

Dreikernige Ruthenium-Clusteranionen mit Triorganylsilyl-, -germyl- und -stannyliganden

Georg Süß-Fink *, Jutta Ott, Bertram Schmidkonz und Karlheinz Guldner

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth,
Universitätsstr. 30, D-8580 Bayreuth

Eingegangen am 19. November 1981

Die Umsetzung von $\text{Na}[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ mit Triorganylsilanen, -germanen und -stannanen $\text{R}'\text{R}_2\text{XH}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{R}, \text{R}' = \text{organyl}$) führt zu dreikernigen Clusteranionen des Typs $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{XR}_2\text{R}')_2]^-$, die sich als Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium- bzw. Tetraethylammonium-Salze isolieren lassen. Aufgrund der spektroskopischen Befunde wird für die Anionen die Struktur eines gleichschenkligen Ru_3 -Dreiecks mit einer Hydridbrücke und zwei $\text{XR}_2\text{R}'$ -Liganden an den beiden Brückenkopf-Rutheniumatomen vorgeschlagen. Die Reaktion verläuft unter Eliminierung von H_2 und CO und ist reversibel; die Bildung von $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]^-$ aus $[\text{DRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ und Et_3SiH zeigt, daß der freigesetzte Wasserstoff aus dem Cluster eliminiert wird.

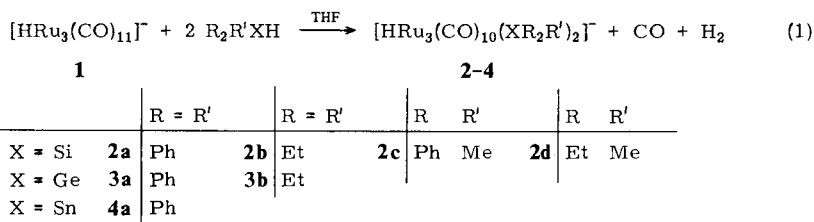
Trinuclear Ruthenium Cluster Anions Containing Triorganylsilyl, -germyl, and -stannyl Ligands

The reaction of $\text{Na}[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ with triorganylsilanes, -germanes, and -stannanes $\text{R}'\text{R}_2\text{XH}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{R}, \text{R}' = \text{organyl}$) affords trinuclear cluster anions of the type $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{XR}_2\text{R}')_2]^-$, which can be isolated as the bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium or the tetraethylammonium salts. The structure of an isosceles Ru_3 triangle with one hydride bridge and two $\text{XR}_2\text{R}'$ ligands at the bridgehead ruthenium atoms is proposed for the anions on the basis of NMR evidence. The reaction proceeds under elimination of H_2 and CO and is reversible; the formation of $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]^-$ from $[\text{DRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ and Et_3SiH reveals the eliminated hydrogen to be arising from the cluster.

Das Clusteranion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^{-1,2)}$ kann bei einer Reihe von katalytischen Prozessen wie der Hydroformylierung von Olefinen³⁾, der Hydrierung und Isomerisierung von Olefinen⁴⁾ sowie der Wassergasreaktion^{5,6)} als homogener Katalysator eingesetzt werden. Wir haben kürzlich gefunden, daß auch die Umsetzung von Ethylen mit Kohlenmonoxid und Triethylsilan zu ungesättigten Silylethern⁷⁾ sowie die Synthese von Triethylsilylformiat aus Kohlendioxid und Triethylsilan⁸⁾ durch $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ katalysiert werden; in beiden Fällen läßt sich das Clusteranion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]^{-7)}$ im Reaktionsgemisch nachweisen. Die Bildung des Anions spricht dafür, daß die Aktivierung der $\text{Si}-\text{H}$ -Bindung des Silans am Rutheniumcluster und die Übertragung der Silylreste auf das Ru_3 -Metallgerüst entscheidende Schritte des katalytischen Geschehens sind.

