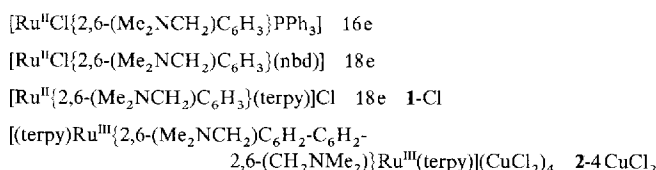


# Kupfer(II)-vermittelte oxidative Kupplung eines Bis(dimethylaminomethyl)arylruthenium-komplexes zu [(terpy)Ru<sup>III</sup>(pincer-pincer)-Ru<sup>III</sup>(terpy)] (CuCl<sub>2</sub>)<sub>4</sub>\*\*

Jean-Pascal Sutter, David M. Grove, Marc Beley, Jean-Paul Collin, Nora Veldman, Anthony L. Spek, Jean-Pierre Sauvage und Gerard van Koten\*

Bei unseren Untersuchungen der katalytischen, elektro- und photochemischen Eigenschaften von Bis(aminomethyl)arylmethylkomplexen, in denen der Arylligand das monoanionische [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (*trans*-pincer) ist<sup>[1]</sup>, haben wir eine Reihe neuer 16- und 18 e-Ru<sup>II</sup>-Verbindungen synthetisiert, die in Schema 1 zusammengefaßt sind<sup>[2]</sup>. Wir berichten nun über eine CuCl<sub>2</sub>-vermittelte selektive C4-C4'-Verknüpfung, die von 1-Cl zu dem ungewöhnlichen zweikernigen Komplex 2-4 CuCl<sub>2</sub> führt, der als [(terpy)Ru<sup>III</sup>(pincer-pincer)Ru<sup>III</sup>(terpy)](CuCl<sub>2</sub>)<sub>4</sub>



Schma 1. Bis(aminomethyl)aryl-Ru<sup>II</sup>-Komplexe. nbd = Norbornadien.

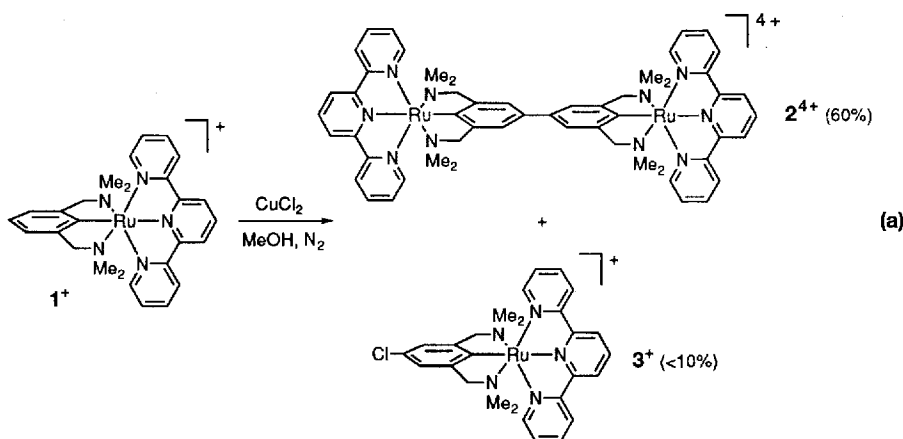
abgekürzt wird. Überraschenderweise ist 2<sup>4+</sup> diamagnetisch und weist als strukturelle Besonderheit eine perfekt planare 4,4'-

Biphenyldiylbrücke auf, die die beiden Ru<sup>III</sup>-Zentren verbindet. Darüber hinaus sind die beiden Metallzentren des gemischtvalenten Komplexes 2<sup>3+</sup> elektronisch stark gekoppelt<sup>[3]</sup>.

