

Zur Chemie dreikerniger Carbonylruthenium-Komplexe mit $\mu_3\text{-}\eta^2$ -Sulfonsäurehydrazido-Liganden: Synthese und Molekülstruktur von $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\text{H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Mes}](\text{PPh}_3)$, $\text{HRu}_3(\text{CO})_8[\text{H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Mes}][\text{PPh}_2\text{CC}(\text{Ph})\text{Co}_2(\text{CO})_6]$, $\text{HRu}_3(\text{CO})_8[\text{H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Tol}][\text{PPh}_2(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{PPh}_2]^1$

Gerd Rheinwald, Helen Stoeckli-Evans, Georg Süss-Fink *

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

Eingegangen am 15. May 1995

Abstract

The chemistry of the trinuclear sulfonohydrazido-capped ruthenium clusters ($\mu_2\text{-H}$) $\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{R}]$ (R = Mes or Tol) was studied. Protonation occurs at the Ru_3 metal framework to give a cationic dihydrido cluster, monosubstitution of a carbonyl with phosphine ligands takes place at the ruthenium atom coordinated to the NH_2 group of the hydrazido cap and, for the disubstitution with diphosphine ligands, two different coordination modes are observed.

Zusammenfassung

Die Chemie von dreikernigen, sulfonohydrazidoüberbrückten Clustern des Typs ($\mu_2\text{-H}$) $\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{R}]$ (R = Mes oder Tol) wurde untersucht. Die Protonierung erfolgt unter Ausbildung eines kationischen Dihydrido-Clusters am Ru_3 -Gerüst, die einfache Substitution eines Carbonyl-Liganden erfolgt an dem an die NH_2 -Gruppe der Hydrazido-Kappe gebundenen Rutheniumatom. Für die Disubstituierung mit Diphosphin-Liganden wurden zwei unterschiedliche Arten der Koordination beobachtet.

Keywords: Ruthenium; Carbonylruthenium complexes; Sulfonohydrazido-capped clusters

1. Einleitung

Bei der Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit stickstoffhaltigen Substraten wird häufig ein Abbau des Metallgerüsts zu ein- und zweikernigen Rutheniumkomplexen beobachtet [1]. Im Gegensatz dazu haben wir gefunden, daß Hydrazin und seine organischen Derivate RHNNH_2 (R = H, Ph oder *p*- MeOC_6H_4) zu Dreikernclustern des Typs ($\mu_2\text{-H}$) $\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HNNHR}]$ führen, in denen das Hydrazidofragment mit intaktem Rückgrat als tripodaler dihapto-Ligand an das Ru_3 -Grüst koordiniert ist [2]. Wie wir zeigen konnten, führt der Einsatz von Sulfonsäurehydraziden zur Ausbildung

ähnlicher dreikerniger Cluster des Typs ($\mu_2\text{-H}$) $\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{R}]$ (R = Ph, Tol oder Mes), in denen eine alternative Koordination des Sulfonsäurehydrazido-Liganden beobachtet wird [3]. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Reaktivität dieser Sulfonsäurehydrazido-Cluster.

2. Ergebnisse und Diskussion

Setzt man ($\mu_2\text{-H}$) $\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Mes}]$ (**1**) mit einem 30-prozentigen Überschuß einer etherischen Lösung von HBF_4 (54%) um, entsteht der kationische Cluster ($\mu_2\text{-H}$) $\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Mes}]$ (**2**) (Abb. 1 und Schema 1), der als Tetrafluorborat aus Methylenchlorid in Form feiner gelber Nadeln kristallisiert. Die $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen im IR-

* Corresponding author.

¹ Herrn Professor Marvin D. Rausch zum 65. Geburtstag gewidmet.

Tabelle 1
IR- und ^1H -NMR Daten der Cluster 2–5

Komplex	IR ^a , ν (cm^{-1})	^1H -NMR ^b , δ (ppm)	^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR ^c , δ (ppm)
2	$\nu(\text{NH})$ 3241(w), 3133(w); $\nu(\text{CO})$ 2144(m) 2112(s), 2092(vs), 2055(s), 2035(vs); $\nu(\text{SO})$ 1344(m), 1159(m)	7.16(s, 2H), 5.30(s, 2H), 2.71(s, 6H), 2.36(s, 3H), – 14.99(s, 2H)	
3	$\nu(\text{NH})$ 3277(w), 3192(w); $\nu(\text{CO})$ 2071(s) 2035(vs), 2011(s), 1986(s), 1967(m); $\nu(\text{SO})$ 1335(m), 1161(m)	7.42(m, 15H), 6.90(s, 2H), 3.36(s, 2H), 2.37(s, 6H), 2.33(s, 3H), – 12.27 (d, $^2J_{\text{PH}} = 14.0$ Hz)	33.3(s)
4	$\nu(\text{NH})$ 3262(w), 3196(w); $\nu(\text{CO})$ 2170(w), 2072(s), 2036(vs), 2013(s), 1988(s), 1970(m); $\nu(\text{SO})$ 1333(m), 1158(m)	7.77(m, 3H), 7.65(dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz), 7.46(m, 10H), 6.85(s, 2H), 3.38(s, 2H), 2.37(s, 6H), 2.28(s, 3H), – 12.44(d, 1H, $^2J_{\text{PH}} = 15.3$ Hz)	8.8(s)
5	$\nu(\text{NH})$ 3271(w), 3182(w); $\nu(\text{CO})$ 2096(m), 2071(s), 2062(s), 2038(vs), 2009(s), 1987(m), 1967(m), $\nu(\text{SO})$ 1336(m), 1162(m)	7.67(m, 3H), 7.45(m, 4H), 7.34(m, 8H), 6.89(s, 2H), 3.31(s, 2H), 2.34(s, 3H), 2.27(s, 6H), – 12.41(d, $^2J_{\text{PH}} = 15.5$ Hz)	35.3(s)

^a $\nu(\text{CO})$ in CH_2Cl_2 -Lösung; $\nu(\text{NH})$ und $\nu(\text{SO})$ als KBr-Preßling.^b In CDCl_3 , 400 MHz.^c In CDCl_3 , 90 MHz bezogen auf 85%ige H_3PO_4 .

Dubletts bei $\delta = -12.27$ ppm (**3**), -12.44 ppm (**4**) und -12.41 ppm (**5**) zu erkennen. Im Bereich der aromatischen Protonen zeigt sich bei **3** ein Multiplett bei $\delta = 7.42$ ppm. Bei **4** und **5** erscheinen die beiden unterschiedlichen Phenylreste leicht verschoben und etwas besser aufgespalten. So findet man bei **4** die Signale für die beiden direkt an das Phosphoratom gebundene Phenylgruppen als Multiplett bei $\delta = 7.46$ ppm, wohingegen ein breites Multiplett bei $\delta = 7.77$ ppm den *meta*- und *ortho*-Protonen des Ethinyl-Phenyls und ein gut aufgespaltenes Signal bei $\delta = 7.65$ (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz) ppm den *ortho*-Protonen des Ethinyl-Phenyls zugeordnet werden kann. Bei **5** gestal-

tet sich die Zuordnung wegen der zu geringen Aufspaltung etwas schwieriger. Es erscheinen im Spektrum drei Multipletts, die aus überlagerten Signalen bestehen und grob wie folgt zugeordnet werden können: Das bei $\delta = 7.67$ ppm erscheinende Multiplett besteht aus einem Dublett, das durch ein komplexes Triplet überlagert wird und den *ortho*- sowie dem *para*-Proton des Ethinyl-Phenyls zugeordnet werden kann. Das bei $\delta = 7.45$ ppm erscheinende Multiplett wird durch ein breites Multiplett bei $\delta = 7.34$ ppm überlagert. Die grob zu erkennende Dublett-Struktur und das auf vier Protonen hinweisende Integral deuten darauf hin, daß es sich um die *ortho*-Protonen der direkt an das Phosphoratom

