

# Fixierung von Harnstoffen und Thioharnstoffen auf dreikernigen Ruthenium-Clustern: Synthese und Molekülstruktur von $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-NPhCSNHPH})$

Ulf Bodensieck, Helen Stoeckli-Evans und Georg Süss-Fink\*

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel,  
Avenue de Bellevaux, CH-2000 Neuchâtel, Suisse

Eingegangen am 29. Januar 1990

**Key Words:** Ruthenium complexes / Clusters with Ru, trinuclear / Urea derivatives / Thiourea derivatives

## Fixation of Ureas and Thioureas on Trinuclear Ruthenium Clusters: Synthesis and Molecular Structure of $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-NPhCSNHPH})$

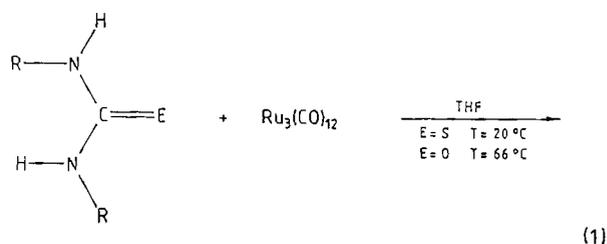
Trinuclear clusters of the type  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-NRC(E)NHR}]$  (E = O, S; R = H, Me, Ph) have been synthesized from  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  and the corresponding ureas and thioureas, respectively. The X-ray crystal structure analysis of the *N,N'*-diphenylthiourea derivative **3** reveals the thiourea moiety to be coordinated to the trinuclear metal framework by the sulfur

atom in a  $\mu_2$ -like fashion and by one of the nitrogen atoms acting as a terminal ligand. While the SCN backbone has remained intact on the cluster site, one of the hydrogen substituents has been transferred from the coordinated nitrogen to the metal framework.

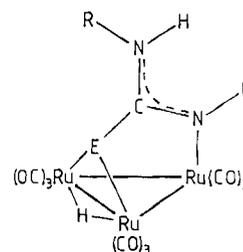
Übergangsmetallcluster, die als Ausschnitte von Metalloberflächen aufgefaßt werden können<sup>1)</sup>, ermöglichen die Fixierung organischer Substrate an Metallatom-Verbänden in homogener Lösung. Von besonderem Interesse sind dabei Liganden, deren Donoratome mit mehreren Metallatomen koordinieren; so wurde die Bindung von Mercaptobenzothiazol in  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S}_2\text{NC}_7\text{H}_4)$  als Modell für die Abschirmung einer Metalloberfläche durch diesen wirksamen Korrosionsinhibitor untersucht<sup>2)</sup>. Neben Mercaptobenzothiazol werden auch andere „Henkel“-Liganden der Form  $\mu_3\text{-X-C(R)-Y}$  (X = NR', O, S; Y = NR'', S) an ein dreikerniges Metallgerüst koordiniert: dreikernige Osmiumcluster  $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{L})_2$  (L = H, CO,  $\text{C}_8\text{H}_{14}$ ) reagieren mit 2-Aminopyridinen<sup>3,4)</sup>, 2-Thiopyridinen<sup>3)</sup>, Pyridonen<sup>4)</sup>, Organoisothiocyanaten<sup>5)</sup> und Formamidinen<sup>6)</sup> zunächst zu kantenverbrückten Verbindungen des Typs  $\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}[\mu_2\text{-X-C(R)-Y}]$ , deren Decarbonylierung in Kohlenwasserstoff-Lösung durch Erhitzen oder durch Bestrahlung die  $\mu_3$ -überdachte Form  $\text{HOs}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-X-C(R)-Y}]$  ergibt. Im folgenden berichten wir über die Umsetzung von Harnstoffen und Thioharnstoffen mit Dodecacarbonyltriruthenium, die direkt zu Verbindungen des Typs  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-NRC(E)NHR}]$  (E = O, S; R = H, Me, Ph) führt.

