

ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE MIT SCHWEFELLIGANDEN

XX *. RUTHENIUM(II)-CO- UND PHOSPHINKOMPLEXE MIT [Ru(SNNS)]-FRAGMENTEN, DIE DIE VIERZÄHNIGEN THIOLAT-AMIN-LIGANDEN bmae^{2-} bzw. bmab^{2-} ENTHALTEN [$\text{bmae}^{2-} = 1,2\text{-BIS}(2\text{-MERCAPTOANILINO})\text{-ETHAN}(-2)$; $\text{bmab}^{2-} = 2,3\text{-BIS}(2\text{-MERCAPTOANILINO})\text{BUTAN}(-2)$]

DIETER SELLMANN*, ULRICH REINEKE,

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen (BR Deutschland)

GOTTFRIED HUTTNER und LASZLO ZSOLNAI

Fakultät für Chemie der Universität, Postfach 7733, D-7750 Konstanz (BR Deutschland)

(Eingegangen den 24. Februar 1986)

Summary

In order to compare the influence of thiolate amine and thiolate thioether ligands on the reactivity of Ru^{II} centers, the complexes $[\text{Ru}(\text{bmae})]$ and $[\text{Ru}(\text{bmab})]$ have been synthesized. These are isoelectronic to $[\text{Ru}(\text{dttd})]$ complexes [$\text{bmae}^{2-} = 1,2\text{-bis}(2\text{-mercapto-anilino})\text{ethane}(-2)$; $\text{bmab}^{2-} = 2,3\text{-bis}(2\text{-mercapto-anilino})\text{butane}(-2)$; $\text{dttd}^{2-} = 2,3,8,9\text{-dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecane}(-2)$]. The complexes $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{THF})\text{Cl}_2]$, $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_4\text{Cl}_2]$ and $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ are treated with bmae-Na_2 or bmab-Na_2 to give the compounds $[\text{RuL}_2(\text{bmae})]$ and $[\text{RuL}_2(\text{bmab})]$ respectively ($\text{L} = \text{CO}, \text{PMe}_3, \text{PPh}_3$). These complexes are generally less reactive than the corresponding $[\text{RuL}_2(\text{dttd})]$ compounds. UV photolysis of $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ in the presence of PMe_3 yields $[\text{Ru}(\text{CO})\text{PMe}_3(\text{bmae})]$; the bmae ligand proves to be photostable. In contrast to the substitution-labile $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{-dttd}]$, the bmae complex $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{bmae})]$ proves to be substitution-inert. Since the X-ray structure analysis yields no hints of structural anomalies for $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{bmae})]$, electronic reasons might cause the different substitution behaviour of $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{bmae})]$ and $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{dttd}]$.

The stabilization of five-coordinate intermediates by the π -donor properties of the sulfur donor atoms should be better in the case of $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)\text{dttd}]$ than in the case of $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{bmae})]$.

* XIX. Mitteilung s. Ref. 1.

Zusammenfassung

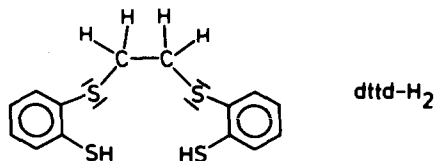
Um den Einfluss von Thiolat-amin-liganden und Thiolat-thioether-liganden auf die Reaktivität von Ru^{II}-Zentren vergleichen zu können, wurden die zu den [Ru(dttd)]-Komplexen, (dttd²⁻ = 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan(-2)), isoelektronischen Verbindungen mit den vierzähligen Thiolat-amin-liganden bmae²⁻, [bmae-H₂ = 1,2-Bis(2-mercaptoanilino)ethan] und bmab²⁻, [bmab-H₂ = 2,3-Bis(2-mercaptoanilino)butan], synthetisiert. [Ru(CO)₃(THF)Cl₂], [Ru(PMe₃)₄Cl₂] und [Ru(PPh₃)₂(CH₃CN)₂Cl₂] ergeben mit bmae-Na₂ bzw. bmab-Na₂ [Ru(L)₂bmae] bzw. [Ru(L)₂bmab] (L = CO, PMe₃, PPh₃), die durchweg weniger reaktiv als die entsprechenden [Ru(dttd)]-Verbindungen sind. Die UV-Photolyse von [Ru(CO)₂bmae] in Gegenwart von PMe₃ liefert [Ru(CO)(PMe₃)bmae]; der bmae-Ligand erweist sich dabei als photostabil. [Ru(PPh₃)₂bmae] ist im Gegensatz zu dem substitutionslabilen [Ru(PPh₃)₂dttd] praktisch substitutionsinert. Da die Röntgenstrukturanalyse für [Ru(PPh₃)₂bmae] keine Strukturanomalien ergibt, dürften elektronische Gründe das unterschiedliche Substitutionsverhalten von [Ru(PPh₃)₂bmae] und [Ru(PPh₃)₂dttd] verursachen.

Hierfür kommt in erster Linie die Stabilisierung koordinativ ungesättigter Zwischenstufen mit fünffach koordiniertem Ruthenium durch die π -Donoreigenschaften der Schwefeldonoratome in Frage, die für [Ru(PPh₃)₃(dttd)] besser als für [Ru(PPh₃)₃(bmae)] sein sollte.