Wir haben daher die Reaktionen von $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ (**1**) mit verschiedenen Triorganylsilanen sowie den homologen Triorganylgermanen und -stannanen untersucht. Im

folgenden berichten wir über Synthese und Charakterisierung der Clusteranionen **2–4**, die nach Gleichung (1) gebildet werden. Die Freisetzung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid wurde bei der Reaktion mit Triethylsilan gaschromatographisch nachgewiesen.



Bei Raumtemperatur reagieren die Silane im Verlauf von etwa 15 h; für die Germane beträgt die Reaktionszeit etwa 2 h, für die Stannane nur einige Minuten. Durch Erwärmen auf 45 °C läßt sich die Reaktionszeit für die Silane auf 4 h verkürzen. Alle Reaktionen verlaufen annähernd quantitativ; die Produkte sind in mehr oder weniger guten Ausbeuten isolierbar.

Die neuen Clusteranionen **2–4** lassen sich als Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium- bzw. Tetraethylammonium-Salze in Form roter Kristalle erhalten. Die Salze sind mäßig luftempfindlich und zersetzen sich beim Erhitzen über 120 °C in uncharakteristischer Weise.

Das IR-Lösungsspektrum der Clusteranionen **2–4** zeigt im Carbonylbereich ausschließlich Absorptionen terminaler CO-Liganden; im ¹H-NMR-Spektrum finden sich neben den Resonanzen der Protonen des [N(PPh₃)₂]⁺- bzw. [NEt₄]⁺-Kationen die Signale der XR₂R'-Gruppen sowie der Hydridbrücke (Tab. 1). Das Hydridsignal im Bereich zwischen δ = –17.98 und –19.04 ppm erscheint bei tiefen Temperaturen (–75 °C) als ein scharfes Singulett, das sich bei Temperaturerhöhung auf Raumtemperatur deutlich verbreitert.

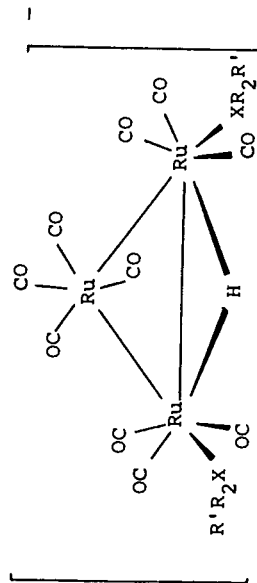
Für die Clusteranionen **2–4** schlagen wir die Struktur eines gleichschenkligen Ru₃-Dreiecks mit einer μ₂-Hydridbrücke vor. Aufgrund der spektroskopischen Daten nehmen wir an, daß die beiden Brückenkopf-Rutheniumatome je drei terminale Carbonylliganden sowie je eine XR₂R'-Gruppe tragen, während das dritte Rutheniumatom über vier terminale CO-Liganden verfügt (Abb. 1).

Dieser Strukturvorschlag gründet sich auf folgende Befunde für das Anion **2b** (X = Si, R = R' = Et): Die Elementaranalyse des Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-Salzes steht in Einklang mit der Formel [N(PPh₃)₂][HRu₃(CO)₁₀(SiEt₃)₂]; nach Leitfähigkeitsmessungen in Acetonitril liegt ein 1:1-Elektrolyt vor. Eine Molmassebestimmung nach der Dampfdruckmethode (Chloroformlösung) ergab unter Berücksichtigung eines idealisierten van't Hoff-Faktors von *i* = 2 für 1:1-Elektrolyte einen Wert von 1370 (ber. 1353.5). Im IR-Spektrum werden nur Absorptionen terminaler CO-Liganden beobachtet, und im ¹H-NMR-Spektrum tritt ein Singulett im charakteristischen Bereich von μ₂-Hydridliganden auf; die Integrale der Signale der Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-Protonen, der Triethylsilyl-Protonen und der Hydridbrücke stehen im Verhältnis 30:30:1. Das ²⁹Si-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂, –90 °C,

Tab. 1. IR- und NMR-Daten der Salze der Clusteranionen $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{XR}_2\text{R}')_2]^-$ (2-4)

