

Cp*Ru-Thiolkomplexe, II^[1]

Adduktbildung in $[\text{Cp}^*\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-SR})]_2$ und $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_6\text{F}_5)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-S})\text{RuCp}^*]$. Molekülstruktur von *cis*- $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu_2\text{-StBu})(\text{CO})]_2$ und $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_6\text{F}_5)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-S})\text{RuCp}^*]$

Andreas Hörnig, Christian Rietmann, Ulli Englert, Trixie Wagner und Ulrich Kölle*

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-52056 Aachen

Eingegangen am 5. Juli 1993

Key Words: Ruthenium, pentamethylcyclopentadienyl complex / Ruthenium thiol complex / Addition equilibria

Cp*Ru Thiol Complexes, II^[1]. – Adduct Formation in $[\text{Cp}^*\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-SR})]_2$ and $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_6\text{F}_5)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-S})\text{RuCp}^*$. Molecular Structure of *cis*- $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu_2\text{-StBu})(\text{CO})]_2$ and $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_6\text{F}_5)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-S})\text{RuCp}^*]$

Reaction of $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-OMe})]_2$ (**1**) with thiols RSH gave the sulfur analogues to **1**, $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-SR})]_2$ (**2**), and with PhSH after carbonylation *cis*- $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-SPh})(\text{CO})]_2$ (**11**). $\text{C}_6\text{F}_5\text{SH}$ as thiol reacts with **1** to form $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_6\text{F}_5)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-S})\text{RuCp}^*]$ (**3a**) with oxidative migration of a C_6F_5 group from S to Ru. For elucidation of the constitutions molecular structures of **3a** and *cis*- $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-StBu})(\text{CO})]_2$ (**10**) were determined by single crystal X-ray diffraction. Adduct formation and bridge cleavage

of the doubly coordinatively unsaturated dinuclear complexes **2** and singly unsaturated complex **3** with donor and acceptor ligands is investigated and the donor/acceptor character of the Ru centers in thiol complexes **2** compared to those in **1**. Substitution reactions of $\{[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-OMe})]_2(\text{dppm})\}$ (**4**) with PhSH and $\text{C}_6\text{F}_5\text{SH}$ yield complexes $\{[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-SR})]_2(\text{dppm})\}$ (R = Ph **5**, C_6F_5 **6**).

CpRu-Komplexe mit Schwefelliganden haben in der jüngsten Zeit großes Interesse gefunden. Terminale oder verbrückende Thio- und Thiol-Gruppen verleihen den metallorganischen Fragmenten eine gegenüber anderen σ -Donatoren größere elektronische Beweglichkeit, so daß Abweichungen von der 18-VE-Regel, z. B. in den Kationen $[\text{Cp}^*(*)\text{RuL}_2\text{SR}]^{+2}$ oder in Clustern $[\text{Cp}^*\text{RuS}]^{n+3}$ beobachtet werden. Für zweikernige Komplexe sind ebenfalls verschiedene Möglichkeiten, $[\text{Cp}^*(*)\text{Ru}^{\text{II}}\text{L}(\mu\text{-SR})]_2$ ^[4], $[\text{Cp}^*(*)\text{Ru}^{\text{III}}\text{X}(\mu\text{-SR})]_2$ ^[5,6], gemischtvalente Vertreter $[\text{Cp}^*(*)\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-SR})_3\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cp}^*(*)]$ ^[6] sowie die valenzengesättigten Dimere $[\text{Cp}^*\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-SR})]_2$ ^[7,8] realisiert worden. In allen diesen Verbindungen ist der Schwefel das brückenbildende Atom, und Clusterbildung wird ausgehend von den valenzgesättigten Einkern- $[\text{Cp}^*(*)\text{RuL}_2\text{SR}]$ oder Zweikern- $[\text{Cp}^*(*)\text{Ru}^{\text{II}}\text{L}(\mu\text{-SR})]$ -Verbindungen durch photochemische (CO) ^[4] oder thermische Abspaltung (PPh_3) ^[9] des Liganden L erreicht.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über valenzengesättigte Cp*Ru-Komplexe^[10] interessiert uns vor allem der Komplex $[\text{Cp}^*\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-SR})]_2$, bei dem π -Akzeptor-Stützliganden fehlen und der deshalb eine größere Reaktivität in Additions- und Substitutionsreaktionen erwarten läßt. Die Darstellung der Verbindungen aus dem Methoxokomplex $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-OMe})]_2$ (**1**) nach Gl. (1) haben wir kürzlich beschrieben^[7] und anhand der Molekülstruktur von $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-SEt})]_2$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$) (**2f**) den zu **1** analogen Aufbau eines aufgefalteten (butterfly) Dimers gezeigt. Statt RSH kann auch RSSiR'_3 in die Reaktion eingesetzt werden^[8], was jedoch keine Vorteile bringt.

Generell sind die Zweikernkomplexe von Typ **1** und **2** in der Lage, Zweielektronenliganden an ein oder beide valenzengesättigte Ru-Zentren zu addieren. Derartige Additionsreaktionen, z. T. mit weiterreichenden Folgereaktionen, haben wir für **1** beschrieben^[10]. Es erschien nun interessant, solche Untersuchungen auch mit den Thioanaloga **2** durchzuführen, um auf diese Weise die nur durch Änderung eines Brückenliganden bei sonst identischem geometrischem und elektronischem Molekülaufbau bedingte unterschiedliche Reaktivität des Zentralmetalls auszuloten. Da es sich meist um reine Adduktbildungen handelt, ist, im Gegensatz zu Ligandensubstitutionen an Übergangsmetallzentren, die Kenntnis der Kinetik nicht unmittelbar notwendig, sondern die Frage nach den Bindungspräferenzen des Zentralatoms kann qualitativ anhand von Additionsleichgewichten beantwortet werden. Ergebnisse hierzu werden im folgenden mitgeteilt.

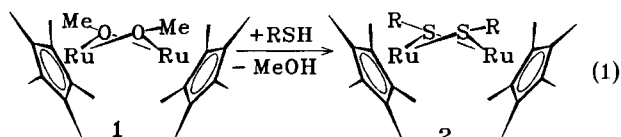
A. Bildung der Thiolatkomplexe

1. Umsetzung von **1** mit Thiolen HSR zu **2**

Der Austausch eines verbrückenden Alkoxids gegen ein Thiolat nach Gl. (1) in Ether oder Pentan verläuft in allen Fällen rasch und quantitativ mit einer stöchiometrischen Menge Thiol. Das Gleichgewicht (1) liegt dabei vollständig auf Seiten der Thiolatkomplexe **2**, so daß diese aus Methanol umkristallisiert werden können.

Die erhaltenen Verbindungen sind tiefblau (**2a**: λ_{max} , 693 nm, $\epsilon = 3210 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ und 580 nm, $\epsilon = 2090 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$;

vgl. **1a**: λ_{\max} 500 nm), mäßig luftempfindlich (weniger als die Alkoxokomplexe **1**!) und außerordentlich gut löslich in organischen Lösungsmitteln, was ihre Reindarstellung erschwert. Mit halogenierten Lösungsmitteln reagieren sie schnell. Das offenbar sterisch belastete $\text{SSi}(\text{OtBu})_3$ -Derivat **2g** (aus $\text{HSSi}(\text{tBu})_3$ und **1**) konnte nicht rein isoliert werden und ist nur anhand seines eindeutigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums charakterisiert worden. Angaben über Paramagnetismus der Verbindungen in der Literatur^[5c] beruhen vermutlich auf Verunreinigungen durch die betreffenden gemischtvalenten Komplexe.



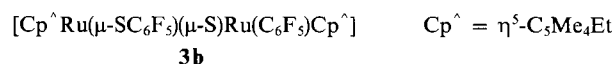
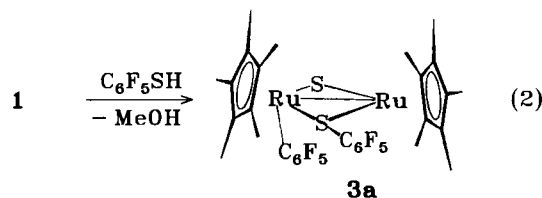
2	a	b	c	d	e	f	g
R	Et	tBu	iPr	CH ₂ Ph	Ph	Et(Cp~)	SSi(OtBu) ₃

Als problematisch erwies sich die Austauschreaktion nur im Falle von **2e**. Hier wird mit Thiophenol aus **1** in Ether zunächst eine rotbraune Lösung erhalten, aus der sich jedoch größere Mengen (ca. 3/4 des Ansatzes) eines braunen, nur noch in polaren Lösungsmitteln löslichen Feststoffs mit uneinheitlichem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum abscheiden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gibt allerdings keinen Anhalt für π -komplexierte Aromaten. Auch der benzollösliche Anteil liefert mehrere Cp^* -Signale, deren Lage bei $\delta = 1.6 - 1.45$ eher auf σ -verbrückte als auf π -Sandwich-Komplexe schließen läßt. Carbonylierung des Gemisches mit CO bei 0°C liefert als Chromatographiefraktion *cis*-[$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})\text{SPh}$]₂ (**11**) (s. u.), woraus auf Komplex **2e** im Umsetzungsgemisch von **1** mit PhSH geschlossen werden kann. Das Produktgemisch kann auf verschiedene Assoziate mit überschüssigem Thiophenol, s. u., möglicherweise auch auf zusätzliche Koordination des Ru an den Aromaten, zurückgeführt werden.