Einleitung

Schwefelkoordinierte Übergangsmetalle bilden die aktiven Zentren vieler Elektronentransfer-Enzyme und Oxidoreduktasen [2]. Als Grund für die Bevorzugung von Schwefelliganden in diesen Enzymen wurden bisher hauptsächlich die guten Redox Eigenschaften vieler Metall-Schwefel-Komplexe angesehen [3]. Wie sich jetzt zu zeigen beginnt, müssen dafür auch andere Eigenschaften von Schwefelliganden in Betracht gezogen werden: Schwefel- und insbesondere Thiolatliganden können nicht nur ungewöhnliche Koordinationszahlen und Elektronenkonfiguration von Metallen, wie z.B. in [Cr(CO)₃(C₆H₄S₂)]²⁻ [4], sondern durch die Ausbildung von RS⁻ ··· H ··· X-Wasserstoffbrücken auch energetisch ungünstige Reaktionszwischenstufen wie Diazen in [μ -N₂H₂{Ru(PPh₃)dttd}₂] [5] stabilisieren.

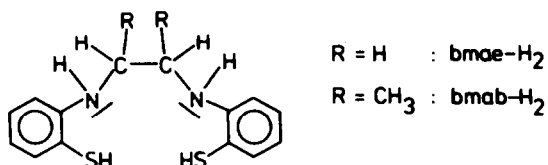
An den von uns unter diesen Gesichtspunkten untersuchten Übergangsmetallkomplexen, die den vierzähligen Schwefelliganden dttd²⁻ = 2,3,8,9-Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadecan(-2) enthalten, haben wir inzwischen häufiger beobachtet,



dass der dttd-Ligand im Massenspektrometer, photolytisch wie auch durch sehr milde Reduktionsmittel, z.B. Ethanthiolat, unter Verlust der C₂H₄-Brücke in *o*-Benzoldithiolatliganden gespalten wird [6]. Der grosse Einfluss von CO- und PMe₃-

Koliganden auf die Knüpfung bzw. die Abspaltung von C_2H_4 -Brücken zwischen zwei *o*-Benzoldithiolatliganden ist von uns kürzlich berichtet worden [7].

In den zu $dttd^{2-}$ isoelektronischen und ebenfalls vierzähligen Thiolat-aminliganden $bmae^{2-}$ (= 1,2-Bis(2-mercaptoanilino)ethan(-2)) sowie $bmab^{2-}$ (= 2,3-

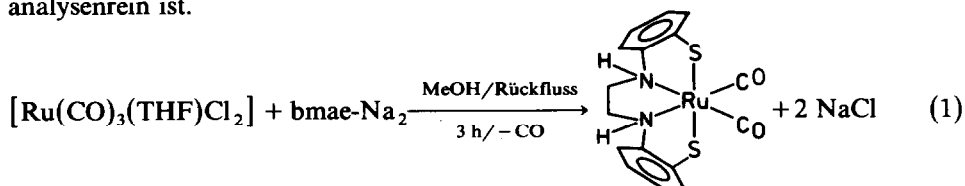


Bis(2-mercaptoanilino)butan(-2)) sollte eine solche C_2H_4 -Abspaltung wegen der grösseren Stabilität von N-C-Bindungen erschwert sein.

Wir haben deswegen versucht, davon Ru^{II} -Komplexe zu erhalten, die isoelektronisch zu $[Ru(dttd)]$ -Komplexen [8], aber photolyse- wie auch reduktionsstabiler sind. Die Synthese der Liganden $bmae^{2-}$ bzw. $bmab^{2-}$ wurde erstmals von Corbin und Work bereits 1974 beschrieben [9], ihre Koordinationseigenschaften bisher aber praktisch ausschliesslich gegenüber Molybdän in hohen Oxidationsstufen untersucht [10,11].

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Reaktion nach Gl. 1 bildet sich $[Ru(CO)_2bmae]$, das aus der siedenden Lösung als farbloses Pulver ausfällt und nach Filtration und Waschen mit MeOH analysenrein ist.



$[Ru(CO)_2bmae]$ ist in DMSO, DMF und THF gut, in MeOH und CH_2Cl_2 nur noch mässig und in Petrolether oder Benzol praktisch unlöslich. Die $\nu(CO)$ -Absorptionen treten im KBr-IR-Spektrum bei 2050 und 1980 cm^{-1} auf und weisen somit nur geringfügig niedrigere Frequenzen als $[Ru(CO)_2dttd]$ (2055/2005 cm^{-1}) auf. Im IR-KBr-Spektrum ist für den $bmae$ -Liganden besonders charakteristisch die intensive $\nu(NH)$ -Bande, die z.B. bei $[Ru(CO)_2bmae]$ bei 3080 cm^{-1} erscheint. Im 1H -NMR-Spektrum von $[Ru(CO)_2bmae]$ in $DMSO-d_6$ lässt sich der $bmae$ -Ligand anhand des Multipletts für die C_2H_4 -Gruppe bei 2.6–3.2 ppm und des Multipletts der aromatischen Protonen bei 6.8–7.3 ppm charakterisieren. Den NH-Protonen lässt sich das breite Signal bei 7.9 ppm zuordnen, wobei die relativ grosse Tieffeldverschiebung eventuell eine gewisse Acidität der NH-Protonen widerspiegelt.

In den Massenspektren werden für die $[Ru(bmae)]$ - und $[Ru(bmab)]$ -Komplexe durchwegs die Molekülionen beobachtet, für $[Ru(CO)_2bmae]$ z.B. bei $m/e = 432$. Bereits massenspektroskopisch lässt sich somit die von uns gegenüber den $dttd$ -Komplexen erwartete grössere Stabilität der C_2H_4 -Brücke bei diesen Systemen beobachten.

