

Übergangsmetall-Heteroallen-Komplexe

XIX *. Ein- und zweikernige Thioketen-Komplexe des Rutheniums

Karsten Seitz und Ulrich Behrens*

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6,
 2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 3. November 1987)

Abstract

The carbonyls $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ and $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ react with the thioketene $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S}$ (**1**) to give the dinuclear, dimeric complexes $[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_3]_2$ (**3b**) and $[\text{Os}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_3]_2$ (**3c**) respectively. Reaction of $[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_3]_2$ (**3b**) with PPh_3 yields the substitution product $[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]_2$ (**4**), but reaction with PMe_3 , the mononuclear complex $[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]$ (**5**) is formed. Trimethylphosphite reacts with $[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_3]_2$ (**3b**) to give the compounds $[\text{Ru}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})_2(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$ (**6**) and $[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})(\text{P}(\text{OMe})_3)_3]$ (**7**), the structures of which were determined by X-ray crystallography. The reaction of $[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_3]_2$ (**3b**) with bipyridyl (bipy) yields the complex $[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (**9**), and successive reactions, with H^+ , then with H^- , gives the dimeric enthiolato complex $[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{S})(\text{CO})_3]_2$ (**11**). The structure of **11** was also determined by an X-ray diffraction study.

Zusammenfassung

Die Carbonyle $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ und $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ reagieren mit dem Thioketen $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S}$ (**1**) zu den zweikernigen, dimeren Komplexen $[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_3]_2$ (**3b**) bzw. $[\text{Os}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_3]_2$ (**3c**). Die Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_3]_2$ (**3b**) mit PPh_3 gibt das Substitutionsprodukt $[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]_2$ (**4**); mit PMe_3 wird der einkernige Komplex $[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]$ (**5**) gebildet. Trimethylphosphit reagiert mit $[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_3]_2$ (**3b**) zu den Verbindungen $[\text{Ru}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})_2(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$ (**6**) und $[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})(\text{P}(\text{OMe})_3)_3]$ (**7**), deren Strukturen röntgenographisch bestimmt wurden. Die Reaktion von

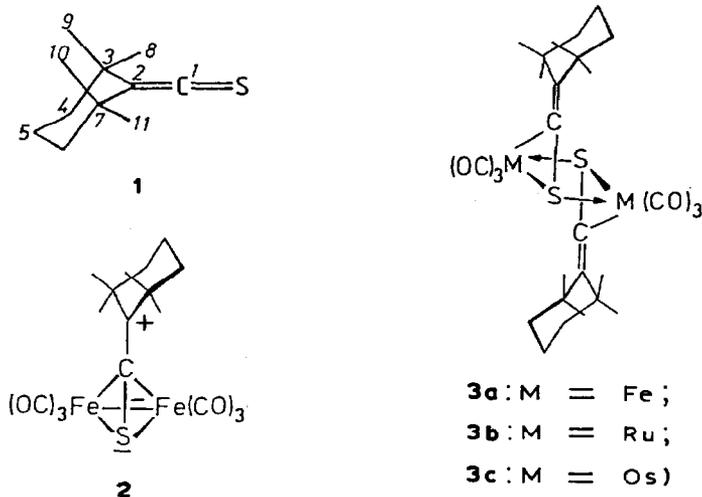
* XVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

$[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_3]_2$ (**3b**) mit Bipyridyl (bipy) führt zum Komplex $[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (**9**), und die sukzessive Reaktion mit H^+/H^- gibt den dimeren Enthiolato-Komplex $[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{S})(\text{CO})_3]_2$ (**11**). Die Struktur von **11** wurde ebenfalls röntgenographisch bestimmt.

Einleitung

Die Umsetzung von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ mit dem Thioketen $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S}$ (**1**) führt zu dem clusterartigen Thioketen-Eisen-Komplex $[\text{Fe}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_6]$ (**2**) [2–4]. Als Zwischenprodukt entsteht bei dieser Reaktion der dimere Komplex $[\text{Fe}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_3]_2$ (**3a**), der sich unter Abspaltung eines Moleküls Thioketen leicht in Komplex **2** umwandelt. Die von uns vor einiger Zeit durchgeführte Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **3a** zeigt, dass jedes Thioketenmolekül an ein Eisenatom jeweils dihapto(C,S)- und an das andere Eisenatom monohapto(S)-koordiniert ist, wodurch die Metalle koordinativ abgesättigt werden und eine verbrückte Struktur entsteht [3]. Ähnlich gebaute Cobalt-Komplexe wurden von uns ebenfalls synthetisiert und die Strukturen röntgenographisch bestimmt [5].

In der vorliegenden Arbeit werden die Reaktion von $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ mit dem Thioketen $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S}$ (**1**) und Folgeumsetzungen mit Phosphanen, Phosphiten, Bipyridyl und H^+/H^- beschrieben.