Kation	$\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}] ^{a)}	δ (¹ H) [ppm]	δ (²⁹ Si bzw. ¹¹⁹ Sn) [ppm]
2a $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]^+$	2062 w, 2031 m, 2000 sh, 1994 vs, 1974 sh, 1935 w	+7.50 bis +7.02 (m, 60); -18.00 (s, 1) ^{b)}	+16.5 ^{b)}
2b $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]^+$	2068 w, 2018 m, 1997 sh, 1982 vs, 1969 m, 1925 sh	+7.81 bis +7.55 (m, 30); +0.98 (m, 30) ^{c)} ; -18.46 (s, 1)	+28.2 ^{c)}
2c $[\text{NEt}_4]^+$	2071 w, 2028 m, 1995 sh, 1989 vs, 1970 m, 1932 sh	+7.88 bis +7.15 (m, 20); +2.79 (q, 8) ^{b)} ; +1.05 (tt, 12); +0.86 (s, 6); -18.42 (s, 1)	+10.6 ^{b)}
2d $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]^+$	2068 w, 2018 m, 1981 vs, 1969 m, 1935 sh	+7.54 bis +7.43 (m, 30); +0.70 (m, 20) ^{b)} ; +0.26 (s, 6); -19.04 (s, 1)	+21.5 ^{c)}
3a $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]^+$	2075 w, 2032 m, 2000 sh, 1993 vs, 1974 m, 1935 sh	+7.59 bis +7.07 (m, 60); -17.98 (s, 1) ^{c)}	-
3b $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]^+$	2064 w, 2020 m, 1992 sh, 1982 vs, 1960 m, 1977 sh	+7.74 bis +7.54 (m, 30); +1.08 (m, 30) ^{c)} ; -18.72 (s, 1)	-
4a $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]^+$	2070 w, 2026 m, 2009 s, 1990 vs, 1972 m	+7.75 bis +7.08 (m, 60); -18.17 (s, 1) ^{c)}	-147.5 ^{d)}

a) In THF-Lösung. - b) In CD_2Cl_2 bei -75°C (bezogen auf $\delta(\text{SiMe}_4) = 0$). - c) In CD_3COCD_3 bei -75°C (bezogen auf $\delta(\text{SiMe}_4) = 0$). - d) In CD_3COCD_3 bei -75°C (bezogen auf $\delta(\text{SnMe}_4) = 0$).


 Abb. 1. Strukturvorschlag für die Clusteranionen $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{XR}_2\text{R}')_2]^-$ (2-4)

1000-Hz-breitbandentkoppelt) zeigt ein einziges Signal bei $\delta = +28.2$, so daß die beiden Si-Atome magnetisch äquivalent sein müssen. Folglich nehmen die beiden Triethylsilylgruppen zueinander spiegelbildliche Positionen an den beiden Brückenkopf-Rutheniatomen ein. Im ^{13}C -NMR-Spektrum einer zu 30% ^{13}C -angereicherten Probe von **2b** (1000-Hz-breitbandentkoppelt, -110°C) treten im Bereich der Carbonylkohlenstoffatome fünf Signale bei $\delta = +219.2$ (a), 215.9 (b), 210.8 (c), 200.8 (d) und 197.4 (e) auf; im gekoppelten Spektrum sind die Resonanzsignale bei 215.9 (b) ($J[^{13}\text{C}-^1\text{H}] = 4$ Hz) und bei 197.4 (e) ($J[^{13}\text{C}-^1\text{H}] = 6$ Hz) zu Dubletts aufgespalten (vgl. Abb. 2).

