

Oxidative Addition von Aldehyden und Schiffbasen an $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$

D. Scott Bohle, Verena F. Breidt, Anne K. Powell und Heinrich Vahrenkamp*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Freiburg,
Albertstraße 21, W-7800 Freiburg

Eingegangen am 18. Dezember 1991

Key Words: Aldehyde reactions / Ruthenium clusters / Oxidative addition

Oxidative Addition of Aldehydes and Schiff Bases to $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$

Aldehydes show a wide variation of their reactive behaviour towards $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Aliphatic and simple aromatic aldehydes form simple oxidative addition products $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-RC=O})$ (**1**) either not at all or in low yields as impure compounds, while under forcing conditions dinuclear ruthenium μ -carboxylate complexes or the hydride $\text{H}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}$ are formed. Electron-rich aldehydes give good yields of cluster type **1** ($\text{R} = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, $p\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, ferrocenyl). Schiff bases behave similarly, their oxidative addition products being $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})(\mu\text{-RC=NR}')$ (**10**, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, $p\text{-}$

$\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$, $p\text{-MeC}_6\text{H}_4$). Of the *ortho*-substituted benzaldehydes, the methoxy compound produces clusters **6** and **7** resulting from aldehyde oxidative addition and aromatic *ortho* metalation. Salicylaldehyde and its *p*-tolylimine give the compounds $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-}\eta^2\text{-OC}_6\text{H}_4\text{CH=X})_2$ (**9**, **11**, $\text{X} = \text{O}$, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{Me}$) with a bridging phenolate and a terminally bound aldehydic O or Schiff base NR function. 3-Pyridinecarbaldehyde reacts quickly with $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ to give products **8** derived from pyridine CH rather than aldehyde CH oxidative addition. The crystal structures of **9** and **11** were determined.

Die Thematik der Umwandlungen organischer Spezies in der Ligandensphäre von Clustern, die uns seit einigen Jahren beschäftigt^[1], wird meistens an Mehrfachbindungssystemen bearbeitet^[2]. Von diesen ragt das gut als Ligand geeignete $\text{C}\equiv\text{C}$ -System heraus, mit weitem Abstand gefolgt vom $\text{C}\equiv\text{N}$ -System in Nitrilen und Isonitrilen sowie dem $\text{C}\equiv\text{O}$ -System des Kohlenmonoxid-Liganden^[2,3]. Wir steuerten einige Ergebnisse zum $\text{C}\equiv\text{C}$ -System von Vinyliden^[4] und zum $\text{N}\equiv\text{N}$ -System von Azoalkanliganden bei^[5].

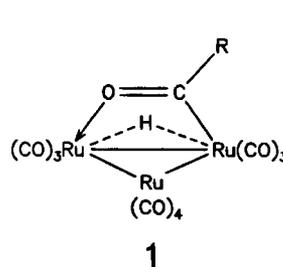
Deutlich unterrepräsentiert bei diesen Untersuchungen ist die C–O-Funktion der Alkohole, Carbonylverbindungen und Carbonsäuren, die jedoch als Umwandlungsprodukte des Kohlenmonoxids das größte praktische Interesse beanspruchen. Wir suchten deshalb nach einem Zugang in die Clusterchemie von Carbonyl-Verbindungen. Als Substrat wählten wir dazu die Substanzklasse der Aldehyde aus. Grund dafür ist die hohe Reaktivität der Aldehyde und ihre vielseitige Verwendbarkeit in der organischen Synthese.

Unveränderte Aldehyde als Liganden in Clusterverbindungen sind unseres Wissens nicht bekannt. Kaesz und Mitarbeiter erzeugten und untersuchten μ -Acyl- μ -hydrido-substituierte Cluster, die sich als Produkte der oxidativen Addition von Aldehyden an Cluster auffassen lassen^[6–9]. Der Syntheseweg dazu ging vom nucleophilen Angriff von Lithiumalkylen auf das C-Atom eines CO-Liganden aus. Deeming und Mitarbeiter^[10–12] sowie Lewis und Mitarbeiter^[13] konnten μ -Acyl-verbrückte Osmiumcluster durch oxidative Additon von Aldehyden an die labilen Ausgangsverbindungen $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ und $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2$ gewinnen. Wichtige Synthesen und einige Grundzüge der Reaktivität der Clusterabkömmlinge von Aldehyden, speziell für Osmiumcluster, wären damit zu Beginn unserer Untersuchungen bekannt.^[14,15]

Schwerpunkt unserer Untersuchungen sollte zunächst nicht die Derivatisierung von clustergebundenen Acylfunktionen, sondern die Reaktivität von Aldehyden gegenüber Clustern sein. Wir wählten als bequem zugänglichen Cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, das reaktiver als $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, aber nicht so anfällig gegen Fragmentierung wie $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ist. Die aldehydischen Substrate sollten möglichst weit variiert werden. Als Derivate der Aldehyde wurden einige Schiffbasen miteinbezogen.

Einfache Aldehyde

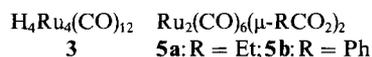
Das Rutheniumcarbonyl $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ zeigt nur sehr geringe Reaktionsbereitschaft gegenüber einfachen aliphatischen und aromatischen Aldehyden. So wurde der als primäres Produkt der oxidativen Addition erwartete Komplex **1** mit den aliphatischen Aldehyden Propionaldehyd, Pivalaldehyd und 2-Ethylbutyraldehyd nicht erhalten. Mit den aromatischen Aldehyden Benzaldehyd, *p*-Tolualdehyd, 2-Naphthaldehyd sowie mit 2-Phenylpropionaldehyd (Hydrozimmtaldehyd) fielen die Produkte **1a–d** zwar an, aber in sehr geringer Ausbeute und in unreiner Form, so daß sie nur durch Spektrenvergleich mit bekannten Analoga^[9] identifiziert werden



	R
1a	Ph
1b	<i>p</i> -Tol
1c	2-Np
1d	PhCH_2CH_2
1e	$p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$
1f	$p\text{-Me}_2\text{N-C}_6\text{H}_4$
1g	$\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4$

konnten. Diese Beobachtungen entsprechen Erfahrungen aus der Chemie einkerniger Komplexe, bei denen die reduktive Eliminierung eines Aldehyds aus dem Komplex zumeist gegenüber seiner oxidativen Addition an den Komplex bevorzugt ist.

Bei all diesen Reaktionen dominierte die Bildung anderer Produkte. Ein Reaktionsweg führte dabei zu den Hydridorutheniumcarbonylen **2** und **3**, die häufig im Produktgemisch auftraten. Die maximale Ausbeute davon (42% an **2**) wurde mit Pivalaldehyd erzielt, welcher dieses Hydrid auch als einzige Clusterspezies lieferte. Ein Gegenstück zur Hydrierung des Rutheniumcarbonyls scheint die Oxidation des Aldehyds zur Carbonsäurestufe zu sein. So fielen bei Verwendung überschüssigen Aldehyds regelmäßig in hohen Ausbeuten Carboxylat-verbrückte zweikernige Rutheniumcarbonyle an. Von diesen haben wir die Phosphan-stabilisierten Produkte **4a** und **b** aus 2-Ethylbutyraldehyd und *p*-Tolualdehyd schon beschrieben^[16]. Analog entstanden jetzt aus Propionaldehyd und Benzaldehyd die Komplexe **5a**^[17] und **b**^[18], die durch IR- und NMR-Spektrenvergleich identifiziert wurden.