Präparative Ergebnisse und spektroskopische Untersuchungen

Die Umsetzung von $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ bzw. $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ mit dem Thioketen $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S}$ (**1**) führt zu den zweikernigen dimeren Komplexen $[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_3]_2$ (**3b**) (Ausbeute 83%) bzw. $[\text{Os}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_3]_2$ (**3c**) (Ausbeute 61%), die die gleiche Struktur wie Verbindung **3a** besitzen. Die Bildung eines Clusters analog zu **2** wird nicht beobachtet. Längeres Kochen von **3b** bzw. **3c** in Toluol führt nur zur Zersetzung der Komplexe. Die Umsetzungen zu den Produkten **3b** und **3c** erfolgen in heissem Toluol unter lebhafter CO-Entwicklung; beim Abkühlen der

Reaktionslösungen fallen sie in Form leuchtend gelber Kristallpulver an. Beide Komplexe sind in unpolaren Lösungsmitteln wenig, in polaren mässig löslich und sowohl in fester als auch gelöster Form längere Zeit luftstabil. Der Bau der Verbindungen **3b**, **3c** ergibt sich aus der weitgehenden Ähnlichkeit ihrer Spektren mit denen von **3a**. Daten sind im Experimentellen Teil aufgeführt. Zusätzlich wurde von Komplex **3b** eine osmometrische Molmassenbestimmung durchgeführt, da sich die dimere Struktur aus den spektroskopischen Daten allein nicht zwingend ergibt. Diese Messung bestätigt den obigen Strukturvorschlag (gefunden $M = 722$ g/mol, berechnet $M = 734.9$ g/mol).

Triphenylphosphan reagiert mit dem Ruthenium-Komplex **3b** bei 20°C in Ether unter Substitution von zwei CO-Gruppen zu der Verbindung **4**, die aufgrund ihrer geringen Löslichkeit direkt aus dem Reaktionsansatz auskristallisiert. Die Reaktion verläuft sehr langsam und in schlechter Ausbeute (7%). In der Mutterlauge verbleibt ein Gemisch von Komplex **4** und einer weiteren Verbindung, die im IR-Spektrum nur eine $\nu(\text{CO})$ -Bande aufweist (1895 cm^{-1} ; KBr). Chromatographisch gelang keine Auftrennung in die reinen Komponenten. Eine osmometrische Molmassenbestimmung belegt die dimere Natur des Komplexes **4** (gefunden $M = 1335$ g/mol, berechnet $M = 1203.4$ g/mol). Bei dimeren Cobalt-Thioketen-Komplexen, die ähnlich wie Verbindung **3b** aufgebaut sind, beobachtet man ein anderes Reaktionsverhalten gegenüber PPh_3 . So reagiert die zweikernige Verbindung $[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_2]_2$ [5] mit PPh_3 unter Substitution nur einer CO-Gruppe durch das Phosphan [6]; der ebenfalls zweikernig aufgebaute Komplex $[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$ dagegen wird durch Phosphane in die einkernigen Verbindungen $[\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{PR}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]$ gespalten [5].

Durch Verwendung eines anderen Phosphans als PPh_3 kann auch die Verbindung **3b** gespalten werden. Die Umsetzung von **3b** mit PMe_3 in Ether führt zu dem gelben, einkernigen Produkt $[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_2]$ (**5**), das sowohl bei Zugabe von PMe_3 in äquimolarer Menge als auch im Überschuss als einziges entsteht (Ausbeute 61%). Bei dieser Reaktion wird Komplex **3b** zunächst durch Addition einer PMe_3 -Gruppe gespalten, ein weiteres Molekül PMe_3 verdrängt dann einen CO-Liganden. Verbindung **5** hat die gleiche Struktur wie von uns und anderen vor kurzem beschriebene Eisen-Heteroallen-Komplexe des Typs $[\text{Fe}(\text{Heteroallen})(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ [7].

