 0.5 mmol **5a,b** in 100 ml THF wird bei –20°C unter CO 1 h bestrahlt. Danach leitet man bei Raumtemp. 30 min Stickstoff oder Argon durch die Lösung. **4a,b** werden mit *n*-Pentan ausgefällt und wie unter a) umkristallisiert.

5. Carbonyl-*trans*-dichloro-*trans*-bis[diphenyl(tetrahydro-2-furanylmethyl)phosphan-*P;O,P*]ruthenium(II) (**4a**): Methode a): Einwaage 363 mg (0.51 mmol) **3a**. Ausb. 344 mg (91%), Zers.-P. 149°C. — MS:  $m/z = 740$  ( $M^+$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ). — Methode b): Einwaage 407 mg (0.53 mmol) *cis,cis,trans*-**5a**. Ausb. 337 mg (86%), Zers.-P. 145°C. —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , –40°C):  $\delta = 43.3$ , 42.6 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 340$  Hz; P-1); 20.5, 17.6 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 340$  Hz; P-2).

$\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{Ru}$  (740.6)

Ber. C 56.76 H 5.17 Cl 9.57 Ru 13.65

nach a) Gef. C 56.90 H 5.39 Cl 9.68 Ru 12.84

nach b) Gef. C 56.30 H 5.19 Cl 9.36 Ru 12.92

6. Carbonyl-*trans*-dichloro-*trans*-bis[(2-methoxyethyl)diphenylphosphan-*P;O,P*]ruthenium(II) (**4b**): Methode a): Einwaage 310 mg (0.47 mmol) **3b**. Ausb. 304 mg (94%), Zers.-P. 161°C. — MS:  $m/z = 688$  ( $M^+$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ). — Methode b): Einwaage 402 mg (0.56 mmol) *cis,cis,trans*-**5b**. Ausb. 317 mg (82%), Zers.-P. 157°C. —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , –40°C):  $\delta = 45.4$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 339$  Hz; P-1); 18.4 (d,  $^2J_{\text{PP}} = 339$  Hz; P-2).

$\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{Ru}$  (688.4)

Ber. C 54.08 H 4.98 Cl 10.30 Ru 14.68

nach a) Gef. C 54.06 H 5.18 Cl 10.48 Ru 14.02

nach b) Gef. C 53.58 H 4.85 Cl 10.71 Ru 14.21

7. Carbonyl-*trans*-dichloro-*trans*-bis[dicyclohexyl(tetrahydro-2-furanylmethyl)phosphan-*P;O,P*]ruthenium(II) (**4c**): Einwaage 390 mg (0.53 mmol) **3c**. Ausb. 324 mg (80%), Zers.-P. 132°C. — MS:  $m/z = 764$  ( $M^+$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ).

$\text{C}_{35}\text{H}_{62}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{Ru}$  (764.8)

Ber. C 54.97 H 8.17 Cl 9.27 Ru 13.22

Gef. C 55.28 H 8.58 Cl 9.44 Ru 12.93

8. Carbonyl-*trans*-dichloro-*trans*-bis[dicyclohexyl(2-methoxyethyl)phosphan-*P;O,P*]ruthenium(II) (**4d**): Einwaage 342 mg (0.50 mmol) **3d**. Ausb. 274 mg (77%), Zers.-P. 129°C. — MS:  $m/z = 712$  ( $M^+$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ).

$\text{C}_{31}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{Ru}$  (712.6)

Ber. C 52.25 H 8.20 Cl 9.95 Ru 14.18

Gef. C 52.73 H 8.35 Cl 9.67 Ru 13.71

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der all-*trans*-Dicarbonyl-Komplexe **5a,b**

a) Aus **3a,b** und CO: Durch eine Lösung von 0.50 mmol des jeweiligen Komplexes **3a,b** in 50 ml Dichlormethan leitet man bei 0°C Kohlenmonoxid. Nach 30 min lassen sich all-*trans*-**5a,b** mit CO-gesättigtem *n*-Hexan in Form gelber Kristalle ausfällen; sie werden aus Dichlormethan/*n*-Hexan unter CO unterhalb 20°C umkristallisiert und bei 20°C im CO-Strom getrocknet.

b) Aus *cis,cis,trans*-**5a,b**: Ca. 0.5 mmol des entsprechenden Dicarbonyl-Komplexes in 100 ml THF werden 1 h unter CO bei –20°C belichtet; Ausfällen mit CO-gesättigtem *n*-Hexan liefert all-*trans*-**5a,b**.