1-Cl ist ein luftstabiler und wasserlöslicher Komplex. Seine Umsetzung in wasser- und O<sub>2</sub>-freiem MeOH mit drei Äquivalenten CuCl<sub>2</sub> führte in guter Ausbeute (60 %) zum grünen Komplex 2-4 CuCl<sub>2</sub> sowie zu einem tiefroten Nebenprodukt (<10 %), das als 3-PF<sub>6</sub> identifiziert wurde [Gl. (a)]. 2-4 CuCl<sub>2</sub> ist in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wenig, in polaren Lösungsmitteln wie MeCN, MeOH oder H<sub>2</sub>O aber gut löslich. Analytische Daten (<sup>1</sup>H-NMR, FAB-MS und Cyclovoltammetrie) sprechen nicht nur dafür, daß das Ruthenium(II)-Zentrum in 1 zu Ruthenium(III) oxidiert wurde, sondern auch dafür, daß 2<sup>4+</sup> eine Dirutheniumspezies ist, die durch Kopplung zweier Einheiten 1<sup>+</sup> gebildet wurde.

Die Bildung von 2-4 CuCl<sub>2</sub> bei der Oxidation von 1-Cl ist überraschend, denn unsere früheren Untersuchungen hatten ergeben, daß die Oxidation des Arylnickel(II)-Komplexes [Ni<sup>II</sup>{2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>}X] (X = Cl, Br) mit Dihalogenen oder Kupfer(II)-halogeniden quantitativ zum dreiwertigen Arylnickelkomplex [Ni<sup>III</sup>{2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>}X<sub>2</sub>] führt. In dieser Reaktion tritt also nur eine Einelektronenoxidation des Nickelzentrums auf<sup>[1]</sup>, während die Reaktion von 1<sup>+</sup> mit Cu<sup>II</sup> zur Oxidation sowohl des Ruthenium(II)-Zentrums als auch des Arylrings führt. Die Bildung von 2<sup>4+</sup> kann formal als Oxidation der C4-H-Bindung betrachtet werden. Im Verlauf dieser Reaktion tritt offensichtlich neben der C-C-Kupplung ein konkurrierender oxidativer Ligandentransfer zwischen der einkernigen Ruthenium(III)-Zwischenverbindung und CuCl<sub>2</sub> auf, der zum 4-Cl-Derivat 3<sup>+</sup> führt.

Eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[4]</sup> zeigte, daß 2<sup>4+</sup> tatsächlich ein zweikerniger Komplex mit einer perfekt planaren 4,4'-Biphenyldiyleinheit ist, die zwei oktaedrisch koordinierte Rutheniumzentren über C1 und C1' verknüpft (Abb. 1). Die Koordinationssphäre eines jeden Rutheniumzentrums besteht aus den drei Stickstoffatomen eines terpy-Liganden und aus drei Atomen des N,C,N'-bis-chelatisierenden Liganden pincer-pincer. Beide Rutheniumatome haben die formale Oxidationszahl +3. Dies führt zu einer vierfach positiven Ladung des metallorganischen Kations, die durch vier CuCl<sub>2</sub>-Ionen ausgeglichen wird<sup>[4]</sup>. Der Ru-Ru-Abstand ist 10.829(2) Å. Ein Vergleich der C-C-Bindungslängen in der 4,4'-Biphenyldiyleinheit ergibt beachtliche Unterschiede bis zu 0.08 Å (C2-C3 1.361(12) Å, C3-C4 1.441(15) Å). Die Länge der zentralen C4-C4'-Bindung entspricht der einer deutlich verkürzten C-C-Einfachbindung (1.436(12) Å). Diese Daten sprechen dafür, daß zumindest im Festkörper das π-Elektronensystem der verbrückenden 4,4'-Biphenyldiyleinheit in 2<sup>4+</sup> zwischen den beiden Ru<sup>III</sup>-Zentren vollständig delokalisiert ist. Das Ausmaß dieser Konjugation zeigt sich in den elektrochemischen Daten (Cyclovoltammetrie) von 2<sup>4+</sup>, die mit denen der einkernigen Komplexe 1<sup>+</sup> und 3<sup>+</sup> verglichen wurden (Tabelle 1). Das Kation 2<sup>4+</sup> kann zunächst zu dem gemischtvalenten Ru<sup>II</sup>Ru<sup>III</sup>-Komplex 2<sup>3+</sup> und danach zum Ru<sup>II</sup>Ru<sup>II</sup>-Komplex 2<sup>2+</sup> reduziert werden. Besonders interessant ist der hohe Wert der aus den elektrochemischen Daten berechneten Komproportionskonstante K<sub>c</sub> (1250, siehe Tabelle 1), der auf eine starke Kopplung der Rutheniumzentren deutet. Der Ru<sup>II</sup>Ru<sup>II</sup>-Kom-