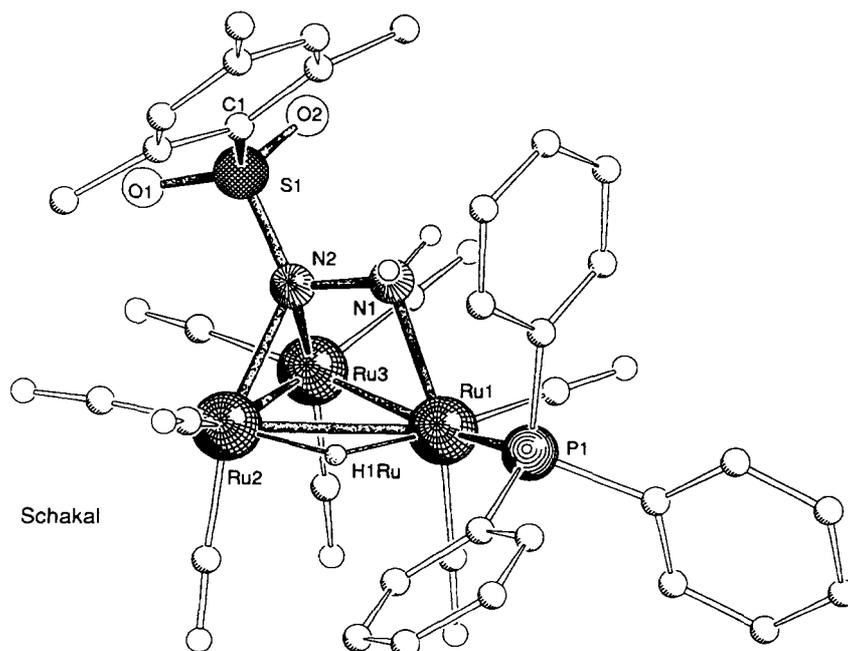
Abb. 3. Molekülstruktur von $\text{HRu}_3(\text{CO})_8[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Mes}]\text{PPh}_3$ (**3**).

Tabelle 2
Wichtige Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **3**

Bindungslängen			
Ru(1)–Ru(2)	2.9187(7)	Ru(1)–H(1Ru)	1.77(5)
Ru(1)–Ru(3)	2.7429(7)	Ru(2)–H(1Ru)	1.65(5)
Ru(2)–Ru(3)	2.6529(7)	N(1)–N(2)	1.464(6)
Ru(1)–P(1)	2.372(2)	S(1)–O(1)	1.427(5)
Ru(1)–N(1)	2.186(4)	S(1)–O(2)	1.428(5)
Ru(2)–N(2)	2.152(4)	S(1)–N(2)	1.708(4)
Ru(3)–N(2)	2.152(4)	S(1)–C(1)	1.788(6)
Bindungswinkel			
Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	55.78(2)	Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	65.47(2)
P(1)–Ru(1)–Ru(2)	113.85(4)	N(2)–Ru(3)–Ru(2)	51.95(12)
P(1)–Ru(1)–Ru(3)	164.73(4)	N(2)–Ru(3)–Ru(1)	68.94(11)
N(1)–Ru(1)–P(1)	95.28(12)	O(2)–S(1)–O(1)	117.7(3)
N(1)–Ru(1)–Ru(2)	69.56(11)	O(1)–S(1)–N(2)	105.2(3)
N(1)–Ru(1)–Ru(3)	71.02(11)	O(2)–S(1)–N(2)	106.9(3)
N(1)–Ru(1)–H(1Ru)	79(2)	O(1)–S(1)–C(1)	111.5(3)
P(1)–Ru(1)–H(1Ru)	85(2)	O(2)–S(1)–C(1)	109.0(3)
Ru(2)–Ru(1)–H(1Ru)	30(2)	N(2)–S(1)–C(1)	105.7(2)
Ru(3)–Ru(1)–H(1Ru)	86(2)	N(2)–N(1)–Ru(1)	98.9(3)
Ru(3)–Ru(2)–Ru(1)	58.75(2)	Ru(2)–N(2)–Ru(3)	76.09(14)
N(2)–Ru(2)–Ru(3)	51.96(12)	S(1)–N(2)–Ru(2)	131.0(2)
N(2)–Ru(2)–Ru(1)	65.36(11)	S(1)–N(2)–Ru(3)	118.7(2)
N(2)–Ru(2)–H(1Ru)	86(2)	N(1)–N(2)–Ru(2)	109.1(3)
Ru(3)–Ru(2)–H(1Ru)	92(2)	N(1)–N(2)–Ru(3)	105.0(3)
Ru(1)–Ru(2)–H(1Ru)	33(2)	N(1)–N(2)–S(1)	110.6(3)

gebundenen Phenylgruppen handelt, während das Multiplett bei $\delta = 7.34$ ppm mit einem Integral, das acht Protonen entspricht, den *ortho*- und *para*-Protonen der P-Phenylgruppen und den *meta*-Protonen des Ethinylphenyls zugeordnet werden kann. Die Phosphin-Liganden erscheinen im ^1H -entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum als Singulets bei $\delta = 33.3$ ppm (**3**), 8.8 ppm (**4**) und

35.3 ppm (**5**). Im Vergleich der Werte von **4** und **5** zeigt sich sehr schön die erwartete Hochfeldverschiebung des Phosphoratoms, die durch die Einführung des $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Fragments an die zum Phosphoratom direkt benachbarte C–C-Dreifachbindung verursacht wird. Die IR- und NMR-Werte sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Durch Übersichten einer Methylenchloridlösung

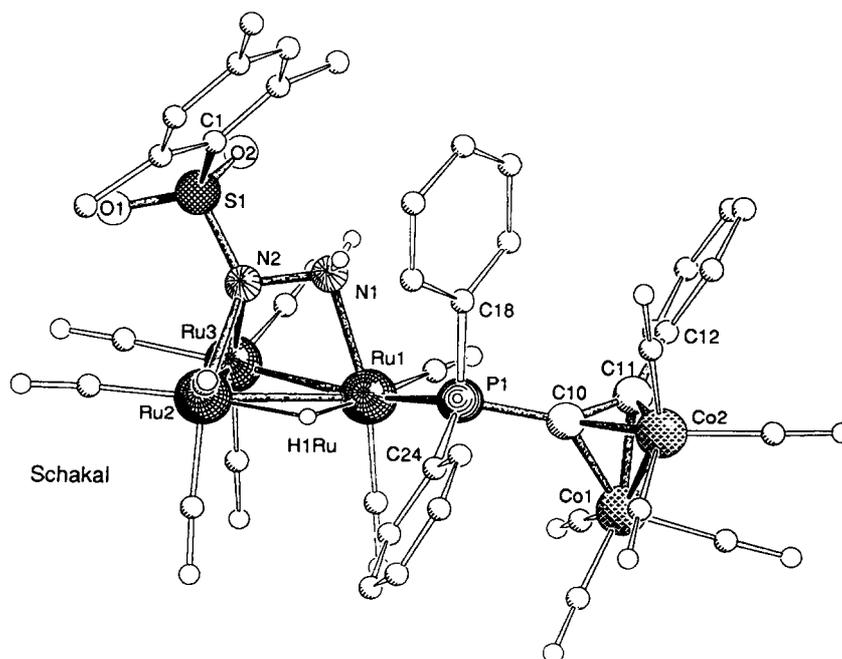


Abb. 4. Molekülstruktur von $\text{HRu}_3(\text{CO})_8[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Mes}]\text{PPh}_2[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-CCPh})]$ (**5**).

von **3** mit Hexan und Kristallisation bei Raumtemperatur wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Verbindung **3** kristallisiert mit einem Molekül pro asymmetrischer Einheit in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 9.509(1)$ Å, $b = 22.132(2)$ Å, $c = 18.382(2)$ Å und $\beta = 98.85(1)^\circ$ (Abb. 3).