Die Reaktion von Verbindung **3b** mit Trimethylphosphit im Molverhältnis 1/2 führt in mässiger Ausbeute (10%) zu der zweikernigen Verbindung **6**. Durch Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{OMe})_3)]$ mit dem Thioketen $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S}$ (**1**) in siedendem Toluol lässt sich Komplex **6** in etwas besserer Ausbeute erhalten (21%). Wenn Trimethylphosphit in grossem Überschuss mit Komplex **3b** umgesetzt wird, entsteht die einkernige Verbindung **7** in 58%iger Ausbeute. Auch Komplex **6** reagiert mit $\text{P}(\text{OMe})_3$ im Überschuss zum Produkt **7**, die Ausbeute ist allerdings nur sehr klein. Sowohl Verbindung **6** als auch **7** wurden röntgenographisch untersucht. Aufgrund des Ru-Ru-Abstandes von $289.1(1)$ pm wird für **6** eine Metall-Metall-Bindung formuliert (dative Bindung von Ru(2) nach Ru(1)). Dadurch erreicht auch das Metallatom Ru(1) die Edelgaskonfiguration. Das ^{31}P -NMR-Spektrum weist bei 20°C und auch bei höherer Temperatur (70°C) zwei Signale für die chemisch unterschiedlichen Phosphitgruppen auf (139.7 (s), 158.6 (s) ppm; Toluol- d_8). Damit kann ein Fluktuationsprozess, der beide Phosphitliganden äquivalent werden lässt, ausgeschlossen werden. Die Röntgenstrukturanalyse des einkernigen Komplexes **7**

zeigt, dass die CO-Gruppe, der bessere Akzeptor, die *trans*-Stellung zum Schwefel, dem besseren Donor der $\eta^2(\text{C,S})$ -Gruppierung, einnimmt. Die IR- und NMR-Spektren zeigen, dass auch in Lösung nur das eine der beiden möglichen *cis* / *trans*-Isomere vorliegt.

Kohlenmonoxid lagert sich bei 20 °C und 1 bar Druck an Komplex **6** unter Bildung des zweikernigen, dimeren Komplexes **8** an. Höhere Temperaturen (Toluol; 70 °C) bewirken wieder Abspaltung von CO und Rückbildung der Ausgangsverbindung **6**.

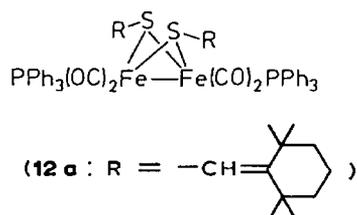
Die Umsetzung von Komplex **3b** mit 2,2'-Bipyridyl (bipy) in siedendem Ether führt in hoher Ausbeute (83%) zur einkernigen Verbindung $[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{bipy})(\text{CO})_2]$ (**9**). Die Reaktion verläuft analog zu der Umsetzung von **3b** mit PMe_3 ; ein CO-Ligand wird substituiert, das zweite Stickstoffatom des Bipyridyls vervollständigt die Edelgaskonfiguration des Rutheniums. Der Bau von Komplex **9** ergibt sich aus den spektroskopischen Daten. Das ^1H -NMR-Spektrum weist drei Signale für die Methylprotonen des Thioketens auf, wobei zwei Signale durch zufällige Isochronie zusammenfallen. Der Komplex besitzt also keine Pseudo-Spiegelebene wie **5** mehr, die dort durch die schnelle Sesselinversion des Cyclohexanrings zustande kommt. Daraus folgt unmittelbar die *cis*-Anordnung der CO-Gruppen. Allerdings lässt sich spektroskopisch nicht klären, ob die äquatoriale CO-Gruppe *cis*- oder *trans*-ständig zum Schwefel angeordnet ist. Der in **9** dargestellte Strukturvorschlag mit der CO-Gruppe *trans* zum Schwefel ergibt sich, wenn man annimmt, dass wie bei **7** der bessere Donor jeweils *trans* zum besseren Akzeptor steht. Die Verbindung **9** entsteht isomerenrein.

Wie von uns vor kurzem gezeigt werden konnte, lassen sich kationische Thioacyl-Cobalt-Komplexe durch Umsetzung von Thioketen-Komplexen mit starken Säuren herstellen [8]. Deshalb wurde die dimere Rutheniumverbindung **3b** mit HBF_4 umgesetzt. Dabei entsteht ein farbloses Pulver, das die Zusammensetzung $[\text{Ru}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{S})(\text{CO})_6]^+[\text{BF}_4]^-$ (**10**) besitzt. Wegen der schlechten Löslichkeit der Verbindung ist eine genaue Charakterisierung schwierig; das ^1H -NMR-Spektrum gibt keine genaue Auskunft darüber, an welcher Stelle im Komplex die Protonierung erfolgt. Die Umsetzung von **10** mit NaBH_4 in Methanol ergibt in mässiger Ausbeute (17%) den zweikernigen Komplex **11**, an dem zur genauen Klärung der Bindungsverhältnisse eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde. Es zeigt sich, dass ein Bis(entholato)-Komplex gebildet worden ist; die beiden Wasserstoffatome sind also jeweils an das C(1)-Atom des Thioketens addiert. Damit liegt die Vermutung nahe, dass auch bei der Bildung von **10** das Proton an C(1) angreift und ein kationischer (Entholato)(thioketen)-Komplex vorliegt. Die Bildung von Entholato-Komplexen wird auch bei anderen Reaktionen mit Thioketenen beobachtet, so bei den Umsetzungen des Thioketens **1** mit $[\text{NbH}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, $[\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}]$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PPh}_3/\text{THF}]$ [9–11]. Die Verbindung **11** ist wie der Eisenkomplex **12a** aufgebaut, der durch Umsetzung des Thioketens **1** mit $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]$ in THF in sehr geringer Ausbeute entsteht [11]. In beiden Fällen nehmen die Reste an den Schwefelatomen die sterisch günstige *syn*-Position zueinander ein [12*]. Das ^1H -NMR-Spektrum von **11** zeigt allerdings, dass in Lösung neben dieser Form noch die Form mit der *anti*-Stellung der Reste vorliegt

