

Reaktionen der Hydrazid-verbrückten Cluster $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{RN}-\text{NR}_2)$ mit Alkinen

Bernhard Hansert und Heinrich Vahrenkamp*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Freiburg,
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg, Germany

Eingegangen am 13. Mai 1993

Key Words: Hydrazide ligands / Vinyl ligands / Alkyne insertions / Ruthenium clusters / Structure determinations

Reactions of the Hydrazide-Bridged Clusters $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{RN}-\text{NR}_2)$ with Alkynes

The clusters $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{RN}-\text{NR}_2)$ (**1**) with triply bridging hydrazide ligands ($\text{RN}-\text{NR}_2 = \text{MeN}-\text{NHMe}$, $\text{HN}-\text{NHMe}$, $\text{HN}-\text{NMe}_2$) undergo reactions with the alkynes $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ and $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ to yield three cluster products in each case. One of them (**2**) is presumed to result from $\text{Ru}-\text{H}$ insertion with concomitant cluster opening. The second (**3**) contains an open Ru_3

cluster bridged by a unique $\mu_3-\eta^2$ -vinyl ligand, as shown by a structure determination. The third (**4**) represents the expected simple reaction product with a σ,π -bound vinyl ligand, again proved by a structure determination. Cluster type **3** is converted to cluster type **2** by CO addition.

In der Clusterchemie sind Alkine willkommene Reagenzien, um in der Ligandensphäre organische Baueinheiten zu erzeugen, ggf. unter Einbeziehung bereits vorhandener organischer Liganden^[1,2]. Auch wir haben die damit verbundenen Synthesemöglichkeiten schon auf verschiedene Weise genutzt^[3,4]. Speziell auf Ruthenium- und Eisenclustern konnten wir μ_3 -verbrückende Alkyldin-, Nitren- und Azoalkanliganden mit Alkinen zu ketten- und ringförmigen Molekülen kombinieren, die z.T. auch freigesetzt werden konnten^[5,6]. Die Azoalkan- Ru_3 -Chemie hatte uns nun als Folgeprodukte Hydrazid-verbrückte Cluster in die Hand gegeben, die zusätzlich einen μ_2 -Hydridliganden tragen^[7]. Diese bieten einem Alkin-Reagens sowohl an der $\text{Ru}-\text{H}$ -Funktion als auch am μ_3 -Hydrazid Angriffsmöglichkeiten. Die vorliegende Arbeit beschreibt unsere Versuche, die damit gegebenen Reaktionsmöglichkeiten auszuloten.

1a–c waren mit Bezug auf bekannte Vergleichskomplexe^[7,8] über ihre IR-Daten leicht zu identifizieren, vgl. Tab. 1. Ihre NMR-Spektren zeigen die RuH -, NH - und NMe -Signale an den erwarteten Stellen (Tab. 1).

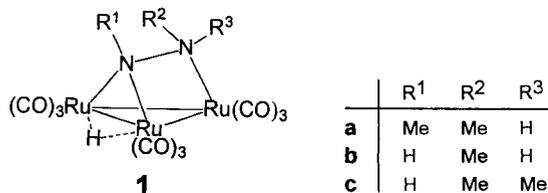
Tab. 1. IR- und ^1H -NMR-Daten der Ausgangskomplexe

IR ^{a)}	1a	2082s, 2052sst, 2030sst, 2006st, 1986st, 1954ss
	1b	2082s, 2052sst, 2029sst, 2006st, 1987st, 1956ss
	1c	2084s, 2054st, 2030sst, 2009st, 1996m, 1955ss
NMR ^{b)}	1a	3.64 (q, $J=5.7\text{Hz}$, 1H, NHCH_3), 2.89 (s, 3H, NCH_3), 2.57 (d, $J=5.7\text{Hz}$, 3H, NHCH_3), -12.73 (s, RuH)
	1b	5.12 (s, 1H, NH), 3.71 (q, $J=5.8\text{Hz}$, 1H, NHCH_3), 2.56 (d, $J=5.8\text{Hz}$, 3H, NHCH_3), -12.77 (s, RuH)
	1c	4.83 (s, 1H, NH), 2.58 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), -13.10 (s, RuH)

^{a)} In Hexan, $\nu(\text{CO})$, cm^{-1} . — ^{b)} δ -Werte, in CD_2Cl_2 , int. TMS.