Die drei Rutheniumatome bilden ein ungleichschenkliges Dreieck, das von dem Sulfonsäurehydrazido-Liganden wie in der Stammverbindung **1** henkelartig überbrückt wird. Eine ähnliche Koordination eines Hydrazinfragments wie in den hier beschriebenen Clustern wurde bisher nur bei dem aus Diethyldiimin und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ zugänglichen Cluster $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-EtNHNHt}]$ von Vahrenkamp und Mitarbeitern [4] und in den unsubstituierten Sulfonsäurehydrazido-Clustern [3] beobachtet. Der Phosphin-Ligand ist in einer

äquatorialen Position an das Rutheniumatom gebunden, das das terminal gebundene Stickstoffatom trägt (Ru(1)); der Bindungsabstand liegt mit $2.372(2)$ Å (Ru(1)–P(1)) im normalen Bereich für Ruthenium–Phosphor-Einfachbindungen. Die Bindungslängen des Metallgerüsts unterscheiden sich mit $2.9187(7)$ Å (Ru(1)–Ru(2)), $2.7429(7)$ Å (Ru(1)–Ru(3)) und $2.6529(7)$ Å (Ru(2)–Ru(3)) nur unwesentlich von denen in $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3\text{-Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS(O)}_2\text{Mes}]$. Die Metall-Hydrid-Bindungen sind mit $1.77(5)$ Å (Ru(1)–H(1)Ru) und $1.65(5)$ Å (Ru(2)–H(1)Ru) etwas kürzer, das Hydridatom liegt nahezu symmetrisch zwischen Ru(1) und Ru(2). Das verbrückende Stickstoffatom N(2) liegt mit Bindungslängen von $2.152(4)$ Å symmetrisch über der Bindung zwischen Ru(2) und Ru(3). Die N–N-Bindung ($1.464(6)$ Å), die N–S-Bindung ($1.708(4)$ Å) und die

Tabelle 3
Wichtige Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) in **5**

Bindungslängen			
Ru(1)–Ru(2)	2.915(1)	Co(2)–C(10)	1.977(5)
Ru(1)–Ru(3)	2.742(1)	Co(2)–C(11)	1.951(5)
Ru(2)–Ru(3)	2.661(1)	P(1)–C(10)	1.802(5)
Co(1)–Co(2)	2.466(1)	P(1)–C(18)	1.833(5)
Ru(1)–P(1)	2.387(1)	P(1)–C(24)	1.839(6)
Ru(2)–N(2)	2.175(4)	N(1)–N(2)	1.455(6)
Ru(3)–N(2)	2.142(4)	S(1)–N(2)	1.709(4)
Ru(1)–N(1)	2.181(4)	S(1)–O(1)	1.419(4)
Ru(1)–H(1Ru)	1.78(7)	S(1)–O(2)	1.427(4)
Ru(2)–H(1Ru)	1.79(7)	S(1)–C(1)	1.787(5)
Co(1)–C(10)	1.962(6)	C(10)–C(11)	1.341(8)
Co(1)–C(11)	1.986(6)	C(11)–C(12)	1.471(8)
Bindungswinkel			
Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	56.02(2)	C(10)–P(1)–C(24)	102.7(2)
N(1)–Ru(1)–P(1)	93.66(11)	C(18)–P(1)–C(24)	105.3(3)
N(1)–Ru(1)–Ru(3)	70.99(11)	O(1)–S(1)–O(2)	118.3(3)
P(1)–Ru(1)–Ru(3)	160.60(4)	O(1)–S(1)–N(2)	105.5(2)
N(1)–Ru(1)–Ru(2)	70.01(11)	O(2)–S(1)–N(2)	105.9(2)
P(1)–Ru(1)–Ru(2)	108.25(4)	O(1)–S(1)–C(1)	110.7(3)
N(1)–Ru(1)–H(1Ru)	82(2)	O(2)–S(1)–C(1)	109.1(3)
P(1)–Ru(1)–H(1Ru)	74(2)	N(2)–S(1)–C(1)	106.6(2)
Ru(3)–Ru(1)–H(1Ru)	91(2)	N(2)–N(1)–Ru(1)	98.8(3)
Ru(2)–Ru(1)–H(1Ru)	36(2)	Ru(3)–N(2)–Ru(2)	76.10(14)
Ru(3)–Ru(2)–Ru(1)	58.71(2)	S(1)–N(2)–Ru(2)	132.6(2)
N(2)–Ru(2)–Ru(3)	51.39(11)	S(1)–N(2)–Ru(3)	116.8(2)
N(2)–Ru(2)–Ru(1)	64.86(11)	N(1)–N(2)–Ru(2)	109.0(3)
N(2)–Ru(2)–H(1Ru)	88(2)	N(1)–N(2)–Ru(3)	105.6(3)
Ru(3)–Ru(2)–H(1Ru)	94(2)	N(1)–N(2)–S(1)	110.1(3)
Ru(1)–Ru(2)–H(1Ru)	35(2)	Co(1)–C(10)–Co(2)	77.5(2)
N(2)–Ru(3)–Ru(2)	52.50(11)	P(1)–C(10)–Co(1)	132.4(3)
N(2)–Ru(3)–Ru(1)	68.68(11)	P(1)–C(10)–Co(2)	134.3(3)
Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	65.26(2)	C(11)–C(10)–Co(1)	71.1(3)
C(10)–Co(1)–Co(2)	51.5(2)	C(11)–C(10)–Co(2)	69.0(3)
C(11)–Co(1)–Co(2)	50.6(2)	C(11)–C(10)–P(1)	144.2(4)
C(10)–Co(2)–Co(1)	51.0(2)	Co(2)–C(11)–Co(1)	77.6(2)
C(11)–Co(2)–Co(1)	51.9(2)	C(10)–C(11)–Co(1)	69.2(3)
C(11)–Co(2)–C(10)	39.9(2)	C(12)–C(11)–Co(1)	133.3(4)
C(10)–P(1)–Ru(1)	119.7(2)	C(10)–C(11)–Co(2)	71.1(3)
C(18)–P(1)–Ru(1)	108.2(2)	C(12)–C(11)–Co(2)	132.9(4)
C(24)–P(1)–Ru(1)	116.4(2)	C(10)–C(11)–C(12)	144.6(5)
C(10)–P(1)–C(18)	103.0(2)		

S–O-Bindungen (1.428(5) Å) liegen im üblichen Bereich. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Von **5** konnten durch Kristallisation aus einer Mischung von Dichlormethan und Hexan bei -20°C zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, mit $a = 12.572(2)$ Å, $b = 13.724(3)$ Å, $c = 19.114(4)$ Å, $\alpha = 78.34(1)^{\circ}$, $\beta = 70.90(1)^{\circ}$ und $\gamma = 66.08(1)^{\circ}$ mit einem Clustermolekül und einem Molekül Dichlormethan pro asymmetrischer Einheit (Abb. 4). Auf die Darstellung des Dichlormethanmoleküls und dessen Diskussion wird verzichtet.