$[Ru(CO)_2bmae]$ ist chemisch ähnlich unreaktiv wie $[Ru(CO)_2dttd]$ und als Feststoff wie auch in THF- bzw. in DMSO-Lösung weitgehend luftstabil. Eine thermi-

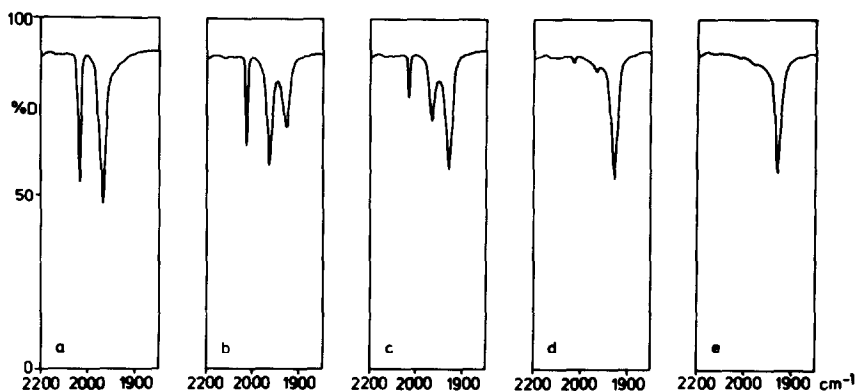
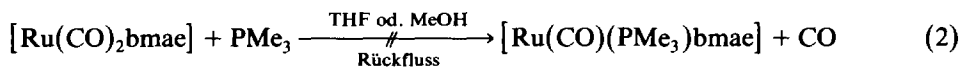
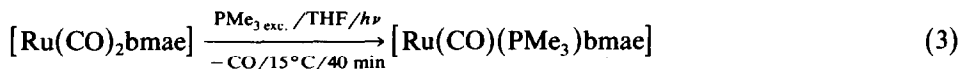


Fig. 1. $\nu(\text{CO})$ -Bereich der IR-Spektren (in THF) von (a) $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{bmae}] + \text{PMe}_3$, (b) nach 10 min Bestrahlung, (c) nach 20 min Bestrahlung, (d) nach 40 min Bestrahlung, (e) nach 3 h Bestrahlung.

sche CO-Substitution durch PMe_3 in siedendem MeOH oder THF gemäss Gl. 2 ist nicht möglich:

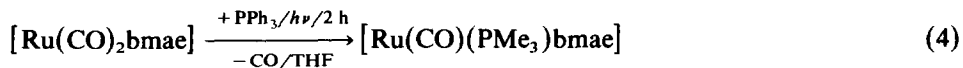


Hingegen lässt es sich – im Gegensatz zu $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{dtttd}]$ – gemäss Gl. 3 photolytisch glatt und praktisch quantitativ in den PMe_3 -Komplex überführen, ohne dass



eine Zersetzung des bmae-Liganden zu beobachten ist. Die Bildung von $[\text{Ru}(\text{CO})\text{PMe}_3(\text{bmae})]$ kann bequem IR-spektroskopisch anhand der $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1925 cm^{-1} verfolgt werden (Fig. 1); eine Abspaltung des zweiten CO-Liganden erfolgt auch bei längerer Bestrahlungsdauer nicht.

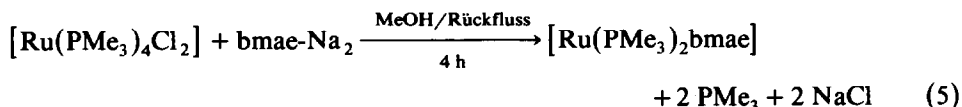
Die entsprechende Reaktion mit PPh_3 zu $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{bmae}]$ gemäss Gl. 4 verläuft wesentlich schleppender, erfordert daher erheblich längere Bestrahlungszeiten und liefert zusätzlich nicht näher identifizierte Nebenprodukte. Auch nach 2 h UV-Bestrahlung sind IR-spektroskopisch noch Reste von $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{bmae}]$ in der Reaktionslösung zu erkennen.



$[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{bmae}]$ wird nach Umfällung aus THF/MeOH als hellgelbes Pulver erhalten und elementaranalytisch sowie spektroskopisch (Tab. 2) charakterisiert.

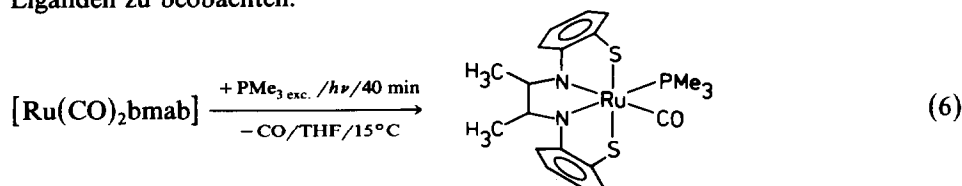
Um zu prüfen, ob sich mit dem $[\text{Ru}(\text{bmae})]$ -System solvensstabilisierte Komplexe wie z.B. $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{THF})\text{bmae}]$ oder $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})\text{bmae}]$ erhalten lassen, wurde $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{bmae}]$ in THF bzw. CH_3CN UV-bestrahlt. Dabei nimmt die Intensität beider $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen gleichmässig ab, ohne dass eine Monocarbonylspezies auftritt. Einleiten von CO in diese Lösungen ergibt hauptsächlich wieder $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{bmae}]$; in geringer Menge bilden sich auch andere Carbonylkomplexe, die bislang aber nicht näher charakterisiert wurden.