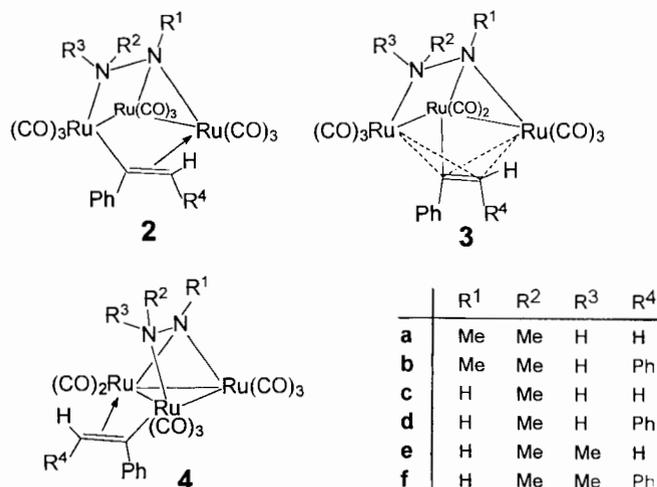
Ausgangskomplexe

Als Ausgangsverbindungen wählten wir die drei einfachen Methylhydrazin-Derivate **1a–c**, die neu synthetisiert werden mußten. Sie sind prinzipiell nach unserer Methode durch Hydrierung der zugrundeliegenden μ_3 -Azoalkan- Ru_3 -Cluster^[7] oder nach der Methode von Süß-Fink aus $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und dem entsprechenden Hydrazin^[8] zu erhalten. Letzteres ist für die *N*-Methyl-Verbindungen bequemer. Dementsprechend stellten wir **1a–c** aus $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und 1,2-Dimethylhydrazin, Monomethylhydrazin und 1,1-Dimethylhydrazin in siedendem THF in guten Ausbeuten her.



Alkinreaktionen

Für die Umsetzungen wurde als terminales Alkin Phenylacetylen und als internes Alkin Diphenylacetylen eingesetzt. Die insgesamt sechs schon bei Raumtemperatur ablaufenden Reaktionen führten alle zu Gemischen von in der Regel drei Alkin-Additionsprodukten. Die daraus abgeleitete Annahme, daß das Alkin von den verschiedenen Angriffsmöglichkeiten am Cluster Gebrauch gemacht habe, bestätigte sich aber nicht. Mit Hilfe der Spektren und Strukturanalysen (s.u.) wurde festgestellt, daß in allen drei Fällen das Alkin in die $\text{Ru}-\text{H}$ -Funktion unter Bildung eines Vinyligenanden inseriert worden ist. Der Unterschied der Produkttypen **2**, **3** und **4** besteht demnach in der Form und Elektronenbilanz des Ru_3 -Clusters und in der Anbindung des Vinyligenanden. Das jeweilige Produktverhältnis **2:3:4** ließ sich durch Erhitzen der Gemische nicht verändern.



Die Trennung der jeweils drei Clusterprodukte war schwierig, da sie sich chromatographisch sehr ähnlich verhalten und einige von ihnen in sehr kleinen Ausbeuten anfielen. Aus diesem Grund waren **4d** und **e** selbst für eine IR-Messung nicht in ausreichender Menge zugänglich, und von den insgesamt 18 möglichen Produkten fielen nur 10 in analytischer Reinheit an. Die drei Produktgruppen ordnen sich durch ihre IR-Daten (Tab. 2) zusammen, die für alle drei auf das Vorhandensein verbrückender CO-Liganden hinweisen. Die NMR-Daten (Tab. 3) belegen das Verschwinden des Hydridliganden in **1** und das Vorhandensein des Vinyliganden. Sie geben keine Information zur Konstitution der Komplexe. Diese mußte für die Typen **3** und **4** aus den Strukturanalysen gewonnen werden.

Vom Typ **2** konnten keine für eine Strukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden. Seine Strukturzuordnung beruht im wesentlichen auf einer chemischen Beziehung: unter einer CO-Atmosphäre entsteht aus **1c** und Phenylacetylen bevorzugt **2e**, während unter N₂ **3e** das

Tab. 2. IR-Daten der Alkin-Insertionsprodukte [in CH₂Cl₂, ν(CO), cm⁻¹]

2a	2068m,	2032sst,	2007sst,	1978m,	1944m,	1811s
2b	2067m,	2032sst,	2005sst,	1974m,	1943m,	1803s
2c	2065s,	2034sst,	2009sst,	1980m,	1950m,	1796s
2d	2064s,	2032sst,	2009sst,	1977m,	1950m,	1801s
2e	2062s,	2032sst,	2010sst,	1981m,	1948m,	1800s
2f	2063s,	2034sst,	2009sst,	1980m,	1949m,	1800s
3a	2081s,	2036sst,	2002sst,	1963m,	1787s	
3b	2063m,	2022sst,	2013sst,	1955st,	1796s	
3c	2070s,	2032sst,	2009sst,	1960m,	1793s	
3d	2059s,	2030sst,	2014sst,	1959st,	1800m	
3e	2061s,	2031sst,	2008sst,	1959m,	1793s	
3f	2058s,	2017sst,	1993Sch,	1957st,	1798s	
4a	2063s,	2033sst,	2007st,	1980m,	1950m,	1787s
4b	2065s,	2030sst,	2006sst,	1985m,	1948m,	1803s
4c	2063s,	2032sst,	2009sst,	1981m,	1942m,	1799s
4f	2060s,	2031st,	2012sst,	1976Sch,	1958m,	1800s

Hauptprodukt ist. Und durch Umsetzung von **3e** mit CO in Lösung wird nur **2e** gebildet. Die Zahl von CO-Gruppen und damit die Elektronenbilanz im Clustertyp **2** verlangen demnach nur zwei Metall-Metall-Bindungen und die Zählung der Vinylgruppe als Dreielektronenligand, was zu dem im Formelbild gegebenen Strukturvorschlag führt, der eine der denkbaren Anordnungen im Molekülgerüst wiedergibt.