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

(Mengenverhältnis *syn*/*anti* 1/2). In der *syn*-Form sind beide Enthiolato-Liganden äquivalent, es ist deshalb nur ein Signal für die an die Doppelbindung gebundenen Protonen zu erwarten sowie zwei Methylresonanzen, da die CH₃-Gruppen durch die Spiegelebene, die durch die S-Atome senkrecht zur Ru–Ru-Achse verläuft, paarweise äquivalent werden. Diese Spiegelebene ist auch bei der *anti*-Form vorhanden, die Äquivalenz der Enthiolato-Liganden ist aber aufgehoben, deshalb werden zwei Signale für die HC=C-Protonen und vier Methylresonanzen beobachtet. Durch das Mengenverhältnis von 1/2 besitzen zwei CH₃-Signale der *syn*-Form das gleiche Integral wie eine CH₃-Gruppe der *anti*-Form; eine Zuordnung der Signale zu einem der Isomere ist deshalb nicht möglich. Kinetische Untersuchungen an analog aufgebauten Bis(thiolato)eisen-Komplexen ergaben, dass beide isomeren Formen in einem langsamen Gleichgewicht miteinander stehen [13]. Bei der Verbindung **11** konnte ein solcher Gleichgewichtsprozess jedoch auch bei höherer Temperatur (90 °C) nicht nachgewiesen werden.

Die spektroskopischen Daten der neuen Komplexe **3b** bis **11** sind im Experimentellen Teil aufgeführt. Im Schema 1 sind alle Reaktionen zusammengestellt.



Röntgenographische Untersuchungen *

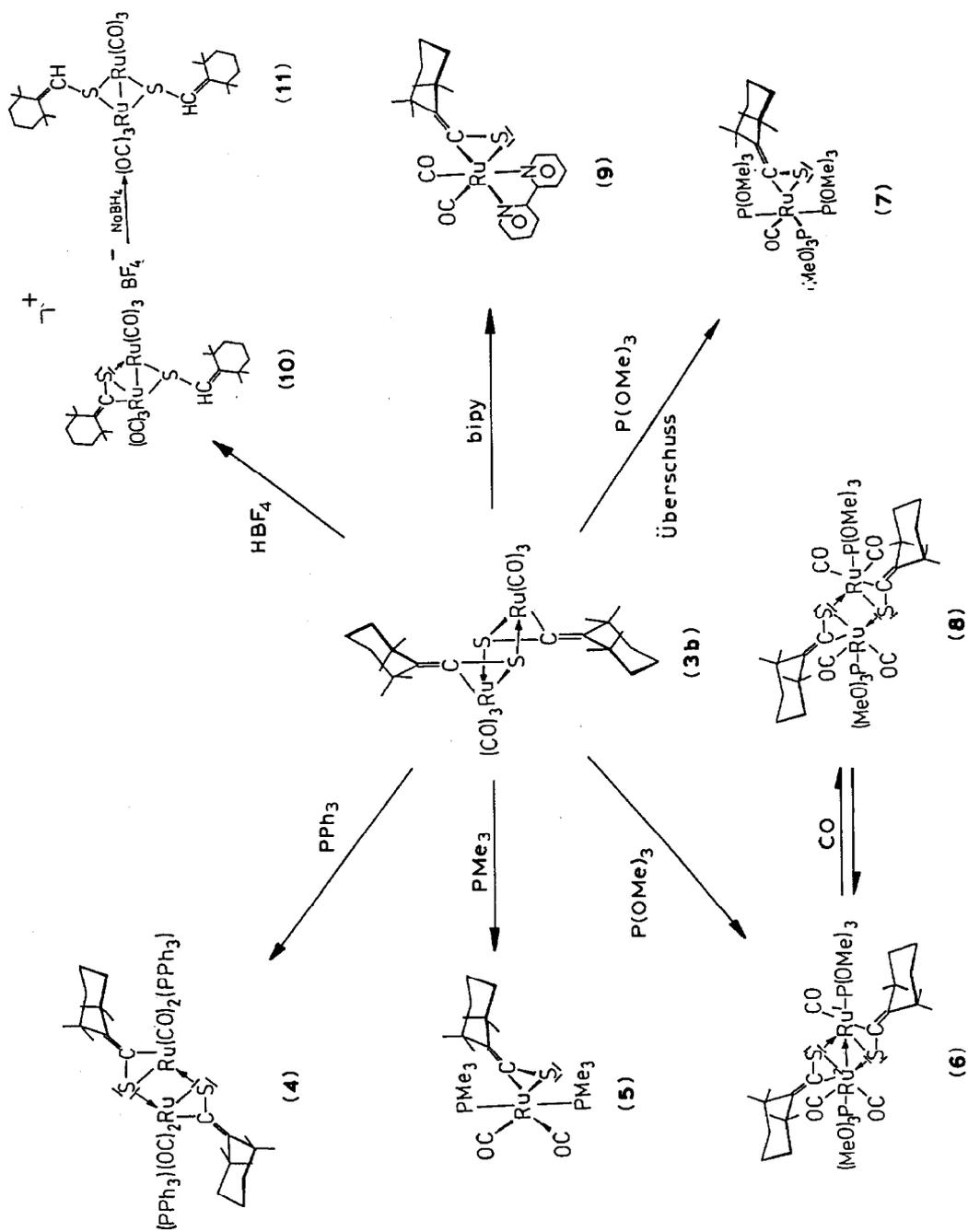
[Ru₂(C₁₁H₁₈S)₂(CO)₃(P(OMe)₃)₂] (**6**)