$[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{bmae}]$, das sich aus $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{bmae}]$ nicht erhalten liess, bildet sich gemäss Gl. 5 und fällt dabei in gelben Mikrokristallen aus der Reaktionslösung aus:



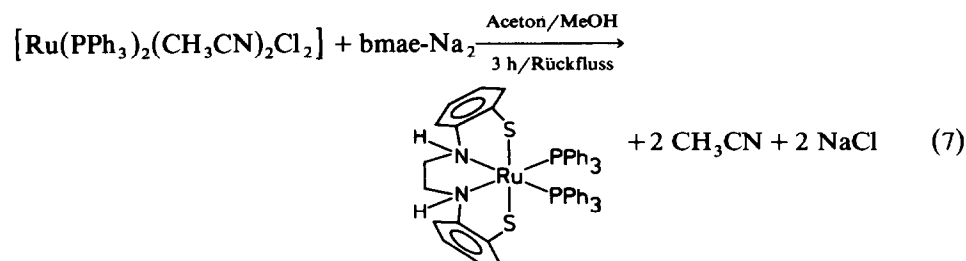
Es erwies sich bislang als ebenso reaktionsträge wie das isoelektronische $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{dtttd}]$ und reagierte z.B. mit CO auch unter drastischen Bedingungen nicht zu $[\text{Ru}(\text{CO})\text{PMe}_3(\text{bmae})]$.

Bei den entsprechenden $[\text{Ru}(\text{bma})]$ -Komplexen interessierte uns der Einfluss der Brücken-Methylgruppen auf Reaktivität, Stabilität und vor allem auf die Löslichkeit der Verbindungen. $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{bmab}]$ und $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{bmab}]$ sind analog zu Gl. 1 und 5 zu erhalten. Bei der Umsetzung nach Gl. 6 ist ebenfalls keine Zersetzung des Liganden zu beobachten.



Die $\nu(\text{CO})$ -bzw. $\nu(\text{NH})$ -Absorptionen der bmab-Komplexe weichen nur geringfügig von denen der bmae-Komplexe ab, und auch chemisch weisen bmae- und bmab-Komplexe gleiche Eigenschaften auf. Deutlich besser ist jedoch die Löslichkeit der bmab-Komplexe in vielen Lösungsmitteln einschliesslich MeOH; $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{bmab}]$ z.B. ist sogar noch in Et_2O oder Toluol löslich.

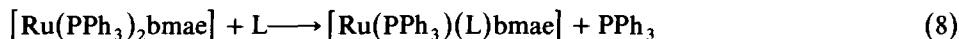
Von besonderem Interesse war für uns $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{bmae}]$, weil wir von diesem Komplex ein ähnliches Substitutionsverhalten wie von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{dtttd}]$ erwarteten, in dem ein PPh_3 -Ligand leicht durch $\text{L} = \text{CO}, \text{N}_2\text{H}_4, \text{NH}_3, \text{NO}, \text{PMe}_3$ und viele andere kleine Liganden unter Bildung von $[\text{Ru}(\text{L})(\text{PPh}_3)_2\text{dtttd}]$ substituiert werden kann [8,12]. $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{bmae}]$ wird bei der heterogenen Reaktion gemäss Gl. 7, bei



der sich der suspendierte CH_3CN -Komplex in den ebenfalls suspendierten bmae-Komplex umwandelt, als orangefelbes Pulver erhalten. Die $\nu(\text{NH})$ -Schwingung des bmae-Liganden in $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{bmae}]$ tritt im KBr-IR-Spektrum als scharfe und intensive Bande bei 3230 cm^{-1} und somit deutlich höher als bei $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{bmae}]$ sowie $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{bmae}]$ (3160 bzw. 3080 cm^{-1}) auf.

Entgegen unseren Erwartungen erwies sich $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{bmae}]$ als praktisch substituitionsinert, und auch unter drastischen Reaktionsbedingungen liessen sich bis-

lang keine Reaktionen gemäss Gl. 8 erzielen.



(L = N₂H₄, CO, N₃⁻)

Weder in siedendem MeOH noch in THF trat mit einem grossen Überschuss von N₂H₄, NEt₄N₃ oder CO bei Normaldruck Substitution ein. Diese wegen der Substitutionslabilität des isoelektronischen Thiolato-thioether Komplexes [Ru(PPh₃)₂dttd] völlig unerwartete Substitutionsträgheit von [Ru(PPh₃)₂bmae] war der Grund, eine Röntgenstrukturanalyse davon durchzuführen, insbesondere auch, um sicherzustellen, dass es die in Gl. 7 angedeutete Struktur aufweist.

Röntgenstrukturanalyse von [Ru(PPh₃)₂bmae] · CH₂Cl₂

Geeignete Einkristalle von [Ru(PPh₃)₂bmae] wurden bei -20°C aus CH₂Cl₂ durch Überschichten mit MeOH in Form des Solvats [Ru(PPh₃)₂bmae] · CH₂Cl₂ erhalten. Zellkonstanten und Beugungsintensitäten wurden auf einem Syntex P3-Diffraktometer unter folgenden Bedingungen bestimmt. λ-(Mo-K_α) 71.069 pm, Graphitmonochromator, T 233 K, ω-scan, Δω = 1°, 2.3 ≤ ω̇ ≤ 29.3 min⁻¹, 2° ≤ 2θ ≤ 44°. Von 5300 unabhängigen Beugungsintensitäten wurden 4756 (I ≥ 2σ) für die direkte Lösung und Verfeinerung der Struktur mit dem Programmsystem SHELXTL [13] verwendet. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden berechnet (R₁ = 0.048; R₂ = 0.068).

[C₅₁H₄₆N₂P₂S₂Cl₂Ru] (984.9): Raumgruppe C2c, a 2114(2), b 1411(1), c 2924(2) pm, β 97.43(6)°, V 8664,8 × 10⁶ pm³, Z = 8, d_{ber.} 1.51 g cm⁻³, linearer Absorptionskoeffizient μ 6.5 cm⁻¹.