Wie in **1** und **3** bilden die Rutheniumatome auch in **5** ein stark ungleichseitiges Dreieck. Die Ruthenium–Ruthenium-Bindungen in **5** entsprechen denen in **1** und **2**. Der Phosphin-Ligand ist wie in **3** äquatorial an das Rutheniumatom (Ru(1)) gebunden, welches das terminale Stickstoffatom (N(1)) trägt. Die Bindungsverhältnisse des Hydrazido-Liganden entsprechen, unter Berücksichtigung der Standardabweichungen, denen in **1** und **2**. Im Gegensatz zu **1** und **2** war es jedoch möglich, die Lage des Hydrid-Liganden mit einer höheren Präzision zu ermitteln. Das Hydridatom liegt mit Bindungslängen von 1.78(7) Å (Ru(1)–H(1Ru)) und 1.79(7) Å (Ru(2)–H(1Ru)) symmetrisch zwischen den beiden Rutheniumatomen Ru(1) und Ru(2). Die Ru(1)–P(1)-Bindung ist mit 2.387(1) Å nur unwesentlich länger als in **2**. Das $\text{C}_2\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Fragment zeigt die erwartete Geometrie, wobei die $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Einheit von der $\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{P}$ -Einheit wegzeigt. Mit 2.466(1) Å repräsentiert der Co(1)–Co(2)-Abstand eine durchschnittliche Co–Co-Einfachbindung. Die Bindungsabstände der Cobaltatome zu den Ethen-Kohlenstoffatomen liegen mit 1.95–1.99 Å im normalen Rahmen für die Ethen- $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Gruppe. Durch die Koordinierung des $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Fragments verändert sich sowohl die geometrische als auch die elektronische Umgebung der C–C-Dreifachbindung, was sich darin ausdrückt, daß es im Vergleich zu einer normalen C–C-Dreifachbindung von 1.20 Å zu einer deutlichen Aufweitung der Bindung zwischen C(10) und C(11) kommt, die mit 1.341(8) Å der Länge einer normalen isolierten C–C-Doppelbindung von 1.337 Å (Ethen) sehr nahe kommt. So findet man auch, daß die Bindung von C(10) zu P(1) mit 1.802(5) Å deutlich unter den Werten für P– C_{ar} -Einfachbindungen von 1.85–1.9 Å und sogar unter denen für P– C_{ar} -Einfachbindungen von 1.82–1.84 Å liegt. Die Bindungslänge von C(11) zu C(12) ist mit 1.471(8) Å gegenüber einer $\text{C}_{\text{al}}-\text{C}_{\text{al}}$ -Einfachbindung von 1.53 Å und auch der einer $\text{C}_{\text{al}}-\text{C}_{\text{ar}}$ -Bindung von 1.50 Å deutlich kürzer. Betrachtet man sich die Bindungswinkel um C(10) und C(11), dann findet man, daß die Bindungswinkel C(11)–C(10)–P(1) mit $144.2(4)^{\circ}$ und C(10)–C(11)–C(12) mit $144.6(5)^{\circ}$ sehr viel näher am idealen Winkel von 120° für ein sp^2 -hybridisiertes Frag-

ment, als am 180° -Winkel für ein sp -hybridisiertes System liegen. Die Daten entsprechen der allgemeinen Beobachtung, daß die Hybridisierung der Kohlenstoffatome in koordinierten Dreifachbindungen am besten mit einer sp^2 -Hybridisierung zu umschreiben ist. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Die Reaktivität der Sulfonsäurehydrazido-Komplexe gegenüber monodentaten Phosphinen und die Tatsache, daß die monodentaten Phosphine nicht an dem die Brücke tragenden Metallatom koordiniert sind, wirft die Frage auf, wie bidentate Phosphine koordiniert werden. Setzt man die bidentaten Phosphine dppm, dppe oder dppfc bei Raumtemperatur in THF mit dem Sulfonsäurehydrazido-Cluster ($\mu_2\text{-H}$) $\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{-NNS(O)}_2\text{Tol}]$ (**6**) um, erhält man binnen weniger Stunden die Cluster ($\mu_2\text{-H}$) $\text{Ru}_3(\text{CO})_7[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS(O)}_2\text{Tol}]$ [$\mu_2\text{-}\eta^2\text{-PPh}_2\text{RPPPh}_2$] (R = CH_2 (**7**), $(\text{CH}_2)_3$ (**8**) oder Fc (**9**)). Die Cluster **7** bis **9** lassen sich dünn-schichtchromatographisch reinigen und fallen als gelbe (**7** und **8**) oder orange (**9**) Feststoffe an, die in polaren organischen Solventien gut löslich, in unpolaren Lösungsmitteln hingegen nur schwach löslich sind (Schema 1).

Die bei der Reaktion entstehenden Cluster zeigen ein charakteristisches Bandenmuster im Bereich der Carbonyl-Streckschwingungen, das leicht zur Verfolgung der Reaktion verwendet werden kann. So findet man für **7** Banden bei 2045(vs), 1999(vs), 1967(m) und 1935(w) cm^{-1} , während man für **8** und **9** Banden bei 2042(vs), 2005(s), 1994(m) und 1966(s) cm^{-1} findet. In den Feststoff-IR-Spektren findet man die NH-Streckschwingungen bei 3290 und 3223 cm^{-1} (**7**), 3267 und 3211 cm^{-1} (**8**) sowie 3274 und 3209 cm^{-1} (**9**), die Streckschwingungen für die SO_2 -Gruppen liegen annähernd im gleichen Bereich wie bei den zuvor beschriebenen monosubstituierten Sulfonsäurehydrazido-clustern (**7**, 1337 und 1156 cm^{-1} ; **8**, 1339 und 1151 cm^{-1} ; **9**, 1344 und 1159 cm^{-1}). Die ^1H -NMR-Spektren zeigen teilweise erstaunlich gut aufgespaltene Signale, die sich bei einigen Gruppen ohne Schwierigkeiten zuweisen lassen. Das Signal für die Methylgruppe erscheint in allen drei Spektren als Singulett, das nahezu lagestabil ist (**7**, 2.34 ppm; **8**, 2.43 ppm; **9**, 2.44 ppm), das Signal für die NH_2 -Gruppe dagegen ist sehr variabel und kann nur für **7** ($\delta = 4.56$ ppm) und **9** ($\delta = 3.68$

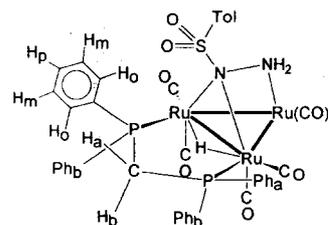


Abb. 5.

ppm) als gesichert gelten. Die Lage der aromatischen Protonen dagegen ist sehr unterschiedlich. So erscheinen bei **7** noch mehrere gut separierte Multipletts für die Phenylsysteme des dppm-Liganden, die sich recht gut zuordnen lassen. So findet man ein Multiplett bei $\delta = 7.81$ (4H) ppm, bei $\delta = 7.50$ (6H) ppm und schliesslich ein Multiplett bei $\delta = 7.28$ (10H) ppm. Wie Abb. 5 zeigt, liegt im Molekül eine Spiegelebene vor, die bewirkt, daß die beiden Hälften sowohl chemisch als auch magnetisch äquivalent sind. Auf der anderen Seite bildet das Dreieck aus Rutheniumatomen jedoch eine Ebene, die die über und unter dieser Ebene liegenden Gruppen deutlich differenziert. Somit findet man zwei unterschiedliche Phenylsysteme, das über der Ebene liegende Ph_a und das darunter liegende Ph_b. Beide Systeme sind wegen der sterischen Wechselwirkungen in der Rotation um die C–P-Achse deutlich unterschiedlich stark gehindert. Aus den Integralen und der Struktur von **7** lassen sich die Protonen wie folgt zuordnen: das Signal bei $\delta = 7.81$ ppm entspricht H_o in Ph_a, das Signal bei $\delta = 7.50$ ppm H_m und H_p in Ph_a, während das Multiplett bei $\delta = 7.28$ ppm Ph_b zugeordnet werden kann.

Die Protonen des Tolyrestes liegen bei $\delta = 6.94$ (2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz) und 6.80 (2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz) ppm. Wie aus Abb. 5 weiterhin ersichtlich ist, ergibt sich auch eine Differenzierung der beiden Methylenprotonen H_a und H_b. Das bei $\delta = 4.17$ ppm liegende Signal läßt sich H_a zuordnen, das bei $\delta = 3.69$ ppm liegende Signal H_b. Beide Protonen-Signale werden durch die Aufspaltung mit zwei äquivalenten Phosphoratomen zu einem Triplet aufgespalten, das wiederum durch die Kopplung zum geminalen Nachbarproton zu einem Dublett aufgespalten wird. Im Falle von H_a beträgt die Kopplungskonstante zum Phosphor 11.25 Hz, bei H_b 10.85 Hz, die geminale Kopplungskonstante beträgt 14.50 Hz.

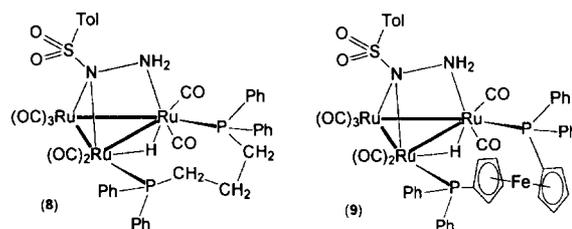


Abb. 6.