Einkristalle konnten durch Abkühlen einer mit Pentan überschichteten Lösung der Substanz in Toluol auf 3 °C erhalten werden.

Kristalldaten. C₃₁H₅₄O₉P₂Ru₂S₂; Kristallgröße 0.5 × 0.5 × 0.3 mm³; triklin, $P\bar{1}$, a 990.7(1), b 1062.1(1), c 2099.1(2) pm, α 86.94(1), β 82.99(1), γ 65.51(1)°, V 1995.0(4) × 10⁶ pm³, $Z = 2$, $d(\text{ber.})$ 1.496 g cm⁻³, lin. Absorptionskoeff. μ 9.7 cm⁻¹.

Auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer wurden 6378 unabhängige, signifikante Reflexe ($F > 4\sigma(F)$); Mo- K_{α} -Strahlung, Graphitmonochromator, $\theta/2\theta$ -Scan) im Bereich $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$ gemessen. Die Lösung des Phasenproblems erfolgte mit Hilfe der Patterson-Methode (Programmsystem SHELXS [14]). Die so ermittelten Lagen der Schweratome (Ru, S, P) lieferten einen Startsatz, auf dessen Basis die übrigen Atome (ausser Wasserstoff) durch Differenz-

* Die jeweils vollständigen Datensätze wurden beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD-52731 hinterlegt und können von dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.



Schema 1

Fourier-Synthesen ermittelt wurden. Nach Verfeinerung der Atome mit individuellen, anisotropen Temperaturfaktoren und Berücksichtigung der H-Atomlagen (berechnet, gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor von $U = 0.186(5)$, C–H-Ab-