[\*] Prof. Dr. G. van Koten, Dr. J.-P. Sutter, Dr. D. M. Grove  
Debye Institute, Department of Metal-Mediated Synthesis, Utrecht University  
Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)  
Telefax: Int. +30/523615

Dr. M. Beley, Dr. J.-P. Collin, Dr. J.-P. Sauvage  
Laboratoire de Chimie Organo-Minérale,  
Université Louis Pasteur (Frankreich)

N. Veldman, Dr. A. L. Spek<sup>[1+]</sup>  
Bijvoet Center for Biomolecular Research, Laboratory of Crystal and Structural Chemistry, Utrecht University (Niederlande)

[<sup>1</sup>] Röntgenstrukturanalyse

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die Stichting Scheikundig Onderzoek Nederland (SON) mit finanzieller Unterstützung der Nederlandse Organisatie voor Wetenschappelijk Onderzoek (NWO) gefördert (A.L.S. und N.V.). Diese Gemeinschaftsarbeit ist Teil eines COST-D4-Programms. – Verwendete Ligandenabkürzungen: pincer = [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, pincer-pincer = [2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-2,6-(CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, dpb-dpb = [2,6-(2-pyridyl)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-2,6-(2-pyridyl)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, terpy = 4'-(p-Tolyl)-2,2':6',2''-terpyridin, terpy = 2,2':6',2''-Terpyridin.

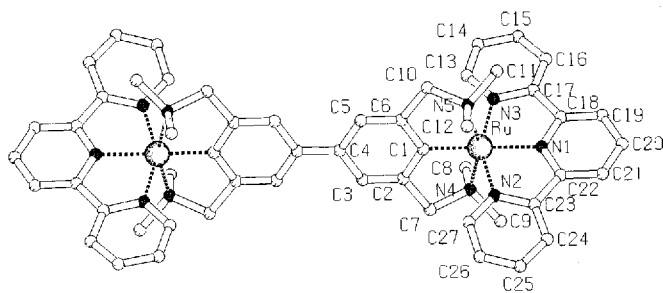


Abb. 1. PLUTON-Darstellung der Struktur von  $2 \cdot 4 \text{CuCl}_2$  im Kristall. Die  $\text{CuCl}_2$ -Ionen, Diethylethermoleküle (Lösungsmittel bei der Kristallisation) und Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel finden sich im Text.

plex  $2^{2+}$  kann alternativ auch durch die Reaktion von  $2^{4+}$  mit Hydrazin synthetisiert werden. Die Parameter  $\lambda_{\text{max}}$  und  $\epsilon_{\text{max}}$  der UV/VIS-Spektren der ein- und zweikernigen Rutheniumkomplexe finden sich in Tabelle 2. Das NIR-Spektrum des ge-

Tabelle 1. Elektrochemische Daten der Komplexe 1–4 in MeCN.

Komplex [a]	$E_{1/2}$ [V] gegen SCE				$K_C$ [b]
	III/II	III,III/III,II	III,II/II,II	II,I [c]	
$1^+$	0.23	–	–	–1.63	–
$2^{2+}$	–	0.24	0.065	–1.66	1250
$3^+$	0.27	–	–	–	–
$4^{2+}$ [d]	–	0.505	0.34	–1.55	600

[a] Die Gesamtladung bezieht sich auf den Komplex mit den Rutheniumzentren in der formalen Oxidationsstufe + 2. [b] Komproportionierungskonstante. [c] Am wahrscheinlichsten sind hier ein reduzierter Ligand (terpy oder terpy) und ein zweiwertiges Ru-Zentrum. [d] Aus Lit. [6].

Tabelle 2. UV/VIS-Daten der Rutheniumkomplexe 1–4 in MeCN.