Das Hydrid gibt sich durch ein Signal bei $\delta = -11.78$ ppm zu erkennen, das durch die Kopplung zu den beiden äquivalenten Phosphoratomen zu einem Triplet mit einer $^2J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstante von 15.5 Hz aufgespalten ist.

Bei **8** und **9** sind die Signale der aromatischen Protonen so weit ineinandergeschoben, daß der Versuch, die Signale genauer zu identifizieren, scheitert (Tabelle 4). Bei **8** zeigen sich mehrere Multipletts im Bereich von $\delta = 7.29$ – 7.72 , ppm, die nach der Integration die erwarteten 24 Protonen der Phenylgruppen des Phosphins und den Tolyl-Rest im Sulfonsäurehydrazido-Liganden repräsentieren. Analog dazu findet man bei **9** die Multipletts im Bereich von $\delta = 7.25$ – 7.71 ppm. Die starken Unterschiede zwischen **7** im Vergleich zu **8** und **9** lassen sich, wie die schematische Darstellung der Cluster in Abb. 6 zeigt, durch die Erniedrigung der Symmetrie im Cluster und die sich daraus ergebenden größeren Unterschiede der magnetischen Eigenschaften der Phenyl- und der restlichen organischen Substituenten erklären. Die Teilung des Clusters in einen oberen und einen unteren, sowie einen linken und rechten Teil führt dazu, daß alle organischen Substituenten der Diphosphin-Liganden in **8** und **9** magnetisch inäquivalent werden und entsprechend unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen. Im Fall von **8** führt dies dazu, daß der Signalsatz für die Propyl-Gruppe als Kombina-

Tabelle 4
IR- und NMR-Daten von 7–9

Komplex	IR ^a , ν (cm^{-1})	¹ H-NMR ^b , δ (ppm)	³¹ P-{ ¹ H}-NMR ^c , δ (ppm)
7	$\nu(\text{NH})$ 3290(w), 3223(w); $\nu(\text{CO})$ 2045(vs), 1999(vs), 1967(m), 1935(w); $\nu(\text{SO})$ 1337(m), 1156(m)	7.81 (m, 4H), 7.50 (m, 6H), 7.28 (m, 10H), 6.94 (2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz), 6.80 (2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz), 4.56(s, 2H), 4.17 (dt, 1H, $^2J_{\text{HP}} = 11.25$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 14.50$ Hz), 3.69 (dt, 1H, $^2J_{\text{HP}} = 10.85$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 14.50$ Hz), 2.34(s, 3H), -11.78 (t, 1H, $^2J_{\text{HP}} = 15.5$ Hz)	4.6 (s)
8	$\nu(\text{NH})$ 3267(w), 3211(w); $\nu(\text{CO})$ 2042 (vs), 2005(s), 1994(m), 1966(s); $\nu(\text{SO})$ 1339(m), 1151(m)	7.29–7.72 (m, 24H), 2.48–3.11 (m, 6H), 2.43 (s, 3H), -12.67 (dd, 1H, $^2J_{\text{PH}} = 13.9, 15.5$ Hz)	25.92 (d, $^3J_{\text{PP}} = 6.2$ Hz), 19.87 (d, $^3J_{\text{PP}} = 6.2$ Hz)
9	$\nu(\text{NH})$ 3274(w), 3209(w); $\nu(\text{CO})$ 2042(vs), 2005(s), 1994(m), 1966(s); $\nu(\text{SO})$ 1344(m), 1159(m)	7.25–7.71 (m, 24H), 4.69 (s, 1H), 4.53 (s, 1H), 4.49 (s, 1H), 4.35 (s, 2H), 4.33 (s, 1H), 4.28 (s, 1H), 4.11 (s, 1H), 3.68 (s, 2H), 2.44 (s, 3H), -10.82 (dd, 1H, $^2J_{\text{PH}} = 12.7, 13.0$ Hz)	20.98 (d, $^3J_{\text{PP}} = 5.0$ Hz), 17.74 (d, $^3J_{\text{PP}} = 5.0$ Hz)

^a $\nu(\text{CO})$ CH₂Cl₂-Lösung; $\nu(\text{NH})$ und $\nu(\text{SO})$, KBr-Preßling.

^b In CDCl₃, 400 MHz.

^c In CDCl₃, bezogen auf 85%ige H₃PO₄, 90 MHz.

tion mehrerer Multipletts im Bereich von $\delta = 2.48\text{--}3.11$ ppm erscheint. Die grundsätzlich stärkere Aufspaltung der Signale bei Cyclopentadienyl-Gruppen führt dazu, daß die acht Cyclopentadienyl-Protonen in **9** fast komplett aufgespalten sind. So findet man sieben breite Singulettts bei $\delta = 4.69, 4.53, 4.49, 4.35, 4.33, 4.28$ und 4.11 ppm mit einem Integralverhältnis von $1:1:1:2:1:1$. Die Hydridsignale erscheinen in **8** und **9** als stark asymmetrische Pseudotripletts bei $\delta = -12.67$ ppm (**8**) und -10.82 ppm (**9**), die aus zwei ineinandergeschobenen Dubletts zusammengesetzt sind. Die Separierung der Hydridsignale in zwei Dubletts ist in den beiden, magnetischen nicht äquivalenten Phosphoratomen begründet. Die Kopplungskonstanten betragen im Fall von **8** ungefähr 13.9 und 15.5 Hz, im Fall von **9** ungefähr 12.7 und 13.0 Hz. Die Phosphoratome lassen sich im $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum leicht erkennen. So gibt sich der dppm-Ligand in **7** durch ein Singulett bei $\delta = 4.60$ ppm zu erkennen. Zwei unterschiedliche Phosphoratome, die untereinander koppeln findet man in den Spektren von **8** ($\delta = 25.92$ und 19.87 ($^3J_{\text{PP}}$: 6.2 Hz) ppm) und **9** ($\delta = 20.98$ und 17.74 ($^3J_{\text{PP}}$ = 5.0 Hz) ppm).

Verbindung **9** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 14.444(1)$ Å, $b = 20.540(2)$ Å, $c = 18.691(3)$ Å und $\beta = 104.99(1)^\circ$, mit einem Clustermolekül (Abb. 7) und zwei Molekülen Dichlormethan, von denen eines über drei Positionen hinweg fehlgeordnet ist. Wie schon aus dem ^{31}P -NMR für **8** und **9**, die den gleichen Clustertyp repräsentieren, ersichtlich war, enthalten die Verbindungen zwei magnetisch nicht äquivalente Phosphoratome, die nur den Schluß zulassen, daß die Diphosphinbrücke nicht an der Ru(2)–

N(2)–Ru(3)–Brücke koordiniert ist, was durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt wird.

So findet man den Bis(diphenylphosphino)ferrocen-Liganden seitlich am Ru₃-Fragment koordiniert. Der dppfc-Ligand und das Zwischen Ru(1) und Ru(2) liegende Hydridatom bewirken eine im Vergleich zu **1** ($2.9112(6)$ Å) und **3** ($2.9187(7)$ Å) deutlich stärkere Aufweitung der Ru(1)–Ru(2)-Bindung bei **9** ($2.9545(8)$ Å). Die anderen Ruthenium–Ruthenium-Bindungen liegen mit $2.7534(8)$ Å (Ru(1)–Ru(3)) und $2.6503(8)$ Å (Ru(2)–Ru(3)) im gleichen Bereich wie bei **1** und **3**. Die Phosphor–Ruthenium-Bindungen selbst liegen mit $2.373(2)$ Å (Ru(1)–P(1)) und $2.382(2)$ Å (Ru(2)–P(2)) im üblichen Rahmen. Der Abstand zu der aus den Rutheniumatomen gebildeten Ebene ist mit $-0.855(2)$ Å für P(1) und $-0.247(2)$ Å für P(2) recht groß und vor allem deutlich unterschiedlich. Wie Abb. 8, in der

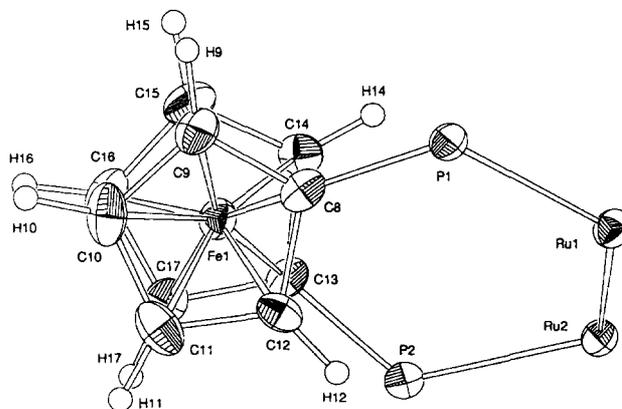


Abb. 8. Blick in die Cp–Fe–Cp-Achse in **9**.