2. Bildung und Struktur von [$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_6\text{F}_5)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-S})\text{RuCp}^*$] (**3a**)

Etwas abweichend verläuft die Austauschreaktion von **1** mit Pentafluorothiophenol, Gl. (2). Der Alkoxokomplex **1** setzt sich mit einer stöchiometrischen Menge $\text{C}_6\text{F}_5\text{SH}$ unter Bildung einer grünen Lösung und eines braunen Feststoffs um. Nach Chromatographie und Kristallisation erhält man mit 57% Ausbeute **3a**, das laut NMR-Spektrum – zwei Cp^* -Singulets im ^1H - und zwei Signalsätze für nichtäquivalente C_6F_5 -Gruppen im ^{19}F -Spektrum – offensichtlich eine geringere Symmetrie als die Komplexe **2** besitzt. Die Lage der F-Absorptionen der beiden C_6F_5 -Gruppen spricht für eine Schwefel- und eine Ruthenium-gebundene C_6F_5 -Gruppe. Für die *m*-F-Atome findet man ein breites Multiplett um $\delta = -165$, die *p*-F-Atome ergeben zwei Triplets, wohingegen die *o*-F-Atom in Form von vier Doppeldoublets zwischen $\delta = -100$ und -134 erscheinen, wobei die bei $-129.4/-133.6$ der RuSC_6F_5 - und die bei $-100.1/-114.3$ der RuC_6F_5 -Gruppe zugeordnet werden. Die zusätzliche

Aufspaltung, die nur in den *o*-F-Resonanzen auftritt, wird dem Diastereomerenpaar *RR,SS/RS,SR*, bedingt durch zwei chirale Ru-Zentren, zugeschrieben. Im analogen Cp^* -Derivat **3b** sind darüber hinaus auch die Signale der Methylgruppen der Cp^* -Ringe entsprechend aufgespalten (s. exp. Teil).



Eine Klärung der Struktur erbrachte die Röntgenstrukturanalyse von **3a** (Abb. 1). Es handelt sich um ein S- und $\text{C}_6\text{F}_5\text{S}$ -überbrücktes Dimer mit einer direkt an ein Ru gebundenen C_6F_5 -Gruppe. Im Zuge des Austauschs hat eine oxidierende Addition eines komplexierten $\text{C}_6\text{F}_5\text{S}$ -Restes an eines der Ru-Zentren stattgefunden. (Die oxidierende Addition erfolgt nur einmal, beim Erhitzen konnte keine weitere Umlagerung dieser Art mehr beobachtet werden.) Die Elektronenverteilung im Komplex kann so vorgenommen werden, daß beiden Ru-Zentren die Oxidationsstufe +3 zukommt mit einer Ru – Ru-Bindung [2.7382(5) Å] zur Erklärung des Diamagnetismus. Hierbei bekommt Ru2 formal 16 VE, während Ru1 valenzgesättigt ist. Diese Zählung stimmt mit der spezifischen Monoaddition von Zweielektronenliganden an Ru2 (s. u.) überein. Der besonders kurze Abstand Ru2 – S2 von 2.199(1) gegenüber Ru1 – S2 von 2.337(1) Å kann im Sinne einer π -Rückbindung eines freien Elektronenpaares des verbrückenden Sulfidschwefels in leere

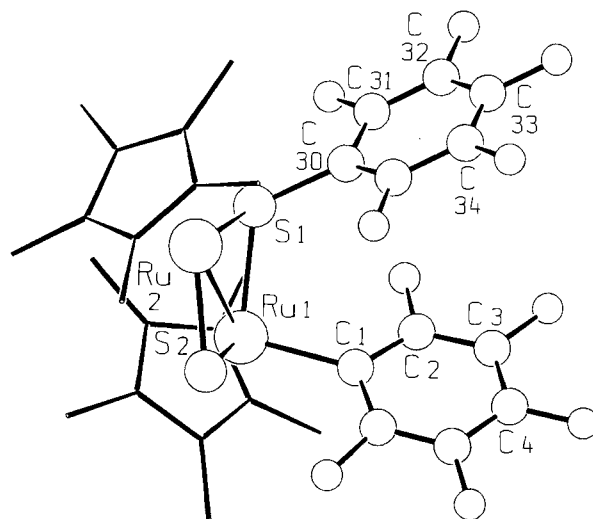
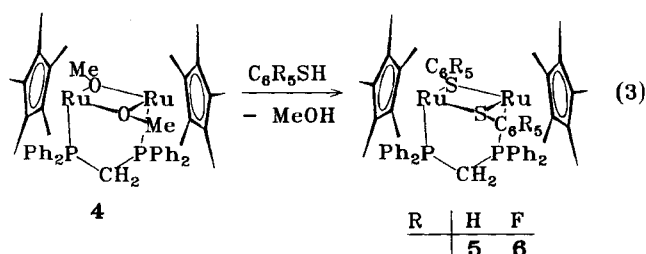


Abb. 1. SCHAKAL-Darstellung der Molekülstruktur von [$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_6\text{F}_5)(\mu\text{-S})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)\text{RuCp}^*$] (**3a**); ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ru1 – Ru2 2.7382(5), Ru1 – S1 2.305(1), Ru1 – S2 2.337(1), Ru2 – S1 2.285(1), Ru2 – S2 2.199(1), Ru1 – C1 2.115(4), S1 – C30 1.791(4); Ru1 – S1 – Ru2 73.24(3), Ru1 – S2 – Ru2 74.19(3), S1 – Ru1 – S2 102.39(4), S1 – Ru2 – S2 107.53(4), S1 – Ru1 – C1 97.9(1), Ru1 – S1 – C30 212.2(1)

d-Orbitale von Ru2 gedeutet werden, ähnlich der partiellen Absättigung der Ru-Zentren durch π -Rückbindung vom Sauerstoff in **1**^[11] bzw. Schwefel in **2**. Im Unterschied zu den Derivaten **2** liegt hier ein Zweikernkomplex mit nur noch einem valenzungesättigten Ru-Zentrum vor.

3. Austausch in $\{[Cp^*Ru(\mu-OMe)]_2(dppm)\}$

Auch in valenzgesättigten Derivaten von **1**, vornehmlich im dppm-Additionsprodukt $\{[Cp^*Ru(\mu-OMe)]_2(dppm)\}$ (**4**), kann die Alkoxogruppe z. B. gegen SH- oder OH-Gruppen ausgetauscht werden^[12], wobei die Reaktionen naturgemäß viel langsamer ablaufen als in den Komplexen mit einer freien Koordinationsstelle am Ru. Sowohl mit Thiophenol als auch mit Pentafluorthiophenol wurden hierbei die entsprechenden thiolatverbrückten Dimere $\{[Cp^*Ru(\mu-SR)]_2(dppm)\}$ (R = Ph **5**, C₆F₅ **6**) erhalten. Dies zeigt, daß der andersartige Reaktionsverlauf für HSPH und für HSC₆F₅ nur im Falle freier Koordinationsstellen am Ru auftritt.



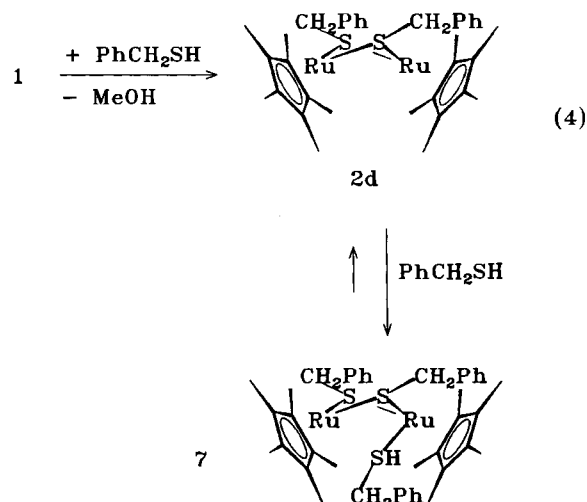
B. Additions- und Spaltungsreaktionen

1. Umsetzung der Thiolatkomplexe **2a, b** mit Donorliganden

Wie eingangs bemerkt, können die Zweikernkomplexe $[Cp^*Ru(\mu-ER)]_2$ generell einen oder zwei Zweielektronenliganden anlagern, bei entsprechender Stöchiometrie und stark bindenden Liganden kann auch eine Ru–E-Bindung unter Bildung der einkernigen Komplexe Cp^*RuL_2ER gespalten werden. Solche Reaktionen werden häufig bei dem tetrameren Chlorokomplex $[Cp^*Ru(\mu-Cl)]_4$ beobachtet. Hier wurde lediglich mit Ethylen und Pyridin ein zweikerniges, chloroverbrücktes Additionsprodukt erhalten^[13], wohingegen selbst harte σ -Donorliganden wie TMEDA den einkernigen Komplex $[Cp^*Ru(TMEDA)Cl]$ liefern^[14]. Im Falle von **1** wird ein Monoadditionsprodukt mit $P(OMe)_3$ ^[15] und ein Diadditionsprodukt **4**, z. B. mit dppm, erhalten^[10g]. Spaltung des Dimers tritt z. B. mit $P(OMe)_3$ im Überschuß^[15] ein.

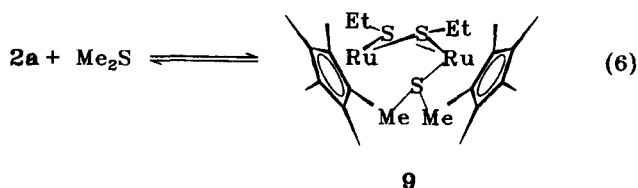
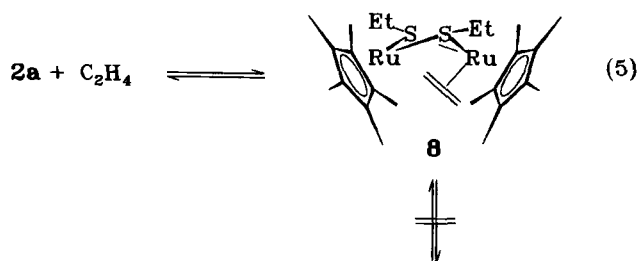
Mit Olefinen reagiert **1** bei Raumtemperatur nicht. Mit 2 bar Ethylen wird bei oder etwas oberhalb Raumtemperatur eine Reaktion beobachtet, die schließlich unter Verknüpfung von zwei Ethylenmolekülen und H-Verschiebung zu einem 3-Methallyl-Komplex führt^[10e]. Anlagerung von Ethylen bei tiefer Temperatur ($< -60^\circ C$) in THF-Lösung ist an einer Farbänderung und der Bildung eines hellbraunen Niederschlages zu erkennen. Diese Anlagerung ist reversibel, und es wird oberhalb $0^\circ C$ **1** zurückgebildet. Mit härteren Donorbasen wie Pyridin oder mit Thioethern reagiert **1** nicht oder ebenfalls nur in lockerem Assoziat bei tiefer Temperatur.