Strukturanalysen

Abb. 1 zeigt das Molekülgerüst von **3e**. Wie aus dem NMR-Spektrum ersichtlich, enthält der Cluster einen Vinyliganden. Dieser ist aber auf eine sehr untypische Weise an die drei Metallatome gebunden, wie sie sonst nur gelegentlich für Acetylid- oder Vinylidenliganden beobachtet wurde^[1]. Über dem offenen, beinahe rechtwinkligen [86.2(1)°] Ruthenium-Dreieck sitzt auf der einen Seite der 1,1-Dimethylhydrazid- und auf der anderen Seite der 1-Phenylvinyl-Ligand, beide in unsymmetrisch dreifach verbrückender Anordnung.

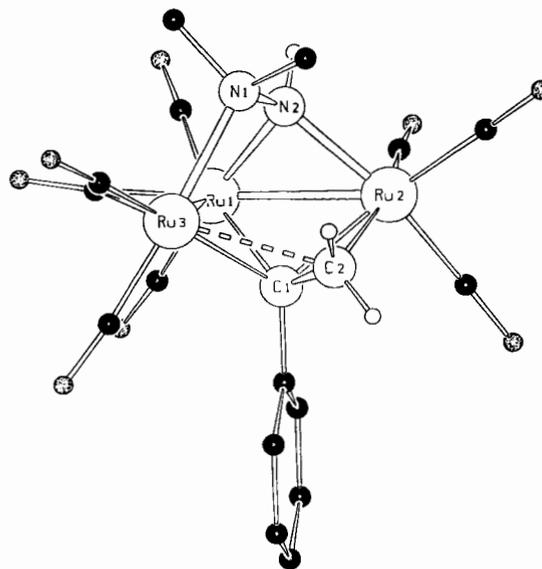


Abb. 1. Molekülstruktur von **3e**. Ausgewählte Bindungsabstände: Ru1–Ru2 277.0(1), Ru1–Ru3 275.6(1), Ru1…Ru3 377.2(1), Ru1–N2 209(1), Ru2–N2 211(1), Ru3–N1 224(1), Ru1–C1 220(1), Ru2–C1 222(1), Ru2–C2 222(1), Ru3–C1 233(1), Ru3–C2 254(1), N1–N2 146(1), C1–C2 145(1) pm

Die Anordnung des Hydrazidliganden in **3e** ist grob mit derjenigen in HRu₃(CO)₉(μ₃-η²-EtN–NH₂), einem Vertreter der Ausgangscluster **1**, vergleichbar^[9]. Die N–N-Bindung verläuft ungefähr parallel zu einer Ru–Ru-Kante, und das formal anionische N-Atom befindet sich in einer μ₂-Position. Die Ru–N- und N–N-Bindungslängen in beiden Komplexen stimmen weitgehend überein; die einzige Abweichung betrifft die Ru3–N1-Bindung in **3e**, die 6 pm länger als in der Vergleichsverbindung ist.

Die Bindungssituation des Vinyliganden in **3e** ist nicht mit einfachen Begriffen zu beschreiben. Zwar läßt sich die Vinylgruppe in erster Näherung als an Ru1 σ-gebunden und an Ru2 π-gebunden klassifizieren. Doch im Vergleich zu den üblichen Ru₃- und Os₃-Vinylkomplexen (vgl. **4a** und

Tab. 3. ^1H -NMR-Daten der Alkin-Insertionsprodukte (δ -Werte, CD_2Cl_2 , int. TMS)