Tabelle 1

Atomkoordinaten von **6**

Atom	x/a	y/b	z/c
Ru(1)	0.34393(4)	0.39057(3)	0.17570(2)
Ru(2)	0.34883(4)	0.45266(3)	0.30762(2)
S(1)	0.13174(12)	0.49068(11)	0.24738(5)
S(2)	0.47009(12)	0.22994(11)	0.25599(5)
P(1)	0.28472(14)	0.32280(13)	0.09110(6)
P(2)	0.54710(15)	0.40570(16)	0.36215(6)
C(1)	0.1666(5)	0.5841(4)	0.1783(2)
C(2)	0.0853(5)	0.7103(5)	0.1572(2)
C(3)	0.1371(5)	0.7667(5)	0.0937(2)
C(4)	0.0917(7)	0.9235(6)	0.0988(4)
C(5)	-0.0705(8)	1.0084(6)	0.1191(4)
C(6)	-0.1406(10)	0.9393(9)	0.1670(5)
C(7)	-0.0677(6)	0.8036(5)	0.1947(2)
C(8)	0.0691(7)	0.7365(6)	0.0377(3)
C(9)	0.3069(6)	0.7014(6)	0.0774(3)
C(10)	-0.1768(7)	0.7376(9)	0.1931(4)
C(11)	-0.0541(7)	0.8249(7)	0.2632(3)
C(12)	0.3402(5)	0.2571(4)	0.3244(2)
C(13)	0.2810(5)	0.1753(4)	0.3559(2)
C(14)	0.1743(6)	0.2270(5)	0.4181(2)
C(15)	0.1199(13)	0.1273(9)	0.4496(4)
C(16)	0.1156(10)	0.0165(8)	0.4143(4)
C(17)	0.2465(10)	-0.0528(7)	0.3708(4)
C(18)	0.3124(6)	0.0313(5)	0.3282(2)
C(19)	0.0335(8)	0.3521(8)	0.4027(4)
C(20)	0.2411(9)	0.2758(11)	0.4659(3)
C(21)	0.2488(11)	0.0512(7)	0.2642(3)
C(22)	0.4800(8)	-0.0600(6)	0.3188(4)
C(23)	0.2928(7)	0.3481(7)	-0.0352(2)
C(24)	0.0157(7)	0.3306(8)	0.1264(3)
C(25)	0.4823(9)	0.0646(7)	0.0907(4)
C(26)	0.7551(8)	0.3739(10)	0.2629(3)
C(27)	0.6343(10)	0.5575(10)	0.4302(4)
C(28)	0.6559(11)	0.1614(9)	0.4148(5)
C(29)	0.5151(5)	0.3841(5)	0.1266(2)
C(30)	0.3939(6)	0.5941(5)	0.2603(2)
C(31)	0.2216(6)	0.5771(5)	0.3730(2)
O(1)	0.3295(4)	0.3798(4)	0.0252(2)
O(2)	0.1091(4)	0.3695(4)	0.0835(2)
O(3)	0.3359(6)	0.1636(4)	0.0821(2)
O(4)	0.7098(4)	0.3482(5)	0.3267(2)
O(5)	0.5256(5)	0.5438(5)	0.3961(3)
O(6)	0.5747(5)	0.3070(7)	0.4213(2)
O(7)	0.6226(4)	0.3846(4)	0.0992(2)
O(8)	0.4247(5)	0.6764(4)	0.2342(2)
O(9)	0.1457(5)	0.6541(4)	0.4114(2)

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -Winkel (°) von **6**

Ru(2)–Ru(1)	289.1(1)	S(2)–Ru(2)	241.1(1)
S(1)–Ru(1)	231.5(1)	C(12)–Ru(2)	212.3(4)
C(1)–Ru(1)	207.6(4)	S(1)–Ru(2)	250.5(1)
S(2)–Ru(1)	239.8(1)	P(2)–Ru(2)	225.7(1)
P(1)–Ru(1)	218.1(1)	C(30)–Ru(2)	193.2(5)
C(29)–Ru(1)	185.1(5)	C(31)–Ru(2)	189.9(5)
C(1)–S(1)	179.3(4)	C(12)–S(2)	175.6(4)
C(2)–C(1)	133.1(6)	C(13)–C(12)	134.3(6)
S(1)–Ru(1)–Ru(2)	56.2(1)	S(2)–Ru(2)–Ru(1)	52.8(1)
S(2)–Ru(1)–Ru(2)	53.2(1)	S(1)–Ru(2)–Ru(1)	50.2(1)
S(2)–Ru(1)–S(1)	91.2(1)	S(2)–Ru(2)–S(1)	86.4(1)
C(1)–Ru(1)–Ru(2)	83.3(1)	C(12)–Ru(2)–Ru(1)	82.6(1)
C(1)–Ru(1)–S(1)	47.8(1)	C(12)–Ru(2)–S(2)	45.0(1)
C(1)–Ru(1)–S(2)	134.3(1)	C(12)–Ru(2)–S(1)	81.3(1)
C(1)–Ru(1)–P(1)	94.3(1)	C(12)–Ru(2)–P(2)	95.6(1)
P(1)–Ru(1)–Ru(2)	161.3(1)	P(2)–Ru(2)–Ru(1)	128.9(1)
P(1)–Ru(1)–S(1)	109.0(1)	P(2)–Ru(2)–S(2)	90.9(1)
P(1)–Ru(1)–S(2)	121.7(1)	P(2)–Ru(2)–S(1)	176.8(1)
Ru(2)–S(1)–Ru(1)	73.6(1)	Ru(2)–S(2)–Ru(1)	73.8(1)
C(1)–S(1)–Ru(1)	59.1(1)	C(12)–S(2)–Ru(2)	58.8(1)
C(1)–S(1)–Ru(2)	101.5(1)	C(12)–S(2)–Ru(1)	106.9(2)
S(1)–C(1)–Ru(1)	73.1(2)	S(2)–C(12)–Ru(2)	76.2(2)
C(2)–C(1)–Ru(1)	156.2(4)	C(13)–C(12)–Ru(2)	151.3(3)
C(2)–C(1)–S(1)	130.6(3)	C(13)–C(12)–S(2)	132.2(3)
C(3)–C(2)–C(1)	120.9(4)	C(14)–C(13)–C(12)	119.9(4)
C(7)–C(2)–C(1)	120.8(4)	C(18)–C(13)–C(12)	120.5(4)
C(7)–C(2)–C(3)	118.3(4)	C(18)–C(13)–C(14)	119.5(4)
O(7)–C(29)–Ru(1)	175.6(4)	O(8)–C(30)–Ru(2)	177.2(4)
		O(9)–C(31)–Ru(2)	178.4(5)