9. *trans*-Dicarbonyl-*trans*-dichloro-*trans*-bis[diphenyl(tetrahydro-2-furanylmethyl)phosphan-*P*]ruthenium(II) (all-*trans*-**5a**): Methode a): Einwaage 351 mg (0.49 mmol) **3a**. Ausb. 337 mg (89%), Zers.-P. 127°C. — MS:  $m/z = 768$  ( $M^+$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ). — Methode b): Einwaage 409 mg (0.53 mmol) *cis,cis,trans*-**5a**. Ausb. 375 mg (91%), Zers.-P. 132°C. —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , –40°C):  $\delta = 15.12$  (s).

$\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Ru}$  (768.6)

Ber. C 56.25 H 4.98 Cl 9.23 Ru 13.15

nach a) Gef. C 56.43 H 5.12 Cl 9.23 Ru 12.67

nach b) Gef. C 55.71 H 5.09 Cl 9.47 Ru 13.42

10. *trans*-Dicarbonyl-*trans*-dichloro-*trans*-bis[(2-methoxyethyl)diphenylphosphan-*P*]ruthenium(II) (all-*trans*-**5b**): Methode a): Einwaage 317 mg (0.48 mmol) **3b**. Ausb. 320 mg (93%), Zers.-P. 130°C. — MS:  $m/z = 716$  ( $M^+$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ). — Methode b): Einwaage 370 mg (0.52 mmol) *cis,cis,trans*-**5b**. Ausb. 303 mg (82%), Zers.-P. 124°C. —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , –40°C):  $\delta = 13.45$  (s).

$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Ru}$  (716.5)

Ber. C 53.64 H 4.78 Cl 9.90 Ru 14.11

nach a) Gef. C 53.63 H 4.87 Cl 9.94 Ru 13.77

nach b) Gef. C 54.15 H 5.03 Cl 10.41 Ru 13.63

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der *cis*-Dicarbonyl-Komplexe *cis,cis,trans*-**5a,b**

a) Aus **3a,b** und CO: Eine Lösung von ca. 0.5 mmol **3a** in 50 ml Toluol bzw. **3b** in 50 ml Ethanol wird unter CO 8 h unter Rückfluß erhitzt. Abkühlen der Lösung auf 6°C ergibt *cis,cis,trans*-**5b** in Form nahezu farbloser Kristalle; *cis,cis,trans*-**5a** wird bei 20°C mit *n*-Hexan als farbloses Pulver ausgefällt. Nach Abfiltrieren (P3) werden die Komplexe bei 20°C i. Vak. getrocknet.

b) Aus **1**, CO und **2a,b**: Durch eine siedende Lösung von 2 mmol  $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (**1**) in 50 ml 2-Methoxyethanol leitet man 5 h Kohlenmonoxid. Zu der aufgehellten Lösung tropft man anschließend bei Siedehitze 5 mmol des betreffenden Liganden **2a,b**, gelöst in ca. 50 ml (**2a**) bzw. 10 ml (**2b**) 2-Methoxyethanol. *cis,cis,trans*-**5a,b** fallen nach Abkühlen auf 6°C als farblose, mikrokristalline Pulver aus.

11. *cis*-Dicarbonyl-*cis*-dichloro-*trans*-bis[diphenyl(tetrahydro-2-furanylmethyl)phosphan-*P*]ruthenium(II) (*cis,cis,trans*-**5a**): Methode a): Einwaage 360 mg (0.51 mmol) **3a**. Ausb. 357 mg (92%), Zers.-P. 232°C. — MS:  $m/z = 768$  ( $M^+$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ). — Methode b): Einwaage 520 mg (2.0 mmol) **1** und 1.35 g (5.0 mmol) **2a**. Ausb. 1.42 g

(93%), Zers.-P. 228 °C. —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 16.2, 15.6$  (s).