Dodecacarbonyltriruthenium,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , reagiert mit Thioharnstoffen bei Raumtemperatur in THF-Lösung zu den Clustern  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-NRCSNHR})$  (R = H: **1**, R = Me: **2**, R = Ph: **3**). Der sauerstoffanaloge Komplex  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-NMeCONHMe})$  (**4**) wird aus *N,N'*-Dimethylharnstoff und  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  nach achtstündigem Erhitzen in THF-Lösung bei 66°C erhalten (Gl. 1). Alle Verbindungen können dünnschichtchromatographisch isoliert werden.

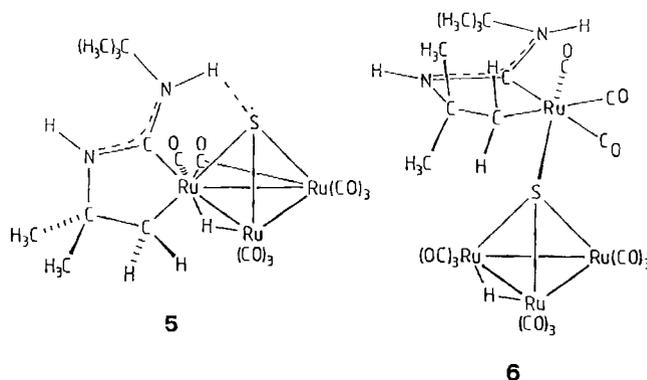
Die Umsetzung gelingt nur mit Thioharnstoffen, die nicht zu sperrige Substituenten tragen. Mit *N,N'*-Di-*tert*-butyl-



	1	2	3	4
E	S	S	S	O
R	H	Me	Ph	Me



thioharnstoff reagiert  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  unter C–H-Aktivierung zu den Clustern **5** und **6**<sup>7)</sup>. Dabei wird die C=S-Bindung des Thioharnstoffs gespalten, wobei sowohl das Diaminocarben-Fragment als auch das Schwefel-Atom auf den Metall-



verband übertragen werden; gleichzeitig geht ein H-Atom einer *tert*-Butylgruppe unter Koordinierung der CH<sub>2</sub>-Einheit auf das Ru<sub>3</sub>-Gerüst über.

Aus der dünnschichtchromatographischen Isolierung werden die Verbindungen 2–4 als rote bis orangefarbene Kristalle erhalten. Cluster 1 fällt als rotbraunes Öl an, das langsam kristallisiert. Während 1, 2 und 4 in kristalliner Form nicht luftstabil sind, kann das Diphenylthioharnstoff-Derivat 3 auch längere Zeit an der Luft gehandhabt werden. Für eine Röntgenstrukturuntersuchung von 3 geeignete Kristalle kristallisierten aus einer Aceton/Cyclohexan-Lösung (Abb. 1).

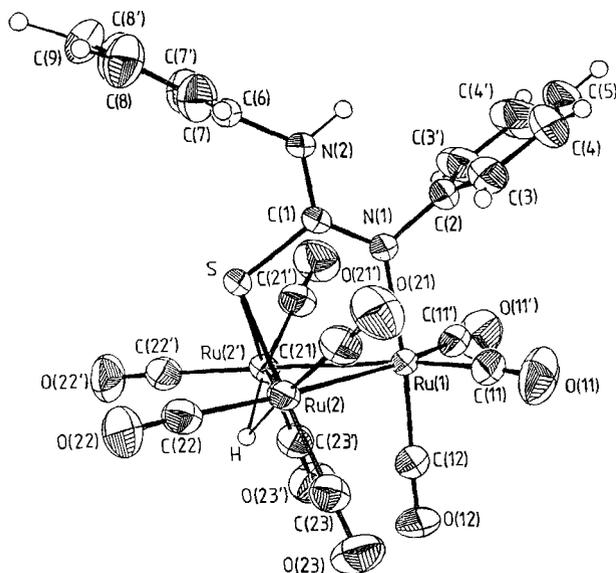


Abb. 1. Molekülstruktur von 3 (ORTEP-Darstellung, thermische Ellipsoide, 50% Wahrscheinlichkeit)