Komplex	$\lambda_{\text{max}}$ [nm] ( $\epsilon$ [ $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ])
$1^+$	632 (0.55), 593 (0.53), 523 (0.52), 392 (0.59), 324 (3.07), 280 (2.31), 238 (2.15)
$1^{2+}$ [a]	574 (0.55), 331 (3.45), 269 (16.05)
$2^{2+}$	618 (1.58), 593 (1.67), 528 (1.81), 377 (3.72), 324 (7.30), 280 (5.95)
$2^{4+}$	657 (11.70), 306 (3.84), 275 (4.66), 201 (17.03)
$4^{2+}$	543 (3.06), 516 (3.06), 287 (11.29), 220 (6.75) [b]

[a] Durch In-situ-Oxidation erhalten. [b] Aus Lit. [6].

mischvalenten  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}$ -Komplexes  $2^{3+}$ , der durch In-situ-Oxidation des  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}$ -Komplexes mit  $\text{Br}_2$  erhalten wurde<sup>[5]</sup>, wurde in MeCN von 900 bis 2400 nm aufgenommen. Es zeigt eine breite, intensive Intervallenz-Charge-transfer-Bande bei 1875 nm ( $\epsilon = 33\,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), die mit einer schmalen Bande bei 1650 nm überlappt (Abb. 2). Wie erwartet, wurde für die  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}$ - und die  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}$ -Verbindung keine NIR-Bande gefunden.

Kürzlich haben einige von uns über eine ähnliche C-C-Kuppelung berichtet, die zwischen dem potentiell dreizähligen N-C-N-Liganden 1,3-Bis(2-pyridyl)benzol (dpb-H) mit  $[\text{Ru}(\text{terpy})]^{3+}$  in Gegenwart von Sauerstoff und Silber abläuft<sup>[6]</sup>. Auch dabei wurde nicht nur eine Kohlenstoff-Ruthenium-Bindung, sondern auch eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung gebildet, was zu dem zweikernigen  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Komplex  $4^{2+} \cdot 2\text{Cl}$  führte.

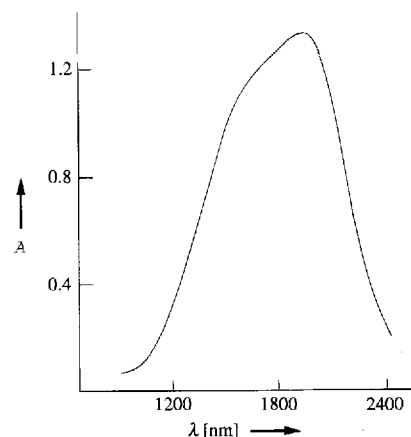
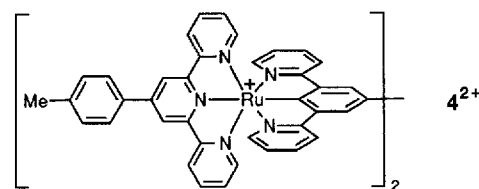
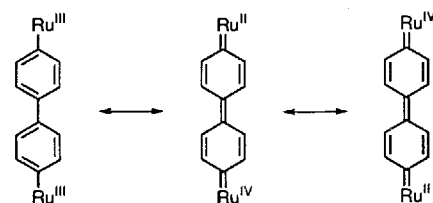


Abb. 2. NIR-Spektrum des Komplexes  $2^{3+}$  im Bereich von Intervallenz-Charge-transfer-Banden.

Ausgewählte elektrochemische und spektroskopische Daten von  $4^{n+}$  finden sich in den Tabellen 1 und 2. Ein Vergleich dieser Daten und der strukturellen Merkmale von  $4^{n+}$  mit denen von



$2^{2+}$  führt zu folgenden Ergebnissen: Der zweikernige Komplex  $2^{3+}$  gehört trotz des großen Abstandes zwischen den Metallzentren ( $10.829(2) \text{ \AA}$ ; dieser Abstand beträgt in  $4^{2+}$   $11.009(2) \text{ \AA}$ ) zu den am stärksten gekoppelten Dirutheniumverbindungen ( $K_C = 1250$ , NIR-Bande bei  $1875 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 33\,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Der Diederwinkel zwischen den beiden Phenylringen der 4,4'-Biphenyldiyleinheit in  $2^{4+}$  ist nahezu  $0^\circ \text{C}$  (gegenüber  $22.2(7)^\circ$  in  $4^{2+}$ ). Die zentrale  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-}4,4'\text{-Biphenyldiyl-Ru}^{\text{III}}$ -Einheit von  $2^{4+}$  ( $\text{Ru-C } 1.901(8) \text{ \AA}$  gegenüber  $1.96(2) \text{ \AA}$  in  $4^{2+}$ ) kann formal als ein diamagnetisches konjugiertes System aus  $\text{Ru}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ru}^{\text{IV}}$  und einem Polyn betrachtet werden (vgl.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und den Doppelbindungscharakter von  $\text{C}4\text{-C}4'$ ), wie in Schema 2 dar-