$\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Ru}$  (768.6)

Ber. C 56.25 H 4.98 Cl 9.23 Ru 13.15

nach a) Gef. C 56.20 H 5.15 Cl 9.12 Ru 12.32

nach b) Gef. C 56.01 H 5.10 Cl 9.38 Ru 12.79

12. *cis*-Dicarbonyl-*cis*-dichloro-*trans*-bis[(2-methoxyethyl)diphenylphosphan-*P*]ruthenium(II) (*cis,cis,trans*-**5b**): Methode a): Einwaaage 310 mg (0.47 mmol) **3b**. Ausb. 278 mg (83%), Zers.-P. 241 °C. — MS:  $m/z = 716$  ( $\text{M}^+$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ). — Methode b): Einwaaage 520 mg (2.0 mmol) **1** und 1.22 g (5.0 mmol) **2b**. Ausb. 1.30 g (91%), Zers.-P. 240 °C. —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 13.45$  (s).

$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Ru}$  (716.5)

Ber. C 53.64 H 4.78 Cl 9.90 Ru 14.11

nach a) Gef. C 53.63 H 4.87 Cl 9.94 Ru 13.58

nach b) Gef. C 54.38 H 5.06 Cl 10.44 Ru 13.61

Röntgenstrukturanalysen von **3b** und **4b**<sup>22</sup>: Einkristalle von **3b** mit den Abmessungen  $0.2 \times 0.2 \times 0.4 \text{ mm}^3$  wurden aus Ethanol erhalten und auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius vermessen.

Formel  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , Molmasse 706.60, Raumgruppe  $P2_1/n$ , Gitterkonstanten  $a = 1111.0(3)$ ,  $b = 1029.2(3)$ ,  $c = 2875.4(4) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 98.24(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 3253.9 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $d_{\text{ber.}} = 1.442 \text{ g/cm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $F(000)$  1456,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$   $7.65 \text{ cm}^{-1}$ , Strahlung Mo- $K\alpha$  (Graphitmonochromator,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), Meßbereich  $\Theta_{\text{max}} 24^\circ$ , Scan  $\omega/\Theta$ , Scangeschwindigkeit variabel,  $h,k,l$   $0 \rightarrow 12$ ,  $0 \rightarrow 11$ ,  $-31 \rightarrow 31$ , Gesamtzahl der Reflexe 5092, Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$  3244, verfeinerte Parameter 362, Absorptionskorrektur empirisch (DIFABS).

Aus den gefundenen Auslöschungen ließ sich die monokline Raumgruppe  $P2_1/n$  ableiten. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst und durch Differenz-Fourier-Synthesen vervollständigt<sup>23</sup>. Nach Verfeinerung aller Atomlagen (außer H) mit isotropen Temperaturfaktoren wurde eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS)<sup>24</sup> durchgeführt. Bei Einführung der berechneten H-Atompositionen der Phenyl- und Methylengruppen in die Strukturfaktorrechnung ergab sich der endgültige R-Wert von 0.041 ( $R_w = 0.047$ ). In der asymmetrischen Einheit konnte ein Solvensmolekül Ethanol lokalisiert werden; es wurde isotrop verfeinert. Die Lageparameter von **3b** sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Kristalle von **4b** der Größe  $0.15 \times 0.2 \times 0.3 \text{ mm}^3$  wurden aus Dichlormethan/*n*-Hexan erhalten und auf dem CAD 4-Diffraktometer vermessen.

Formel  $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{Ru} \cdot 1/2 \text{ C}_6\text{H}_{14}$ , Molmasse 731.63, Raumgruppe  $P\bar{1}$ , Gitterkonstanten  $a = 1084.3(3)$ ,  $b = 1171.7(3)$ ,  $c = 1388.7(3) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 96.31(2)^\circ$ ,  $\beta = 95.53(2)^\circ$ ,  $\gamma = 96.81(2)^\circ$ ,  $V = 1730.3 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $d_{\text{ber.}} = 1.404 \text{ g/cm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $F(000)$  754,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$   $7.21 \text{ cm}^{-1}$ , Strahlung Mo- $K\alpha$  (Graphitmonochromator,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), Meßbereich  $\Theta_{\text{max}} 23^\circ$ , Scan  $\omega/\Theta$ , Scangeschwindigkeit variabel,  $h,k,l$   $0 \rightarrow 11$ ,  $-12 \rightarrow 12$ ,  $-15 \rightarrow 15$ , Gesamtzahl der Reflexe 5085, Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$  3371, verfeinerte Parameter 373, Absorptionskorrektur empirisch (DIFABS).