Beschreibung und Diskussion der Struktur

Die Elementarzelle enthält acht Complexmoleküle sowie acht Solvatmoleküle CH₂Cl₂, von denen jeweils vier kristallographisch unabhängig sind. In den Complexmolekülen liegen verzerrt pseudooktaedrisch koordinierte Ru-Zentren vor, die von jeweils zwei cis-ständigen N- bzw. P-Atomen sowie zwei trans-ständigen S-Atomen umgeben sind (Fig. 2). Wichtige Abstände und Winkel sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Die für [Ru(PPh₃)₂bmae] ermittelten Abstände und Winkel weisen im wesentlichen die auch bei anderen Ru^{II}-Komplexen gefundenen Werte auf. Die mittleren Ru-S- (237.3 pm) sowie die Ru-P-Abstände (232.5 pm) entsprechen z.B. etwa den Abständen in [μ-N₂H₂{Ru(PPh₃)dttd}₂], das mittlere Ru-P- bzw. Ru-S-Abstände von 231.8 bzw. 234.3 pm besitzt [5]; die Ru-N-Abstände (216.5 pm) sind mit normalen Ru-N-Einfachbindungen vereinbar. Die relativ grossen Abweichungen der Winkel im RuS₂N₂-Gerüst von 90° lassen sich auf den kleinen Chelatwinkel zurückführen, der durch die Amin-N-Atome im vierzähligen bmae-Liganden erzwingen wird. Vergleichbare Abstände und Winkel sind z.B. in [Ru(N₃)(N₂)(H₂NC₂H₄NH₂)₂]PF₆ zu finden, das im [Ru(NH₂C₂H₄NH₂)]-Gerüst Ru-N-Abstände von 212.5 pm bzw. NRuN-Winkel von 81.6° aufweist [14]; gleiche Ru-N-Abstände werden auch z.B. im [μ-N₂{Ru(NH₃)₅}₂]⁴⁺-Ion beobachtet (Ru-N(NH₃) 213 pm) [15]. Ein noch kleinerer Chelatwinkel von 74.7° für die N-M-N-Einheit wird übrigens in dem Mo^{VI}-Komplex [Mo(O)₂bmae] beobachtet [16]; dieser Komplex weist jedoch auch deutlich andere Metall-N- sowie -S-

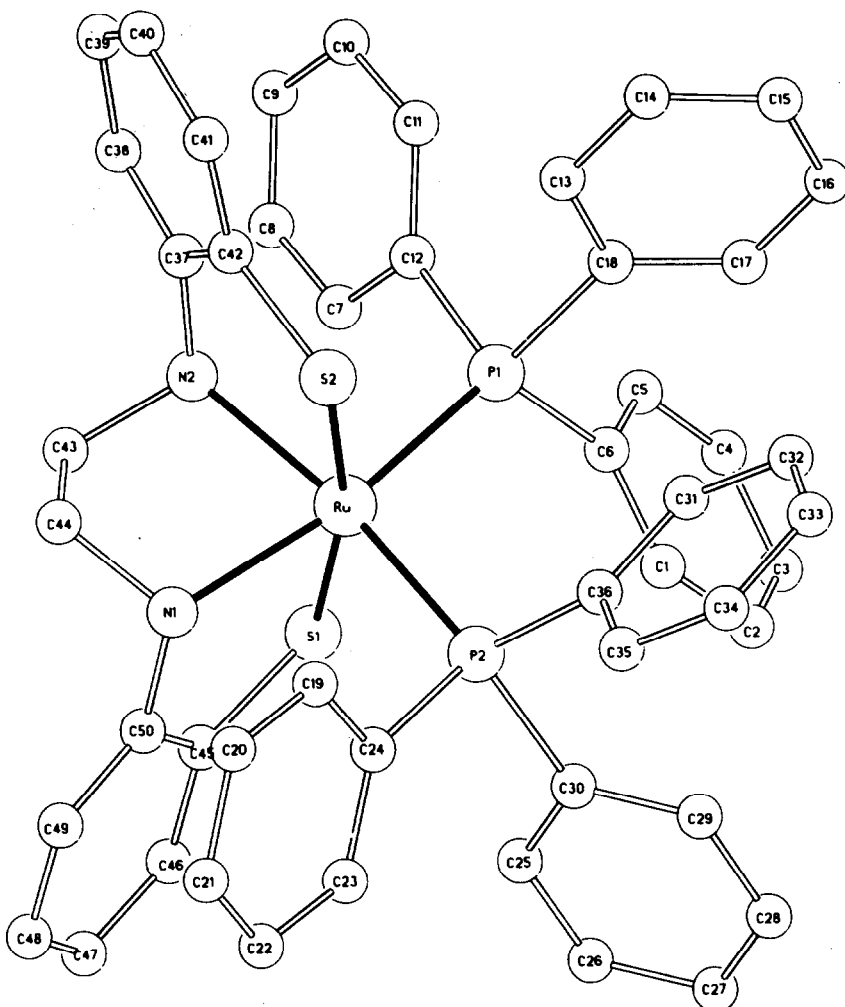
Fig. 2. Molekülstruktur von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{bmae}]$.