Schema 2. Grenzformeln für das  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-}4,4'\text{-Biphenyldiyl-Ru}^{\text{III}}$ -System von  $2^{4+}$ .

gestellt. In  $4^{2+}$  beträgt die Länge von  $\text{C}4\text{-C}4'$   $1.51(1) \text{ \AA}$ , und die C-C-Abstände in den Ringen entsprechen normalen aromatischen Bindungen. Das bedeutet, daß durch den Austausch der chelatisierenden  $\text{CH}_2\text{NMe}_2$ -Gruppen in  $2^{3+}$  gegen 2-Pyridyl-Einheiten wie in  $4^{3+}$  die elektronische Kommunikation zwischen den Metallzentren reduziert wird ( $K_C = 600$ , NIR-Bande bei  $1620 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 26\,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Stärke der elektronischen Wechselwirkung zwischen den Rutheniumzentren durch Variation der Elektronendonator-Eigenschaften des Brückenliganden verändert werden kann. Der Verdrehungsgrad zwischen den beiden Phenylgruppen der 4,4'-Biphenyldiyl-Brücke sollte ebenfalls das Ausmaß der Kopplung beeinflussen können. Weitere Untersuchungen sollen zu Systemen mit größeren und steuerbaren Torsionswinkeln führen, die eine Dosierung des Elektronentransfers durch das Molekül ermöglichen würden. Solche Systeme könnten als Bausteine für neue molekulare Schalter dienen.

### Experimentelles

Eine Suspension des Komplexes **1**-Cl (0.20 g, 0.35 mmol) und CuCl<sub>2</sub> (0.13 g, 1.0 mmol) in MeOH (6 mL) wurde bei Raumtemperatur 17 h gerührt, wobei sich ein kupferfarbener Niederschlag und eine tiefrote Lösung bildeten. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand in MeCN gelöst. Die so erhaltene grüne Lösung wurde unter N<sub>2</sub>-Druck über eine Säule mit Siliciumdioxid chromatographiert. Elution mit einer Mischung aus MeCN/H<sub>2</sub>O/gesättigter KNO<sub>3</sub> (Volumenverhältnis 6/3/1) lieferte eine violettblaue Fraktion, gefolgt von einer roten. Anschließend wurde die Säule mit einer 5/5/1-Mischung derselben Lösungsmittel eluiert, was zur grünen Hauptfraktion führte. Folgende Aufarbeitung wurde für alle drei Fraktionen durchgeführt: Die Lösungen wurden im Vakuum auf 1/3 eingedunstet, eine NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>-Lösung in H<sub>2</sub>O wurde im Überschuß zugegeben, der gebildete Niederschlag abfiltriert und mit H<sub>2</sub>O und Et<sub>2</sub>O gewaschen. Die rote Fraktion lieferte einen tiefroten Festkörper, der als 3-PF<sub>6</sub> (0.04 g) identifiziert wurde, und die grüne Fraktion einen bronzefarbenen Festkörper. Letzterer wurde in MeCN (2–3 mL) gelöst und diese Lösung zu CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) und Toluol (5–8 mL) gegeben, wodurch der Komplex **2**<sup>+</sup> mit PF<sub>6</sub><sup>-</sup> als Gegenion als mikrokristallines rotes Pulver erhalten wurde (170 mg, 60%).