Im Unterschied hierzu kann man bereits bei der Darstellung von **2** nach Gl. (1) in Anwesenheit eines Überschusses Thiol bemerken, daß nicht die charakteristische blaue Farbe des valenzungesättigten Thiolatkomplexes auftritt, sondern eine grüne Lösung gebildet wird, die dem Anlagerungsprodukt von überschüssigem Thiol an das unterkoordinierte Ru zukommt. Am Beispiel des Benzylmercaptans konnte der Austausch von OMe gegen SCH_2Ph zu **2d** und die Anlagerung eines zweiten Moleküls $HSCH_2Ph$ an **2d** zu **7** im NMR-Versuch verfolgt werden: Wird zur Lösung von **1** in C₆D₆ zunächst Benzylmercaptan im Unterschluß gegeben, so finden sich im Spektrum neben den Signalen für restliches **1** (OMe bei $\delta = 4.80$) freies Methanol, ein verbreitertes Singulett bei $\delta = 4.99$ der benzylichen Protonen von **2d** sowie ein AB-Quartett im Benzylbereich ($\delta_A = 4.43$, $\delta_B = 3.75$, $J_{AB} = 11.7$ Hz) und ein weiteres Singulett bei $\delta = 3.61$. Das AB-Quartett wird den Benzylprotonen in der Brücke, das Singulett denen des assoziierten Benzylmercaptans in **7** zugeordnet. Bei einem Molverhältnis Benzylmercaptan zu **1** von 2.6:1 ist der nichtassoziierte Thiolkomplex **2d** verschwunden, und es tritt bei $\delta = 3.38$ zusätzlich ein etwas breites Singulett der benzylichen Protonen des freien Benzylmercaptans auf. Die Multipletts im Aromatenbereich zeigen keine charakteristischen Unterschiede. Während in den Spektren mit weniger Benzylmercaptan eine entsprechende Anzahl Cp*-Signale erscheint, ist jetzt nur noch ein leicht verbreitertes Signal bei $\delta = 1.51$ vorhanden. Ein größerer Überschuß an Benzylmercaptan ändert das Spektrum nur noch insofern, als schließlich dieses Cp*-Signal zu zwei scharfen Peaks ($\delta = 1.51$ und 1.52) gleicher Intensität aufgespalten wird. Die sukzessiven NMR-Spektren lassen sich durch die Reaktionsschritte in Gleichung (4) deuten: Während in **2d** die benzylichen Protonen äquivalent sein müssen, sind sie in **7** diastereotop mit einer Verschiebungsdifferenz von 0.7 ppm. Aus der Beobachtung, daß **7** neben **2d** bereits auftritt, wenn noch der Methoxokomplex **1** im Reaktionsgemisch vorhanden ist, läßt sich schließen, daß das Gleichgewicht $2d \rightleftharpoons 7$ ähnlich weit auf der rechten Seite liegt wie $1 \rightleftharpoons 2d$, d. h. die Anlagerung von Benzylmercaptan erfolgt mit einer ähnlich großen Gleichgewichtskonstante wie die für die Substitution Alkoxid gegen Thiolat. Das Auftre-



ten eines AB-Systems für die Brücken-CH₂-Protonen wie auch die NMR-Integration belegen ein Monoadditionsprodukt, wobei auch bei größerem Überschuß Benzylmercaptan (5:1) kein weiteres Signal, welches einem symmetrischen Diadditionsprodukt zugeordnet werden könnte, auftritt. Sowohl der intermolekulare als auch der intramolekulare Austausch der assoziierten Benzylmercaptogruppe ist auf der NMR-Zeitskala langsam, wie das AB-Quartett sowie getrennte Signale für freies und komplexiertes Benzylmercaptan belegen. Das angelagerte Benzylmercaptan rotiert dagegen schnell um die Ru–S-Bindung, so daß hier die benzyli-schen Protonen äquivalent bleiben. Die Aufspaltung des Cp*-Signals mit sehr geringer Differenz der chemischen Verschiebungen bei größerem Überschuß Benzylmercaptan ist auf die weitere Verlagerung des Gleichgewichts (4) in Richtung auf das Assoziat **7** zurückzuführen.

Ein ähnliches Ergebnis wurde erhalten, wenn im NMR-Rohr der Thiolkomplex **2a** mit 1 bar Ethylen behandelt wurde, Gleichung (5). Abgesehen von einer langsamen, irreversiblen Reaktion zu unbekanntem Produkten zeigt das Auftreten getrennter Signale für komplexiertes ($\delta = 2.62$) und unkomplexiertes ($\delta = 5.20$) Ethylen bei Raumtemperatur sowie das Integrationsverhältnis ein Monoadditionsprodukt **8** mit zumindest auf der NMR-Zeitskala langsamem Ethylen-austausch an. Auch hier muß wieder der intramolekulare Platzwechsel des Ethylens von einem Ru zum benachbarten langsam sein. Ab -20°C beginnt sich das Signal für koordiniertes Ethylen zu verbreitern und ist bei -60°C zu einem AB-Quartett ($\delta_A = 2.57$, $\delta_B = 2.81$, $J_{AB} = 8$ Hz) aufgrund der dann eingefrorenen Ethylenrotation aufgespalten.



Wird **2a** mit Me₂S im Molverhältnis 1:5 zusammengegeben, so erscheint im ¹H-NMR-Spektrum bei -20°C neben dem Singulett der verbrückenden SEt-Gruppe bei $\delta = 3.6$ ein zweites Ethylsignal ($\delta = 2.62$) des Me₂S-Addukts **9**,

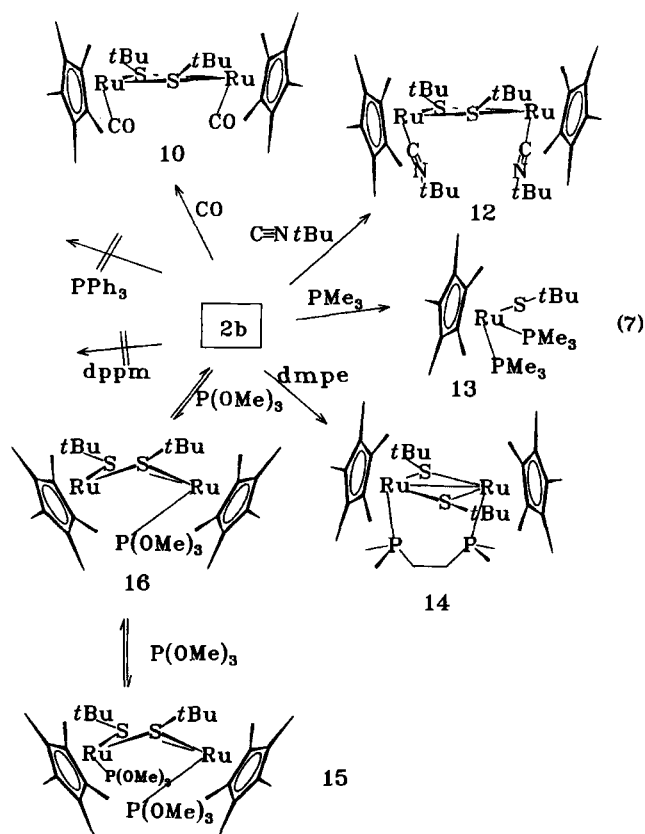
Gl. (6). Bei -60°C ist dieses in zwei breite Multipletts aufgespalten, d. h. auch hier entsteht wieder ein Monoadditionsprodukt. Im Gegensatz zu oben ändert sich hier das Verhältnis **2a**:**9** zwischen 25 und -60°C nur von ca. 20 auf 0.3, d. h. in diesem Falle ist ΔH für die Assoziation klein, so daß sich das Gleichgewicht auch über einen größeren Temperaturbereich nicht vollständig auf die Adduktseite verschiebt.

2. Umsetzungen von **2a, b** und **3** mit Akzeptorliganden, Molekülstruktur von *cis*-[Cp**Ru*(μ_2 -*SrBu*)(CO)]₂ (**10**)

Mehrkernige CpRu-Komplexe der Konstitution [Cp**Ru*(μ_2 -SR)L]₂ mit L = CO, Phosphanen und Isonitrilen wurden bisher durch thermische oder photolytische Abspaltung eines Liganden L aus den monomeren Vorstufen [CpRuSR(L)₂] gewonnen^[4,9], wobei *cis*- und *trans*-Komplexe diskutiert werden^[16].

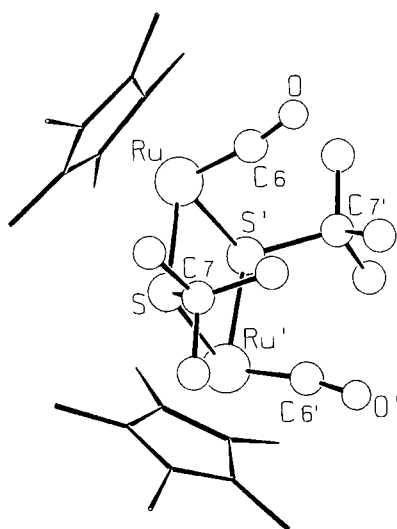
Im Gegensatz hierzu erlauben valenzungesättigte Zweikernkomplexe die Herstellung dieses Verbindungstyps durch einfache Addition der betreffenden Liganden, i. a. bei oder unterhalb Raumtemperatur. Die bekannten Bisadditionsprodukte an **1** besitzen sämtlich die *cis*-Konfiguration^[10,11].

Die Reaktion der *t*BuS-Verbindung **2b** mit CO bei tiefer Temperatur, Gl. (7), verläuft unter Farbumschlag von blau nach braunrot, und nach Chromatographie kristallisiert aus Pentan das orangefarbene Bis-CO-Addukt [Cp**Ru*(μ_2 -*SrBu*)(CO)]₂ (**10**). Singulets für Cp* und *t*Bu im ¹H-NMR-Spektrum belegen ein einheitliches Produkt, das ν_{CO} -Absorptionen bei 1893.0 und 1879.5 cm⁻¹ aufweist. Anhand



dieser Daten wäre **10** nach Literaturvergleich^[4b,16] im Gegensatz zu allen früheren Erfahrungen in der Verbindungsreihe **1** und **2** die *trans*-Konfiguration zuzuordnen.