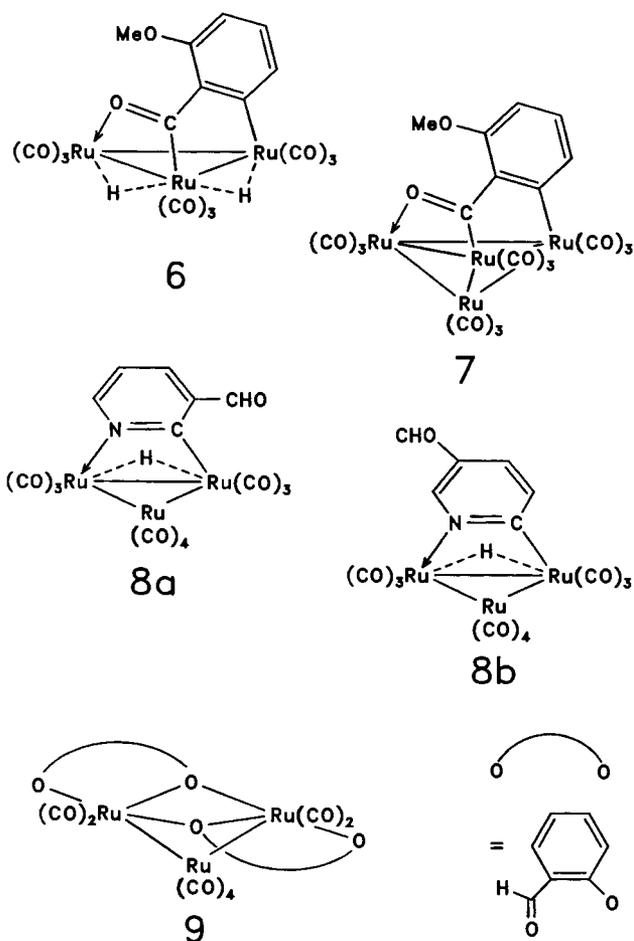


Die gewünschten Produkte **1** erhielt man am besten durch Erhitzen der Reagenzien in Lösung auf 70–90 °C. Der Einsatz labiler Derivate des Rutheniumcarbonyls oder eine Erhöhung der Reaktionstemperatur erbrachten keine Verbesserung. So führten Trimethylamin-*N*-oxid zur CO-Labilisierung oder die Verwendung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2$ bzw. PPN [$\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Cl})$] als Ausgangsmaterial (PPN = $[\text{Ph}_3\text{PNPPH}_3]$) nur zu Zersetzungsprodukten. Bei Durchführung der Reaktionen oberhalb von 100 °C in hochsiedenden Kohlenwasserstoffen nahm vor dem Einsetzen der vollständigen Zerstörung hauptsächlich die Bildung von **2** zu. Die Verwendung der Aldehyde als Lösungsmittel begünstigte die Bildung der Carboxylat-verbrückten Zweikernkomplexe, und Umsetzungen unter UV-Bestrahlung lieferten wiederum nur Zersetzungsprodukte. Entsprechende Versuche ergaben auch für die im folgenden beschriebenen Umsetzungen, daß sie am besten unter Erhitzen in Lösung durchgeführt werden.

Substituierte aromatische Aldehyde

Während Benzaldehyd sich nur in unerheblicher Menge oxidativ an $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ unter Bildung von Komplex **1a** addieren ließ, geschah dies mit elektronenreichen aromatischen Aldehyden wesentlich leichter. So lieferten *p*-Methoxybenzaldehyd und *p*-(Dimethylamino)benzaldehyd mit 37 bzw. 55% Ausbeute **1e** und **1f**. Als elektronenreicher aromatischer Aldehyd läßt sich auch Ferrocencarbaldehyd einstufen, der mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit 31% Ausbeute **1g** ergab. Auch bei diesen Reaktionen war das Hydrid **2** wieder das dominierende Nebenprodukt.

Bei weiteren Variationen im Aromatenteil bildeten sich über *ortho*-Metallierungen oder Chelatisierungen kompliziertere Clusterprodukte. So entstanden aus *o*-Methoxybenzaldehyd in geringer Ausbeute zwei Komplexe, von denen einer sich recht sicher als **6**, der andere unter Vorbehalt als **7** zuordnen läßt. In beiden Fällen ist unter den Reaktionsbedingungen *ortho*-Metallierung des Aromaten eingetreten. Vergleichbare μ - σ -koordinierte Acylliganden sind aus der Clusterchemie des Rutheniums und Osmiums bekannt^[14,19,20].



Unerwartet verlief die Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit 3-Pyridincarbaldehyd. Sie lieferte in mäßiger Ausbeute ein nicht trennbares Gemisch zweier isomerer Komplexe, die sich über ihre Spektren (s. u.) als **8a** und **b** (Mengenverhältnis 1:4) identifizieren ließen. Es ist also nicht oxidative Addition einer Aldehyd-CH-Funktion, sondern einer Pyridin-CH-Funktion eingetreten. Auch dieser Reaktionstyp ist nicht neu; er wurde in der oxidativen Addition von Pyridin an $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ schon beobachtet^[21–23].

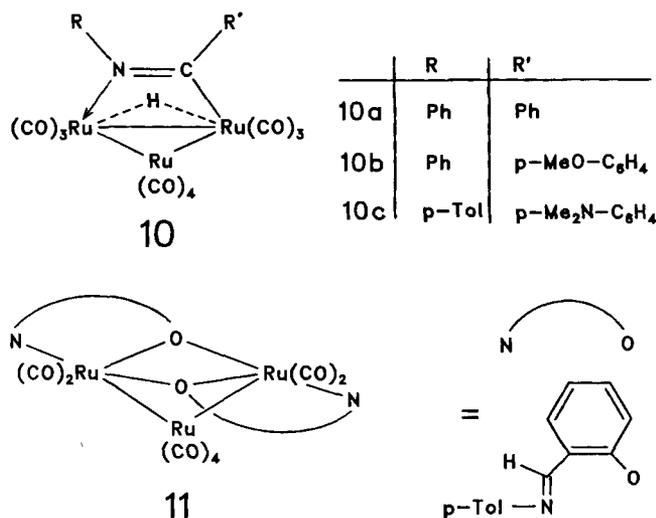
Auch Salicylaldehyd reagierte nicht unter Umwandlung der Aldehydfunktion mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, sondern wie ein Alkohol unter doppelter Addition und Öffnung einer Metall-Metall-Bindung. Das in guter Ausbeute entstehende Produkt **9** ist ein Abkömmling der Verbindungsklasse $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-OR})_2$, wobei noch je ein CO-Ligand durch ein Sau-

erststoffatom der Aldehydfunktion ersetzt ist. In **9** bilden die Salicylato-Liganden mit den Rutheniumatomen sechsgliedrige Chelatringe. Ein ganz analoger Komplex, allerdings mit fünfgliedrigem Chelating, wurde aus Ru₃(CO)₁₂ und Guajakol erhalten^[24]. Während so die Bildung von **9** über die Acidität bzw. Oxidationskraft der aromatischen OH-Funktion verständlich wird, bleibt als ungewöhnliches Merkmal dieses Komplexes das Vorhandensein einer Aldehyd-Baueinheit als Donorligand zu vermerken.

Schiffbasen

Zur Ergänzung der Untersuchungen in der Aldehydreihe wurden einige Umsetzungen mit Schiffbasen einbezogen. Sie bestätigten die mit den Aldehyden gemachten Beobachtungen. So zeigten Schiffbasen aliphatischer Aldehyde keine nennenswerte Reaktionsbereitschaft, und bei denjenigen aromatischer Aldehyde ergaben die elektronenreichen höhere Produktausbeuten. *N*-Benzylidenanilin und *N*-(*p*-Methoxybenzyliden)anilin lieferten die Cluster **10a** und **b** nur als unreine Öle. *N*-[*p*-(Dimethylamino)benzyliden]-*p*-toluidin ergab den gut charakterisierten Komplex **10c**. In allen drei Fällen ist die spektroskopische Verwandtschaft zu den Clustern **1** ausgeprägt (s.u.).