Elementaranalyse ber. für 2·4-PF<sub>6</sub> + CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C 38.54, H 3.53, N 8.17%; gef.: C 38.88, H 3.76, N 7.98%. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN + N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH, 25°C, TMS): δ(2<sup>+</sup>) = 8.64 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.0, 4 H), 8.49 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 7.8, 4 H), 8.30 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 4.9, 4 H), 7.98 (m, 6 H), 7.68 (s, 4 H), 7.50 (m, 4 H), 3.75 (s, 8 H; CH<sub>2</sub>), 1.25 (s, 12 H; NMe<sub>2</sub>); δ(3-PF<sub>6</sub>) = 8.60 (d, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.0, 2 H), 8.45, 8.19 (2 m, 4 H), 7.98 (t, <sup>3</sup>J(H, H) = 8.0, 1 H), 7.91, 7.43 (2 m, 4 H), 7.24 (s, 2 H), 3.60 (s, 4 H; CH<sub>2</sub>), 1.18 (s, 12 H; NMe<sub>2</sub>). FAB-MS (Nitrobenzylalkohol-Matrix): m/z (2<sup>+</sup>): 1195.0 (1195 für (2<sup>+</sup>); m/z (3<sup>+</sup>): 705.0 (705.0 für (3-PF<sub>6</sub>)<sup>+</sup>).

Eingegangen am 28. Dezember 1993 [Z 6589]

- dichte größer als  $-0.83$  und  $0.85 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$  (nahe an den Rutheniumzentren). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [5] Br<sub>2</sub> wurde langsam zur Lösung gegeben, während die NIR-Bande beobachtet wurde. Das Intensitätsmaximum wurde bei einem Br<sub>2</sub>:Ru<sub>2</sub>-Verhältnis von 1:2 erreicht. Beim 1:1-Verhältnis war die Bande vollständig verschwunden.
- [6] M. Beley, J. P. Collin, R. Louis, B. Metz, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8521–8522; M. Beley, J. P. Collin, J. P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **1993**, *21*, 4539–4543.

## Laterale Mikrostrukturierung organischer Thiolatschichten durch Selbstorganisation\*\*

Claus Duschl\*, Martha Liley und Horst Vogel

Zur Herstellung von ultradünnen Filmen aus schwefelhaltigen Verbindungen bieten spontane Selbstanlagerungs-Techniken (self-assembly) ein weites Anwendungsspektrum zur Modifizierung von Oberflächen<sup>[1, 2]</sup>. Solche Filme sind in hohem Maße frei von Defekten und stabil und somit vielversprechend für technische Anwendungen. Die chemischen Eigenschaften und die Dicke dieser Filme können sehr genau gesteuert werden, während die laterale Struktur, z.B. die molekulare Verteilung mehrkomponentiger Systeme, viel schwieriger zu kontrollieren ist<sup>[3–6]</sup>. Mit der Langmuir-Blodgett (LB)-Technik lassen sich dagegen ultradünne Filme mit einem hohen Maß an lateraler Strukturierung herstellen<sup>[7–10]</sup>; der Phasenzustand und die Moleküldichte können eingestellt sowie zweidimensionale Domänenstrukturen in der Filmebene induziert werden, entweder durch Phasentrennung oder in Monoschichten aus zwei Komponenten durch Entmischung. LB-Filme sind jedoch in der Regel weniger widerstandsfähig und weisen eine höhere Defektdichte als mit Selbstanlagerungs-Methoden hergestellte Schichten auf. Mit amphiphilen Disulfiden, die als Langmuir-Monoschicht auf der Wasseroberfläche gespreitet werden und zugleich kovalent an Goldträger binden können, ist die Herstellung ultradünner Filme möglich, die die Vorteile beider Techniken vereinigen. Die so hergestellten Filme sind kovalent an der Oberfläche gebunden, deshalb stabil, und zweidimensionale Strukturen mit unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften können in ihnen induziert werden. Die minimale Größe der so erzeugten lateralen Strukturen unterliegt, anders als bei lithographischen Methoden, keiner theoretischen Untergrenze.