Die Struktur des Clusters 3 läßt sich der Punktgruppe  $C_3$  zuordnen, wobei in der Spiegelebene das  $sp^2$ -hybridisierte N–C–N-System [Winkel N(1)–C(1)–N(2): 124.2(3)°] des Liganden und die daran gebundenen Atome liegen. Die C–N-Abstände sprechen für einen partiellen Doppelbindungscharakter; der Abstand C(1)–N(2) [1.354(5) Å] ist deutlich länger als der des terminal an den Cluster gebundenen Atoms N(1) zu C(1) [1.291(5) Å]. Das Schwefel-Atom des Thioharnstoff-Liganden in 3 ist  $\mu_2$ -verbrückend an zwei Rutheniumatome gebunden; die C–S-Bindung entspricht mit 1.776(4) Å einer Einfachbindung. Dem Clustergerüst von 3 werden durch den Liganden fünf Elektronen zur Verfügung gestellt. Ein sechstes Elektron wird durch den  $\mu_2$ -verbrückenden Hydridliganden beigeuert, der die schwefelgebundenen Atome Ru(2) und Ru(2') in 3 überbrückt.

Im Carbonylbereich des IR-Spektrums von 3 beobachtet man ein Absorptionsmuster von sechs Banden, das für die Anordnung der neun CO-Liganden am Ru<sub>3</sub>-Gerüst des Clusters typisch ist. Das Signal des Ru<sub>2</sub>H-Prottons im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum liegt bei  $\delta = -19.93$ ; im Vergleich zu *N,N'*-Diphenylthioharnstoff sind die Signale des H(N)-Prottons und der Phenyl-Substituenten hochfeldverschoben. Die IR-Spek-

tren von 2–4 zeigen im Carbonylbereich dasselbe Absorptionsmuster wie 3; in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren beobachtet man für jede Verbindung ein Signal, das für Ru<sub>2</sub>-gebundene Protonen charakteristisch ist. Die H(N)-Protonen in 1 werden als breite Singulett-Signale im Verhältnis 2:1 registriert; die Methylprotonen der MeNH-Gruppen in 2 und 4 sind erwartungsgemäß zu Dubletts aufgespalten, während die metallständigen Aminomethylprotonen zu Singulettsignalen Anlaß geben.

Der Verbindungstyp  $(\mu_2\text{-H})\text{M}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-NRCNSHR})$  ist in der Osmium-Chemie bereits bekannt: Der cyclische Thioharnstoff 2-Imidazolidinthion reagiert mit  $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2$  zunächst zu  $(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-SC}_2\text{H}_6\text{N}_2)$ , welches durch Reaktion mit Trimethylaminoxid zu  $(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-NCSNCH}_2\text{CH}_2)$  decarbonyliert<sup>8)</sup>. Entsprechende Harnstoff-Verbindungen sind dagegen bisher noch nicht beschrieben. Verbindung 4 ist auch aus einer siedenden Toluol-Lösung von Dodecacarbonyltriruthenium und *N*-Formyl-*N,N'*-dimethylharnstoff<sup>9)</sup> zugänglich. Dabei reagiert offenbar nicht der Formylharnstoff, sondern dessen decarbonyliertes Folgeprodukt *N,N'*-Dimethylharnstoff zu 4.

Wir danken dem *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* und der *Stiftung Volkswagenwerk* für die Unterstützung dieser Arbeit. Dem *Johnson Matthey Technology Centre* danken wir für die Überlassung von Ruthenium(III)-chlorid-hydrat.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden routinemäßig unter Anwendung der Schlenk-Rohr-Technik unter Stickstoff durchgeführt; die verwendeten Lösungsmittel waren absolut und N<sub>2</sub>-gesättigt. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 580, Perkin-Elmer 1720. – NMR-Spektren: Bruker WM 270, Bruker WP 200. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie der RWTH Aachen, Mikroanalytisches Labor Pascher.

*Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Verbindungen 1–3:* In 30 ml THF wurden 0.50 mmol (320 mg) Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> und 0.55 mmol des betreffenden Thioharnstoffs 3 d bei Raumtemp. gerührt; der Ablauf der Reaktion wurde IR-spektroskopisch überwacht. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bei Raumtemp. wurde der in Dichlormethan aufgenommene Rückstand dünnschichtchromatographisch getrennt.