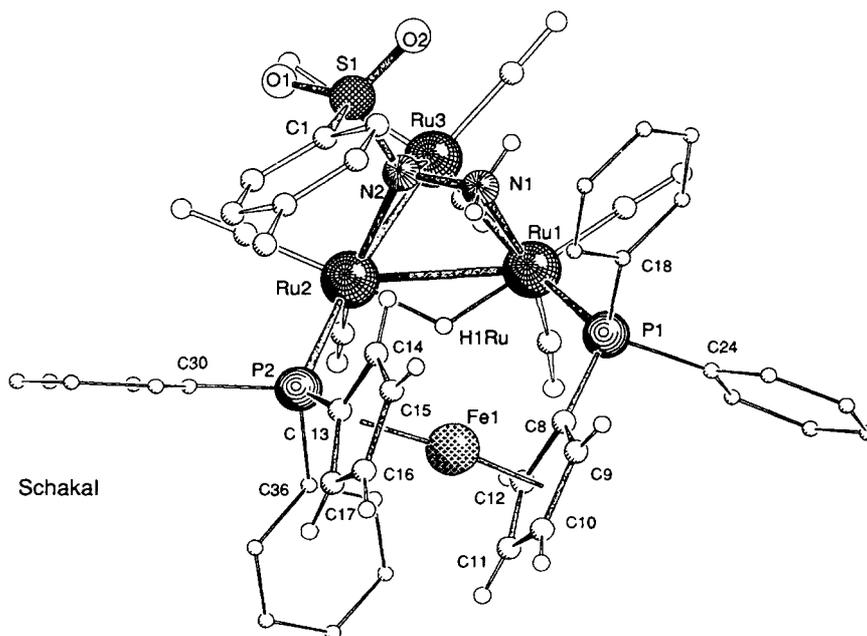


Abb. 7. Molekülstruktur von $\text{HRu}_3(\text{CO})_7[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Tol}][\mu_2\text{-}\eta^2\text{-P}(\text{Ph}_2)\text{CpFeCpP}(\text{Ph}_2)]$ (**9**).

der dppfc-Ligand ohne seine Phenylsysteme, zur besseren Orientierung jedoch mit Ru(1) und Ru(2) abgebildet ist, verdeutlicht, stehen die beiden Cyclopentadienylringe eclipsed, jedoch in Bezug auf die aus den Atomen P(1)–Ru(1)–Ru(2)–P(2) gebildeten Ebene um ungefähr 72° zueinander verdreht.

Es wird leicht ersichtlich, daß durch diese Art der Koordinierung alle Protonen in dem quer zur Rutheniumebene zu liegen kommenden Ferrocenteil des dppfc-Liganden, wie das ¹H-NMR gezeigt hat, magnetisch inäquivalent werden. Die beiden Cyclopentadienylringe selbst liegen fast parallel zueinander und spannen einen Winkel von nur 6.44(17)° auf. Auch liegt der Abstand des Eisenatoms Fe1 zu der von C(8)–C(13) aufgespannten Ebene mit –1.655(3) Å und zu der von C(14)–C(18) aufgespannten Ebene mit 1.651(3) Å im Rahmen der üblichen Verhältnisse, wobei die Position des Eisenatoms nur unwesentlich von der zentralen Position abweicht.

Durch die seitliche Koordinierung des dppfc-Liganden und die daraus folgende elektronische Einflußnahme auf die Ru(2)–N(2)–Ru(3)-Brücke ist die Ru(2)–N(2)-Bindung mit 2.198(5) Å gegenüber der Ru(3)–N(2)-Bindung mit 2.157(5) Å deutlich länger. Sowohl die N(1)–N(2)-Bindung (1.452(7) Å) als auch die Bindung von S(1) zu N(2) (1.689(5) Å) ist etwas kürzer als in vergleichbaren Komplexen. Auf die restlichen Teile des Sulfonsäurehydrazido-Liganden hat die Substitution keinen wesentlichen Einfluß. Die wichtigsten Röntgenstrukturdaten sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas in getrockneten und mit Stickstoff gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Sulfonsäurehydrazine, dppm, dppp und dppfc waren käufliche Produkte und wurden ohne

Tabelle 5
Wichtige Bindungslängen (Å) und -winkel (°) in **9**

<i>Bindungslängen</i>			
Ru(1)–Ru(2)	2.9545(8)	Fe(1)–C(14)	2.056(6)
Ru(1)–Ru(3)	2.7534(8)	Fe(1)–C(15)	2.065(7)
Ru(1)–P(1)	2.373(2)	Fe(1)–C(16)	2.043(7)
Ru(1)–N(1)	2.174(5)	Fe(1)–C(17)	2.031(7)
Ru(1)–H(1Ru)	1.73(3)	P(1)–C(8)	1.815(7)
Ru(2)–Ru(3)	2.6503(8)	P(1)–C(18)	1.830(7)
Ru(2)–P(2)	2.382(2)	P(1)–C(24)	1.841(7)
Ru(2)–N(2)	2.198(5)	P(2)–C(13)	1.814(7)
Ru(2)–H(1Ru)	1.75(3)	P(2)–C(30)	1.824(7)
Ru(3)–N(2)	2.157(5)	P(2)–C(36)	1.840(7)
Fe(1)–C(8)	2.036(6)	N(1)–N(2)	1.452(7)
Fe(1)–C(9)	2.051(7)	S(1)–O(1)	1.423(5)
Fe(1)–C(10)	2.054(7)	S(1)–O(2)	1.437(5)
Fe(1)–C(11)	2.059(7)	S(1)–N(2)	1.689(5)
Fe(1)–C(12)	2.047(7)	S(1)–C(1)	1.759(8)
Fe(1)–C(13)	2.038(6)		
<i>Bindungswinkel</i>			
Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	55.20(2)	C(8)–P(1)–C(18)	107.2(3)
P(1)–Ru(1)–Ru(2)	121.29(5)	C(8)–P(1)–C(24)	100.2(3)
P(1)–Ru(1)–Ru(3)	158.87(5)	C(13)–P(2)–Ru(2)	121.5(2)
N(1)–Ru(1)–Ru(2)	71.53(14)	C(30)–P(2)–Ru(2)	114.9(2)
N(1)–Ru(1)–Ru(3)	70.08(14)	C(36)–P(2)–Ru(2)	112.9(2)
N(1)–Ru(1)–P(1)	88.92(14)	C(13)–P(2)–C(30)	101.0(3)
P(1)–Ru(1)–H(1Ru)	93(2)	C(13)–P(2)–C(36)	102.0(3)
Ru(2)–Ru(1)–H(1Ru)	32.0(12)	C(18)–P(1)–C(24)	102.5(3)
Ru(3)–Ru(2)–Ru(1)	58.55(2)	C(30)–P(2)–C(36)	101.9(3)
P(2)–Ru(2)–Ru(1)	111.01(5)	O(1)–S(1)–O(2)	120.1(3)
P(2)–Ru(2)–Ru(3)	168.09(5)	O(1)–S(1)–N(2)	107.1(3)
N(2)–Ru(2)–Ru(1)	63.78(13)	O(2)–S(1)–N(2)	106.7(3)
N(2)–Ru(2)–Ru(3)	51.80(14)	O(1)–S(1)–C(1)	108.8(3)
N(2)–Ru(2)–P(2)	120.00(14)	O(2)–S(1)–C(1)	108.7(3)
P(2)–Ru(2)–H(1Ru)	80.3(13)	N(2)–S(1)–C(1)	104.2(3)
Ru(1)–Ru(2)–H(1Ru)	31.5(12)	N(2)–N(1)–Ru(1)	99.0(3)
Ru(2)–Ru(3)–Ru(1)	66.26(2)	Ru(3)–N(2)–Ru(2)	75.0(2)
N(2)–Ru(3)–Ru(1)	68.21(13)	N(1)–N(2)–Ru(2)	112.5(4)
N(2)–Ru(3)–Ru(2)	53.23(14)	N(1)–N(2)–Ru(3)	103.6(4)
C(8)–P(1)–Ru(1)	120.5(2)	N(1)–N(2)–S(1)	110.1(4)
C(18)–P(1)–Ru(1)	106.2(2)	S(1)–N(2)–Ru(2)	129.9(3)
C(24)–P(1)–Ru(1)	118.5(2)	S(1)–N(2)–Ru(3)	118.6(3)