Das Salicylaldehyd-imin *N*-(*o*-Hydroxybenzyliden)-*p*-toluidin reagierte vollkommen analog zu Salicylaldehyd. Im entstehenden Cluster **11** ist wieder eine Ru – Ru-Bindung verlorengegangen, und anstelle des *O,O'*-Chelats in **9** liegt ein *O,N*-Chelat vor. Dessen Imin-N-Atom ist dagegen als Donor in Chelatkomplexen wesentlich geläufiger als das aldehydische O-Atom von **9**. Auch hier ist ein analoges Fünfring-Chelat als Reaktionsprodukt von Ru₃(CO)₁₂ mit 8-Hydroxychinolin bekannt^[25]. Insgesamt lieferten die beschriebenen Umsetzungen ein breites Produktspektrum, wobei sich gezeigt hat, daß in den aromatischen Reagenzien die Aldehydfunktion nur eines von mehreren möglichen Reaktionszentren ist.



Spektren und Strukturen

Die Konstitutionen der neuen Komplexe waren weitgehend aus ihren IR- und NMR-Spektren (Tab. 1, 2) abzulei-

ten. Dabei dienten die IR-Spektren für den $\nu(\text{CO})$ -Bereich vorwiegend für Vergleiche, während den ¹H-NMR-Spektren wichtige Details (hydridische H-Atome, aldehydische H-Atome, aromatische Substituenten, Deprotonierung durch *ortho*-Metallierung) zu entnehmen waren.

Alle sieben Cluster des Typs **1** zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich (Tab. 1) sehr ähnliche IR-Spektren, die denen der bekannten Vergleichsverbindungen^[8–13] entsprechen. Hiermit und über die NMR-Daten können auch die nicht analysieren erhaltenen

Tab. 1. IR-Daten ($\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]) der neuen Komplexe [$\nu(\text{CO})$ -Bereich]

1a (CH ₂ Cl ₂)	2110m 2065st 2050sst 2020st 1995m
1b (Hexan)	2112s 2073st 2058sst 2030sst 1998m 1984s
1c (CH ₂ Cl ₂)	2112s 2074st 2063sst 2027st 2000m 1996m
1d (CH ₂ Cl ₂)	2100m 2065st 2050sst 2010st 1995m
1e (CH ₂ Cl ₂)	2110m 2065st 2055sst 2015st 1995m
1f (CH ₂ Cl ₂)	2110m 2065st 2055sst 2015st 1995m
1g (CH ₂ Cl ₂)	2113w 2074st 2061s 2030sst 1995sch 1978sch
6 (CH ₂ Cl ₂)	2105m 2075st 2055sst 2040st 2005st
7 (CH ₂ Cl ₂)	2065st 2035sst 2005m 1965s
8a,b (C ₆ H ₁₂)	2110m 2060st 2045sst 2020st 2010st 2000m 1997m 1990s
9 (CH ₂ Cl ₂)	2103s 2024st 1933m
10a (CH ₂ Cl ₂)	2085m 2060st 2025sst 2015st 2000m
10b (CH ₂ Cl ₂)	2090m 2065st 2030sst 2020st 2000m
10c (CH ₂ Cl ₂)	2104s 2079st 2048st 2028m 2015m 1995s
11 (CH ₂ Cl ₂)	2090m 1988sst 1927m

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten (δ -Werte, *J* [Hz], in CDCl₃/TMS intern) der neuen Komplexe

1a	7.82(m,2H) 7.58(m,3H) -13.61(s,1H)
1b	7.77(m,2H) 7.29(m,2H) 2.41(s,3H) -13.60(s,1H)
1c	8.47(s,1H) 8.08(m,1H) 7.88(m,1H) 7.86(s,2H) 7.62(m,2H) -13.51(s,1H)
1d	7.67(m,5H) 4.02(t,7.2,2H) 3.84(t,7.2,2H) -14.41(s,1H)
1e	7.86(m,2H) 6.96(m,2H) 3.89(s,3H) -13.59(s,1H)
1f	7.78(m,2H) 6.65(m,2H) 3.09(s,6H) -13.62(s,1H)
1g	4.79(d,5.7,2H) 4.63(d,5.7,2H) 4.16(s,5H) -13.62(s,1H)
6	7.46(m,1H) 7.00(m,1H) 6.23(m,1H) 3.85(s,3H) -17.70(s,2H)
7	7.83(m,1H) 6.54(m,1H) 5.67(m,1H) 3.91(s,3H)
8a	10.46(s,1H) 8.16(d,5.4,1H) 7.89(d,6.3,1H) 7.00(m,1H) -14.09(s,1H)
8b	9.87(s,1H) 8.41(s,1H) 7.62(m,2H) -14.38(s,1H)
9	8.98(s,2H) 7.7 - 6.7(m,8H)
10a	7.5 - 6.9(m,10H) -17.83(s,1H)
10b	7.3 - 6.7(m,9H) 3.72(s,3H) -18.02(s,1H)
10c	7.1 - 6.2(m,8H) 2.92(s,6H) 2.27(s,3H) -17.73(s,1H)
11	7.70(s,2H) 7.1 - 6.2(m,16H) 2.28(s,6H)

tenen Cluster 1 als konstitutionell gesichert gelten. Bei den analogen Clustern **10** ist das generell gleiche IR-Bandenmuster etwas zu kleineren Wellenzahlen verschoben, wie man es auch bei analogen Osmiumclustern beobachtete^[14]. Auch hier stützen die NMR-Daten die Zuordnung der nicht analysenreinen Verbindungen.

Die Konstitutionsvorschläge für **6** und **7** beruhen in erster Linie auf den EI-Massenspektren, die in beiden Fällen als massenhöchstes Ion das nach Abspaltung einer CO-Gruppe verbleibende Molekül-Ion zeigen. Die NMR-Spektren mit drei separaten Aromaten-H-Signalen passen dazu. In Übereinstimmung mit der 18-Elektronen-Regel und der angegebenen Zahl von Carbonylliganden werden für **6** zwei hydridische H-Atome erwartet, die auch beobachtet wurden. Unmittelbar vergleichbare Komplexe, die eine Gegenüberstellung von IR-Daten erlauben würden, sind nicht bekannt.

Bei **8a** und **b** deutet die Tatsache, daß sie chromatographisch nicht zu trennen waren, auf einen sehr ähnlichen Aufbau hin. Dieser läßt sich durch IR-Vergleich mit dem Pyridin enthaltenden Komplex $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_4)$ ^[21,22] ableiten. Die Unterscheidung von **8a** und **b** ist über ihre NMR-Daten möglich: **8b** zeigt ein Signal für ein aromatisches H-Atom als Singulett. Hierfür kommt nur das H-Atom zwischen dem N-Atom und der Aldehydgruppe in Frage. Dementsprechend zeigt **8a** drei separate Aromaten-H-Signale mit zwei verschiedenen H-H-Kopplungskonstanten.

Für die neuartigen Chelatkomplexe **9** und **11** ergaben die Strukturanalysen (s. u.) die Konstitution, auf die bereits die ¹H-NMR-Spektren durch das Fehlen von Hydridsignalen und durch das charakteristisch tieffeldverschobene Aldehyd-CH-Signal hinwiesen. Die IR-Spektren von **9** und **11** sind unerwartet einfach.