### Darstellung der Verbindung 4

a) *Aus Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> und N,N'-Dimethylharnstoff:* In 60 ml THF wurden 0.50 mmol (320 mg) Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> und 0.55 mol (50 mg) *N,N'*-Dimethylharnstoff 8 h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Solvens i. Vak. entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und das Reaktionsprodukt dünnschichtchromatographisch isoliert.

b) *Aus Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> und N-Formyl-N,N'-dimethylharnstoff:* Eine Lösung von 0.50 mmol (320 mg) Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> und 0.86 mmol (100 mg) *N*-Formyl-*N,N'*-dimethylharnstoff in Toluol wurde auf 115°C erwärmt und 6 h bei dieser Temp. gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der in Dichlormethan aufgenommene Rückstand dünnschichtchromatographisch getrennt.

*Dünnschichtchromatographische Isolierung der Verbindungen 1–4:* Es wurden Glasplatten (200 × 200 mm), beschichtet mit einer 0.5 mm dicken Schicht von Aluminiumoxid (Fluka Type GF<sub>254</sub>) oder Kieselgel (ICN Silica GF<sub>254</sub>) verwendet. Die konzentrierte Reaktionslösung wurde mit Hilfe einer Pasteur-Pipette aufgetragen.

Als Laufmittel wurden Gemische von Cyclohexan mit Dichlormethan oder Diethylether (Tab. 1) eingesetzt. Nach Entwicklung der Platten in einer Trennkammer wurden die getrennten Verbindungen mit Dichlormethan eluiert und im Hochvak. getrocknet.

Tab. 1. Dünnschichtchromatographische Isolierung von 1-4

Verbindung	Trägermaterial	Laufmittelgemisch	R <sub>f</sub>
1	Aluminiumoxid	Cyclohexan/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1:10)	0.21-0.42
2	Aluminiumoxid	Cyclohexan/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (5:3)	0.63-0.74
3	Aluminiumoxid	Cyclohexan/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (8:3)	0.58-0.76
4	Kieselgel	Cyclohexan/Diethylether (7:4)	0.36-0.49

( $\mu_2$ -H)Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>( $\mu_3$ -NHCSNH<sub>2</sub>) (1): Rotbraune Kristalle, Ausb. 118 mg (37%). - IR (KBr):  $\nu$ (NH) = 3511 cm<sup>-1</sup> m, 3405 m, 3331 w,  $\nu$ (NCN) = 1633 cm<sup>-1</sup> s; (Cyclohexan):  $\nu$ (CO) = 2085 cm<sup>-1</sup> m, 2053 vs, 2034 vs, 2006 s, 1994 s, 1971 w. - <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 200 MHz):  $\delta$  = -13.22 (s, br, Ru<sub>2</sub>H), 6.28 (s, br, NH), 7.13 (s, br, NH<sub>2</sub>).

C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Ru<sub>3</sub>S (631.4) Ber. C 19.02 H 0.64 N 4.44  
Gef. C 19.47 H 0.70 N 4.43

( $\mu_2$ -H)Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>( $\mu_3$ -NMeCSNHMe) (2): Rote Kristalle, Ausb. 148 mg (45%). - IR (KBr):  $\nu$ (NH) = 3430 cm<sup>-1</sup> m,  $\nu$ (NCN) = 1606 cm<sup>-1</sup> s; (Cyclohexan):  $\nu$ (CO) = 2083 cm<sup>-1</sup> m, 2051 vs, 2032 vs, 2004 s, 1992 s, 1969 w. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = -13.26 (s, br, Ru<sub>2</sub>H), 2.80 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.11 (d, 3H, J<sub>HH</sub> = 4.8 Hz, CH<sub>3</sub>), 4.54 (s, br, NH). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 33.5 (CH<sub>3</sub>), 43.2 (CH<sub>3</sub>), 201.9 (CS).