stand 108 pm) ergab sich ein abschliessender R -Wert von 0.040 ($R_w = 0.041$; Gewichtung $w = (\sigma_F^2 + 0.0003 \cdot F^2)^{-1}$; Programmsystem SHELX [15]). Die Atomkoordinaten, ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 1 und 2; Figur 1 zeigt eine ORTEP-Zeichnung [16] des Moleküls mit Angabe der Atomnumerierung.

Die beiden Thioketenliganden sind an je ein Rutheniumatom dihapto(C,S)-, zum anderen über das freie Elektronenpaar des Schwefels koordiniert, so dass eine verbrückte Struktur mit schmetterlingsartiger Anordnung der Atome Ru(1), Ru(2), S(1) und S(2) resultiert. Der Faltungswinkel zwischen den beiden Dreiecksflächen entlang der Ru–Ru-Achse beträgt 122.0°. Die beiden Rutheniumzentren sind unterschiedlich koordiniert, da das Atom Ru(1) im Gegensatz zu Ru(2) nur eine CO-Gruppe trägt. Durch Ausbildung einer dativen Metall–Metall-Bindung von Ru(2) zu Ru(1) wird auch die Edelgaskonfiguration für Ru(1) erreicht. Die Länge dieser Bindung liegt mit 289.1(1) pm im üblichen Rahmen für Ru–Ru-Einfachbindungen in verbrückten, dinuklearen Ru⁰-Systemen [17]. In dem dimeren Eisen-Thioketen-Komplex **3a** ohne Metall–Metall-Bindung wird für die Eisenatome ein Abstand von 343.9(1) pm gefunden [3]. Die beiden Phosphoratome der P(OMe)₃-

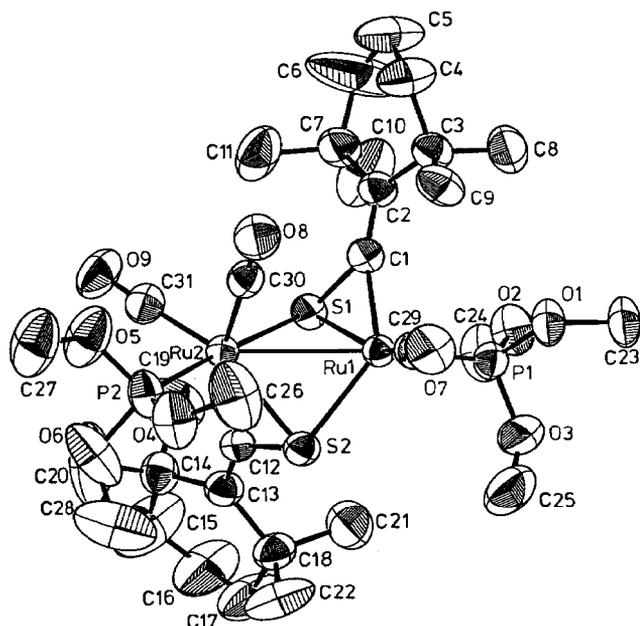


Fig. 1. ORTEP-Zeichnung von 6.

Gruppen liegen nicht auf dem Vektor der Ru–Ru-Bindung; P(2) ist dabei stärker abgewinkelt als P(1) (128.9(1) bzw. 161.3(1)°). Das Metallatom Ru(1) besitzt eine CO-Gruppe weniger als Ru(2). Die Bindungen der Liganden zu Ru(1) sind deutlich kürzer als zu Ru(2) (vergl.: Ru(1)–P(1) 218.1(1), Ru(1)–S(1) 231.5(1), Ru(1)–S(2) 239.8(1), Ru(1)–C(1) 207.6(4), Ru(1)–CO 185.1(5) pm; entsprechende Abstände zu Ru(2): Ru(2)–P(2) 225.7(1), Ru(2)–S(2) 241.1(1), Ru(2)–S(1) 250.5(1), Ru(2)–C(12) 212.3(4), Ru(2)–CO 193.2(5)/189.9(5) pm). Durch die Koordination wird die C=S-Doppelbindung der Thioketene aufgeweitet. Die Aufweitung ist für die Bindung C(1)–S(1) mit 179.3(4) pm stärker als bei C(12)–S(2) 175.6(4) pm, ebenso die Abwinklung des im freien Liganden linearen Heteroallensystems (C(2)–C(1)–S(1): 130.6(3)°, dagegen C(13)–C(12)–S(2): 132.2(3)°). Die Werte für die Bindungsaufweitung und die Abknickung an C(1) sind die höchsten, die bei $\eta^2(C,S)$ -koordinierten Thioketenen bisher beobachtet wurden [18].