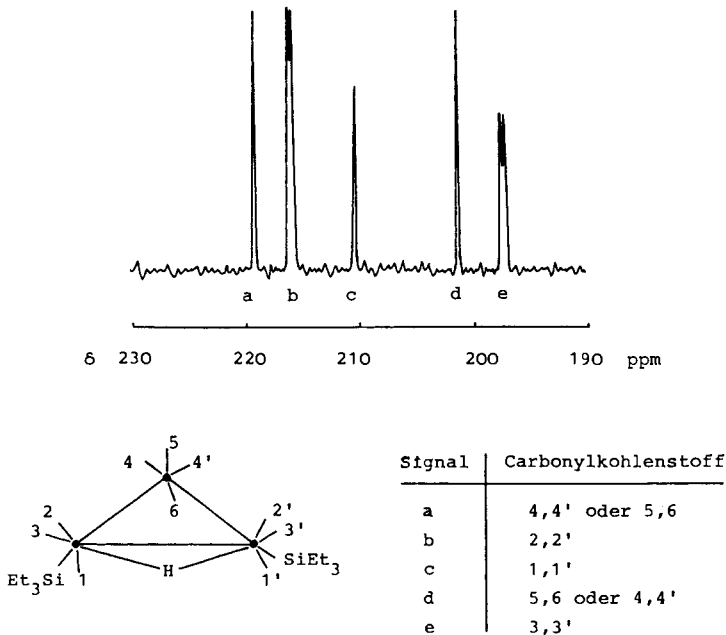
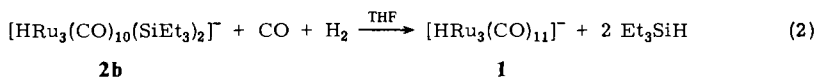


Abb. 2. ^{13}C -NMR-Spektrum des Anions $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]^-$ (**2b**) (30% ^{13}C -angereicherte Probe, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CHFCl}_2$ 1:2, -110°C , ^1H -gekoppelt) sowie versuchsweise Zuordnung

Die beiden Dublettsignale b und e werden den der Hydridbrücke gegenüberstehenden CO-Gruppen 2,2' und 3,3' zugeschrieben, wobei das Signal e mit der größeren Kopplung (6 Hz) von den zum Hydrid voll in *trans*-Stellung stehenden Carbonylgruppen 3 und 3' herrühren dürfte. Die übrigen Signale lassen sich nicht eindeutig zuordnen; eine versuchsweise Zuordnung ist in Abb. 2 angegeben. Danach rührt das Signal c von den zum Hydrid *cis*-ständigen CO-Gruppen 1,1' her, während die Signale a und d vermutlich die Carbonylliganden 4,4' bzw. 5,6 repräsentieren. Dies kann daraus geschlossen werden, daß bei Temperaturerhöhung auf etwa -40°C die Signale a und d koaleszieren, was auf eine bei dreikernigen Clustersystemen wohlbekannte⁹⁾ Pseudorotation der vier Carbonyle an dem unverbrückten Ru-Atom hinweist. Es muß aber angenommen werden, daß die beiden geometrisch nicht völlig äquivalenten Carbonylgruppen 5 und 6 zufällig in ihrer chemischen Verschiebung übereinstimmen. Die Interpreta-

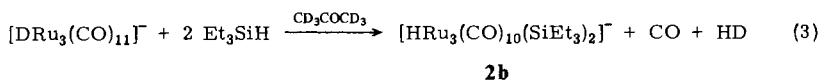
tion des Tieftemperatur- ^{13}C -NMR-Spektrums von **2b** stünde aber auch mit einer Struktur in Einklang, in der die beiden Et_3Si -Gruppen nicht terminal an den beiden Brückenkopf-Rutheniumatomen angeordnet sind, sondern wie der Hydridligand μ_2 -Brückenpositionen an den gleichen Ru-Atomen einnehmen. Allerdings liegt die chemische Verschiebung der Et_3Si -Gruppen im ^{29}Si -NMR-Spektrum mit $\delta = +28.2$ ppm im Bereich terminaler Silylliganden.

Die Bildung der Clusteranionen $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{XR}_2\text{R}')_2]^-$ (**2–4**) gemäß Gleichung (1) wurde ebenfalls am Beispiel von **2b** eingehend untersucht. Die Reaktion von **1** mit Et_3SiH ist reversibel: Bei der Umsetzung von $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2] \cdot \mathbf{2b}$ mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter Druck (40 bar, 100°C) wird **1** quantitativ zurückgebildet.