$P\bar{1}$  wurde als triklone Raumgruppe angenommen und durch erfolgreiche Verfeinerung bestätigt. Reduzierte-Zellen-Berechnungen deuteten keine höhere Laue-Symmetrie an. Die Lösung der Struktur gelang mit Direkten Methoden<sup>25</sup>. Bei Verfeinerung des Strukturmodells mit isotropen Temperaturfaktoren wiesen die Atome C(1) und C(2) hohe thermische Vibrationen auf, wobei diejenige von C(2) doppelt so hoch war wie die von C(1). Eine Verfeinerung in der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P1$  führte zum glei-

Tab. 4. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter der Atome von **3b** (Standardabweichungen in Klammern);  $U_{\text{eq}} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ru	0.22529(5)	-0.14992(6)	-0.08501(2)	0.0338(3)
Cl(1)	0.4421(2)	-0.1453(2)	-0.06547(6)	0.0451(9)
Cl(2)	0.0121(2)	-0.1939(2)	-0.08984(7)	0.076(2)
P(1)	0.2117(2)	0.0647(2)	-0.07823(6)	0.0352(9)
P(2)	0.2200(2)	-0.1777(2)	-0.16200(6)	0.0378(9)
O(1)	0.2323(5)	-0.1457(6)	-0.0060(2)	0.092(3)
O(2)	0.2482(5)	-0.3686(5)	-0.0833(2)	0.057(3)
O(3)	0.2212(8)	0.3485(8)	0.1454(3)	0.122(6)
C(1)	0.2177(8)	0.0874(8)	-0.0144(2)	0.053(5)
C(2)	0.2808(9)	-0.0200(9)	0.0116(3)	0.067(6)
C(3)	0.1398(8)	-0.203(1)	0.0174(3)	0.104(5)
C(4)	0.2182(8)	-0.3561(8)	-0.1660(3)	0.055(5)
C(5)	0.291(1)	-0.4134(9)	-0.1248(4)	0.089(8)
C(6)	0.322(1)	-0.4307(9)	-0.0436(4)	0.091(8)
C(7)	0.283(1)	0.384(1)	0.0704(4)	0.099(9)
C(8)	0.312(1)	0.319(1)	0.1170(4)	0.113(7)
C(11)	0.0799(7)	0.1663(8)	-0.1019(2)	0.044(4)
C(12)	0.0802(7)	0.2979(8)	-0.0897(3)	0.094(5)
C(13)	-0.0162(8)	0.3773(8)	-0.1064(3)	0.070(5)
C(14)	-0.1129(7)	0.328(1)	-0.1358(3)	0.072(7)
C(15)	-0.1144(7)	0.200(1)	-0.1487(3)	0.064(7)
C(16)	-0.0186(7)	0.1184(8)	-0.1312(3)	0.052(5)
C(21)	0.3346(6)	0.1656(7)	-0.0944(2)	0.035(4)
C(22)	0.4373(7)	0.1957(8)	-0.0640(3)	0.049(5)
C(23)	0.5319(8)	0.2661(9)	-0.0795(3)	0.066(6)
C(24)	0.5237(8)	0.3058(9)	-0.1257(3)	0.064(6)
C(25)	0.4236(8)	0.2768(8)	-0.1556(3)	0.057(5)
C(26)	0.3280(7)	0.2082(8)	-0.1410(2)	0.045(4)
C(31)	0.3430(6)	-0.1303(7)	-0.1952(2)	0.037(4)
C(32)	0.3333(7)	-0.1690(8)	-0.2423(2)	0.052(5)
C(33)	0.4225(7)	-0.1365(9)	-0.2690(2)	0.059(5)
C(34)	0.5218(8)	-0.0643(9)	-0.2498(3)	0.065(6)
C(35)	0.5321(8)	-0.0289(9)	-0.2031(3)	0.067(6)
C(36)	0.4419(7)	-0.0626(8)	-0.1761(3)	0.053(5)
C(41)	0.0867(6)	-0.1267(7)	-0.2033(2)	0.041(4)
C(42)	0.0889(7)	-0.0110(8)	-0.2281(2)	0.047(5)
C(43)	-0.0134(7)	0.0338(9)	-0.2574(3)	0.055(5)
C(44)	-0.1178(8)	-0.037(1)	-0.2620(3)	0.067(7)
C(45)	-0.1232(7)	-0.151(1)	-0.2387(3)	0.099(7)
C(46)	-0.0208(8)	-0.1988(9)	-0.2086(3)	0.061(6)

chen Ergebnis. Wegen Fehlordnung von C(1) und C(2) wurden für diese Atome Split-Positionen eingeführt mit der Multiplizität 0.5. Die Fehlordnung ist bis zu den Phenylringen bemerkbar, daher unterscheiden sich die C—C-Abstände teilweise erheblich. Das fehlgeordnete Solvensmolekül *n*-Hexan wurde mit festen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS)<sup>24</sup> wurde nach Verfeinerung aller Atomlagen außer H mit isotropen Temperaturfaktoren durchgeführt. Anschlie-