2a	7.31–7.17 (m, 5H, Ph), 4.27 (d, $J=4.3\text{Hz}$, 1H, $\text{H}_a\text{H}_b\text{C}=\text{CPh}$), 3.44 (d, $J=4.3\text{Hz}$, 1H, $\text{H}_a\text{H}_b\text{C}=\text{CPh}$), 2.86 (q, $J=5.4\text{Hz}$, 1H, NHCH_3), 2.68 (s, 3H, NCH_3), 2.59 (d, $J=5.4\text{Hz}$, 3H, NHCH_3)
2b	7.13–6.89 (m, 10H, Ph), 4.88 (s, 1H, $\text{HPhC}=\text{CPh}$), 3.27 (q, $J=5.4\text{Hz}$, 1H, NHCH_3) 2.78 (s, 3H, NCH_3), 2.65 (d, $J=5.4\text{Hz}$, 3H, NHCH_3)
2d	7.54–6.78 (m, 10H, Ph), 4.07 (q, $J=5.2\text{Hz}$, 1H, NHCH_3), 3.67 (s, 1H, NH), 3.65 (s, 1H, $\text{HPhC}=\text{CPh}$), 2.69 (d, $J=5.2\text{Hz}$, 3H, NHCH_3)
2e	7.28–7.24 (m, 5H, Ph), 3.56 (d, $J=2.2\text{Hz}$, 1H, $\text{H}_a\text{H}_b\text{C}=\text{CPh}$), 3.11 (s, 1H, NH), 2.76 (s, 3H, NCH_3), 2.58 (s, 3H, NCH_3), 1.97 (d, $J=2.2\text{Hz}$, 1H, $\text{H}_a\text{H}_b\text{C}=\text{CPh}$)
2f	7.52–6.65 (m, 10H, Ph), 3.65 (s, 1H, $\text{HPhC}=\text{CPh}$), 3.38 (s, 1H, NH), 2.82 (s, 3H, NCH_3), 2.63 (s, 3H, NCH_3)
3a	7.07–6.89 (m, 5H, Ph), 3.54 (q, $J=5.9\text{Hz}$, 1H, NHCH_3), 3.29 (d, $J=5.5\text{Hz}$, 1H, $\text{H}_a\text{H}_b\text{C}=\text{CPh}$), 2.70 (s, 3H, NCH_3), 2.09 (d, $J=5.9\text{Hz}$, 3H, NHCH_3), 1.55 (d, $J=5.5\text{Hz}$, 1H, $\text{H}_a\text{H}_b\text{C}=\text{CPh}$)
3b	7.11–6.70 (m, 10H, Ph), 3.94 (s, 1H, $\text{HPhC}=\text{CPh}$), 3.78 (q, $J=6.0\text{Hz}$, 1H, NHCH_3) 2.32 (d, $J=6.0\text{Hz}$, 3H, NHCH_3), 2.08 (s, 3H, NCH_3)
3c	7.54–6.94 (m, 5H, Ph), 5.32 (s, 1H, NH), 4.24 (q, $J=6.0\text{Hz}$, 1H, NHCH_3), 3.30 (d, $J=5.5\text{Hz}$, 1H, $\text{H}_a\text{H}_b\text{C}=\text{CPh}$), 1.95 (d, $J=6.0\text{Hz}$, 3H, NHCH_3), 1.58 (d, $J=5.5\text{Hz}$, 1H, $\text{H}_a\text{H}_b\text{C}=\text{CPh}$)
3d	7.12–6.77 (m, 10H, Ph), 4.53 (q, $J=6.0\text{Hz}$, 1H, NHCH_3), 3.84 (s, 1H, NH), 2.18 (d, $J=6.0\text{Hz}$, 3H, NHCH_3), 2.08 (s, 1H, $\text{HPhC}=\text{CPh}$)
3e	7.09–6.92 (m, 5H, Ph), 3.37 (d, $J=5.9\text{Hz}$, 1H, $\text{H}_a\text{H}_b\text{C}=\text{CPh}$), 2.66 (s, 3H, NCH_3) 2.27 (s, 1H, NH), 2.13 (s, 3H, NCH_3), 1.69 (d, $J=5.9\text{Hz}$, 1H, $\text{H}_a\text{H}_b\text{C}=\text{CPh}$)
4a	7.34–7.21 (m, 5H, Ph), 3.96 (q, $J=5.9\text{Hz}$, 1H, NHCH_3), 3.46 (d, $J=3.2\text{Hz}$, 1H, $\text{H}_a\text{H}_b\text{C}=\text{CPh}$), 3.12 (d, $J=3.2\text{Hz}$, 1H, $\text{H}_a\text{H}_b\text{C}=\text{CPh}$), 2.66 (d, $J=5.9\text{Hz}$, 3H, NHCH_3), 2.62 (s, 3H, NCH_3)
4b	7.44–7.00 (m, 10H, Ph), 4.79 (s, 1H, $\text{HPhC}=\text{CPh}$), 4.07 (q, $J=5.7\text{Hz}$, 1H, NHCH_3), 2.85 (s, 3H, NCH_3), 2.69 (d, $J=5.7\text{Hz}$, 3H, NHCH_3)
4c	7.31–7.23 (m, 5H, Ph), 4.01 (q, $J=5.7\text{Hz}$, 1H, NHCH_3), 3.71 (d, $J=2.1\text{Hz}$, 1H, $\text{H}_a\text{H}_b\text{C}=\text{CPh}$), 3.40 (s, 1H, NH), 2.65 (d, $J=5.7\text{Hz}$, 3H, NCH_3), 2.00 (d, $J=2.1\text{Hz}$, 1H, $\text{H}_a\text{H}_b\text{C}=\text{CPh}$)
4f	7.35–7.03 (m, 10H, Ph), 4.10 (s, 1H, NH), 2.78 (s, 3H, NCH_3), 2.39 (s, 3H, NCH_3), 2.21 (s, 1H, $\text{HPhC}=\text{CPh}$)