Triethylsilan wurde gaschromatographisch und ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen; **1** wurde IR-spektroskopisch identifiziert. Beim Aufarbeiten (Abziehen des Lösungsmittels bei 45°C) tritt erneut Rückreaktion im Sinne der Bildungsgleichung (1) ein, so daß teilweise wieder das Anion **2b** vorliegt. Das Gleichgewicht zwischen **1** und **2b** ist vermutlich für die katalytische Wirkung dieser Clusteranionen bei Silylierungsreaktionen^{7,8)} von Bedeutung.

Hinweise auf den Ablauf der Bildungsreaktion nach Gleichung (1) ergaben Versuche mit deuteriummarkierten Substanzen: Die Umsetzung von $[\text{DRu}_3(\text{CO})_{11}]$ mit Et_3SiH führte zum nicht-deuterierten Produkt **2b** (Gl. 3). Um die Beteiligung von Lösungsmittelprotonen auszuschließen, wurde die Reaktion in $[\text{D}_6]$ Aceton ausgeführt¹⁰⁾.



Dieser Befund zeigt, daß die Hydridbrücke im Cluster gelöst und erneut aufgebaut wird, und daß die Hydridbrücke des Produkts aus einem Silanmolekül stammt. Die Reaktion läuft offenbar in mehreren Schritten ab; aus einer der Zwischenstufen wird Wasserstoff eliminiert.

Herrn Prof. Dr. M. Herberhold, Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, sind wir für die Überlassung von Institutsmitteln sowie für wertvolle Diskussionen zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt: die verwendeten Lösungsmittel waren absolut und N_2 -gesättigt. – IR-Spektren: Perkin Elmer 297 (Lösungen), PYE Unicam SP3-300 (Feststoffe). – ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -, ^{119}Sn -NMR-Spektren: Jeol FX 90 Q. – Identifizierung von H_2 , CO und Et_3SiH : Gaschromatograph Packard 427 mit Säulen $7 \text{ ft} \times 1/8''$ Carbosieve S (H_2 , CO) bzw. $7 \text{ ft} \times 1/8''$ 3% OV-17 on Supelcoport (Et_3SiH). – Leitfähigkeitsmessungen: Zelle LF-Digi 500, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten Weilheim. – Elementaranalysen und Molmassebestimmungen: Mikroanalytisches Laboratorium Pascher, Bonn.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Anionen $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{XR}_2\text{R}')_2]^-$ (2–4): Eine frisch dargestellte Lösung von 0.50 mmol $\text{Na}[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ in Tetrahydrofuran¹⁾ wurde mit 3.0 mmol des entsprechenden Silans, Germans bzw. Stannans $\text{R}_2\text{R}'\text{XH}$ versetzt und 4 h bei 45 °C gerührt. Nach Filtrieren über eine mit Filterflocken gepackte Fritte wurde das Lösungsmittel bei 45 °C abgezogen. Der Rückstand wurde mit 30 ml Methanol aufgenommen; die klare, rote Lösung, die das Anion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{XR}_2\text{R}')_2]^-$ enthielt, wurde mit einer Lösung von 1.0 mmol $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}$ (für **2a, b, d; 3a, b; 4a**) bzw. $[\text{NEt}_4]\text{Br}$ (für **2c**) in 10 ml Methanol versetzt und – falls erforderlich – bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Nach 24 h Kühlen auf –25 °C wurde die über den Kristallen stehende Lösung dekantiert, die Kristalle wurden dreimal mit wenig kaltem Methanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Die besonders schwerlöslichen, feinkristallinen Triphenylderivate (Anionen **2a, 3a, 4a**) wurden aus Methanol umkristallisiert.

Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-1,1,1,2,2,2,3,3,3,3-decacarbonyl-1,2- μ -hydrido-1,2-bis(triphenylsilyl)-triangulo-triruthenat(–I) (Anion **2a**): Ausb. 610 mg (74%).