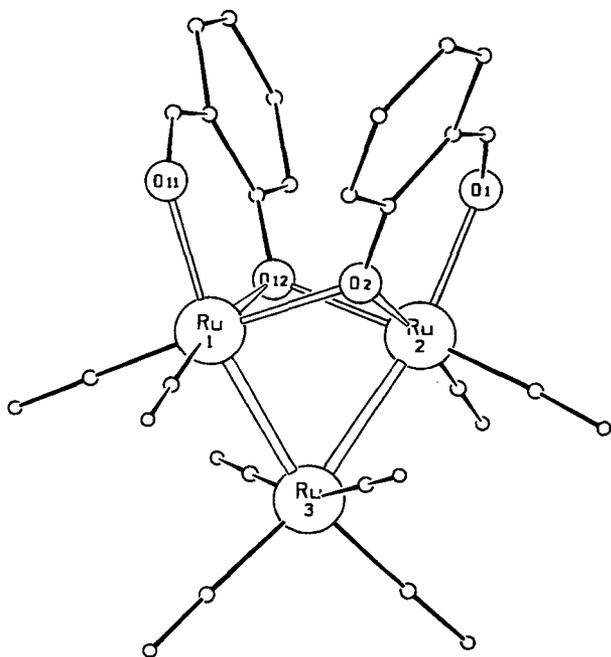


Abb. 1. Molekülstruktur von **9**. Kleine Kreise: C- und O-Atome der Liganden

Die Strukturanalysen von **9** und **11** wurden durchgeführt, um ihren neuartigen Sechsring-Chelattyp abzusichern. Abb. 1 und 2 belegen die Verwandtschaft von **9** und **11**. Tab. 3 gibt die molekularen Details dazu.

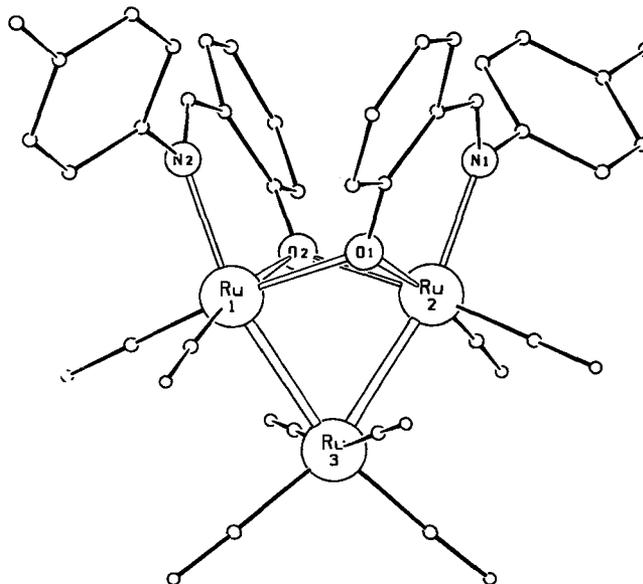


Abb. 2. Molekülstruktur von **11**. Kleine Kreise: C- und O-Atome der Liganden

Tab. 3. Ausgewählte Atomabstände [pm] in **9** und **11**

Abstand	9	11
Ru1...Ru2	304.5(1)	307.2(1)
Ru1 - Ru3	275.8(1)	279.3(1)
Ru2 - Ru3	275.4(1)	278.4(1)
Ru1 - (μ-O)	215.6(7) 211.6(6)	214.8(3) 209.8(4)
Ru2 - (μ-O)	211.6(6) 215.6(7)	210.5(3) 215.9(4)
Ru1 - (O,N-term)	217.8(7)	219.8(5)
Ru2 - (O,N-term)	218.3(7)	215.7(4)
Ru(1,2)-C(CO)	184±1(1)	183±1(1)
Ru3 - C(CO)	195±2(1)	193±1(1)
(μ-O) - C	132(1) 134(1)	133(1) 133(1)
(O,N-term) = C	119(1) 122(1)	126(1) 128(1)

Beide Komplexe sind in erster Näherung Abkömmlinge des Komplexstyps $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-X})_2$, von dem keine Struktur für $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-OR})_2$, wohl aber diejenige von $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-OMe})_2$ ^[26] beschrieben ist. Wie dort und entsprechend der 3-

Elektronen-Natur der verbrückenden OR-Liganden ist der Abstand zwischen den beiden verbrückten Rutheniumatomen aufgeweitet und muß gemäß der 18-Elektronenregel als nichtbindend gezählt werden. Ganz analog ist die Situation in den beiden verwandten Fünfring-Chelatkomplexen $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{Guajakolat})_2$ ^[24] und $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(8\text{-Hydroxychinolinat})_2$ ^[25]. Deren unverbrückte Ru–Ru-Bindungen sind wie in **9** und **11** kürzer (273–277 pm) als die verbrückten (301 bzw. 304 pm). Auch die geometrischen Verhältnisse sind in all diesen vier Clustern analog. Der Chelatligand besetzt *cis*-ständige Positionen am oktaedrisch konfigurierten Ruthenium, und die Chelatringe sind in grober Näherung eben.

Im Detail ergeben sich typische Bindungs-Charakteristika (vgl. Tab. 3). So sind die Ru–C(Carbonyl)-Abstände an Ru1 und Ru2, wo die CO-Liganden *trans* zu den Alkoxid-Liganden stehen, um 10 pm kürzer als an Ru3. Die Ru–O-Abstände in den beiden $\text{Ru}_2(\mu\text{-OR})_2$ -Einheiten sind paarweise verschieden (211/216 pm), wobei jeweils der kürzere der beiden Ru–O-Abstände pro Rutheniumatom zum O-Atom im eigenen Chelatliganden auftritt. So sind die Abstände zum terminalen O- bzw. N-Atom nicht signifikant verschieden von denen zum verbrückenden. Im Liganden haben die O–C-Abstände an der verbrückenden Alkoholat-Einheit etwa die Länge der phenolischen O–C-Bindung. Die Carbonylfunktion der Aldehyd-Baugruppe bzw. die C=N-Einheit der Imin-Baugruppe geben sich dagegen durch ihre deutlich kürzeren C–O- bzw. C–N-Bindungslängen zu erkennen. Insgesamt sticht damit die große Strukturverwandtschaft von **9** und **11** heraus, die (bei Weglassen des Toly substituenten von **11**) nahezu deckungsgleiche Molekülgerüste besitzen.

Diskussion

Die Bildung der μ -Acyl- μ -hydrido-trirutheniumcluster **1** durch direkte oxidative Addition erweitert die Palette der Verbindungen dieses Typs. Die vergleichbare oxidative Addition an einkernige Metallkomplexe ist eine sehr seltene Reaktion^[27]. Daraus läßt sich schließen, daß die Koordination der Acylgruppe als verbrückender Dreielektronen-Ligand zur Stabilisierung der Produkte **1** beiträgt. Gleiches gilt für die verbrückende Iminoacylgruppe in den Produkten **10** der Reaktion mit Schiffbasen. Von welcher Art diese Stabilisierung sein könnte, läßt sich mit Vorsicht aus den $\nu(\text{CO})$ -IR-Daten für die verbrückenden Carbonylfunktionen ableiten. Die entsprechenden Banden liegen unterhalb von 1500 cm^{-1} und sind unter den anderen Banden in diesem Bereich nicht mehr eindeutig zuzuordnen. Die daraus abzuleitende Schwächung der C–O-Bindung deutet auf eine Bindungsdelokalisation von der Art $\text{Ru}-\text{C}=\text{O}\rightarrow\text{Ru}\leftrightarrow\text{Ru}=\text{C}-\text{O}-\text{Ru}$ und damit auf eine Gesamt-Verfestigung der $\text{Ru}_2(\mu\text{-RCO})$ -Verknüpfung hin.

Die bevorzugte Bildung der Cluster **1** und **10** aus elektronenreichen Aldehyden bzw. Schiffbasen läßt Schlüsse auf den Bildungsmechanismus der Komplexe zu. Es ist anzunehmen, daß die Reaktion mit einer CO-Substitution eingeleitet wird, wobei das Aldehyd-O-Atom bzw. das Schiffbasen-N-Atom an das Ruthenium koordiniert wird. Nur die elektronenreichen Aldehyde/Schiffbasen haften dann genü-

gend fest, um die anschließende oxidative Addition der C–H-Funktion zu überdauern. Im Einklang hiermit setzen die entsprechenden oxidativen Additionen an den Os_3 -Cluster^[10–13] die vorherige Darstellung substitutionslabiler Os_3 -Derivate voraus.