Lit.^[10,11] ist die σ -Bindung um ca. 10 pm zu lang und die beiden Ru–C-Abstände der π -Bindung sind um ca. 5 pm zu kurz. Dies korrespondiert mit der gleichzeitigen Wechselwirkung der π -Bindung mit dem dritten Rutheniumatom, die durch einen bindenden Ru3–C1-Abstand und durch eine schwache Ru3–C2-Beziehung ausgedrückt wird. Der Vinyl-Dreielektronenligand befindet sich damit in einer Metallatom-Umgebung, die eher derjenigen eines Fünfelektronenliganden (z.B. Alkynyl) entspricht.

3e ist ein 48-Elektronen-Cluster, was nach den Abzählregeln das Vorliegen eines geschlossenen Metallatom-Dreiecks implizieren müsste. Die Mehrzentrenanbindung der Vinylgruppe (fünfbändige Kohlenstoffatome!) hebt diese Regeln auf und verlangt nach einer Einbeziehung der Kohlen-

stoffatome in die Formulierung des Clustergerüsts. Nimmt man auf dieser Basis ein Ru_3C_2 -Gerüst an und verweist nur das Hydrazid in die Ligandensphäre, dann kommt man nach den Wade-Regeln auf ein Gebilde mit 8 Skelettelektronenpaaren. Dem würde ein *arachno*-Gerüst des B_5H_{11} -Typs entsprechen. Ein solches läßt sich hier, leicht verzerrt, tatsächlich wiederfinden: in der Basis der tetragonalen Pyramide befinden sich die Atome Ru3, Ru1, Ru2 und C2, an der Spitze das Atom C1. Die offene Kante befindet sich zwischen Ru3 und C2, und sie ist charakteristischerweise mit mehr (CH_2) oder stärker elektronenliefernden ($\text{Ru}_3\text{-NMe}_2$) Substituenten versehen.

Die Molekülstruktur von **4a** ist mehr konventioneller Art, vgl. Abb. 2. Sie zeigt, daß die Cluster **4** als Isomere der

Cluster **3** so aussehen, wie es für die Ru₃-Anordnung aus der Gesamtelektronenzahl abzuleiten ist, wie es sich für den Hydrazidliganden aus der Struktur der Vorläuferkomplexe **1** ergibt, und wie man es für den Vinyligenanden als Ergebnis der Einschlebung des Alkins in die Ru–H-Funktion erwarten kann.

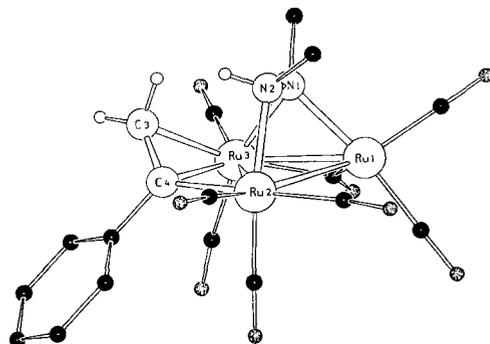


Abb. 2. Molekülstruktur von **4a**. Ausgewählte Bindungsabstände: Ru1–Ru2 284.8(1), Ru1–Ru3 270.1(1), Ru2–Ru3 277.0(1), Ru1–N1 212(1), Ru3–N1 215(1), Ru2–N2 216(1), Ru2–C4 211(1), Ru3–C4 225(1), Ru3–C3 229(1), N1–N2 148(1), C3–C4 139(1) pm

Die Verteilung der Ru–Ru-Bindungsabstände in **4a** entspricht der im Ausgangskomplex^[9]: Die einatomig verbrückte Bindung Ru1–Ru3 ist die kürzeste, die unverbrückte Ru1–Ru2 die längste. Orientierung und Atomabstände des Hydrazidliganden entsprechen bis ins Detail denjenigen im Ausgangskomplex^[9]. Auch der etwa in der Ebene des Ruthenium-Dreiecks koordinierte Vinyligenand hält sich bezüglich Anordnung und Atomabständen streng an das mit **4a** verwandte Vorbild Ru₃(CO)₈(μ₃-η²-NPh–C₃H₄N)(μ-PhC=CHPh)^[10]. Die Elektronenabzählung weist für Ru2 19 und für Ru1 17 Elektronen aus. Eine derartige Unsymmetrie ist für Komplexe dieser Art nicht ungewöhnlich^[1–4]. Sie äußert sich nicht in einer gesteigerten Polarität der Verbindung.