Tab. 5. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter der Atome von **4b** (Standardabweichungen in Klammern);  $U_{eq} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$

Atom	x	y	z	$U_{eq}/U_{iso}$
Ru	0.88725(8)	0.15145(7)	0.74173(6)	0.0349(4)
C1(1)	0.9949(3)	0.2015(2)	0.9009(2)	0.050(2)
C1(2)	0.8084(3)	0.0818(3)	0.5773(2)	0.051(2)
P(1)	0.7734(3)	-0.0046(2)	0.8022(2)	0.045(2)
P(2)	1.0114(2)	0.3081(2)	0.6814(2)	0.037(1)
O(1)	1.0224(7)	0.0176(6)	0.7260(5)	0.056(4)
O(2)	0.7765(8)	0.4438(7)	0.4996(6)	0.068(5)
O(7)	0.6882(7)	0.2945(7)	0.7754(6)	0.069(5)
C(1)	0.892(2)	-0.104(2)	0.824(2)	0.05(1)
C(1')	0.873(2)	-0.120(2)	0.780(1)	0.04(1)
C(2)	0.954(2)	-0.109(2)	0.734(2)	0.06(1)
C(2')	1.007(2)	-0.061(2)	0.800(2)	0.05(1)
C(3)	1.081(1)	-0.014(1)	0.6405(9)	0.070(8)
C(4)	0.942(1)	0.353(1)	0.5679(8)	0.052(6)
C(5)	0.820(1)	0.403(1)	0.5872(9)	0.071(8)
C(6)	0.659(1)	0.487(1)	0.510(1)	0.084(8)
C(7)	0.769(1)	0.2418(8)	0.7613(7)	0.039(6)
C(11)	0.730(1)	0.016(1)	0.9247(8)	0.050(6)
C(12)	0.654(1)	0.098(1)	0.9485(9)	0.070(8)
C(13)	0.616(1)	0.117(1)	1.040(1)	0.078(9)
C(14)	0.650(1)	0.055(2)	1.109(1)	0.091(9)
C(15)	0.725(2)	-0.026(2)	1.090(1)	0.114(8)
C(16)	0.763(1)	-0.049(1)	0.997(1)	0.095(9)
C(21)	0.631(1)	-0.0807(9)	0.7342(8)	0.047(6)
C(22)	0.558(1)	-0.027(1)	0.6737(9)	0.055(7)
C(23)	0.448(1)	-0.082(1)	0.623(1)	0.087(9)
C(24)	0.413(1)	-0.195(1)	0.632(1)	0.079(8)
C(25)	0.481(1)	-0.252(1)	0.692(1)	0.081(8)
C(26)	0.591(1)	-0.195(1)	0.743(1)	0.068(8)
C(31)	1.0477(9)	0.4467(8)	0.7589(7)	0.040(6)
C(32)	1.134(1)	0.533(1)	0.7314(9)	0.059(7)
C(33)	1.157(1)	0.640(1)	0.787(1)	0.070(8)
C(34)	1.101(1)	0.665(1)	0.8683(9)	0.059(8)
C(35)	1.015(1)	0.580(1)	0.8948(8)	0.058(7)
C(36)	0.989(1)	0.4728(9)	0.8408(8)	0.046(7)
C(41)	1.1644(9)	0.2767(9)	0.6505(8)	0.040(6)
C(42)	1.191(1)	0.248(1)	0.5565(8)	0.052(6)
C(43)	1.307(1)	0.222(1)	0.5377(9)	0.089(7)
C(44)	1.397(1)	0.224(1)	0.611(1)	0.076(9)
C(45)	1.372(1)	0.251(1)	0.705(1)	0.085(8)
C(46)	1.256(1)	0.276(1)	0.7254(9)	0.067(9)
C(47)	0.329(2)	0.373(2)	0.006(1)	
C(48)	0.325(2)	0.447(2)	0.090(1)	
C(49)	0.485(2)	0.467(2)	0.106(1)	

Bend wurden alle Nicht-H-Atome außer C(1) und C(1') anisotrop behandelt. Bei Einführung der berechneten H-Atom-Positionen der Phenylgruppen in die Strukturfaktorrechnung konvergierte die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der

vollen Matrix bei  $R = 0.063$  ( $R_w = 0.076$ ). Tab. 5 enthält die Lageparameter der Nicht-H-Atome von **4b**.