Tatsächlich beweist die Röntgenstrukturanalyse das Vorliegen einer *cis*-Verbindung (Abb. 2) mit nahezu ebenem Ru–S–Ru–S-Vierring (Interplanarwinkel der Ebenen S–Ru–S/S–Ru'–S 175.3°). Damit stehen die CO-Gruppen nicht mehr parallel, und das Argument bezüglich der Anzahl der CO-Banden in *cis*- und *trans*-[Cp*(*)Ru(μ₂-SR)(CO)]₂^[16] entfällt. Ähnlich wie in früheren Fällen beobachtet^[10f,10g,11], nimmt mit der Addition von Akzeptorliganden und der damit verbundenen Einebnung des Ru–S–Ru–S-Vierlings der Ru–Ru-Abstand von ca. 3.00 auf ca. 3.70 [3.75(1)] Å und der Ru–S–Ru-Winkel von ca. 83 auf 102° zu. Auch die Ru–S-Abstände sind in **10** mit 2.42 Å gegenüber dem Ausgangsprodukt mit ca. 2.30 Å^[7] deutlich verlängert, was der jetzt aufgehobenen π-Rückbindung vom S in leere Ru-Orbitale zugeschrieben wird.



[Cp*Ru(CO)(μ-SPh)]₂ **11**

Abb. 2. SCHAKAL-Darstellung der Molekülstruktur von *cis*-[Cp*Ru(CO)(μ-S*t*Bu)]₂ (**10**); ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ru–Ru' 3.751(1), Ru–S 2.419(2), Ru–S' 2.424(2), Ru–C6 1.829(9), C6–O 1.17(1), S–C7 1.850(9), S–Ru–S' 78.13(7), Ru–S–Ru' 101.75(7), S–Ru–C6 100.2(2), S–Ru–C6' 97.9(2), Ru–C6–O 170.4(7), Ru–S–C7 115.9(3), Ru–S–C7' 114.2(3)

In analoger Weise wurde der lösliche Anteil der Reaktion von **1** mit PhSH mit CO umgesetzt und ein dimeres Dicarboxyl [Cp*Ru(CO)(μ-SPh)]₂ (**11**) mit ν_{CO}-Banden bei 1914.0 und 1884.0 cm⁻¹ erhalten, dem entsprechend die *cis*-Konfiguration zugeordnet wird. Gleichzeitig beweist die Isolierung von **11**, daß auch mit Thiophenol, zumindest teilweise, ein σ-verbrückter Zweikernkomplex der Konstitution **2** gebildet wird.

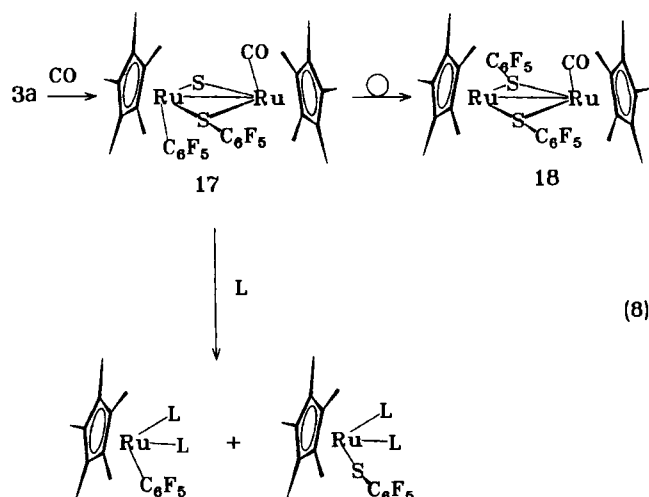
Ein ähnliches Additionsprodukt **12** wurde aus **2b** mit CN*t*Bu nach Kristallisation mit über 80% Ausbeute erhalten. Die Symmetrie des ¹H-NMR-Spektrums mit je einem Signal für Cp* und die *t*Bu-Gruppen zeigt ein einheitliches Stereoprodukt an, für das in Analogie zu den übrigen Ad-

ditionsprodukten ebenfalls eine *cis*-Konfiguration angenommen wird.

Im Gegensatz hierzu konnte keine Reaktion der Thiole **2a** oder **2b** mit PPh₃, aber auch mit dem Bis-phosphan dppm festgestellt werden. Daß dies hauptsächlich auf sterische Faktoren zurückzuführen ist, zeigen die Reaktionen von **2b** mit PMe₃ zu [Cp*Ru*S*tBu(PMe₃)₂] (**13**) einerseits und mit Bis(dimethylphosphanyl)ethylen (dmpe) zu [(Cp*Ru*S*tBu)₂dmpe] (**14**) andererseits. Beide Verbindungen sind anhand der spektroskopischen und analytischen Daten eindeutig zu identifizieren.

Eine mittlere Stellung bezüglich Raumbedarf und Donor/Akzeptorcharakter nimmt P(OMe)₃ ein. Mit einem Überschuß Phosphit wird wiederum ein zweikerniges, rotes Bis-Addukt [Cp*Ru(P(OMe)₃)*S*tBu]₂ (**15**) gebildet. Die Cp*-Gruppen erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum als Dublett durch Kopplung mit einem Phosphoratom (δ = 1.70, ⁴J_{HP} = 2.3 Hz). Wird pro Dimer nur ein Äquivalent P(OMe)₃ eingesetzt, so bildet sich eine grüne Lösung, charakteristisch für ein Monoadditionsprodukt, aus der jedoch schließlich nur **15** kristallisiert. Bei einem Molverhältnis **2b**:P(OMe)₃ von 2:1 werden im ¹H-NMR-Spektrum neben den Signalen für **2b**, P(OMe)₃ und **15** auch die eines Monoadduktes **16**, kenntlich an zwei weiteren Cp*-Signalen bei δ = 1.75 und 1.37, letzteres durch Phosphorkopplung dublettiert, im Verhältnis 1:1 beobachtet, das jedoch nicht isoliert werden konnte. Aus den ¹H-NMR-Integralen läßt sich das Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten K₁/K₂ = 0.11 bestimmen (K₁ = [16]/([2b][P(OMe)₃]), K₂ = [15]/([16][P(OMe)₃])), d. h. die Bildung des Bisadditionsproduktes **15** ist gegenüber dem Monoadditionsprodukt **16** stark bevorzugt.

Wird **3a** bei tiefer Temperatur in Toluol mit CO umgesetzt, so resultiert eine blaue Verbindung, die auch in Gegenwart eines CO-Überschusses nur sehr langsam weiterreagiert und durch Kristallisation aus Toluol/Pentan rein erhalten werden kann. Nach der Elementaranalyse liegt ein Mono-CO-Addukt **17** vor, wie dies auch von der einfach



L	19	20
CO	19	20
PMe ₃	21	22

valenzengesättigten Struktur gefordert wird. Zwei ν_{CO} -Signale im IR-Spektrum (1955 und 1974 cm^{-1}) können wie in **3** den beiden Diastereomeren zugeordnet werden.

Bei längerem Stehenlassen der NMR-Probe ändert sich die Farbe von blau nach rotbraun, und es findet sich ein neuer Signalsatz für eine weitere SC_6F_5 -Gruppe ($\delta = o - 128.6, p - 157.2, m - 162.7$), ohne daß sonst zusätzliche Signale auftreten. Denkbar ist eine Wanderung der C_6F_5 -Gruppe von Ru an den Brückenschwefel im CO-Addukt zu **18**; der Monocarbonylkomplex $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-CO})]$ ist in der Cp-Reihe bekannt^[4a]. Läßt man **17** bei 1 bar CO 12 Stunden weiterreagieren, so resultieren die CO-Spaltungsprodukte **19** und **20**. Aus einer Pentanlösung wird $[(\text{Cp}^*\text{RuSC}_6\text{F}_5(\text{CO})_2]$ (**20**) ($\nu_{\text{CO}} = 2023, 1962 \text{ cm}^{-1}$) in gelben Kristallen erhalten, wohingegen **19** nicht isoliert werden konnte. Den ^{19}F -Verschiebungen nach sollte es sich bei **19** um $[(\text{Cp}^*\text{RuC}_6\text{F}_5(\text{CO})_2]$, dessen Cp-Analoges ebenfalls bekannt ist^[17], handeln. Es tritt also zunächst CO-Anlagerung und in der Folge sowohl eine Umlagerung des C_6F_5 -Restes als auch die Spaltung in die beiden möglichen Monomeren ein, wobei überschüssiges CO auch als Entschwefelungsmittel wirken könnte.

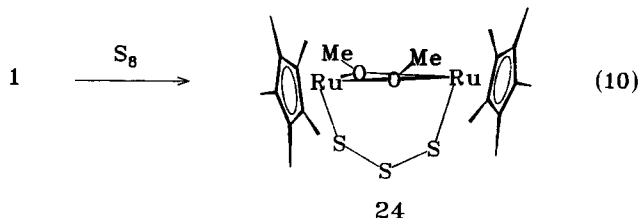
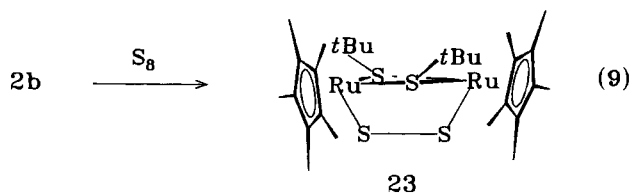
Mit $\text{P}(\text{OMe})_3$ bildet **3a** ebenfalls eine blaue Lösung, entsprechend einem Monoadditionsprodukt an den Zweikernkomplex. Beim Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum oder dem Versuch der Kristallisation erhält man jedoch das Ausgangsprodukt zurück, so daß es sich hier um ein lockeres Assoziat handeln muß.