Diskussion

Wie schon erwähnt ist das Ungewöhnliche an den Komplexen **2**, **3** und **4** nicht die ihrer Bildung zugrundeliegende Einschlebungreaktion, sondern der Unterschied ihrer Bindungsverhältnisse bei gleichzeitiger großer Verwandtschaft der Verbindungen. Die Komplexe **3** und **4** sind Isomere, die wiederum gegenüber **2** nur eine CO-Gruppe weniger aufweisen. Die CO-Übertragung war von **3** nach **2** möglich, andere Umwandlungen der Komplexe ineinander oder Verschiebungen ihres Mengenverhältnisses in Lösung konnten wir thermisch nicht erzielen. Die nachfolgenden Vorstellungen über die Entstehung der Komplexe sind deshalb rein spekulativ, da sie nicht schrittweise experimentell nachvollzogen wurden.

Nach unserer Vorstellung ist das erste Ergebnis der Alkin-Insertion in die Komplexe **1** der Komplex **2**. Zu seiner Bildung muß das Primärprodukt der Alkin-Insertion, ein σ-Vinyl-Ru₃-Komplex, sich so umlagern, daß die π-Bindung des Vinyligenanden als Zweielektronen-Donor eine Ru–Ru-

Bindung öffnet. Der Komplex **2** kann dann unter CO-Abspaltung in den ungesättigten Komplex **3** übergehen, was zumindest durch die Umkehrreaktion belegt ist. Dies verlangt ein Einschwenken der Vinylgruppe zwischen die Metallatome. Aus dem Komplex **3** schwenkt dann die Vinylgruppe unter Rückbildung der Ru–Ru-Bindung ohne Änderung der Gesamtzusammensetzung wieder heraus. Der entstehende Komplex **4** ist demnach das Endglied der Reaktionssequenz und gleichzeitig das aus der bekannten Clusterchemie zu erwartende Produkt der Alkin-Insertion.

Alternativ läßt sich die Entstehung aller drei Produkttypen **2**, **3** und **4** aus einer gemeinsamen Vorstufe, dem σ-Vinyl-Ru₃-Komplex, formulieren. Schiebt sich dessen C–C-π-Bindung in eine Metall-Metall-Bindung ein, entsteht Typ **2**. Substituiert sie eine CO-Gruppe am „linken“ Rutheniumatom, entsteht Typ **4**, und substituiert sie eine CO-Gruppe am „rechten“ Rutheniumatom, entsteht Typ **3**. Beide mechanistischen Alternativen lassen nicht leicht verstehen, warum die Mengenverhältnisse von **2**, **3** und **4** nicht temperaturabhängig sind.

Unabhängig davon belegt das Auftreten der drei Produkttypen **2–4** erneut eine unserer Thesen^[3,4], daß metallzentrierte organische Umwandlungen nicht nur aus den Beziehungen der organischen Bestandteile zueinander, sondern oft gleichbedeutend aus Bewegungen und Bindungsveränderungen der Metallatome bestehen, wie es sich auch ein-drucksvoll aus der modernen Oberflächenchemie ergibt.

Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und vom Land Baden-Württemberg im Rahmen der Landes-Schwerpunktprogramme unterstützt. Frau S. Stöhr half bei den präparativen Arbeiten.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen experimentellen Techniken waren wie beschrieben^[12]. Die analytische Charakterisierung der neuen Komplexe ist in Tab. 5 zusammengefaßt.

Hydrazid-verbrückte Ausgangscluster

1a: 302 mg (0.472 mmol) Ru₃(CO)₁₂ und 71 mg (1.18 mmol) 1,2-Dimethylhydrazin wurden in 50 ml THF auf 70°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 5 h war laut DC-Kontrolle kein Ru₃(CO)₁₂ mehr in der Reaktionslösung nachweisbar. Die Reaktion wurde abgebrochen, alle flüchtigen Bestandteile wurden i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde über eine Kieselsäule (2 × 30 cm) mit Hexan/CH₂Cl₂ (6:4) als Elutionsmittel chromatographiert: 1. Fraktion (orange): Spur Ru₃(CO)₁₂. – 2. Fraktion (gelb): Nach Umkristallisieren aus Hexan/CH₂Cl₂ wurden 209 mg (72%) **1a** in orangefarbenen Kristallen erhalten.

1b: 300 mg (0.469 mmol) Ru₃(CO)₁₂ und 54 mg (1.17 mmol) Methylhydrazin wurden in 50 ml THF 5.5 h auf 70°C erhitzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte völlig analog wie für **1a** beschrieben. Es wurden 216 mg (77%) **1b** in orangefarbenen Kristallen erhalten.

1c: 300 mg (0.469 mmol) Ru₃(CO)₁₂ und 70 mg (1.16 mmol) 1,1-Dimethylhydrazin wurden in 50 ml THF 6 h auf 70°C erhitzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte völlig analog wie für **1a** beschrieben. Es wurden 167 mg (58%) **1c** als orangefarbene Kristalle erhalten.