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Ru<sub>3</sub>S (659.5) Ber. C 21.86 H 1.22 N 4.25  
Gef. C 22.44 H 1.33 N 4.20

( $\mu_2$ -H)Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>( $\mu_3$ -NPhCSNHPh) (3): Rotbraune Kristalle, Ausb. 230 mg (59%). - IR (KBr):  $\nu$ (NH) = 3341 cm<sup>-1</sup> m,  $\nu$ (NCN) = 1577 s; (Cyclohexan):  $\nu$ (CO) = 2083 cm<sup>-1</sup> m, 2051 vs, 2034 vs, 2006 s, 1989 s, 1970 vw. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = -19.93 (s, Ru<sub>2</sub>H), 6.14 (s, br, NH), 7.51-6.91 (m, 10H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 122.7, 127.3, 129.3, 137.7 [N(1)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 126.3, 127.7, 131.0, 149.1 [N(2)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 228.0 (CS).

C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Ru<sub>3</sub>S (783.6) Ber. C 33.72 H 1.55 N 3.57  
Gef. C 33.89 H 1.58 N 3.48

( $\mu_2$ -H)Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>( $\mu_3$ -NMeCONHMe) (4): Orangefarbene Kristalle, Ausb. (a) 140 mg (44%), (b) 180 mg (56%). - IR (KBr):  $\nu$ (NH) = 3468 cm<sup>-1</sup> m,  $\nu$ (NCN) = 1591 s; (Cyclohexan):  $\nu$ (CO) = 2084 cm<sup>-1</sup> m, 2052 vs, 2035 vs, 2002 vs, 1990 s, 1970 vw. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = -10.84 (s, Ru<sub>2</sub>H), 2.67 (d, 3H, J<sub>HH</sub> = 4.8 Hz, CH<sub>3</sub>), 2.86 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.09 (s, br, NH). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz):  $\delta$  = 28.7 (q, J = 137 Hz, CH<sub>3</sub>), 58.2 (q, J = 140 Hz, CH<sub>3</sub>), 201.7 (s, CO).

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>Ru<sub>3</sub>S (643.4) Ber. C 22.40 H 1.25 N 4.35  
Gef. C 22.25 H 1.22 N 4.32

Röntgenstrukturanalyse von 3<sup>10</sup>: C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Ru<sub>3</sub>S (783.6), roter Kristall der Abmessung 0.38 × 0.30 × 0.19 mm, monoklin, Raumgruppe P<sub>2</sub><sub>1</sub>/m, a = 9.613(1), b = 14.290(1), c = 10.002(1) Å,  $\beta$  = 103.48(1)°, V = 1336.12 Å<sup>3</sup>, Z = 2, D<sub>x</sub> = 1.948 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  = 17.7 cm<sup>-1</sup>, Stoe-Siemens-AED 2-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K $\alpha$ , Graphit-Monochromator,  $\lambda$  = 0.71073 Å,  $\Theta_{\max}$  = 25°; 4929 Reflexe

gemessen, davon 2466 unabhängige und 2274 Reflexe mit I > 3 $\sigma$ (I); Absorptionskorrekturen wurden nicht durchgeführt. Die Struktur wurde unter Verwendung von SHELXS-86<sup>11</sup>) durch Direkte Methoden gelöst und mit Hilfe des NRCVAX-Systems<sup>12</sup>) verfeinert. Die systematischen Auslöschungen und die E-Statistiken deuteten auf die zentrosymmetrische Raumgruppe P<sub>2</sub><sub>1</sub>/m hin. Dies wurde durch eine erfolgreiche Verfeinerung bestätigt. Das Molekül besitzt eine kristallographische C<sub>s</sub>-Symmetrie, wobei die Atome S, C(1), N(1) und N(2) in der Spiegelebene liegen. Wasserstoff-Atom-Lagen wurden aus Differenzdichtekarten entnommen und isotrop verfeinert. Gewichtete anisotrope Verfeinerung ergab R = 0.024, R<sub>w</sub> = 0.042 mit w<sup>-1</sup> =  $\sigma^2(F_o) + 0.002(F_o^2)$ . Restdichte in der letzten Differenzdichtekarte 0.330 (max) und -0.990 (min) e Å<sup>-3</sup>. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tab. 2, Atomabstände und Winkel in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 2. Atomkoordinaten in Bruchteilen der Elementarzelle und Temperaturfaktoren von 3. B<sub>iso</sub> ist das Mittel der Hauptachsen des thermischen Ellipsoids