Die Herstellung von lateral strukturierten Thiolatschichten ist in Abbildung 1 links schematisch dargestellt. Eine Mischung aus Palmitinsäure und einem schwefelhaltigen Lipid (Thiolipid) wird an der Wasser/Luft-Grenzfläche einer Langmuir-Filmwaage gespreitet. Bei der Kompression entmischt sich die Zweikomponenten-Monoschicht, wobei sich regelmäßig verteilte Domänen bilden, die nahezu ausschließlich Fettsäure enthalten. Die Größe und die Form dieser Domänen hängen nur von den die

[\*] Dr. C. Duschl, Dr. H. Vogel  
Institut de Chimie Physique II  
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne  
CH-1015 Lausanne (Schweiz)  
Telefax: Int. + 21/693-4111  
Dr. M. Liley  
Institut de Microtechnique, Université de Neuchâtel  
CH-2000 Neuchâtel (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (SPP Biotechnologie) gefördert. Wir danken S. M. Zakeeruddin für die Synthese der ω-Mercaptooundecansäure.

- [1] G. van Koten, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1681; *ibid* **1990**, *62*, 1155.
- [2] J. P. Sutter, N. Veldman, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, D. M. Grove, G. van Koten, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [3] Einige repräsentative Literaturstellen für gemischtvalente Dirutheniumkomplexe der Klasse II sind: R. W. Callahan, F. R. Keene, T. J. Meyer, D. J. Salmon, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1064–1073; C. A. Stein, N. A. Lewis, G. Seitz, *ibid.* **1982**, *104*, 2596–2599; D. E. Richardson, H. Taube, *ibid.* **1983**, *105*, 40–51; M. A. S. Aquino, F. L. Lee, E. J. Gabe, C. Bensimon, J. E. Greedan, R. J. Crutchley, *ibid.* **1992**, *114*, 5130–5140; D. E. Richardson, H. Taube, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *60*, 107–129; S. Woiteller, J. P. Launay, C. W. Spangler, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 758–762; Y. Kim, C. M. Lieber, *ibid.* **1989**, *28*, 3990–3992; J. R. Reimers, N. S. Hush, *ibid.* **1990**, *29*, 3686–3697; J. P. Collin, P. Lainé, J. P. Launay, J. P. Sauvage, A. Sour, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 434–435.
- [4] 2·4 CuCl<sub>2</sub> wurde ohne chromatographische Reinigung kristallisiert (siehe Experimentelles). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durch Übersichten mit Et<sub>2</sub>O erhalten. Kristallographische Angaben für (2·4 CuCl<sub>2</sub>)·2 Et<sub>2</sub>O: *M* = 867.65, dunkle Kristalle (0.20 × 0.20 × 0.25 mm<sup>3</sup>), monoklin, Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* mit *a* = 12.1907(19), *b* = 18.115(3), *c* = 18.9597(17) Å, β = 125.01(1)°, *V* = 3429.3(10) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, ρ<sub>ber.</sub> = 1.680 g cm<sup>-3</sup>, *F*(000) = 1752, μ(MoKα) = 20.1 cm<sup>-1</sup>, 17010 Reflexe gemessen davon 7877 als unabhängig klassifiziert (1.7 < θ < 27.5°, ω/2θ-Scan, Δω = (1.28 + 0.35 tan θ)°, *T* = 150 K, MoKα-Strahlung, Graphit-Monochromator, λ = 0.71073 Å), Enraf-Nonius-CAD4T-Diffraktometer mit rotierender Anode. Eine Korrektur für Lorentz- und Polarisierungseffekte sowie für einen linearen Intensitätsabfall von 3% wurde einbezogen, ebenso eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS, Korrekturbereich 0.819–1.277). Die Struktur wurde mit der Patterson-Methode und nachfolgender Fourier-Analyse berechnet (DIRDIF-92). Die Struktur wurde auf der Basis von *F* mit der Voller-Matrix-kleinste-Quadrate-Technik verfeinert (SHELX76); *R* = 0.0588, *R*<sub>w</sub> = 0.0559, *w* = 1/[σ<sup>2</sup>(*F*) + 0.000114 *F*<sup>2</sup>], *S* = 1.537 für 399 Parameter und 4379 Reflexe mit *I* > 2.5σ(*I*). Die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen (Reitermodell, C-H = 0.98 Å) in die Verfeinerung einbezogen. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert; die Wasserstoffatome wurden mit gebrauchlichen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. In die abschließenden Verfeinerungszyklen wurden Gewichtungen einbezogen. Eine abschließende Differenz-Fourier-Karte zeigte keine Restelektronen-