Alkinreaktionen: Jeweils 30–50 mg der Cluster **1a–c** wurden in 25 ml THF gelöst und mit einem 2.5fachen Überschuß des Alkins auf 60–70°C erhitzt (weitere experimentelle Details siehe Tab. 4). Der Reaktionsverlauf wurde dünnschichtchromatographisch ver-

Tab. 4. Reaktionsbedingungen und Ansatzgrößen

Edukt mg/mmoll	Alkin mg/mmoll	Reakt. Zeit	1. Frak. mg/%	2. Frak. mg/%	3. Frak. mg/%
1a 37/0.06	HCCPh 15/0.15	70 Min.	3a 7/16	4a 14/32	2a 5/12
1a 37/0.06	PhCCPh 27/0.15	65 Min.	3b 4/9	4b 19/41	2b 16/34
1b 48/0.08	HCCPh 20/0.20	40 Min.	3c 18/33	4c 7/12	2c Spur
1b 42/0.07	PhCCPh 31/0.18	80 Min.	3d 4/8	4d Spur	2d 32/57
1c 37/0.06	HCCPh 15/0.15	50 Min.	3e 31/75	4e Spur	2e 2/5
1c 37/0.06	PhCCPh 27/0.15	60 Min.	3f Spur	4f 28/61	2f 6/14

Tab. 5. Charakterisierung der neuen Komplexe

Komplex	Frabe Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)		Analyse		
				C	H	N
1a	orange	$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3$ (615.4)	Ber.	21.47	1.31	4.55
	98 (Zers.)		Gef.	21.63	1.28	4.38
1b	orange	$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3$ (601.4)	Ber.	19.97	1.01	4.66
	138 (Zers.)		Gef.	20.18	1.03	4.64
1c	orange	$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3$ (615.4)	Ber.	21.47	1.31	4.55
	160 (Zers.)		Gef.	21.58	1.36	4.51
2a	rot	$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3$ (717.6)	Ber.	31.80	1.97	3.90
	161		Gef.	31.11	1.93	3.95
2b	rot	$\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3$ (793.6)	Ber.	37.83	2.29	3.53
	158 (Zers.)		Gef.	38.66	2.64	3.47
2d	rot	$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3$ (779.6)	Ber.	36.97	2.07	3.59
	134 (Zers.)		Gef.	36.20	2.08	3.81
2e^{a)}	rot	$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ru}_3$ (787.7)	Ber.	34.98	2.81	3.55
	84		Gef.	34.57	2.79	3.82
3a^{b)}	orange	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{Ru}_3$ (774.5)	Ber.	29.47	2.08	3.62
	136		Gef.	29.58	1.89	3.84
3b^{b)}	orange	$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{Ru}_3$ (850.6)	Ber.	35.30	2.37	3.29
	154		Gef.	34.02	2.28	3.20
3e^{a)}	orange	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_9\text{Ru}_3$ (747.6)	Ber.	33.74	2.70	3.75
	146		Gef.	33.01	2.42	3.73
3e	orange	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Ru}_3$ (689.5)	Ber.	31.35	2.05	4.06
	136 (Zers.)		Gef.	30.83	2.02	4.02
4a	rot	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Ru}_3$ (689.5)	Ber.	31.35	2.05	4.06
	119 (Zers.)		Gef.	31.93	2.07	3.88
4f	rot	$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_8\text{Ru}_3$ (765.5)	Ber.	37.65	2.37	3.66
	98		Gef.	37.58	2.35	3.60

^{a)} Komplex kristallisiert mit einem Äquivalent THF. — ^{b)} Komplex kristallisiert mit einem Äquivalent CH_2Cl_2 .

folgt, und die Reaktionen wurden abgebrochen, nachdem kein Edukt mehr feststellbar war. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, die Rückstände wurden in wenig CH_2Cl_2 gelöst und mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit Hexan/ CH_2Cl_2 /Aceton (7:2.5:0.5) als Elutionsmittel aufgetrennt: 1. Fraktion (gelborange): **3**. — 2. Fraktion (orangerot): **4**. — 3. Fraktion (orangerot): **2**.

Da die Komplexe **2–4** ein sehr ähnliches Elutionsverhalten zeigten, wurden die einzelnen Fraktionen mittels DC-Kontrolle auf ihre Reinheit überprüft und wenn nötig einer erneuten präparativen Dünnschichtchromatographie unterworfen. Nach Umkristallisation aus Hexan/ CH_2Cl_2 wurden von den Komplexen **2a, b, d, e, 3a–c, e** und **4a, f** analysenreine orangerote Kristalle erhalten. Die Ansatzgrößen, Reaktionszeiten und Ausbeuten finden sich in Tab. 4.