Daß die oxidative Addition der Aldehydfunktion dennoch eine wenig begünstigte Reaktion ist, geht aus den hier beobachteten Alternativreaktionen hervor. So bleibt bei der Bildung von **8a** und **b** die Aldehydfunktion ungenutzt; bei der Entstehung von **9** und **11** ist die Aldehyd- bzw. Imin-Funktion nur Donorligand, aber nicht H-Überträger; ferner läuft bei der Darstellung von **6** und **7** die in der Rutheniumchemie geläufige *ortho*-Metallierung genau so leicht ab wie die Aldehyd-Metallierung. Und schließlich zeigen die Ausweichreaktionen unter Bildung der Hydride **2** und **3** bzw. der Carboxylate **4** und **5** erneut die Reaktionsbehinderung der donorschwachen Aldehyde an.

Der geringen Bereitschaft zur oxidativen Addition der Reagenzien sollte eine größere Bereitschaft zur reduktiven Eliminierung aus den Produkten entsprechen. Dies wurde für den Fall des am leichtesten gebildeten Aldehyd-Addukts verifiziert. **1f** reagierte beim Erhitzen in Lösung mit CO unter Rückbildung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und *p*-(Dimethylamino)benzaldehyd. Bei 80°C in Benzol und 3 bar CO war diese Reaktion in 1 1/2 Stunden quantitativ. Dies entspricht der leichten reduktiven Eliminierung von Aldehyden aus einkernigen Acyl-hydrido-Komplexen^[27] oder dem letzten Schritt der katalytischen Hydroformylierung. Ein alternativer Zerfallsweg unter CO-Eliminierung, wie er für Formylkomplexe typisch ist, oder wie er auch bei Acyl-Rhodiumkomplexen beobachtet wurde^[28], wurde hier aber nicht gefunden.

Zu Beginn der hier beschriebenen Untersuchungen war geplant, die Reaktivität der Aldehyde nach ihrer Einbringung in Cluster zu untersuchen. Die erhaltene Produktvielfalt hat aber in unerwarteter Weise ihre variablen Reaktionsmöglichkeiten belegt. Möglichkeiten zur Funktionalisierung der CO-Einheit zeigten sich bisher am deutlichsten in Reaktionen, die von dem ylidischen Aldehyd $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CHO}$ ausgingen^[20]. Sie waren uns Anlaß zur Untersuchung der sehr fruchtbaren Chemie von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ gegenüber Phosphoryliden^[29].

Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, von der Kommission der Europäischen Gemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn R. Alsfasser für Massenspektren und Herrn Dr. W. Deck für NMR-Spektren. Von großer Hilfe waren für uns Diskussionen mit Prof. H. D. Kaesz, Los Angeles.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen experimentellen Techniken waren wie beschrieben^[30]. Die Reagenzien waren käuflich oder wurden nach Standardvorschriften dargestellt. Als Hexan wird die Petrolether-Fraktion mit Siedebereich $50-70^\circ\text{C}$ bezeichnet. Das zur Säulenchromatographie benutzte Kieselgel (Macherey & Nagel 0.063–0.2 mm) war 24 h i. Hochvak. getrocknet.

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Aldehyde mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$: Im angegebenen Lösungsmittel wurde $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ vorgelegt

und der Aldehyd zugegeben. Es wurde die angegebene Zeit auf die angegebene Temperatur erhitzt, filtriert, i. Vak. zur Trockne eingengt und anschließend mit den angegebenen Eluentien über eine 2 × 30 cm-Kieselgelsäule chromatographiert. Um analysenreine Produkte zu erhalten, mußte anschließend noch aus Hexan oder Hexan/CH₂Cl₂ umkristallisiert werden, was nicht in allen Fällen gelang.

Propionaldehyd: 50 mg (0.07 mmol) Ru₃(CO)₁₂, 420 mg (7.24 mmol) C₂H₅CHO, 20 ml Cyclohexan, 3 h bei 80°C. Es fielen 18 mg (32%) **5a**^[17] als leicht verunreinigtes gelbes Pulver aus.

Pivalaldehyd: 50 mg (0.07 mmol) Ru₃(CO)₁₂, 450 mg (5.23 mmol) *t*BuCHO, 20 ml Cyclohexan, 2 h unter Rückfluß. Chromatographie: 1. Fraktion (Hexan, gelb): Ru₃(CO)₁₂ (14 mg, 28%), 2. Fraktion (Hexan, orange): **2** (18 mg, 42%).

2-Ethylbutyraldehyd: Umsetzung zu **4a** siehe Lit.^[16].

Benzaldehyd

a) 50 mg (0.07 mmol) Ru₃(CO)₁₂, 33 mg (0.31 mmol) PhCHO, 20 ml Octan, 6 h bei 110°C. Chromatographie: 1. Fraktion (Hexan, gelb): Ru₃(CO)₁₂ (17 mg, 34%), 2. Fraktion (Hexan, orange): **2** (11 mg, 26%), 3. Fraktion (Hexan, gelb): **1a** (8 mg, 12%), nicht kristallin, spektroskopisch identifiziert.

b) 50 mg (0.07 mmol) Ru₃(CO)₁₂ in 2.69 g (25.4 mmol) PhCHO als Lösungsmittel, 5 h bei 130°C. Chromatographie: 1. Fraktion (CH₂Cl₂, farblos): PhCHO (1.86 g, 69%), 2. Fraktion (Essigester/Hexan 1:1, gelb): **5b**^[18] (42 mg, 98%), leicht verunreinigtes gelbes Pulver.

p-Tolualdehyd

a) Umsetzung zu **4b** siehe Lit.^[16].

b) 150 mg (0.23 mmol) Ru₃(CO)₁₂, 190 mg (1.57 mmol) TolCHO, 20 ml Benzol, 4 h unter Rückfluß. Chromatographie: 1. Fraktion (Hexan, gelb): Ru₃(CO)₁₂ (60 mg, 40%), 2. Fraktion (Hexan, orange): Gemisch (15 mg). Das Gemisch wurde auf einer Kieselgel-Dünnschichtplatte mit Cyclohexan aufgetrennt: 1. Zone (gelb): Ru₃(CO)₁₂ (Spuren), 2. Zone (gelb): **1b** (5 mg, 3%), 3. Zone (rot): **2** (8 mg, 4%). **1b** fiel als gelbes Öl an, das spektroskopisch charakterisiert wurde.

2-Naphthaldehyd: 71 mg (0.11 mmol) Ru₃(CO)₁₂, 60 mg (0.38 mmol) 2-Naphthyl-CHO, 20 ml Hexan, 6 h unter Rückfluß. Chromatographie: 1. Fraktion (Hexan, gelb): Ru₃(CO)₁₂ (38 mg, 53%), 2. Fraktion (Hexan, rotorange): Gemisch (15 mg). Das Gemisch wurde aus *n*-Pentan bei -78°C umkristallisiert. Es fielen 8 mg (6%) **1c** als gelbes, nichtkristallines Material an, das spektroskopisch charakterisiert wurde.