Tabelle 6
Elementaranalysen der Verbindungen 2–5 und 7–9

	2	3	4	5	7	8	9
C gefunden (%)	24.14	41.43	41.28	38.98	46.37	44.59	46.12
C berechnet (%)	24.16	41.88	41.17	38.67	46.40	44.88	46.51
H gefunden (%)	2.00	2.79	3.23	2.54	4.03	3.71	3.31
H berechnet (%)	1.82	2.91	2.87	2.29	3.63	3.37	3.08
N gefunden (%)	3.02	2.69	2.47	2.09	2.23	2.36	2.29
N berechnet (%)	2.97	2.79	2.49	2.05	2.46	2.36	2.19

weitere Reinigung eingesetzt. Das Diphenyl-phenylethynyl-phosphin wurde analog zur Synthese von Tris(phenylethynyl)phosphin [5] hergestellt. Zur präparativen Dünnschichtchromatographie wurden 20 × 20 cm großen Platten, die mit Machery-Nagel MN-Kieselgel G beschichtet waren, benutzt. Zur Säulenchromatographie wurde eine Säule mit 8 cm Länge und 2 cm Durchmesser verwendet. Als Trägermaterial wurde Kieselgel 100 (Fluka) verwendet, das zwei Wochen bei Raumtemperatur am Ölpumpenvakuum (10⁻³ mbar) getrocknet und entgast wurde. Das Säulenmaterial wurde in auf -20°C abgekühltem Pentan aufgeschlämmt und durch Sedimentation kompaktiert. IR-Spektren, Perkin-Elmer FTIR 1720; ¹H-NMR, Bruker AMX 400; ³¹P-NMR, Varian Gemini BB 200. Die Elementaranalysen (Tabelle 6) wurden von dem Mikroelementaranalytischen Laboratorium der Eidgenössischen Technische Hochschule Zürich durchgeführt.

3.1. Darstellung von (μ₂-H)₂Ru₃(CO)₉[μ₃-η²-H₂NNS(O)₂Mes]BF₄ (Kation 2)

Zu einer Lösung von 100 mg (0.13 mmol) **1** in CH₂Cl₂ gibt man 33 μl einer 54%igen Lösung von HBF₄ in Diethylether (0.23 mmol HBF₄) und läßt die Lösung für 1 h bei Raumtemperatur zur Vervollständigung der Reaktion rühren. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Kristallisation des Rückstandes aus CH₂Cl₂-Pentan bei 20°C erhält man **2** in Form hellgelber Nadel in einer Ausbeute von 95 mg (85%).

3.2. Darstellung von (μ₂-H)Ru₃(CO)₈[μ₃-η²-H₂NNS(O)₂Mes]PPh₃ (3)

Zu einer Lösung von 156 mg (0.2 mmol) **1** in 25 ml THF gibt man 53 mg (0.2 mmol) PPh₃ und erhitzt die Mischung eine Stunde lang unter Rückfluß. Nach dem Erkalten der Lösung zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab und kristallisiert den erhaltenen Rückstand aus einem Gemisch von CH₂Cl₂-Hexan bei 20°C um. Man erhält **3** in Form quaderförmiger Kristalle in guter Ausbeute (171 mg (85%)).

3.3. Darstellung von (μ₂-H)Ru₃(CO)₈[μ₃-η²-H₂NNS(O)₂Mes]PPh₂C₂Ph (4)

Zu einer Lösung von 192 mg (0.25 mmol) **1** in 20 ml THF wird bei 20°C 75 mg (0.25 mmol) Diphenylphe-

nylethynylphosphin gegeben und 16 h lang magnetisch gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei 20°C kristallisiert man den erhaltenen Rückstand aus einem CH₂Cl₂-Hexan-Gemisch bei -20°C um. Man erhält **4** in Form plättchenförmiger Kristalle in analysenreiner Form in guter Ausbeute (195 mg, 0.19 mmol (76%)).

3.4. Darstellung von (μ₂-H)Ru₃(CO)₈[μ₃-η²-H₂NNS(O)₂Mes]PPh₂[Co₂(CO)₆(μ₂-η²-CCPh)] (5)

Eine Lösung von 100 mg (0.097 mmol) **2** in 20 ml Toluol wird mit 40 mg (0.117 mmol) Dicobaltoctacarbonyl versetzt. Die anfangs starke CO-Entwicklung läßt rasch nach und ist optisch schon nach ungefähr 30 min beendet. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man noch weitere 2.5 h bei 20°C weiterrühren. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel abgezogen und in CH₂Cl₂ aufgenommen. Zu der gelösten Substanz wird eine kleine Menge Kieselgel (ungefähr 100 mg) gegeben. Das Lösungsmittel wird soweit abgezogen, bis das Kieselgel rieselfähig und die Substanz auf das Kieselgel aufgezogen ist. Die auf das Kieselgel aufgezugene Substanz wird auf eine durch Aufschläm- mung von Kieselgel in auf -20°C abgekühltes Pentan und darauffolgende Sedimentierung präparierte Tieftemperaturchromatographiesäule (Durchmesser, 2 cm; Länge, 8 cm) gegeben. Die Trennung erfolgt durch kontinuierliche Veränderung des Laufmittelgemisches. Die erste Fraktion, Co₄(CO)₁₂ wird mit Toluol:Pentan 1:10 eluiert. Die Produktfraktion wird mit reinem Dichlormethan eluiert. Man erhält nach Kristallisation aus einem CH₂Cl₂-Hexan-Gemisch 100 mg (0.076 mmol (78%)) reines **5** in Form tiefvioletter Kristalle.

3.5. Darstellung von (μ₂-H)Ru₃(CO)₇[μ₃-η²-H₂NNS(O)₂Tol][μ₂-η²-PPh₂CH₂PPh₂] (7)

Zu einer Lösung von 215 mg (0.3 mmol) **6** in 20 ml THF tropft man bei 20°C eine Lösung von 114 mg (0.3 mmol) dppm in 10 ml THF. Es ist eine spontane CO-Entwicklung zu beobachten, die ungefähr 30 min nach Beendigung der dppm-Zugabe nachläßt. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man noch 8 h nachrühren. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum nimmt man den Rückstand in wenig CH₂Cl₂ auf und reinigt das Produkt durch Dünnschichtchromatographie mit CH₂Cl₂:Cyclohexan (5:1). Nach Extraktion des Produkts mit THF und darauffolgende Kristallisation aus THF-Hexan bei -20°C erhält man **7** in Form eines gelben Pulvers in einer Ausbeute von 65% (205 mg, 0.194 mmol).