$\text{C}_{82}\text{H}_{61}\text{NO}_{10}\text{P}_2\text{Ru}_3\text{Si}_2$ (1641.8) Ber. C 59.99 H 3.75 N 0.85 P 3.77 Si 3.42
Gef. C 59.67 H 3.82 N 0.89 P 3.79 Si 3.37

Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-1,1,1,2,2,2,3,3,3,3-decacarbonyl-1,2- μ -hydrido-1,2-bis(triethylsilyl)-triangulo-triruthenat(–I) (Anion **2b**): Ausb. 425 mg (63%). Äquivalentleitfähigkeit: $\Lambda_M = 88 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ in 10^{-3} M Lösung (Acetonitril).

$\text{C}_{58}\text{H}_{61}\text{NO}_{10}\text{P}_2\text{Ru}_3\text{Si}_2$ (1353.5) Ber. C 51.46 H 4.55 N 1.04 P 4.58 Si 4.15
Gef. C 51.17 H 4.43 N 1.10 P 4.48 Si 3.92

Tetraethylammonium-1,1,1,2,2,2,3,3,3,3-decacarbonyl-1,2- μ -hydrido-1,2-bis(methyldiphenylsilyl)-triangulo-triruthenat(–I) (Anion **2c**): Ausb. 195 mg (35%).

$\text{C}_{44}\text{H}_{47}\text{NO}_{10}\text{Ru}_3\text{Si}_2$ (1109.2) Ber. C 47.64 H 4.28 N 1.26 Si 5.06
Gef. C 47.92 H 4.43 N 1.28 Si 4.70

Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-1,1,1,2,2,2,3,3,3,3-decacarbonyl-1,2-bis(diethylmethylsilyl)-1,2- μ -hydrido-triangulo-triruthenat(–I) (Anion **2d**): Ausb. 420 mg (63%).

$\text{C}_{56}\text{H}_{57}\text{NO}_{10}\text{P}_2\text{Ru}_3\text{Si}_2$ (1326.5) Ber. C 50.70 H 4.34 N 1.06 P 4.67 Si 4.31
Gef. C 50.82 H 4.55 N 1.10 P 4.64 Si 4.15

Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-1,1,1,2,2,2,3,3,3,3-decacarbonyl-1,2- μ -hydrido-1,2-bis(triphenylgermyl)-triangulo-triruthenat(–I) (Anion **3a**): Ausb. 605 mg (73%).

$\text{C}_{82}\text{H}_{61}\text{Ge}_2\text{NO}_{10}\text{P}_2\text{Ru}_3$ (1658.2) Ber. C 56.90 H 3.56 N 0.81 P 3.58
Gef. C 56.63 H 3.41 N 0.87 P 3.73

Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-1,1,1,2,2,2,3,3,3,3-decacarbonyl-1,2- μ -hydrido-1,2-bis(triethylgermyl)-triangulo-triruthenat(–I) (Anion **3b**): Ausb. 450 mg (62%).

$\text{C}_{58}\text{H}_{61}\text{Ge}_2\text{NO}_{10}\text{P}_2\text{Ru}_3$ (1442.5) Ber. C 48.29 H 4.27 N 0.97 P 4.29
Gef. C 48.18 H 4.17 N 0.98 P 4.27

Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-1,1,1,2,2,2,3,3,3,3-decacarbonyl-1,2- μ -hydrido-1,2-bis(triphenylstannyl)-triangulo-triruthenat(–I) (Anion **4a**): Ausb. 500 mg (55%).

$\text{C}_{82}\text{H}_{61}\text{NO}_{10}\text{P}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_2$ (1823.0) Ber. C 54.02 H 3.38 N 0.77 P 3.40
Gef. C 53.91 H 3.54 N 0.69 P 3.16

Nachweis der Reversibilität der Bildungsgleichung für das Anion 2b: Eine Lösung von 475 mg (0.35 mmol) $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]$ in 30 ml THF wurde in einem 100-ml-Edelstahlautoklaven mit 10 bar H_2 und 30 bar CO unter Druck gesetzt und 15 h bei 100 °C gerührt. Die Lösung enthielt nach IR- und ¹H-NMR-Spektrum ausschließlich $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ und

Et_3SiH . Danach wurde die flüssige Phase im Hochvak. bei Raumtemp. abdestilliert und das Destillat in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. Die Anwesenheit von Et_3SiH im Destillat wurde gaschromatographisch und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen; der Rückstand wurde IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch als $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ identifiziert, das mit einer je nach Dauer der Aufarbeitung mehr oder weniger merklichen Menge von $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]$ (infolge von Rückbildung nach Gleichung (1)) verunreinigt war. Die Spektren wurden jeweils mit denen von authentischen Proben verglichen.