TABELLE 1

AUSGEWÄHLTE ATOMABSTÄNDE (pm) UND WINKEL ($^\circ$) IN $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{bmae}]$

| | | | |
|-------------|-----------|---------------|----------|
| Ru–N(1) | 217.4(6) | N(1)–Ru–N(2) | 79.5(2) |
| Ru–N(2) | 215.7(6) | N(2)–Ru–S(2) | 82.8(2) |
| Ru–S(1) | 237.5(2) | S(2)–Ru–P(1) | 97.4(1) |
| Ru–S(2) | 237.1(3) | P(1)–Ru–P(2) | 103.5(1) |
| Ru–P(1) | 231.9(2) | P(2)–Ru–S(1) | 97.1(1) |
| Ru–P(2) | 233.2(3) | S(1)–Ru–N(1) | 82.6(2) |
| S(1)–C(45) | 175.1(7) | S(1)–Ru–S(2) | 167.9(1) |
| S(2)–C(42) | 174.4(8) | Ru–N(1)–C(50) | 114.6(4) |
| N(1)–C(50) | 146.1(9) | Ru–N(1)–C(44) | 108.1(4) |
| N(2)–C(37) | 145.2(9) | Ru–S(1)–C(45) | 99.0(2) |
| N(1)–C(44) | 148.3(9) | Ru–S(2)–C(42) | 98.9(2) |
| N(2)–C(43) | 149.1(9) | N(1)–Ru–P(1) | 166.4(2) |
| C(43)–C(44) | 149.1(10) | N(2)–Ru–P(1) | 88.4(2) |

Abstände auf (Mo-S 242.7; Mo-N 236.8 pm). In $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Ru}(\text{PPh}_3)\text{dttd}\}_2]$ hingegen, das im vierzähligen Liganden ausschliesslich die grösseren S-Atome enthält, weichen die entsprechenden Winkel nur maximal 4° von 90° ab.

Insgesamt betrachtet weist also die Struktur von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{bmae})]$ keine Anomalien auf. Unter der Voraussetzung, dass dies auch für (das röntgenstrukturanalytisch noch nicht bestimmte) $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{dttd}]$ gilt, lassen sich die unerwartet grossen Reaktivitätsunterschiede von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{bmae}]$ und dem isoelektronischen $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{dttd}]$ bei Substitutionsreaktionen somit wahrscheinlich nicht durch sterische, sondern eher durch elektronische Effekte erklären. In erster Linie kommt dafür die Stabilisierung koordinativ ungesättigter Zwischenstufen durch die π -Donoreigenschaften von Schwefelliganden in Frage, wie sie bereits für $[\text{Cr}$ -

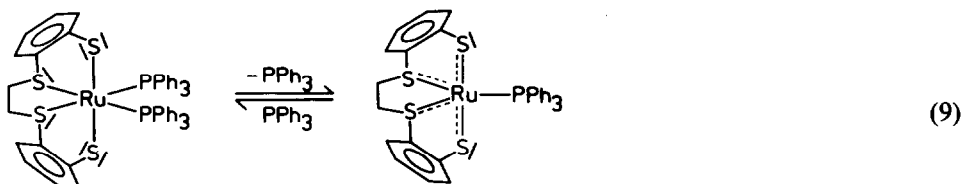
TABELLE 2

AUSGEWÄHLTE SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER KOMPLEXE

| Komplex (Farbe) | IR (im KBr) (cm^{-1}) | NMR, δ (ppm) rel. TMS | |
|--|--|---|---|
| | | ^1H | ^{13}C |
| $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{bmae}]$ (weiss) | $\nu(\text{CO})$ 2050, 1980 $\nu(\text{NH})$ 3080 | 2.6–3.2 (m, $\text{C}_2\text{H}_4, 4$) ^a 6.8–7.3 (m, $\text{C}_6\text{H}_4, 8$) 7.9 (NH, 2) | – |
| $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{bmae}]$ (gelb) | $\nu(\text{NH})$ 3160 | 1.0–1.2 (m, $\text{PMe}_3, 18$) ^a 2.5–3.3 (m, $\text{C}_2\text{H}_4, 4$) 6.7–7.4 (m, $\text{C}_6\text{H}_4 + \text{NH}, 10$) | – |
| $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{bmae}]$ (weiss) | $\nu(\text{CO})$ 1930 $\nu(\text{NH})$ 3095 | 1.2 (d, $\text{PMe}_3, 9$) ^{a, c} 2.5–3.3 (m, $\text{C}_2\text{H}_4, 4$) 6.7–7.4 (m, $\text{C}_6\text{H}_4 + \text{NH}, 10$) | – |
| $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{bmae}]$ (gelb) | $\nu(\text{CO})$ 1935 $\nu(\text{NH})$ 3145, 3265 | 2.35 und 3.2 (m, $\text{C}_2\text{H}_4, 4$) ^b 5.0 und 6.45–7.8 (m, $\text{C}_6\text{H}_4 + \text{NH}, 25$) | – |
| $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{bmae}]$ (orange-gelb) | $\nu(\text{NH})$ 3230 | 2.3 und 3.45 ($\text{C}_2\text{H}_4, 4$) ^b 4.5 (NH, 2) 6.1–7.6 (arom. H, 38) | 57 (t, C_2H_4) ^b 119–138 (m, arom. C–H) 148 und 154 (arom. C–S, C–N) |
| $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{bmab}]$ (hellgelb) | $\nu(\text{CO})$ 2035, 1965 $\nu(\text{NH})$ 3140 | 1.05 ($\text{CH}_3, 6$) ^a 3.1–3.6 (m, $\text{C}_2\text{H}_2, 2$) 6.8–7.3 (m, $\text{C}_6\text{H}_4, 8$) 7.45 (NH, 2) | 18 (q, $\text{CH}_3, 6$) ^a 69 (d, $\text{C}_2\text{H}_4, 2$) 123–135 (m, arom. C–H, 8) 148 und 154 (s, arom. C–S bzw. C–N, 4) 201 (s, CO, 2) |
| $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{bmab}]$ (gelb) | $\nu(\text{NH})$ 3185 | 1.1 (m, $\text{PMe}_3 + \text{CH}_3, 24$) ^a 2.95 und 3.8 ($\text{C}_2\text{H}_2, 2$) 5.7 (NH, 2) 6.55–7.25 (m, $\text{C}_6\text{H}_4, 8$) | 22 (m, $\text{PMe}_3 + \text{CH}_3$) ^a 63 und 67 (d, C_2H_2) 120–160 (m, arom. C) |
| $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{bmab}]$ (gelb) | $\nu(\text{CO})$ 1930 $\nu(\text{NH})$ 3155 | 1.2 (m, $\text{PMe}_3 + \text{CH}_3, 15$) ^a 2.9–4.1 (m, $\text{C}_2\text{H}_2, 2$) 6.3–7.3 (m, $\text{C}_6\text{H}_4 + \text{NH}, 10$) | – |

^a In $\text{DMSO}-d_6$. ^b In CD_2Cl_2 . ^c $J(\text{PCH}_3)$ 10 Hz.