3.6. Darstellung von (μ₂-H)Ru₃(CO)₇[μ₃-η²-H₂NNS(O)₂Tol][μ₂-η²-PPh₂(CH₂)₃PPh₂] (8)

Analog zur Synthese von **7** wird **8** durch Zutropfen einer Lösung von 105 mg (0.256 mmol) dppp zu einer

Lösung von 190 mg (0.256 mmol) **6** in 20 ml THF hergestellt. Nach Zugabe des Reaktionspartners läßt man ungefähr 16 h bei 20°C rühren bevor man das Lösungsmittel am Vakuum bei 20°C abzieht. Den erhaltenen Rückstand nimmt man in wenig CH₂Cl₂ auf und trennt das Produkt dünn-schichtchromatographisch mit einem Gemisch von CH₂Cl₂:Cyclohexan (3:1) auf. Das nach der Extraktion mit THF erhaltene Rohprodukt wird bei –20°C durch Kristallisation aus einem THF–Hexan-Gemisch gereinigt. Der Komplex **8** kristallisiert in Form fasriger gelber Nadeln in guter Ausbeute (188 mg, 0.171 mmol (69%)).

3.7. Darstellung von (μ_2 -H)Ru₃(CO)₇[μ_3 - η^2 -H₂NNS-(O)₂Tol][μ_2 - η^2 -PPPh₂FcPPPh₂] (**9**)

Eine Lösung von 186 mg (0.25 mmol) **6** in 30 ml THF wird mit 140 mg (0.252 mmol) festem dppf versetzt und für 24 h bei 20°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei 20°C wird der orangefarbene Rückstand in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen und mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel, CH₂Cl₂:Cyclohexan, 4:1) gereinigt. Man erhält nach Extraktion der Hauptbande mit THF und darauffolgender Kristalli-

sation des Rohproduktes aus CH₂Cl₂–Hexan 220 mg (0.177 mmol (71%)) **9** in Form intensiv orangefarbener Kristalle.

4. Röntgenstrukturanalyse

Alle Röntgenstrukturanalysen (Tabelle 7) wurden mit einem Stoe–Siemens AED2 4-Kreis Diffraktometer (Mo-K α Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073$ Å; Aufnahmetechnik, ω – θ -Scan; Winkelbereich 3–50° für 2 θ) durchgeführt. Bei Verbindung **5** wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur basierend auf Ψ -Scans durchgeführt ($T_{\min} = 0.2923$; $T_{\max} = 0.3901$). Die Strukturen wurden mit SHELXS86 [6] gelöst und mit SHELXL93 [7] verfeinert. Die Strukturmodelle wurden mit SCHAKAL 92/v256 [8] (stick-and-ball) oder ORTEP [9] (anisotrope thermische Ellipsoide) angefertigt. Die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabellen 2, 3 und 5 aufgeführt. Weitere Einzelheiten zu den Röntgenstrukturanalysen können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, Union Road, Cambridge CB2 1EW, UK, unter Angabe der Autoren und des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

Tabelle 7
Kristallographische und ausgewählte experimentelle Daten

	3	5	9
empirische Formel	C ₃₅ H ₂₉ N ₂ O ₁₀ PRu ₃ S	C ₄₄ H ₃₁ Cl ₂ Co ₂ N ₂ O ₁₆ PRu ₃ S	C ₅₀ H ₄₂ Cl ₄ FeN ₂ O ₉ P ₂ Ru ₃ S
M	1003.84	1398.71	1409.72
Kristallform und -farbe	gelbe Quader	tiefviolette Quader	orange Quader
Kristallgrösse (mm)	0.68 × 0.45 × 0.15	0.46 × 0.46 × 0.42	0.38 × 0.30 × 0.19
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> (σ_a) (Å)	9.509(1)	12.572(2)	14.444(1)
<i>b</i> (σ_b) (Å)	22.132(2)	13.724(3)	20.540(2)
<i>c</i> (σ_c) (Å)	18.382(2)	19.114(4)	18.691(3)
α (σ_α) (°)	90	78.34(1)	90
β (σ_β) (°)	98.85(1)	70.90(1)	104.99(1)
γ (σ_γ) (°)	90	66.08(1)	90
<i>V</i> (σ_V) (Å ³)	3822.5(7)	2839.5(1)	5356.5(1)
<i>T</i> (K)	293	293	193
<i>Z</i>	4	2	4
Zellverfeinerung/Reflexe; Winkel θ (°)	22 plus äquivalente; 14–18.5	22 plus äquivalente; 14–20	22 plus äquivalente; 14–19
Dichte (g cm ⁻³)	1.744	1.636	1.748
μ (Mo-K α) (mm ⁻¹)	1.323	1.572	1.449
Index-Bereich (<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>)	–11–11, 0–26, 0–21	–13–14, –15–16, 0–22	–17–16, 0–24, 0–22
<i>N</i> _g	6652	10596	9408
<i>N</i> _v	6482	9764	9124
<i>N</i> _p	476	638	698
<i>R</i> -Werte ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	<i>R</i> ₁ = 0.0447; <i>wR</i> ₂ = 0.1038	<i>R</i> ₁ = 0.0433; <i>wR</i> ₂ = 0.1329	<i>R</i> ₁ = 0.0555; <i>wR</i> ₂ = 0.1243
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0608; <i>wR</i> ₂ = 0.1188	<i>R</i> ₁ = 0.0536; <i>wR</i> ₂ = 0.1446	<i>R</i> ₁ = 0.0800; <i>wR</i> ₂ = 0.1444
Goodness of fit	1.080	1.153	1.088
Maximaler Δ/σ -Wert	–3.922	–0.004	0.007
Maximale Electronendichte; minimale Electronendichte	0.674; –1.016	1.391; –0.492	1.273; –0.787
$\Delta\rho$ (electron Å ⁻³)			

*N*_g, Anzahl der gemessenen Reflexionen; *N*_v, Anzahl der verwendeten Reflexionen; *N*_p, Anzahl der verfeinerten Parameter.

Dank

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfond zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Dem Johnson Matthey Technology Centre danken wir für die Überlassung von Ruthenium(III)-chlorid-hydrat.

Literatur

- [1] (a) F. Calderazzo, C. Floriani und F. L'Éplattenier, *J. Organomet. Chem.*, 352 (1969) 1378; (b) R.L. Bennet, M.I. Bruce, B.L. Goodall, M.Z. Iqbal und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1787; (c) L.H. Stall, L.H. Polm, R.W. Ballk, G. van Koten, K. Vrieze und A.M.F. Brouwers, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3343; (d) L.H. Staal, L.H. Polm, K. Vrieze, F. Ploeger und C.H. Stam, *J. Organomet. Chem.*, 199 (1980) C13; (e) J.A. Cabeza, L.A. Oro, A. Tiripicchio und M. Tiripicchio-Camellini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 1437; (f) F. Neumann und G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 367 (1989) 175; (g) R. Szostak, C.E. Strouse und H.D. Kaesz, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 243; (h) G. Süss-Fink, T. Jenke, H. Heitz, M.A. Pellhinggelli und A. Tiripicchio, *J. Organomet. Chem.*, 379 (1989) 311; (i) E. Sappa und L. Milone, *J. Organomet. Chem.*, 61 (1973) 383.
- [2] T. Jenke, H. Stoeckli-Evans und G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 391 (1992) 395.
- [3] G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans und G. Süss-Fink, *Chimia*, 47 (1993) 196.
- [4] (a) E.J. Wucherer, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 353; (b) E.J. Wucherer, M. Tasi, B. Hansert, A.K. Powell, M.-T. Garland, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard und H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 3564; (c) B. Hansert, M. Tasi, A. Tiripicchio-Camellini und H. Vahrenkamp, *Organometallics*, 10 (1991) 4070, (d) B. Hansert, A.K. Powell und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 2697.
- [5] H. Lang und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 369 (1989) 131.
- [6] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 46 (1990) 467.
- [7] G.M. Sheldrick, *J. Appl. Crystallogr.*, im Druck.
- [8] E. Keller, *SCHAKAL 92/v256, A Fortran Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models*, University of Freiburg, Freiburg, 1992.
- [9] C.K. Johnson, *ORTEP*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, modified for PC by L. Zsolnai and H. Pritzkow, University of Heidelberg, Heidelberg, 1994.