Mit PMe_3 reagiert **3a** hingegen in ca. 30 Minuten bei Raumtemperatur ohne sichtbare Zwischenstufen zu einem gelbbraunen valenzengesättigten Komplex. Nach zweimaliger Kristallisation aus Pentan resultiert ein 1:1-Produktgemisch mit jeweils einem Triplet ($\delta = 1.43$ und 1.47 , $^4J(\text{H},\text{P}) = 1.5 \text{ Hz}$, 500 MHz) für die Cp*-Reste und einem virtuellen Triplet für die PMe_3 -Protonen ($\delta = 1.07$ und 1.08 , $^2J(\text{H},\text{P}) 7.6$ und 7.9 Hz). Die beiden Verbindungen **21** und **22** konnten schließlich durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol bzw. Pentan getrennt und einzeln charakterisiert werden. Nach den ^1H -, ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Spektren, den Massenspektren sowie der Elementaranalyse handelt es sich bei **21** um $[(\text{Cp}^*\text{RuC}_6\text{F}_5(\text{PMe}_3)_2)]$ und bei **22** entsprechend um $[(\text{Cp}^*\text{RuSC}_6\text{F}_5(\text{PMe}_3)_2)]$, also wiederum um die Produkte der dismutierenden Spaltung von **3a**, Gl. (8).

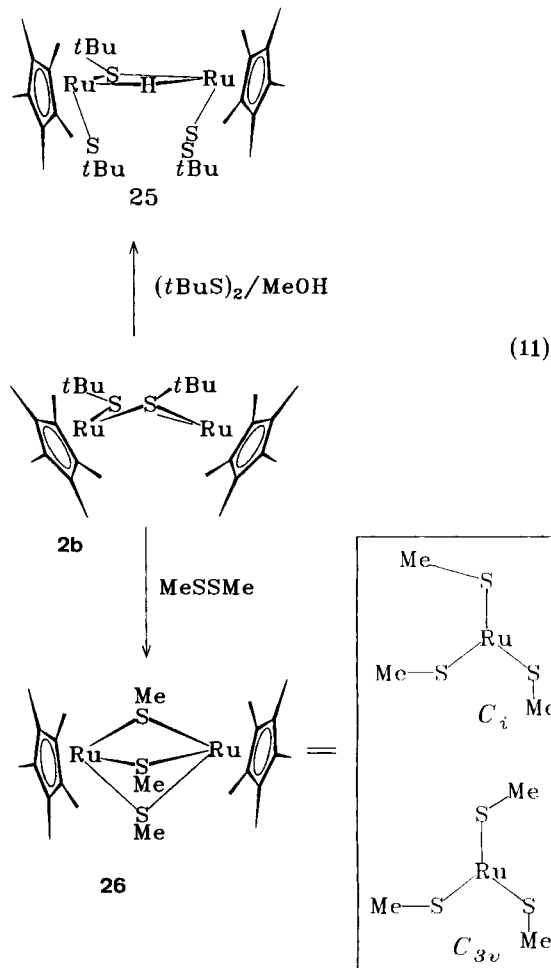
3. Oxidierende Additionsreaktion von **1** und **2b** mit Schwefel und Disulfid

Sowohl der alkoxy- als auch die thiolatverbrückten Komplexe reagieren bei Raumtemperatur in Ether mit Elementarschwefel. Bei einem Molverhältnis Ru:S = 1:10 bildet **2b** eine Verbindung **23** der Zusammensetzung $[(\text{Cp}^*\text{RuS}(t\text{Bu})_2)_2(\text{S}_2)]$, wohingegen aus **1** unter gleichen Bedingungen **24** mit der Zusammensetzung $[(\text{Cp}^*\text{RuOMe})_2(\text{S}_3)]$ erhalten wird. In beiden Komplexen liegt vermutlich eine verbrückende S_2 - bzw. S_3 -Gruppe vor, wodurch das Metall nach Ru^{III} oxidiert wird und der Diamagnetismus aufgrund einer antiferromagnetischen Ru-Ru-Kopplung zustandekommt. Ein ähnliches Disulfid wurde kürzlich von Hidai et al. bei

der Umsetzung von $[(\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{SR})\text{Cl})_2]$ mit Li_2S_2 mit 25% Ausbeute erhalten^[18].



Während die Reaktion von **2b** mit $t\text{BuSS}t\text{Bu}$ in Methanol unter Beteiligung des protischen Lösungsmittels zu einem zweikernigen Ru^{III} -Komplex $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\text{StBu})(\text{SS}t\text{Bu})(\mu\text{-StBu})(\mu\text{-H})]$ (**25**) führt, der allerdings nur spektroskopisch charakterisiert werden konnte, liefert die Reaktion mit MeSSMe unter komplettem Austausch der $t\text{BuS}$ - gegen MeS -Gruppen gemischtvalentes $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-SMe})_3]$ (**26**). Auch hier sind analoge Verbindungen bekannt^[5b]. Charak-



teristischerweise werden in **26** die Cp*-Signale mit entsprechender Linienbreite im paramagnetischen Verschiebungsbereich gefunden (vgl. auch $[(Cp^*Ru)_2(\mu-Cl)_3]^{[10b]}$), während die Methylgruppen am Schwefel in ihrer chemischen Verschiebung einer diamagnetischen Verbindung entsprechen. Insgesamt treten für diese vier Signale auf, die ihrer Intensität nach zwei Sätze von einmal drei äquivalenten und einmal drei unterschiedlichen SMe-Gruppen bilden, welche den Konformationsisomeren mit C_{3v} - bzw. C_1 -Symmetrie, wie in Gl. (11) dargestellt, entsprechen. Ein analoges Verhältnis wurde z. B. in einem entsprechenden Mo-Komplex $[(C_7H_3R_4)Mo_2(SR')_3]$ gefunden^[19].

Diskussion

Wie die hier vorgestellten Additionsreaktionen zeigen, bilden die valenzungesättigten Ru-Zweikernkomplexe reaktive Ausgangsprodukte für eine Vielzahl von Umsetzungen. Außer der Brückenspaltung zu einkernigen Komplexen $[Cp^*RuL_2X]$ verlaufen diese typischerweise bei oder auch unterhalb Raumtemperatur. Während durch Wahl der Reaktionsbedingungen und besonders auch der sterischen Anforderungen an den Zweielektronenliganden L die ganze Verbindungsreihe von $[(Cp^*Ru(\mu-X))_2L]$ über $[(Cp^*Ru(\mu-X))_2L_2]$ bis $[Cp^*RuL_2X]$ erhalten werden kann, ist dies in umgekehrter Richtung offenbar nicht möglich. So wird z. B. durch thermische oder photolytische Abspaltung von CO aus $[CpRu(CO)_2SR]$ neben $[(CpRuCO)_2(\mu-SR)_2]$ auch $[(CpRu)_2(\mu-SR)_2(\mu-CO)]$ erhalten, es gelingt jedoch auf diesem Wege nicht, die Akzeptorliganden völlig zu entfernen. Überdies erfordert deren Abspaltung härtere Bedingungen, woraus oft Produktgemische mit geringer Ausbeute resultieren. Eine Ausnahme bildet hier die Reaktion von $[CpRu(PPh_3)_2SPr]$, die über nicht isoliertes $[CpRu(PPh_3)_2SPr]_2$ zum dreikernigen Komplex $[CpRuSPr]_3$ führt^[9]. Anzeichen für eine dreikernige Verbindung $[Cp^*RuSR]_3$ haben wir mit keinem der Reste R in Darstellungen oder Umsetzungen der Komplexe **2** gefunden. Da die Cp-Ringe in $[CpRuSPr]_3$ alle auf derselben Seite des Ru–Ru–Ru-Dreirings liegen, ist eine Trimerisierung mit dem sterisch größeren Cp*-Liganden vermutlich nicht mehr möglich.

Neben dieser auf alle Vertreter **1** oder **2** sowie auf Halogenokomplexe wie $[Cp^*RuCl]_4$ zutreffenden Charakteristik gibt es zwischen **1** und **2** auch Abstufungen in der Reaktivität. Obgleich die überwiegende Anzahl der Additionsreaktionen von **2** mit dem präparativ besonders gut zugänglichen aber sterisch anspruchsvollen *t*Bu-Derivat **2b** durchgeführt wurde (ein entsprechender *o*TBu-Komplex von **1** konnte nicht erhalten werden), scheint die Schwefelverbindung in allen Fällen, wo der Vergleich unmittelbar gegeben ist, die größere Tendenz zur Anlagerung von L zu besitzen. So bilden sich die Addukte mit Ethylen, Thiol oder Disulfid bereits bei oder wenig unterhalb Raumtemperatur und sind z. T. sogar in Substanz isolierbar (z. B. $[(Cp^*Ru)_2(\mu-SCH_2Ph)_2(HSCH_2Ph)]$), während sich diese Substrate an **1** allenfalls bei tiefer Temperatur anlagern. Wie insbesondere die Umsetzungen mit $P(OMe)_3$ lehren, wo im Falle von **1** nur das Monoaddukt beobachtet wird und auch im NMR-

Versuch als nächster Schritt bereits die Spaltung zu $[Cp^*Ru(P(OMe)_3)_2OMe]$ erfolgt^[15], ist die Brückenspaltung für die Schwefelderivate naturgemäß schwieriger, so daß der Komplex $[(Cp^*Ru(\mu-X))_2L_2]$ hier leichter zu erreichen ist.

Wie läßt sich diese abgestufte Reaktivität verstehen? Aufgrund der in beiden Fällen relativ kurzen Ru–S- bzw. Ru–O-Abstände im 16-VE-Komplex ist eine π -Rückbindung in die leeren Orbitale des Ru^{II}-Zentralatoms (d_{xz} , d_{yz} , z-Achse als Ru–Cp-Normale) anzunehmen, wenn auch für die S-Verbindung wegen des geringeren Hybridisierungsgrades in geringerem Ausmaß. Die unterschiedliche Elektronegativität von O und S sollte jedoch zu einer unterschiedlichen Polarisierung der E–Ru- σ -Bindung führen, so daß das Metall im Bereich der gefüllten Metall-d-Orbitale für die OR-Komplexe elektronenärmer und insbesondere zur Rückbindung in Akzeptorligand- π^* -Orbitale weniger befähigt ist. Für reine Donorliganden ist der Unterschied zu den Schwefelverbindungen geringer.