Reaktion von 1c mit Phenylacetylen unter CO: Eine Lösung von 50 mg (0.08 mmol) **1c** und 20 mg (0.20 mmol) PhCCH in 30 ml THF wurde unter Durchleiten eines kräftigen CO-Stroms 5.5 h auf 70°C erhitzt. Dabei entweichendes Lösungsmittel wurde mehrmals ersetzt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels DC-Kontrolle verfolgt, wobei neben **3e** und **4e** die Bildung von **2e** als Hauptprodukt beobachtet wurde. Anschließend wurde die Reaktionslösung i. Vak. zur Trockne eingengt, der Rückstand in wenig CH_2Cl_2 gelöst und

Tab. 6. Kristallographische Details

	3e^{a)}	4a
Summenformel	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{Ru}_3$	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Ru}_3$
Molmasse	774.5	689.5
Krist. aus	Hexan/ CH_2Cl_2	Hexan/ CH_2Cl_2
Krist.größe [mm]	0.1 x 0.3 x 0.1	0.8 x 0.2 x 0.2
Farbe	orange	orange
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
Z	4	2
a [pm]	1032.8 (2)	794.2 (2)
b [pm]	1193.3 (2)	934.7 (2)
c [pm]	2156.0 (4)	1548.0 (3)
α [°]	90	83.52 (3)
β [°]	101.04 (3)	84.20 (3)
γ [°]	90	73.47 (3)
V [nm ³]	2.6079	1.0917
$d_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	1.97	2.10
$d_{\text{gef.}}$ [g cm ⁻³]	1.98	2.12
μ [cm ⁻¹] (Mo-K α)	19.34	20.56
Meßmethode	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$
2θ -Bereich [°]	2–46	2–46
hkl-Bereich	$\pm h, +k, +l$	$\pm h, \pm k, \pm l$
Reflexe ($I \geq 4\sigma(I)$)	3197	2779
Variable	293	285
R-Wert	0.052	0.037
Restel. Dichten [10 ⁻⁶ e pm ⁻³]	+1.77 -1.17	+1.16 -0.93

^{a)} Kristallisiert mit 1 Äquivalent CH_2Cl_2 .

mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit Hexan/ CH_2Cl_2 /Aceton (7:2.5:0.5) als Elutionsmittel aufgetrennt: 1. Fraktion (orange gelb): 8 mg (15%) **3e**. – 2. Fraktion (orangerot): Spur **4e**. – 3. Fraktion (orangerot): 21 mg (37%) **2e**.

Reaktion von 3e mit CO: Eine Lösung von 30 mg (0.04 mmol) **3e** in 20 ml THF wurde unter Durchleiten eines kräftigen CO -Stroms 4 h auf 60 °C erhitzt. Entweichendes Lösungsmittel wurde dabei mehrmals ersetzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung i. Vak. zur Trockne eingeeengt, der Rückstand in wenig CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit Hexan/ CH_2Cl_2 /Aceton (7:2.5:0.5) als Elutionsmittel aufgetrennt: 1. Fraktion (orange gelb): 7 mg (23%) Edukt **3e**. – 2. Fraktion (orangerot): 13 mg (41%) **2e**.

Strukturanalysen^[13]: Kristalle wurden durch langsame Verdunstung gewonnen. Tab. 6 gibt die Details zu den kristallographischen Arbeiten. Die mit Mo-K_α -Strahlung auf einem Nonius-CAD4-Diffraktometer erhaltenen Meßdaten wurden einer empirischen Absorptionskorrektur unterworfen^[14]. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert^[15]. Alle C-gebundenen H-Atome wurden mit fixem C–H-Abstand von 96 pm und gemeinsamem isotropen Temperaturfaktor in die Berechnungen miteinbezogen. Die Vinyl-Wasserstoffatome in beiden Komplexen und das N-gebundene Wasserstoffatom in **4a** konnten lokalisiert und frei verfeinert werden. Die aromatischen Ringe wurden als starre Gruppen verfeinert. Abbildungen wurden mit dem Programm SCHKAL erstellt^[16].

- [1] E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 203–239; *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *65*, 219–284.
 [2] Vgl. G. Lavigne in *The Chemistry of Metal Cluster Complexes* (Hrsg.: D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams), VCH, Weinheim, **1990**, S. 201.
 [3] H. Vahrenkamp, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1777–1782.
 [4] H. Vahrenkamp, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 643–649.
 [5] M. Tasi, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1549–1557.
 [6] D. Heineke, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 365–371.
 [7] B. Hansert, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2011–2016, voranstehend.
 [8] T. Jenke, H. Stöckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, 395–402.
 [9] B. Hansert, M. Tasi, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, H. Vahrenkamp, *Organomet.* **1991**, *10*, 4070–4073.
 [10] N. Lugan, F. Laurent, G. Lavigne, T. P. Newcomb, E. W. Lilmatta, J.-J. Bonnet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8607–8609.
 [11] A. G. Orpen, D. Pippard, G. M. Sheldrick, K. D. Rouse, *Acta Crystallogr.* **1978**, *34*, 2466–2472.
 [12] W. Deck, M. Schwarz, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1515–1521.
 [13] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400155 (für **3e**) und -400156 (für **4a**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [14] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1983**, *39*, 158–166.
 [15] G. M. Sheldrick, *SHELX*, Universität Göttingen, **1986–1993**.
 [16] E. Keller, *SCHKAL*, Universität Freiburg, **1993**.

[145/93]