Hydrozimaldehyd: 55 mg (0.08 mmol) Ru₃(CO)₁₂, 313 mg (2.33 mmol) PhCH₂CH₂CHO, 20 ml Cyclohexan, 2 h unter Rückfluß. Chromatographie: 1. Fraktion (Hexan, gelb): Ru₃(CO)₁₂ (33 mg, 60%), 2. Fraktion (Hexan, orange): Gemisch (9 mg) aus **2** und **3**, 3. Fraktion (Hexan/CH₂Cl₂ 1:1, gelb): **1d** (7 mg, 12%) als gelbes Öl, das spektroskopisch charakterisiert wurde.

p-Methoxybenzaldehyd: 50 mg (0.07 mmol) Ru₃(CO)₁₂, 300 mg (2.90 mmol) *p*-MeOC₆H₄CHO, 20 ml Octan, 3 h bei 110°C. Chromatographie: 1. Fraktion (Hexan, gelb): Ru₃(CO)₁₂ (16 mg, 32%), 2. Fraktion (CH₂Cl₂/Hexan 1:3, orange): **2** (6 mg, 10%), 3. Fraktion (CH₂Cl₂/Hexan 1:3, gelb): **1e** (39 mg, 37%), orangegelbe Kristalle, Schmp. 115°C (Zers.).

C₁₈H₈O₁₂Ru₃ (719.5) Ber. C 30.05 H 1.12 Gef. C 30.12 H 1.53

p-(Dimethylamino)benzaldehyd: 0.75 g (1.17 mmol) Ru₃(CO)₁₂, 1.40 g (9.42 mmol) Me₂NC₆H₄CHO, 50 ml Cyclohexan, 5 h unter Rückfluß. Chromatographie: 1. Fraktion (Hexan, gelb): Ru₃(CO)₁₂

(0.35 g, 47%), 2. Fraktion (CH₂Cl₂/Hexan 1:3, gelborange): **1f** (0.47 g, 55%) gelbes Pulver, Schmp. 168°C (Zers.).

C₁₉H₁₁NO₁₁Ru₃ (732.5) Ber. C 31.15 H 1.51 N 1.91
Gef. C 30.78 H 1.56 N 1.85

Ferrocenbaldehyd: 220 mg (0.26 mmol) Ru₃(CO)₁₂, 100 mg (0.47 mmol) C₅H₅FeC₅H₄CHO, 70 ml Hexan, 5 h unter Rückfluß. Chromatographie: 1. Fraktion (Hexan, gelb): Ru₃(CO)₁₂ (43 mg, 20%), 2. Fraktion (Hexan, orange): **2** (10 mg, 4%), 3. Fraktion (CH₂Cl₂/Hexan, 1:5, violett): Spuren einer unbekannt Substanz, 4. Fraktion (CH₂Cl₂/Hexan 1:3, orange): **1g** (70 mg, 31%), orangefarbene Kristalle, Schmp. 118°C (Zers.).

C₂₁H₁₀FeO₁₁Ru₃ (797.4) Ber. C 31.63 H 1.26
Gef. C 30.99 H 1.26

o-Methoxybenzaldehyd: 50 mg (0.07 mmol) Ru₃(CO)₁₂, 277 mg (2.00 mmol) *o*-MeOC₆H₄CHO, 20 ml Cyclohexan, 12 h unter Rückfluß. Chromatographie: 1. Fraktion (Hexan, gelb): Ru₃(CO)₁₂ (38 mg, 72%), 2. Fraktion (Hexan, orange): **6** (4 mg, 9%), 3. Fraktion (Hexan, rot): **7** (3 mg, 5%).

6: Rote Kristalle, Schmp. 110°C (Zers.).

C₁₇H₈O₁₁Ru₃ (691.5)
Ber. C 29.53 H 1.17
Gef. C 29.37 H 1.28 Molmasse 663 [M⁺ - CO] (EI-MS)

7: Schwarze Kristalle, Schmp. 208°C (Zers.).

C₂₀H₆O₁₄Ru₄ (874.5)
Ber. C 27.47 H 0.69
Gef. C 27.48 H 0.84 Molmasse 846 [M⁺ - CO] (EI-MS)

3-Pyridincarbaldehyd: 50 mg (0.07 mmol) Ru₃(CO)₁₂, 220 mg (2.05 mmol) C₅H₄N-3-CHO, 20 ml Cyclohexan, 15 min unter Rückfluß. Chromatographie: 1. Fraktion (Hexan, gelb): Ru₃(CO)₁₂ (5 mg, 10%), 2. Fraktion (CH₂Cl₂, gelb): **8a, b** als Isomerenmischung (20 mg, 37%), gelbes Pulver vom Schmp. 105°C (Zers.).

C₁₆H₅NO₁₁Ru₃ (690.4) Ber. C 27.83 H 0.73 N 2.03
Gef. C 28.56 H 1.04 N 1.66

Salicylaldehyd: 182 mg (0.28 mmol) Ru₃(CO)₁₂, 2.20 g (18.0 mmol) HOC₆H₄CHO, 50 ml Cyclohexan, 16 h unter Rückfluß. Chromatographie: 1. Fraktion (Hexan, gelb): Ru₃(CO)₁₂ (36 mg, 20%), 2. Fraktion (CH₂Cl₂/Hexan, 1:1, gelborange): **9** (78 mg, 44%), gelbe Kristalle, Schmp. 202°C (Zers.).

C₂₂H₁₀O₁₂Ru₃ (769.5) Ber. C 34.34 H 1.31 O 24.95
Gef. C 34.34 H 1.33 O 24.80

N-Benzylidenanilin: 50 mg (0.07 mmol) Ru₃(CO)₁₂, 120 mg (0.66 mmol) PhCH=NPh, 20 ml Cyclohexan, 2 h bei 80°C. Chromatographie: 1. Fraktion (CH₂Cl₂, gelb): Ru₃(CO)₁₂ (19 mg, 38%), 2. Fraktion (CH₂Cl₂, gelb): **10a** (30 mg, 56%) als gelbes Öl, das spektroskopisch charakterisiert wurde.

N-(*p*-Methoxybenzyliden)anilin: 50 mg (0.07 mmol) Ru₃(CO)₁₂, 110 mg (0.49 mmol) *p*-MeOC₆H₄CH=NPh, 20 ml Cyclohexan, 2 h bei 80°C. Chromatographie: 1. Fraktion (CH₂Cl₂, gelb): Ru₃(CO)₁₂ (9 mg, 18%), 2. Fraktion (CH₂Cl₂, gelb): **10b** (29 mg, 52%) als gelbes Öl, das spektroskopisch charakterisiert wurde.

N-(*p*-Dimethylamino)benzyliden)-*p*-toluidin: 250 mg (0.39 mmol) Ru₃(CO)₁₂, 340 mg (1.56 mmol) *p*-Me₂NC₆H₄CH=NPh, 40 ml Cyclohexan, 6 h unter Rückfluß. Chromatographie: 1. Fraktion (Hexan, gelb): Ru₃(CO)₁₂ (Spuren), 2. Fraktion (CH₂Cl₂/Hexan, 1:3, gelborange): **10c**, gelbe Kristalle, Schmp. 165°C (Zers.).

C₂₆H₁₈N₂O₁₀Ru₃ (821.7) Ber. C 38.01 H 2.21 N 3.41
Gef. C 37.85 H 2.26 N 3.52

N-(*o*-Hydroxybenzyliden)-*p*-toluidin: 233 mg (0.36 mmol) Ru₃(CO)₁₂, 190 mg (0.91 mmol) *o*-HOC₆H₄CH=NPh, 40 ml Cyclohexan, 6 h unter Rückfluß. Chromatographie: 1. Fraktion (Hexan, gelb): Ru₃(CO)₁₂