Freie Reaktionszentren an einem Übergangsmetall werden allgemein als Schlüsselfunktionen für die homogene Katalyse angesehen. Die oben beschriebenen Komplexe sind in der Tat in der Lage, auch Alkine anzulagern und z. B. die Addition von Thiolen an polare Alkine zu Thiovinylethern bei Raumtemperatur zu katalysieren. Hierüber werden wir in Kürze an anderer Stelle berichten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Sachbeihilfen, der Fa. Johnson-Matthey, Reading, England, für eine großzügige Gabe von $RuCl_3aq$.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Stickstoff mit wasserfreien, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. – NMR: Bruker SY 80 (80 MHz) und Varian Unity 500 (500 MHz). – IR: PE 1750 FT-IR-Spektrometer. – Elementaranalysen: Mikroanalytische Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der TH Aachen und Analytische Laboratorien Engelskirchen.

Umsetzung von $[Cp^*Ru(OMe)]_2$ mit Thiolen zu **2a–f**. Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu 143 mg (0,26 mmol) $[C_5Me_5RuOMe]_2$ (bzw. 150 mg des Cp*-Derivates $[C_5Me_4EtRuOMe]_2$) in 20 ml Pentan werden 0,51 mmol Thiol gegeben. Die Farbe der Lösung schlägt sofort von kirschrot nach blau um. Es wird 10 min bei Raumtemp. gehalten, dann über Al_2O_3 (5% H_2O , Pentan als Eluens) chromatographiert. Man erhält eine blaue Lösung, die nach Entfernen des

Tab. 1. Analytische Daten der Komplexe **2**

Verbindung	Ausb. (%)	Molmasse	Analyse		¹ H NMR		
			ber.	gef.	Cp*	SR	
2a $[Cp^*RuSEt]_2$	98	[a]	[a]				
2b $[Cp^*RuStBu]_2$	95	649	C 51.66 H 7.43	51.34 7.69			
2c $[Cp^*RuSiPr]_2$	86	623	C 50.13 H 7.12	50.28 7.34	1.72	1.77 (d)	
2d $[Cp^*RuSBz]_2$	90	719	C 56.80 H 6.17	54.83 6.22	1.69	4.95 (CH ₂)	
2f $[Cp^*RuSEt]_2$	90	623	C 50.16 H 7.12	49.97 7.0			

[a] S. Lit.^[7].

Lösungsmittels i. Vak. spektroskopisch reine Substanzen ergibt. Aus Methanol kristallisieren die Verbindungen **2** bei -35°C in dunkelgrünblauen Nadeln. Analytische Daten s. Tab. 1.

$[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-S})\text{Ru}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cp}^*]$ (**3a**), Diastereomerengemisch *RS/SR* und *RR/SS*): 130 mg (0.24 mmol) **1** werden in Pentan mit 97.0 mg (0.49 mmol) Pentafluorothiophenol versetzt und 1 h gerührt. Die kirschrote Lösung färbt sich augenblicklich dunkelgrün, wobei außerdem eine braune Fällung gebildet wird. Durch Chromatographie an Al_2O_3 (5% H_2O) wird zunächst mit Pentan/Toluol (10:1) eine geringe Menge eines nicht identifizierten violetten Nebenprodukts abgetrennt. Anschließend wird mit Pentan/Toluol (1:1) das grüne Produkt eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird in Pentan/Toluol (30:1) gelöst und bei -78°C auskristallisiert. Man erhält 130 mg (57%) schwarzgrüne Kristalle. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.22/1.41$ (Cp^*). — $^{19}\text{F-NMR}$ (75.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -100.08$ (d/t, $^3J_o = 33.4$ Hz, 1F, C_6F_5 , o-F), -114.32 (d/t, $^3J_o = 30.0$, $^4J_m = ^5J_p = 7.9$ Hz, 1F, C_6H_5 , o-F), -129.39 (d/d, $^3J_o = 28.0$, $^4J_m = 9.0$ Hz, 1F, SC_6F_5 , o-F), -133.56 (d/d, $^3J_o = 25.9$, $^4J_m = 6.8$ Hz, 1F, SC_6F_5 , o-F), -155.25 (t, $^3J_o = 21.3$ Hz, 1F, p-F), -162.82 (t, $^3J_o = 20.3$ Hz, 1F, p-F), -165 (m, 4F, m-F). — $3[\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{F}_{10}\text{Ru}_2\text{S}_2] \cdot 2$ Toluol (870.8): ber. C 47.24, H 3.82; gef. C 46.57, H 3.73.

$[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-S})\text{Ru}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cp}^*]$ (**3b**), Diastereomerengemisch *RS/SR* und *RR/SS*: Darstellung analog zu **3a**. Ausb. 82%. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.22/1.24$, $1.27/1.30$ (4 s, 12H, Cp^* -1), $1.35/1.42$, $1.45/1.52$ (4 s, 12H, Cp^* -2), $0.80/0.71$ (2 t, $^3J = 7.6$ Hz, 6H, CH_2CH_3), $1.75/2.03$ (2 q, $^3J = 7.6$ Hz, 4H, CH_2CH_3). — $^{19}\text{F-NMR}$ wie **3a**.

$[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-SPh})\}_2(\mu\text{-dppm})]$ (**5**): 140 mg (0.26 mmol) **1** und 100 mg (0.26 mmol) dppm werden über Nacht in 30 ml Pentan gerührt. Die entstandene orangefarbene Fällung von **4** wird zweimal mit 20 ml Pentan gewaschen und anschließend im Hochvak. getrocknet. Man löst in 10 ml Toluol und versetzt mit 58 mg (0.524 mmol) Thiophenol. Ohne merklichen Farbwechsel wird nochmals über Nacht gerührt, komplett i. Vak. zur Trockene gebracht und zur Entfernung von Thiophenolresten gründlich im Hochvak. getrocknet. Man extrahiert den Rückstand mit Pentan, filtriert und friert nach Einengen der Lösung bei -78°C aus. Man erhält 140 mg (50%) orangefarbene, quaderförmige Kristalle. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.37$ [d, $^4J(\text{H,P}) = 1.43$ Hz, Cp^*], 3.14 [t, $^2J(\text{H,P}) = 10.7$ Hz, 2H, CH_2], $6.8-7.8$ (4 m, 30H, PPh/SPh). — $\text{C}_{37}\text{H}_{62}\text{P}_2\text{Ru}_2\text{S}_2$ (1075.3): ber. C 63.67, H 5.76; gef. C 63.87, H 5.94.

$[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dppm})]$ (**6**): Darstellung analog zu **5** aus 110 mg (0.21 mmol) **1**, 79 mg (0.21 mmol) dppm und 82 mg (0.41 mmol) Pentafluorothiophenol. Man erhält 250 mg (97%) orangebraune Kristalle. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.94$ (br. s, 30H, Cp^*), 4.10 (br. s, 2H, CH_2), $6.99/7.55$ (2 m, 20H, Ph). — $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -124.6$ (br. s, 2F, o-F), -160.0 (m, 1F, p-F), -165.0 (br. s, 2F, p-F). — $\text{C}_{57}\text{H}_{52}\text{F}_{10}\text{P}_2\text{Ru}_2\text{S}_2$ (1255.2): ber. C 54.54; gef. C 54.54.

cis- $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})(\mu\text{-StBu})_2]$ (**10**): Eine Lösung von 130 mg (0.19 mmol) **2b** in 20 ml Pentan wird eingefroren und nach Evakuieren des Schlenkrohrs mit 1 bar CO begast. Beim Auftauen verfärbt sich die Lösung bei ca. -50°C von blau nach dunkelrot. Nach 2 h bei Raumtemp. wird an Al_2O_3 chromatographiert und mit Pentan eine orangefarbene Bande eluiert. Aus dem eingengten Eluat kristallisieren bei -78°C in 2 d 113 mg (80%) orangerote Nadeln. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.65$ (s, 15H, Cp^*), 1.18 (s, 9H, *t*Bu). — MS (70 eV), *m/z* (%): 709 (8) $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})(\mu\text{-StBu})\}_2]^+$, 596 (18) $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-SH})(\text{CO})\}_2]^+$, 537 (100) $[(\text{Cp}^*\text{RuS})_2 - \text{H}^+]$. — IR (KBr): $\nu_{\text{CO}} = 1893.0$, 1879.5 cm^{-1} . — $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{Ru}_2\text{S}_2$ (707.0): ber. C 50.97, H 6.84; gef. C 50.81, H 6.79.

cis- $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})(\mu\text{-SPh})_2]$ (**11**): Zu 120 mg (0.23 mmol) **1** in 20 ml Pentan werden bei 0°C 49 mg (0.45 mmol) Thiophenol gegeben. Innerhalb von 30 min bei dieser Temp. verfärbt sich die Lösung von kirschrot nach braunrot, und es fällt ein brauner Niederschlag aus. Die Lösung wird eingefroren und nach Evakuieren mit 1 bar CO begast. Nach 2 h bei Raumtemp. wird die dunkelrote Pentanlösung vom Niederschlag abgetrennt, die Fällung mit Pentan gewaschen, und die vereinigten Pentanlösungen werden an Al_2O_3 chromatographiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 40 mg (24%) orangerote Substanz. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}]_6$ -Aceton): $\delta = 1.41$ (s, 15H, Cp^*), $7.26-7.11$ (m, 3H, SPh, *m/p*-H), $7.59-7.47$ (m, 2H, SPh, o-H). — IR (KBr): $\nu_{\text{CO}} = 1914.0$, 1885.5 cm^{-1} .

$[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{tBuNC})(\mu\text{-StBu})_2]$ (**12**): Zu einer Lösung von 100 mg (0.15 mmol) **2b** in 20 ml Pentan gibt man 26 mg *tert*-Butylisocyanid, worauf sich die Lösung sofort braunrot färbt. Nach 0.5 h wird auf 10 ml eingengt und das Produkt bei -50°C als orangebraunes Pulver ausgefrennt. Ausb. 105 mg (84%). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.76$ (s, 15H, Cp^*), 1.43 (s, 9H, *t*Bu), 1.39 (s, 9H, *t*Bu). — IR (KBr): $\nu_{\text{CO}} = 2143.0$ (w), 2023.0 (s) cm^{-1} . — $\text{C}_{38}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{Ru}_2\text{S}_2$ (817.2): ber. C 55.85, H 8.14; gef. C 55.64, H 8.18.