$(\text{CO})_3\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$ diskutiert worden sind. Die Stabilisierung koordinativ ungesättigter Zwischenstufen sollte danach mit der Zahl der koordinierten S-Atome wachsen und dürfte die Bildung einer $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)\text{dtttd}]$ -Zwischenstufe nach Gl. 9 im



Vergleich zu der isoelektronischen $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)\text{bmae}]$ -Spezies begünstigen.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter N_2 in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt und, soweit möglich, IR-spektroskopisch verfolgt. Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: Zeiss Infrarot-Spektralphotometer IMR 16, JEOL JNM-PX 60- und JNM-GX 270 FT-NMR-Spektrometer, Varian MAT 212 Massenspektrometer. Als Bestrahlungsquelle diente ein 150 W-Hg-Hochdruckbrenner der Fa. Original Quarzlampen GmbH, Hanau. Die Ausgangsverbindungen wurden nach loc. cit. dargestellt: bmae-H_2 und bmab-H_2 [9], PMe_3 [17], $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{THF})\text{Cl}_2]$ [18], $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_4\text{Cl}_2]$ [8] und $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ [19].

Synthesen

$[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{bmae}]$. 46 mg (2 mmol) Natrium werden in 30 ml MeOH gelöst und mit 280 mg (1.01 mmol) bmae-H_2 versetzt. Nach dem vollständigen Auflösen des Liganden wird eine Lösung von 310 mg (0.95 mmol) $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{THF})\text{Cl}_2]$ in 20 ml MeOH zugegeben und 3 h unter Rückfluss gekocht. Das dabei ausgefallene, farblose $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{bmae}]$ wird abfiltriert, mit insgesamt 20 ml MeOH gewaschen und 6 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 320 mg (78% d. Th. bez. auf $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{THF})\text{Cl}_2]$), Elementaranalyse: Gef.: C, 44.60; H, 3.31; N, 6.50. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Ru}$ (431.48) ber.: C, 44.54; H, 3.27; N, 6.49%. Molmasse: 432 (^{102}Ru , FD-massenspektroskopisch).

$[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{bmae}]$. 30 mg (1.3 mmol) Natrium werden in 40 ml MeOH gelöst und mit 190 mg (0.69 mmol) bmae-H_2 versetzt. Nach der Zugabe von 300 mg (0.63 mmol) $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_4\text{Cl}_2]$ wird die Lösung 3 h unter Rückfluss gekocht, wobei gelbes, mikrokristallines $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{bmae}]$ ausfällt, das abfiltriert, mit insgesamt 20 ml MeOH gewaschen und 4 h im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 240 mg (72% d. Th. bez. auf $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_4\text{Cl}_2]$). Elementaranalyse: Gef.: C, 45.55; H, 6.05; N, 5.29. $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{S}_2\text{P}_2\text{Ru}$ (527.61) ber.: C, 45.53; H, 6.11; N 5.31%. Molmasse: 528 (^{102}Ru , EI- und FD-massenspektroskopisch).

$[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{bmae}]$. Eine Suspension von 100 mg (0.23 mmol) $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{bmae}]$ und 0.4 ml (3.8 mmol) PMe_3 in 30 ml THF wird bei 15°C unter gelegentlichem Einleiten von N_2 bestrahlt, bis im IR-Spektrum der Lösung die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen des $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{bmae}]$ vollständig verschwunden sind (ca. 40 min). Nach dem Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile wird $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{bmae}]$ durch Umkristallisieren aus MeOH als farbloser, mikrokristalliner Feststoff erhalten. Ausbeute: 70 mg (63% d. Th.), Elementaranalyse: Gef.: C, 45.05; H, 4.80; N, 5.81. $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{ON}_2\text{S}_2\text{PRu}$ (479.54) ber.: C, 45.08, H, 4.83; N, 5.84%. Molmasse: 480 (^{102}Ru , EI- und FD-massenspektroskopisch).

[Ru(CO)(PPh₃)₂bmae]. 200 mg (0.46 mmol) [Ru(CO)₂bmae] und 1 g (3.8 mmol) PPh₃ werden in 60 ml THF gelöst und 2 h unter gelegentlichem Einleiten von N₂ bestrahlt. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels erhält man ein hellgelbes Rohprodukt, das durch Umfällen aus THF/MeOH (1/3) in analysenreines [Ru(CO)(PPh₃)₂bmae] überführt werden kann. Ausbeute: 70 mg (23% d. Th.), Elementaranalyse: Gef.: C, 59.59; H, 4.38; N, 4.22. C₃₃H₂₉ON₂S₂PRu (665.74) ber.: C, 59.53; H, 4.39; N, 4.21%. Molmasse: 666 (¹⁰²Ru, EI- und FD-massenspektroskopisch).