#### Hydrierung von Acetaldehyd mit **4b**

**Versuch a**): Ansatz 3.08 g (70.0 mmol) Acetaldehyd und 48 mg (0.07 mmol) **4b** in 50 ml Toluol. Anfangsdruck bei 24°C 35 bar, max. Reaktionsdruck 44 bar  $H_2$ . Aufheizzeit 45 min, Laufzeit bei 150°C 75 min, Abkühlzeit auf 24°C 23 min. Umsatz 50.4%, Selektivität zu Ethanol 89.9%.

**Versuch b**): Ansatz 68.6 g (1.56 mol) Acetaldehyd und 268 mg (0.39 mmol) **4b**. Anfangsdruck bei 24°C 150 bar, max. Reaktionsdruck 212 bar. Aufheizzeit 35 min, Laufzeit bei 195°C 39 min, Abkühlzeit auf 24°C 18 min. Umsatz 60.8%, Selektivität zu Ethanol 75%.

#### CAS-Registry-Nummern

**3a**: 109011-61-2 / **3b**:  $C_2H_5OH$ : 109011-63-4 / **3c**: 109033-77-4 / **3d**: 109011-64-5 / **4a**: 109011-65-6 / **4b**:  $1/2 C_6H_{14}$ : 109011-67-8 / **4c**: 109011-68-9 / **4d**: 109011-69-0 / *cis,cis,trans*-**5a**: 109011-70-3 / *all-trans*-**5a**: 109063-34-5 / *cis,cis,trans*-**5b**: 109011-71-4 / *all-trans*-**5b**: 109063-35-6 / Acetaldehyd: 75-07-0

- VIII. Mitteilung: E. Lindner, B. Andres, *Chem. Ber.* **120** (1987) 761.
- R. A. Sánchez-Delgado, N. Valencia, R.-L. Márquez-Silva, A. Andriollo, M. Medina, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 1106.
- W. Strohmeier, H. Höcker, G. Sommer, *C<sub>1</sub> Mol. Chem.* **1** (1986) 475.
- E. Lindner, H. A. Mayer, P. Wegner, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2616.
- U. Schober, *Dissertation*, Univ. Tübingen 1987.
- E. Lindner, A. Sickinger, P. Wegner, *J. Organomet. Chem.* **312** (1986) C37.
- E. Lindner, S. Meyer, P. Wegner, B. Karle, A. Sickinger, B. Steger, *J. Organomet. Chem.*, im Erscheinen.
- E. Lindner, U. Schober, E. Glaser, H. Norz, P. Wegner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987), im Erscheinen.
- S. Meyer, *Dissertation*, Univ. Tübingen 1987.
- P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **81** (1981) 229.
- E. Lindner, R. Fawzi, *J. Organomet. Chem.* **299** (1986) C47.
- P. Braunstein, D. Matt, Y. Dusaosoy, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 2043.
- J. C. Jeffrey, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 2658.
- C. F. J. Barnard, J. A. Daniels, J. Jeffrey, R. J. Mawby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 953.
- P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, S.-E. Bouaoud, B. Carlier, D. Grandjean, P. Lemoine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 415.
- J. Jeffrey, R. J. Mawby, *J. Organomet. Chem.* **40** (1972) C42.
- L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., p. 224, 403, Cornell University Press, Ithaca, New York 1960.
- E. Lindner, E. Schaub, W. Hiller, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3915.
- G. K. Anderson, E. R. Corey, R. Kumar, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 97.
- B. R. James in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Wilkinson-Stone-Abel, Ed.), vol. 8, p. 285, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt 1982.
- H. L. Krauss, *Nachr. Chem. Tech.* **16** (1968) 260.
- Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52360, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- Structure Determination Package (SDP) von B. A. Frenz und Ass., Inc., College Station, Texas 77840, USA, und Enraf-Nonius, Delft, Holland.
- N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 158.
- MULTAN 82, P. Main, Department of Physics, University of York, York, England.