$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{StBu})(\text{PMe}_3)_2$ (**13**): Zu einer Lösung von 0.12 g (0.18 mmol) **2b** in 20 ml Pentan gibt man 0.075 ml (0.74 mmol) Trimethylphosphan. Nach 3 h hat sich die Farbe von dunkelblau nach grün geändert. Nach Einengen wird durch Chromatographie an Al_2O_3 (5% H_2O , Pentan) gereinigt. Ausb. 90 mg (51%). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.24$ (s, 9H, *St*Bu), 1.44 (br. s, 18H, PMe_3), 1.71 [t, $^4J(\text{P,H}) = 1.5$ Hz, 15H, Cp^*].

$[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-StBu})\}_2(\text{dmpe})]$ (**14**): 110 mg (0.17 mmol) **2b** in 20 ml Pentan werden mit 51 mg (0.34 mmol) dmpe 30 min bei Raumtemp. gerührt, wobei sich die Farbe von dunkelblau nach braunrot ändert. Anschließend wird auf 10 ml eingengt und bei -50°C auskristallisiert. Innerhalb von 24 h erhält man 120 mg (88%) dunkelrotorange Quader. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.75$ [d, $^2J(\text{H,P}) = 2.8$ Hz, 2H, CH_2 (dmpe)], 1.23 (s, 9H, *St*Bu), 1.57 [d, $^2J(\text{H,P}) = 6.5$ Hz, 6H, Me (dmpe)], 1.69 (s, 15H, Cp^*). — MS (70 eV), *m/z* (%): 803 (0.4) $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{StBu})\}_2(\text{dmpe})]^+$, 789 (0.6) $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{StBu})\}_2(\text{MeP}(\text{CH}_2)_2\text{PMe})]^+$, 774 (3) $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{StBu})\}_2(\text{MeP}(\text{CH}_2)_2\text{PMe})]^+$, 654 (2) $[\{\text{Cp}^*\text{RuS}\}_2(\text{MeP}(\text{CH}_2)_2\text{PMe}) - 2\text{H}^+]$, 537 (3) $[(\text{Cp}^*\text{RuS})_2 - \text{H}^+]$, 510 (3) $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2\text{S} + 4\text{H}^+]$, 472 (16) $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2 - 2\text{H}^+]$, 422 (100) $[\text{Cp}^*\text{RuSH}(\text{dmpe})]^+ / [\text{Ru}_2(\text{SH})_2(\text{dmpe})]^+$. — $\text{C}_{34}\text{H}_{64}\text{P}_2\text{Ru}_2\text{S}_2$ (801.1): ber. C 50.98, H 8.05; gef. C 48.14, H 7.97.

$[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{P}(\text{OMe})_3)(\mu\text{-StBu})_2]$ (**15**): Bei Zugabe von 44 μl (0.37 mmol) Trimethylphosphit zu 120 mg (0.18 mmol) **2b** in 20 ml Pentan schlägt die Farbe sofort von dunkelblau nach braunrot um. Nach 3stdg. Rühren bei Raumtemp. wird auf -78°C gekühlt, wobei 150 mg (90%) dunkelrote Quader ausfallen. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}]_6$ -Aceton): $\delta = 1.28$ (s, 9H, *St*Bu), 1.70 [d, $^4J(\text{H,P}) = 2.3$ Hz, 15H, Cp^*], 3.62 [d, $^3J(\text{P,H}) = 10.3$ Hz, 9H, $\text{P}(\text{OMe})_3$]. — IR (KBr): $\nu_{\text{P-O}} = 1063.0$ (s), 1046.0 (s), 734.0 (s), $\delta_{\text{P-O}} = 711.0$ (s) cm^{-1} . — $\text{C}_{34}\text{H}_{66}\text{O}_6\text{P}_2\text{Ru}_2\text{S}_2$ (899.1): ber. C 45.42, H 7.40; gef. C 45.62, H 7.23.

$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_6\text{F}_5)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-S})$ (**17**): Eine eingefrorene Lösung von 100 mg (0.115 mmol) **3a** in 10 ml Toluol wird mit 1 bar CO begast. Man läßt auftauen und rührt noch etwa 20 min nach. Beim Erwärmen tritt ab etwa -50°C ein Farbumschlag von grün nach blau ein. Das dunkelblaue Pulver, das nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt, bildet nach Ausfrieren aus Pentan/Toluol (30:1) bei -78°C in quantitativer Ausb. blaue Kristalle von **17**. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.36/1.44$ (s, Cp^*). — $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -121.9$ (m, 2F, C_6F_5 , o-F), -132.14 (d, $^3J_o = 19.1$ Hz, 2F, SC_6F_5 , o-F), -163.6 (m, 2F, m-F), -165.52 (d/d, $^3J_o =$

19.5/21.1 Hz, 2F, *m*-F), -159.72 (t, $^3J_o = 20.4$ Hz, 1F, *p*-F), -161.20 (t, $^3J_o = 21.1$ Hz, 1F, *p*-F). — IR (KBr): $\nu_{CO} = 1955/1974$ cm^{-1} . — $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{F}_{10}\text{ORu}_2\text{S}_2$ (898.8): ber. C 44.10, H 3.36; gef. C 44.25, H 3.46.

$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_6\text{F}_5)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-S})$ (**17**, Cp[^] statt Cp*): Darstellung analog **17** Ausb. quantitativ. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.54/1.51/1.50/1.47$ (4 s, 12H, Cp[^]-1), $1.46/1.43/1.41/1.39$ (4 s, 12H, Cp[^]-2), $0.78/0.80$ [2 t, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 6H, CH_2CH_3], $1.78/1.88$ [2 q, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 4H, CH_2CH_3]. — $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -104.0/-106.6$ (2F, C_6F_5 , *o*-F), -132.15 (d/d; $^3J_o = 25.9$, $^4J_m = 6.3$ Hz, 2F, C_6F_5 , *o*-F), -163.3 (2F, *m*-F), -165.53 (d/d/d; $^3J_o = 26.5$, $^3J_m = 20.7$, $^4J_m = 6.92$ Hz, 2F, *m*-F), -159.77 (t, $^3J_o = 20.4$ Hz, 1F, *p*-F), -161.27 (t, $^3J_o = 21.2$ Hz, 1F, *p*-F). — IR (KBr): $\nu_{CO} = 1958, 1985$ cm^{-1} . — $\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{F}_{10}\text{ORu}_2\text{S}_2$ (926.9): ber. C 45.35, H 3.70; gef. C 45.01, H 4.04.

$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_2$ (**19**): Analog **17**, wobei jetzt über Nacht gerührt wird. Das Lösungsmittel wird von der nun gelben Lösung i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Durch Ausfrieren aus einer konzentrierten Pentanlösung bei -50°C erhält man gelbe Kristalle in quantitativer Ausbeute. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.38$ (Cp*). — $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -132.24$ (d/d; $^3J_o = 19.7$ Hz, 2F, *o*-F), -164.91 (d/d; $^3J_o = 3J'_o = 20.3$ Hz, 2F, *m*-F), -161.38 (t, $^3J_o = 21.1$ Hz, 1F, *p*-F). — IR (KBr): $\nu_{CO} = 2023, 1962$ cm^{-1} . — MS (70 eV), *m/z* (%): 492 (67) [M⁺], 464 (32) [Cp*Ru(SC₆F₅)(CO)⁺], 436 (100) [Cp*Ru(SC₆F₅)⁺], 268 (53) [Cp*RuS⁺], 235 (100) [Cp*Ru]⁺. — $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{F}_5\text{O}_2\text{RuS}$ (491.4): ber. C 43.99, H 3.08, F 19.33; gef. C 44.29, H 3.25, F 20.37.

$\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_3)_2$ (**22**) und $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_3)_2$ (**21**): Eine Lösung von 130 mg (0.15 mmol) **3a** in 10 ml Toluol wird mit einem Überschuß PMe_3 versetzt und 4 h gerührt. Die grüne Lösung beginnt sich nach etwa 5 min gelbgrün zu färben und ist nach etwa 30 min gelbbraun. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und das Substanzgemisch mit Pentan extrahiert. Durch Ausfrieren aus einer konzentrierten Pentanlösung bei -50°C erhält man 160 mg (93%) eines 1:1-Gemischs von **21** und **22** als gelbe Kristalle. — $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{F}_5\text{P}_2\text{RuS}/\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{F}_5\text{P}_2\text{Ru}$ (1:1) (587.6/555.5): ber. C 46.23, H 5.82; gef. C 46.07, H 5.80.

Aus einer Lösung des Gemisches in C_6D_6 schied sich bei 0°C zunächst **21** in hellgelben Kristallen aus. Beim langsamen Verdunsten des in Pentan aufgenommenen Rückstands der zur Trockne gebrachten Restlösung verblieb **22** in orangefarbenen Kristallen.

21: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.43$ [t, $^4J(\text{H,P}) = 1.6$ Hz, 15H, Cp*], 1.08 [vt, $^2J(\text{H,P}) = 8.0$ Hz, 18H, PMe_3]. — $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -104.4$ (m, 2F, *o*-F), -165.3 (m, 3F, *p*-F/*m*-F). — MS (70 eV), *m/z* (%): 556 (51) [M⁺], 480 (15) [Cp*Ru(C₆F₅)(PMe₃)⁺], 312 (100) [Cp*Ru(PMe₃)⁺], 298 (12) [Cp*Ru(P=CH₂(Me))⁺], 283 (12) [Cp*Ru(PCH)⁺]. — $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{F}_5\text{P}_2\text{Ru}$ (555.5): ber. C 47.57, H 5.99; gef. C 47.93, H 6.04.

22: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.47$ [t, $^4J(\text{H,P}) = 1.5$ Hz, 15H, Cp*], 1.07 [vt, $^2J(\text{H,P}) = 8.0$ Hz, 18H, PMe_3]. — $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -135.57$ (d, $^3J_o = 24.1$ Hz, 2F, *o*-F), -167.3 (m, 3F, *p*/*m*-F). — MS (70 eV), *m/z* (%): 588 (24) [M⁺], 556 (33) [Cp*Ru(C₆F₅)(PMe₃)⁺], 511 (59) [Cp*Ru(SC₆F₅)(PMe₃)⁺], 480 (20) [Cp*Ru(C₆F₅)(PMe₃)⁺], 437 (43) [Cp*Ru(SC₆F₅)⁺], 312 (82) [Cp*Ru(PMe₃)⁺].