	x	y	z	Biso
Ru1	0.22134 (3)	1/4	0.21565 (3)	2.495(15)
Ru2	0.257021(21)	0.349444(14)	0.458899(21)	2.663(13)
S	0.46527 (9)	1/4	0.51730 (9)	2.79 (4)
N1	0.4522 (3)	1/4	0.2479 (3)	2.86 (13)
N2	0.6813 (3)	1/4	0.3929 (3)	3.92 (17)
C1	0.5368 (4)	1/4	0.3689 (4)	2.68 (14)
C2	0.5161 (4)	1/4	0.1310 (4)	3.84 (19)
C3	0.5458 (4)	0.3331 (4)	0.0741 (5)	5.93 (21)
C4	0.6019 (6)	0.3328 (6)	-0.0402 (6)	8.9 (4)
C5	0.6301 (8)	1/4	-0.0972 (7)	11.3 (9)
C6	0.7782 (4)	1/4	0.5237 (4)	3.07 (16)
C7	0.8275 (4)	0.3326 (3)	0.5858 (4)	4.40 (15)
C8	0.9264 (4)	0.3333 (3)	0.7098 (4)	5.11 (16)
C9	0.9747 (6)	1/4	0.7710 (5)	5.4 (3)
C11	0.2001 (3)	0.35465 (21)	0.0891 (3)	3.66 (12)
O11	0.1784 (3)	0.41681 (20)	0.0181 (3)	6.45 (13)
C12	0.0245 (4)	1/4	0.2063 (4)	3.68 (18)
O12	-0.0954 (3)	1/4	0.1997 (4)	5.44 (18)
C21	0.3481 (3)	0.44212 (22)	0.3745 (3)	3.86 (12)
O21	0.4031 (3)	0.49678 (20)	0.3225 (3)	6.07 (13)
C22	0.2893 (3)	0.39955 (23)	0.6468 (3)	3.91 (13)
O22	0.3042 (3)	0.43089 (24)	0.7521 (3)	6.40 (15)
C23	0.0754 (3)	0.40541 (21)	0.3954 (3)	3.76 (12)
O23	-0.0327 (3)	0.43989 (19)	0.3576 (3)	5.73 (12)
HRU	0.167 (7)	1/4	0.513 (7)	7.2 (16)
NH2	0.725 (7)	1/4	0.313 (7)	6.9 (15)
H3	0.518 (4)	0.386 (3)	0.101 (4)	3.5 (8)
H4	0.629 (5)	0.399 (3)	-0.076 (5)	7.6 (12)
H5	0.667 (11)	1/4	-0.166 (11)	10.2 (27)
H7	0.800 (4)	0.384 (3)	0.550 (4)	5.3 (9)
H8	0.971 (4)	0.384 (3)	0.785 (4)	5.9 (9)
H9	1.040 (6)	1/4	0.884 (6)	4.4 (11)

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von 3. Symmetrieoperation ('): x, 1/2 - y, z