Darstellung von Tetraethylammonium-1,2- μ -carbonyl-1,1,1,2,2,2,3,3,3,3-decacarbonyl-1,2- μ -deuterio-triangulo-triruthenat(-I): Eine Lösung von 160 mg (0.25 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und 20 mg (0.48 mmol) NaBD_4 in 20 ml $[\text{D}_6]\text{Aceton}^{10}$ wurde 30 min bei Raumtemp. gerührt und dann über eine mit Filterflocken gepackte Fritte filtriert. Die Lösung enthielt nach den IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren $\text{Na}[\text{DRu}_3(\text{CO})_{11}]$. Das Salz $[\text{NEt}_4][\text{DRu}_3(\text{CO})_{11}]$ ließ sich durch Abziehen des Lösungsmittels, Aufnehmen des Rückstandes in CH_3OD nach Zufügen von 105 mg (0.50 mmol) $[\text{NEt}_4]\text{Br}$ analysenrein auskristallisieren. Ausb. 125 mg (67%).

Umsetzung von Natrium-1,2- μ -carbonyl-1,1,1,2,2,2,3,3,3,3-decacarbonyl-1,2- μ -deuterio-triangulo-triruthenat(-I) mit Triethylsilan: Es wurde auf die Isolierung von $[\text{NEt}_4][\text{DRu}_3(\text{CO})_{11}]$ verzichtet und stattdessen die filtrierte Lösung von 0.50 mmol $\text{Na}[\text{DRu}_3(\text{CO})_{11}]$ in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ eingesetzt, die mit 0.32 ml (2.0 mmol) Et_3SiH versetzt und 4 h bei 45°C gerührt wurde. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 20 ml CH_3OD gelöst und mit einer Lösung von 300 mg (0.52 mmol) $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}$ in 5 ml CH_3OD versetzt. Beim Einengen begannen Kristalle von $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]$ auszufallen; nach 15 h Kühlen auf -25°C wurden die Kristalle durch Dekantieren isoliert, mit wenig kaltem CH_3OD gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Ausb. 215 mg (63%).

¹⁾ B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby und G. Süß-Fink, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1979**, 1356.

²⁾ J. B. Keister, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 214.

³⁾ G. Süß-Fink, J. Organomet. Chem. **193**, C20 (1980).

⁴⁾ G. Süß-Fink, unveröffentlichte Ergebnisse.

⁵⁾ P. C. Ford, Acc. Chem. Res. **14**, 31 (1981).

⁶⁾ R. M. Laine, Ann. N. Y. Acad. Sci. **333**, 124 (1980).

⁷⁾ G. Süß-Fink, Angew. Chem. **94**, 72 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 73 (1982).

⁸⁾ G. Süß-Fink und J. Reiner, J. Organomet. Chem. **221**, C 36 (1981).

⁹⁾ B. F. G. Johnson und R. E. Benfield, Ligand Mobilities in Clusters, in B. F. G. Johnson (Ed.), Transition Metal Clusters, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, New York, Brisbane, Toronto 1980.

¹⁰⁾ Die Verwendung von deuterierten Lösungsmitteln zur Synthese von $\text{Na}[\text{DRu}_3(\text{CO})_{11}]$ ist notwendig, weil die Reaktion von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit NaBD_4 (99 Atom-% D) in THF fast ausschließlich $\text{Na}[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ ergibt; offenbar findet ein D^-/H^- -Austausch mit THF statt (G. Süß-Fink, unveröffentlichte Beobachtung).