$[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-StBu})_2(\mu\text{-S}_2)\text{RuCp}^*]$ (**23**): 0.16 g (0.24 mmol) **2b** werden in 20 ml Ether mit 62 mg Schwefelpulver (1.9 mmol S) gerührt. Innerhalb von 5 min verfärbt sich die Lösung von dunkelblau nach grün. Nach weiteren 30 min wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 30 ml Pentan aufgenommen und mit dreimal 5 ml

Pentan nachgewaschen. Aus der vereinigten eingeeengten grünen Pentanlösung fallen innerhalb von 2 d bei -50°C 160 mg Produkt (92%) als grünes, luftstabiles Pulver aus. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.62$ (s, 9H, StBu), 1.69 (s, 15H, Cp*). — MS (70 eV), *m/z* (%): 717 (6) [M⁺], 569 (7) [(Cp*Ru)₂S₂ - H⁺], 537 (62) [(Cp*RuS)₂ - H⁺], 435 (4) [Cp*Ru₂S₂⁺], 400 (6) [Cp*Ru₂S₂ - 3H⁺], 178 (100) [tBuSS₂Bu⁺]. — $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{Ru}_2\text{S}_4$ (715.1): ber. C 47.03, H 6.77, S 17.93; gef. C 46.77, H 6.65, S 17.80.

$[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-OMe})_2(\mu\text{-S}_3)\text{RuCp}^*]$ (**24**) Darstellung analog zu **23** aus 120 mg (0.22 mmol) **1** und 115 mg Schwefel (3.6 mmol S). Ausb. 130 mg (91%). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.51$ (s, 15H, Cp*), 2.10 (s, 3H, OMe). — MS (70 eV), *m/z* (%): 537 (100) [(Cp*Ru)₂OMeS⁺], 400 (28) [(Cp*Ru)₂OMeS - Cp*H₂⁺], 268 (28) [(Cp*RuS) - H⁺]. — $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Ru}_2\text{S}_3$ (630.8): ber. C 41.89, H 5.75, S 15.25; gef. C 41.09, H 5.58, S 15.02.

$(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\text{StBu})(\text{S}_2\text{tBu})(\mu\text{-StBu})(\mu\text{-H})$ (**25**): Die Lösung von 0.12 g (0.18 mmol) **2b** und 0.036 ml (0.18 mmol) tBuSS₂Bu in 20 ml Methanol wird auf 65°C erwärmt, wobei sich die Farbe von dunkelblau nach graubraun ändert. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird auf halbes Volumen eingeeengt und **25** bei -50°C als dunkelbraunschwarzes Pulver ausgefrieren. Ausb. 100 mg (70%). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.73, 1.81$ (2 s, Cp*), $1.32, 1.65, 1.87$ (3 s, tBu), -14.71 (s, $\mu\text{-H}$). — IR (KBr): $\nu_{\text{Ru-H}} = 1906.0$ (w) cm^{-1} . — MS (70 eV), *m/z* (%): 774 (100) [M⁺], 628 (17) [M - (SBu₂)⁺], 597 (5) [M - (BuSS₂Bu)⁺], 541 (12) [Cp*RuH(SH)₂RuCp*⁺], 390 (24) [Cp*RuS(S₂tBu)⁺].

$[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-SMe})_3]$ (**26**): Nach Zugabe von 0.03 ml (0.32 mmol) Dimethyldisulfid zu 0.10 g (0.15 mmol) **2b** in 20 ml Pentan verfärbt sich die Lösung schnell von dunkelblau nach dunkelgrün. Nach 0.5 h wird auf 10 ml eingeeengt, und beim Kühlen auf -50°C fallen 70 mg (70%) Produkt als dunkelgrünes Pulver als Mischung zweier Konfigurationsisomere aus. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -4.7$ (br. s, 60H, Cp*-1, Cp*-2), 1.35 (s, 9H, SMe-1), $1.64, 1.66, 1.82$ (3 s, 9H, SMe-2). — $\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{Ru}_2\text{S}_3$ (613.9): ber. C 45.00, H 6.40; gef. C 45.27, H 6.39.

Strukturbestimmung von 3a · C₆H₆: Schwarzgrüne Kristalle, erhalten durch Eindunsten einer Benzollösung bei Raumtemp. $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{F}_{10}\text{Ru}_2\text{S}_2$, M_r 948.96 g mol⁻¹, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 11.964(1)$, $b = 9.9699(9)$, $c = 31.363(8)$ Å, $\beta = 90.86(1)^\circ$; $V = 3740(2)$ Å³; $Z = 4$; $d_{\text{ber.}} = 1.685$ g cm⁻³; $\mu = 9.75$ cm⁻¹, $F(000) = 1896.0$. ENRAF-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.7107$ Å), Graphitmonochromator. Messung bei Raumtemp. im $\omega/2\theta$ -Modus ($\Theta \leq 34^\circ$). 17827 Reflexe, keine Absorptionskorrektur. Die Strukturlösung erfolgte nach der Schweratommethode mit dem Programmsystem SDP. Bei der abschließenden Verfeinerung mit 5872 symmetrieunabhängigen Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$ wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome an berechneten Lagen [$\text{C-H } 0.98$ Å, $B_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.3 \cdot B_{\text{iso}}(\text{C})$] mitgeführt: 470 Parameter, $R = 0.042$, $R_w = 0.044$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o)$, maximale Restelektroendichte 0.83 e Å⁻³ [20].

Strukturbestimmung von 10: Orangerote Kristalle, $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{Ru}_2\text{S}_2$, M_r 706.98 g mol⁻¹, monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $a = 20.931(7)$, $b = 9.161(3)$, $c = 20.14(1)$ Å, $\beta = 127.03(2)^\circ$; $V = 3083(5)$ Å³; $Z = 4$; $d_{\text{ber.}} = 1.524$ g cm⁻³; $\mu = 11.16$ cm⁻¹, $F(000) = 1456.0$. ENRAF-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.7107$ Å), Graphitmonochromator. Messung bei -15°C im ω -Modus ($3 < \Theta \leq 23^\circ$). 2432 Reflexe, keine Absorptionskorrektur. Die Strukturlösung erfolgte nach der Schweratommethode mit dem Programmsystem SDP. Bei der abschließenden Verfeinerung mit 1573 symmetrieunabhängigen Reflexen mit

$I > 2\sigma(I)$ wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome an berechneten Lagen [$C-H$ 0.98 Å, $B_{iso}(H) = 1.3 \cdot B_{iso}(C)$] mitgeführt: 163 Parameter $R = 0.057$, $R_w = 0.066$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o)$, maximale Restelektronendichte 0.85 $e \text{ \AA}^{-3}$ [20].

[1] I. Mitteilung S. Lit. [7].

[2] [2a] P. M. Treichel, R. A. Crane, K. N. Haller, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *401*, 173–180. — [2b] P. M. Treichel, M. S. Schmidt, R. A. Crane, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 379–381.

[3] J. Amarasekera, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 14–16.

[4] [4a] G. R. Knox, A. Pryde, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *74*, 105–114. — [4b] S. D. Killops, S. A. R. Knox, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1260–1269.

[5] [5a] M. Hidai, K. Imagawa, G. Cheng, Y. Mizobe, Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *Chem. Lett.* **1986**, 1299. — [5b] M. Hidai, K. Imagawa, G. Cheng, Y. Mizobe, Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, S. Dev, *Organometallics* **1989**, *8*, 1232–1237.

[6] S. Dev, Y. Mizobe, M. Hidai, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4797–4801.

[7] U. Kölle, Chr. Rietmann, U. Englert, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *423*, C20–C23.

[8] M. Hidai, Y. Mizobe, H. Matsuzaka, M. Nishio, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1011–1012.

[9] A. Shaver, P.-Y. Plouffe, D. C. Liles, E. Singleton, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 997–1001.

[10] [10a] U. Kölle, J. Kossakowski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 549–551. — [10b] U. Kölle, J. Kossakowski, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *362*, 383–398. — [10c] U. Kölle, J. Kossakowski, R. Boese, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *378*, 449–455. — [10d] U. Kölle, B.-S. Kang, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *386*, 267–273. — [10e] U. Kölle, B.-S. Kang, Th. Spaniol, U. Englert,

Organometallics **1992**, *11*, 249–254. — [10f] U. Kölle, B.-S. Kang, U. Thewalt, *Organometallics* **1992**, *11*, 2893–2899. — [10g] U. Kölle, A. Hörnig, U. Englert, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *438*, 309–317.

[11] S. D. Loren, B. K. Campion, R. H. Heyn, T. Don Tilley, B. E. Bursten, K. W. Luth, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4712–4718.

[12] U. Kölle, A. Hörnig, U. Englert, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *453*, 225–261.

[13] U. Kölle, B.-S. Kang, U. Englert, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *420*, 227–235.

[14] U. Kölle, M. H. Wang, U. Englert, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *453*, 127–231.

[15] U. Kölle, T. Rütger, W. Kläui, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, 99–103.

[16] Von den beiden Isomeren von $[\text{CpFe}(\text{CO})\text{SPh}]_2$ besitzt das *cis*-Isomere nach Röntgenstrukturanalyse, G. Ferguson, C. Hanaway, K. M. S. Islam, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1165–1166, zwei parallele CO-Gruppen und aus diesem Grunde nur eine ν_{CO} -Schwingung im IR-Spektrum. In der Folge wurde auch bei entsprechenden Ru-Derivaten jeweils dem Isomer mit nur einer CO-Schwingung die *cis*-Konfiguration zugeordnet.

[17] T. Blackmore, M. I. Bruce, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2158–2162.

[18] Y. Mizobe, M. Hosomizu, J.-I. Kawabata, M. Hidai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1226–1227.

[19] M. L. H. Green, D. K. P. Ng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 11–15.

[20] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57767, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[211/93]