[Ru(PPh₃)₂bmae]. 60 mg (2.6 mmol) Natrium werden in 20 ml MeOH gelöst und mit 380 mg (1.38 mmol) bmae-H₂ versetzt. Nach der Zugabe von 1.04 g (1.34 mmol) [Ru(PPh₃)₂(CH₃CN)₂Cl₂] in 30 ml Aceton wird 3 h unter Rückfluss gekocht. Der gebildete, orangegelbe Feststoff wird abfiltriert, mit 40 ml MeOH sowie mit 50 ml Et₂O gewaschen und 6 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 780 mg (65% d. Th. bez. auf [Ru(PPh₃)₂(CH₃CN)₂Cl₂]), Elementaranalyse: Gef.: C, 66.73; H, 4.93; N, 3.11. C₅₀H₄₄N₂S₂P₂Ru (900.00) ber.: C, 66.72; H, 4.93; N, 3.11%. Molmasse: 900 (¹⁰²Ru, EI-massenspektroskopisch).

[Ru(CO)₂bmab]. 46 mg (2 mmol) Natrium werden in 20 ml MeOH gelöst und mit 0.3 ml (ca. 1.1 mmol) bmab-H₂ versetzt. Nach Zugabe von 228 mg (1 mmol) [Ru(CO)₃(THF)Cl₂] wird die Lösung 4 h unter Rückfluss gekocht. Das dabei ausgefallene, blassgelbe [Ru(CO)₂bmab] wird nach dem Einengen auf ca. 20 ml abfiltriert, mit 10 ml MeOH gewaschen und 6 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 110 mg (24% d. Th. bez. auf [Ru(CO)₃(THF)Cl₂]), Elementaranalyse: Gef.: C, 47.04; H, 3.95; N, 6.09. C₁₈H₁₈O₂N₂S₂Ru (459.53) ber.: C, 47.04; H, 3.95; N, 6.10%. Molmasse: 460 (¹⁰²Ru, FD-massenspektroskopisch).

[Ru(CO)(PMe₃)₃bmab]. 100 mg (0.22 mmol) [Ru(CO)₂bmab] werden in 25 ml THF gelöst, mit 0.4 ml (3.8 mmol) PMe₃ versetzt und unter gelegentlichem Einleiten von N₂ bestrahlt, bis im IR-Spektrum der Lösung die ν(CO)-Absorptionen des [Ru(CO)₂bmab] vollständig verschwunden sind. Nach dem Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile wird der gelbe Rückstand in MeOH gelöst und filtriert. Nach erneutem Abkondensieren des Lösungsmittels bleibt hellgelbes [Ru(CO)(PMe₃)₃bmab] zurück, das mit 25 ml Et₂O gewaschen und 6 h im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 50 mg (45% d. Th.), Elementaranalyse: Gef.: C, 47.33; H, 5.35; N, 5.53. C₂₀H₂₇ON₂S₂PRu (507.60) ber.: C, 47.32; H, 5.36; N, 5.52%. Molmasse: 508 (¹⁰²Ru, EI-massenspektroskopisch).

[Ru(PMe₃)₂bmab]. 46 mg (2 mmol) Natrium werden in 30 ml MeOH gelöst und mit 0.3 ml (ca. 1.1 mmol) bmab-H₂ und 460 mg (0.97 mmol) [Ru(PMe₃)₄Cl₂] versetzt. Nach 4 h Kochen unter Rückfluss und Einengen der Lösung auf ca. 10 ml werden die ausgefallenen, gelben Kristalle abfiltriert, mit insgesamt 10 ml MeOH gewaschen und 6 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 330 mg (61% d. Th. bez. auf [Ru(PMe₃)₄Cl₂]), Elementaranalyse: Gef.: C, 47.61; H, 6.56; N, 5.04. C₂₂H₃₆N₂S₂P₂Ru (555.66) ber.: C, 47.55; H, 6.53; N, 5.04%. Molmasse: 556 (¹⁰²Ru, EI- und FD-massenspektroskopisch).

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie – und der Dr. Otto Röhm Gedächtnisstiftung unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken möchten.

Literatur

- 1 D. Sellmann, M. Waeber, G. Huttner und L. Zsolnai, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- 2 Vergl. dazu: A. Müller und B. Krebs (Hrsg.), *Sulfur, its Significance for Chemistry, for the Geo-, Bio- and Cosmosphere and Technology, Studies in Inorganic Chemistry, Vol. 5*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1984.
- 3 Vergl. dazu z.B. die Redox Eigenschaften von Dithiolen-Komplexen: J.A. McCleverty, *Progr. Inorg. Chem.*, 10 (1968) 49.
- 4 D. Sellmann, W. Ludwig, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 199.
- 5 D. Sellmann, E. Böhlen, M. Waeber, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 984; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 981.
- 6 D. Sellmann, U. Kleine-Kleffmann und L. Zapf, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) 321; D. Sellmann und W. Reisser, *J. Organomet. Chem.*, 297 (1985) 319.
- 7 D. Sellmann und W. Reisser, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 333.
- 8 D. Sellmann und E. Böhlen, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 1026.
- 9 J.L. Corbin und D.E. Work, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 1054.
- 10 J.K. Gardner, N. Pariyadath, J.L. Corbin und E.I. Stiefel, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 897.
- 11 J.T. Spence, M. Minelli und P. Kroneck, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4538.
- 12 D. Sellmann und M. Waeber, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- 13 SHELXTL Programmsystem von Prof. Dr. G.M. Sheldrick, Göttingen (Revision 1983); weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51808, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 14 B.R. Davis und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2768.
- 15 J.M. Treitel, M.T. Flood, R.E. Marsh und H.B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6512.
- 16 A. Bruce, J.L. Corbin, P.L. Dahlstrom, J.R. Hyde, M. Minelli, E.I. Stiefel, J.T. Spence und J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 917.
- 17 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, *Synth. React. Inorg. Metallorg. Chem.*, 4 (1974) 149.
- 18 M.I. Bruce und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1238.
- 19 J.D. Gilbert und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 1749.