Tab. 4. Kristallographische Details für 9 und 11

	9	11
Summenformel	C ₂₂ H ₁₀ O ₁₂ Ru ₃	= 3 6Hz 4Nz 8ORu ₃
Molmasse	769.5	947.8
krist. aus	CH ₂ Cl ₂ /Pentan	CH ₂ Cl ₂ /Pentan
Griße [mm]	0.30 × 0.25 × 0.20	0.35 × 0.10 × 0.08
Farbe	gelb	gelb
Raumgruppe	=1/c	=1/c
Z	4	4
a [pm]	1478.9 (2)	963.2 (4)
b [pm]	1108.3 (2)	1632.6 (3)
c [pm]	1556.6 (3)	2281.3 (5)
β [Grad]	102.89 (1)	97.23 (3)
V [mm ³]	2.487	3.559
dber. [gcm ⁻³]	2.05	1.77
dgef. [gcm ⁻³]	2.04	1.75
Abs. -Kerr.	empirisch	empirisch
b [cm ⁻¹]	16.8	11.8
2θ-Bereich [°]	2 - 42	2 - 46
hkl-Bereich	+h,+k,+l	fh,+k,+l
Reflexe [I > 3σ(I)]	2367	4263
Variable	224	460
R-Wert (Einh.-wichtig.)	0.045	0.032
Restel.-Dichte	+0.6	+0.6
f(0-6e/pm ³)	-0.5	-0.5

Tab. 5. Atomparameter für 9

Atom	X	Y	Z	ueq
Ru1	0.1520(1)	-0.0003(1)	0.1456(1)	0.0367(5)
Ru2	0.3545(ij)	0.0711(ij)	0.2108(ij)	0-0366(5)
Ru3	0.2614(1)	-0.0786(1)	0.3029(i)	0.0402(5)
O1	0.3992(4)	0.1903(7)	0.1166(4)	0.041/41
O2	0-2275(4)	0.1662(6)	0.1767(4)	0.037(4)
O11	0-0978(5)	0-0822(7)	0.0174(5)	0.047(4)
O12	0-2749(4)	-0.0268(6)	0.0997(4)	0.041(4)
O21	0.4326(6)	0-2086(9)	0.3749(6)	0.077(6)
O22	0-5200(6)	-0.0892(g)	0.2593(6)	0.077(6)
O31	0.3238(7)	-0.2758(8)	0.1877(6)	0.077(6)
O32	0.4263(6)	-0.1147(9)	0.4579(6)	0.080(6)
O33	0.1209(7j)	-0.234(i).	0.3709(8)	0.099(7)
O34	0.1949(7)	0.1605(8)	0.3677(6)	0.073(6)
O41	0.0696(6)	-0.2458(8)	0.1106(7)	0.082(6)
O42	-0-0039(6)	0.0483(9)	0.2339(6)	0.076(6)
C1	0.3589(7)	0.281(1)	0.0923(7)	0.041131
C2	0.2739(7)	0.3354(9)	0.1016(7)	0.040i3j
C3	0.2104(7)	0.2738(9)	0.1396(7)	0.036(3)
C4	0.1241(8)	0.327(i).	0.i377(7)	0.o51(3j)
C5	0.1046(g)	0.442(1)	0.1019(8)	0.062(4)
C6	0.1687(g)	0.507(1)	0.0680(g)	0-067(4)
C7	0.2520(8)	0.452(1)	0.0682(8)	0-059(3)
C11	0.1350(8)	0.084(1)	-0.0455(7)	0.045(3)
C12	0.2219(7)	0.030(1)	-0.0528(7)	0.042(3)
C13	0.2871(7)	-0.0219(9)	0.0171(7)	0.038(3)
C14	0.3701(8)	-0.070(1)	-0.0005(7)	0.050(3)
C15	0.3861(8)	-0.065(1)	-0.0844(8)	0.058(3)
C16	0.3225(9)	-0.013(1)	-0.1526(8)	0.065(4)
C17	0.2408(8)	0.034(1)	-0.1375(8)	0.056(3)
C21	0.4040(8)	0.156(1)	0.3109(i8)	0.051(i3)
C22	0.4563(8)	-0.027 ij	0.2395(8j)	0.o51(3j)
C31	0.3005(8)	-0.205(1)	0.2298(8)	0.053(3)
C32	0.3659(9j)	-0.104(1)	0.4013(8)	0.052(3)
C33	0.1729(g)	-0.179(1)	0.3449(8)	0.058(3)
C34	0.2191(8)	0.072(1)	0.3439(8)	0.050(3)
C41	0.1023(8)	-0.153(1)	0.1234(8)	0.053(3)
C42	0-0544(8)	0.031(1)	0.1993(8)	0.050(3)

50 ml Cyclohexan, 3 h unter Rückfluß. Ein Teil von 11 fiel schon während der Reaktion aus. Chromatographie: 1. Fraktion (Hexan, gelb): Ru₃(CO)₁₂ (60 mg, 26%). 2. Fraktion (CH₂Cl₂, 1:4, gelb): 50 mg, unbekannt, 3. Fraktion (CH₂Cl₂/Hexan, 1:2, gelb): 11 (119 mg, 34%), gelbe Kristalle, Schmp. 251 °C (Zers.).

C₃₆H₂₄N₂O₁₀Ru-1 (947.8) Ber. C 45.62 H 2.55 N 2.96
Gef. C 46.26 H 2.69 N 2.85

Tab. 6. Atomparameter für 11

Atom	X	Y	Z	Ueq
Ru1	0.2634(0)	0.2462(0)	0.1718(0)	0.0356(Z)
Ru2	0.5668(1)	0.2652(0)	0.1454(0)	0.0346(Z)
Ru3	0.3965(1)	0.1338(0)	0.1053(0)	0.0400~3)
O1	0.4676i4j	0.2508iZj	0.2219iZj	0.039(i)
c40	0.5064(6)	0.2798(3)	0.2758(Z)	0.037(3)
c41	0.4548(6)	0.2406(4)	0.3230(Z)	0.049(3)
C42	0-4921(7)	0.2682(5)	0.3804(3)	0.059(4)
c43	0.5795(8)	0.3346(5)	0.3913(3)	0.061(4)
c44	0.6299(7)	0.3738(4)	0.3458(3)	0.054(4)
c45	0.5970(6)	0.3465(3)	0.2869(Z)	0.041(3)
Cl	0.6597(6)	0.3924(4)	0.2418(Z)	0.041(3)
N1	0.6587(5)	0.3737(3)	0.1880(Z)	0.038(Z)
c50	0.7281(6)	0.4316(3)	0.1536(3)	0.039(3)
c51	0.6785(6)	0.5108(4)	0.1452(3)	0.047(3)
C52	0.7447(7)	0.5644(4)	0.1109(3)	0.052(4)
c53	0.8620i6j	0.5415(4)	0.0855(3)	0.048(3)
c54	0.9102(6)	0.4626(4)	0.0950(3)	0.053(4)
c55	0.8449(6)	0.4070(4)	0.1284(3)	0.049(3)
C56	0.9314(7)	0.6007(5)	0.0481(3)	0.065(4)
O2	0.3718(4)	0.3305(Z)	0.1252(Z)	0.040(Z)
C60	0-3460(6)	0.4097(3)	0.1150(3)	0.040(3)
C61	0-3826(6)	0.4454(4)	0.0637(3)	0.048(3)
C62	0.3588(7)	0.5279(4)	0.0525(3)	0.061(4)
C63	0.3016(7)	0.5764(4)	0.0920(4)	0.061(4)
C64	0.2624(7)	0.5422(4)	0.1424(3)	0.057(4)
C65	0.2798(6)	0.4584(3)	0.1544(3)	0.044(3)
c2	0.2244(6)	0.4278(4)	0.2077(3)	0.049(3)
N2	0.2070(5)	0.3532(3)	0.2223(Z)	0.042(3)
c70	0.1472(6)	0.3444(4)	0.2767(3)	0.043(3)
c71	0.2039(7)	0.3873(4)	0.3266(3)	0.057(4)
C72	0.1441(8)	0.3804(5)	0.3788(3)	0.064(4)
c73	0.0290(7)	0.3308(4)	0.3821(3)	0.056(4)
c74	-0.0255(7)	0.2882(4)	0.3321(3)	0.058(4)
c75	0.0324(6)	0.2947(4)	0.2798(3)	0.051(4)
C76	-0.0333(8)	0.3245(5)	0.4393(3)	0.073(5)
ClO	0.3429(6)	0.2081(4)	0.0408(3)	0.048(3)
O10	0.3114(5)	0.2505(3)	0.0020(2)	0.066(3)
C11	0.4627(7)	0.0887(4)	0.1818(3)	0.050(4)
O11	0.5050(5j)	0.0616(3)	0.2266(Z)	0.07ii3j
Cl2	0.2362(8)	0.0650(4)	0.0859(3)	0.067(4)
O12	0.1381(7)	0.0262(4)	0.0736(3)	0.114(5)
C13	0.5329(8)	0.0764(5)	0.0666(3)	0.066(4)
O13	0.6177(6)	0.0433(4)	0.0446(3)	0.102(4)
c20	0.6301(6)	0.2734(4)	0.0729(3)	0.048(3)
O20	0.6664(5)	0.2773(3)	0.0269(Z)	0.072(3)
c21	0.7138(7)	0.1959(4)	0.1680(3j)	0.05ii4j
O21	0.8036(5)	0.1527(3)	0.1833(3)	0.081(3)
c30	0-1913(6)	0.1612(4)	0.2112(3)	0.046(3)
O30	0.1481(5)	0.1054(3)	0.2336(Z)	0.076(3)
c31	0.1061(6)	0.2400(4)	0.1182(3)	0.045(3)
O31	0.0076(5)	0.2353(3)	0.0838(2)	0.070(3)