Ru(1)-Ru(2)	2.7690(4)	Ru(2)-C(23)	1.891(3)
Ru(1)-Ru(2')	2.7690(4)	Ru(2)-H(Ru)	1.81(4)
Ru(1)-N(1)	2.167(3)	S-Ru(2')	2.4131(7)
Ru(1)-C(11)	1.939(3)	S-C(1)	1.776(4)
Ru(1)-C(11')	1.939(3)	N(1)-C(1)	1.291(5)
Ru(1)-C(12)	1.873(4)	N(1)-C(2)	1.442(5)
Ru(2)-S	2.4131(7)	N(2)-C(1)	1.354(5)
Ru(2)-C(21)	1.892(3)	N(2)-C(6)	1.418(5)
Ru(2)-C(22)	1.967(3)	H(Ru)-Ru(2')	1.81(4)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(2')	61.754(10)	S-Ru(2)-C(22)	92.63(9)
Ru(2)-Ru(1)-N(1)	87.51(7)	S-Ru(2)-C(23)	168.37(10)
Ru(2)-Ru(1)-C(11)	98.66(9)	S-Ru(2)-H(Ru)	83.8(18)
Ru(2)-Ru(1)-C(11')	160.40(9)	C(21)-Ru(2)-C(22)	100.68(14)
Ru(2)-Ru(1)-C(12)	87.74(11)	C(21)-Ru(2)-C(23)	92.35(13)
Ru(2)-Ru(1)-N(1)	87.51(7)	C(21)-Ru(2)-H(Ru)	170.2(19)
Ru(2)-Ru(1)-C(11)	160.40(9)	C(22)-Ru(2)-C(23)	95.44(13)
Ru(2)-Ru(1)-C(11')	98.66(9)	C(22)-Ru(2)-H(Ru)	89.0(19)
Ru(2)-Ru(1)-C(12)	87.74(11)	C(23)-Ru(2)-H(Ru)	88.0(18)
N(1)-Ru(1)-C(11)	92.61(10)	Ru(2)-S-Ru(2')	72.158(25)
N(1)-Ru(1)-C(11')	92.61(10)	Ru(2)-S-C(1)	104.99(10)
N(1)-Ru(1)-C(12)	174.47(15)	Ru(2')-S-C(1)	104.99(10)
C(11)-Ru(1)-C(11')	100.92(13)	Ru(1)-N(1)-C(1)	122.59(24)
C(11)-Ru(1)-C(12)	90.92(12)	Ru(1)-N(1)-C(2)	119.63(23)
C(11)-Ru(1)-C(12)	90.92(12)	C(1)-N(1)-C(2)	117.8(3)
Ru(1)-Ru(2)-S	80.581(21)	C(1)-N(2)-C(6)	126.1(3)
Ru(1)-Ru(2)-C(21)	86.70(10)	S-C(1)-N(1)	120.1(3)
Ru(1)-Ru(2)-C(22)	170.38(10)	S-C(1)-N(2)	115.6(3)
Ru(1)-Ru(2)-C(23)	90.36(10)	N(1)-C(1)-N(2)	124.2(3)
Ru(1)-Ru(2)-H(Ru)	83.6(19)	Ru(2)-H(Ru)-Ru(2')	103(3)
S-Ru(2)-C(21)	94.38(10)		

## CAS-Registry-Nummern

1: 126876-09-3 / 2: 126876-10-6 / 3: 126876-11-7 / 4: 126876-12-8 /  
 Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>: 15243-33-1

- <sup>1)</sup> E. L. Muetterties, *Science* **196** (1977) 839; P. Braunstein, *New J. Chem.* **10** (1986) 365; B. Walther, *Z. Chem.* **26** (1986) 421; **28** (1988) 81.
- <sup>2)</sup> S. Jeannin, Y. Jeannin, G. Lavigne, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 2103.
- <sup>3)</sup> K. Burgess, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* **233** (1982) C 55.
- <sup>4)</sup> A. J. Deeming, R. Peters, M. B. Hursthouse, J. D. J. Backer-Dirks, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1205.
- <sup>5)</sup> R. D. Adams, Z. Dawoodi, D. F. Foust, B. E. Sigmüller, *Organometallics* **2** (1983) 315.
- <sup>6)</sup> A. J. Deeming, R. Peters, *J. Organomet. Chem.* **235** (1982) 221.
- <sup>7)</sup> U. Bodensieck, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, im Druck.
- <sup>8)</sup> A. M. Brodie, H. D. Holden, J. Lewis, M. H. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 633.
- <sup>9)</sup> G. Süss-Fink, G. Herrmann, *Angew. Chem.* **98** (1986) 568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 570.
- <sup>10)</sup> Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können unter Angabe der Autorennamen und des Zeitschriftenzitates vom Cambridge Crystallographic Data Centre oder vom Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54535 angefordert werden.
- <sup>11)</sup> G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, 1986.
- <sup>12)</sup> E. J. Gabe, F. L. Lee, Y. Le Page in *Crystallographic Computing 3* (G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard, Hrsg.), S. 167, Oxford University Press, Oxford 1985.

[36/90]