von If: Eine Lösung von 0.11 g (0.15 mmol) If in 10 ml Benzol wurde im Autoklaven unter 3 bar CO 90 min auf 80°C erhitzt. Anschließend Chromatographie lieferte mit Hexan 0.085 g (88%) Ru₃(CO)₁₂ und anschließend mit Methanol aus einer bläugeligen Fraktion 0.018 g (81%) eines zarten gelben Ols, das durch sein IR-Spektrum und durch Überführung in sein 2,4-Dinitrophenylhydrazon als p-(Dimethylamino)benzaldehyd identifiziert wurde.

Strukturanalysen["]: Kristalle von 9 und 11 wurden durch langsame Verdunstung des Lösungsmittels gewonnen. Tab. 4 gibt die

Details zu den kristallographischen Arbeiten. Die mit Mo- K_{α} -Strahlung erhaltenen Meßdaten wurden einer empirischen Absorptionskorrektur^[32] unterworfen. Die Strukturen wurden mit Direktmethoden gelöst und anisotrop verfeinert^[33] (Ausnahmen Salicylatligand in **9** und alle H-Atome, die mit fixem C-H-Abstand von 0,96 pm und gemeinsamem isotropen Temperaturfaktor mit einbezogen wurden). Phenylringe wurden als starre Körper mit einem C-C-Abstand von 139,5 pm behandelt. Tab. 5 und 6 enthalten die Atomparameter. Zu den Abbildungen wurde das Programm SCHAKAL^[34] benutzt. Abbildungen der Moleküle mit der vollständigen Atomnumerierung wurden deponiert^[31].

^[1] H. Vahrenkamp, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 643–649.

^[2] G. Lavigne in *The Chemistry of Metal Cluster Complexes* (Hrsg. D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams), VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, **1990**, S. 201–302.

^[3] R. D. Adams, I. Horvath, *Prog. Inorg. Chem.* **1985**, *33*, 127–181.

^[4] T. Albiez, D. Heineke, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1025–1034, sowie darin zitierte Arbeiten.

^[5] M. Tasi, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1549–1557, sowie darin zitierte Arbeiten.

^[6] C. M. Jensen, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6969–6970; C. M. Jensen, H. D. Kaesz, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *330*, 133–154.

^[7] C. M. Jensen, C. B. Knobler, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5926–5933.

^[8] C. E. Kampe, N. M. Boag, H. D. Kaesz, *J. Mol. Catal.* **1983**, *21*, 297–312.

^[9] A. Mayr, Y. C. Lin, N. M. Boag, H. D. Kaesz, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1704–1706.

^[10] K. A. Azam, A. J. Deeming, I. P. Rothwell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 91–98.

^[11] A. J. Arce, Y. de Sanctis, A. J. Deeming, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *295*, 365–369.

^[12] A. J. Arce, Y. de Sanctis, A. J. Deeming, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *311*, 371–378.

^[13] B. F. G. Johnson, J. Lewis, T. I. Odiaka, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *307*, 61–64.

^[14] A. J. Deeming, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*, 1–96.

^[15] A. J. Deeming, *J. Mol. Catal.* **1983**, *21*, 25–34.

^[16] D. S. Bohle, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1097–1099.

^[17] M. Rotem, I. Goldberg, V. Shmueli, Y. Shvo, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *314*, 185–212.

^[18] M. Spohn, T. Vogt, J. Strähle, *Z. Naturforsch. Teil B.* **1986**, *41*, 1373–1380.

^[19] A. J. Arce, A. J. Deeming, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 364–365.

^[20] D. S. Bohle, D. Heineke, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 938–939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 896–897.

^[21] G. A. Foulds, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296*, 147–153.

^[22] M. I. Bruce, M. G. Humphrey, M. R. Snow, E. R. T. Tiekink, R. C. Wallis, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *314*, 311–322.

^[23] A. J. Deeming, R. Peters, M. B. Hursthouse, J. D. J. Backer-Dirks, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 787–791.

^[24] C. C. Santini, J. M. Basset, B. Fontal, J. Krause, S. Shore, C. Charrier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 512–513.

^[25] J. A. van Doorn, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *222*, 299–309.

^[26] V. F. Allen, R. Mason, P. B. Hitchcock, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *140*, 297–307.

^[27] D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 221–226.

^[28] M. Gomez, J. M. Kisenyi, G. J. Sunley, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296*, 197–207.

^[29] D. Heineke und H. Vahrenkamp, unveröffentlicht vgl. Lit^[1].

^[30] W. Deck, M. Schwarz, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1515–1521.

^[31] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55931, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

^[32] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1983**, *39*, 158–166.

^[33] SHELX-Programmsystem, G. Sheldrick, Universität Göttingen **1976**, **1986**.

^[34] SCHAKAL 88 B – V16, E. Keller, Universität Freiburg, **1988**.

[489/91]

CAS-Registry-Nummern

1a: 88415-88-7 / **1b**: 140111-15-5 / **1c**: 140111-16-6 / **1d**: 140111-17-7 / **1e**: 140111-18-8 / **1f**: 140111-19-9 / **1g**: 140111-20-2 / **2**: 21077-76-9 / **3**: 34438-91-0 / **6**: 140111-10-0 / **7**: 140111-11-1 / **8a**: 140111-12-2 / **8b**: 140111-21-3 / **9**: 140111-13-3 / **10a**: 115452-53-4 / **10b**: 140111-22-4 / **10c**: 140111-23-5 / **11**: 140111-14-4 / Ru₃(CO)₁₂: 15243-33-1 / *t*BuCHO: 630-19-3 / PhCHO: 100-

52-7 / PhCH₂CH₂CHO: 104-53-0 / *p*-MeOC₆H₄CHO: 123-11-5 / *p*-Me₂NC₆H₄CHO: 100-10-7 / C₃H₅FeC₃H₄CHO: 12093-10-6 / *o*-MeOC₆H₄CHO: 135-02-4 / C₃H₄N-3-CHO: 500-22-1 / *o*-HOC₆H₄CHO: 90-02-8 / PhCH=NPh: 538-51-2 / *p*-MeO-C₆H₄CH=NPh: 836-41-9 / *p*-Me₂NC₆H₄CH=NPh: 17087-90-0 / *o*-HOC₆H₄CH=NPh: 782-76-3 / *p*-TolCHO: 104-87-0 / 2-NpCHO: 66-99-9