[Ru(C₁₁H₁₈S)(CO)(P(OMe)₃)₃] (7)

Einkristalle konnten durch Abkühlen einer mit Pentan überschichteten Lösung der Substanz in Toluol auf 3° C erhalten werden.

Kristalldaten. C₂₁H₄₅O₁₀P₃RuS; Kristallgröße 0.5 × 0.5 × 0.3 mm³; monoklin, *P*2₁/*n*, *a* 1633.8(6), *b* 1044.6(4), *c* 1889.2(6) pm, β 102.30(2)°, *V* 3150(2) × 10⁶ pm³, *Z* = 4, *d*(ber.) 1.441 g cm⁻³, lin. Absorptionskoeff. μ 7.4 cm⁻¹.

Auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer wurden 3659 unabhängige, signifikante Reflexe ($F > 4\sigma(F)$; Mo-*K*_α-Strahlung, Graphitmonochromator, $\theta/2\theta$ -Scan) im Bereich 5° < 2 θ < 50° gemessen. Die Lösung der Struktur erfolgte mit einer Patterson-Synthese (Programmsystem SHELXS [14]). Mit den daraus erhaltenen Lagen der Schweratome (Ru, S, P) konnten in nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen die Positionen der übrigen Atome (ausser Wasserstoff)

ermittelt werden. Die Wasserstoffatomlagen wurden berechnet (gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor von $U = 0.14(1)$ für CH_2 , $0.20(1)$ für CH_3 , C–H-Abstand 108 pm). Die Verfeinerung der übrigen Atomlagen erfolgte unter Zugrundelegung von anisotropen Temperaturfaktoren. Da einer der Phosphitliganden eine leichte Fehlordnung der Methoxygruppen zeigte, wurden für das Atom C(19) drei Lagen (mit isotropen Temperaturfaktoren, ohne H-Atome, Besetzungsdichte $1/3$), für O(8) und O(9) je zwei Lagen (mit anisotropen Temperaturfaktoren, Besetzungsdichte $1/2$) bestimmt und verfeinert. Es ergab sich ein abschliessender R -Wert von 0.051

Tabelle 3

Atomkoordinaten von 7

Atom	x/a	y/b	z/c
Ru	0.21966(3)	0.17053(5)	0.44051(2)
S	0.14381(12)	0.19875(17)	0.53534(10)
P(1)	0.30238(11)	0.01890(16)	0.51243(9)
P(2)	0.13671(11)	0.32535(18)	0.37131(9)
P(3)	0.16075(13)	0.00934(20)	0.36223(11)
C(1)	0.2323(4)	0.2922(5)	0.5331(3)
C(2)	0.2752(4)	0.3803(6)	0.5772(3)
C(3)	0.3539(5)	0.4412(6)	0.5589(4)
C(4)	0.3845(6)	0.5597(7)	0.6052(4)
C(5)	0.3803(8)	0.5496(10)	0.6831(5)
C(6)	0.2948(7)	0.5240(8)	0.6922(4)
C(7)	0.2524(5)	0.4075(7)	0.6521(4)
C(8)	0.4232(4)	0.3441(7)	0.5655(5)
C(9)	0.3352(5)	0.4947(7)	0.4804(4)
C(10)	0.2772(8)	0.2888(8)	0.7003(4)
C(11)	0.1604(6)	0.4341(11)	0.6466(5)
C(12)	0.3941(6)	−0.0091(9)	0.6452(4)
C(13)	0.1987(5)	−0.1379(8)	0.5607(5)
C(14)	0.4184(6)	−0.1427(8)	0.4797(5)
C(15)	0.0886(7)	0.5185(10)	0.4444(6)
C(16)	−0.0171(6)	0.2362(11)	0.3663(6)
C(17)	0.1210(6)	0.4389(9)	0.2424(4)
C(18)	0.1999(7)	−0.2265(7)	0.3250(5)
C(191)	0.0175(35)	−0.1093(50)	0.3839(27)
C(192)	0.0144(21)	−0.1490(32)	0.3579(18)
C(193)	0.0265(24)	−0.0591(31)	0.3977(17)
C(20)	0.1271(7)	0.0340(13)	0.2152(6)
C(21)	0.3063(4)	0.2004(6)	0.3923(3)
O(1)	0.3399(4)	0.0659(5)	0.5924(3)
O(2)	0.2665(3)	−0.1197(4)	0.5248(3)
O(3)	0.3806(3)	−0.0213(4)	0.4812(3)
O(4)	0.1354(4)	0.4683(5)	0.3984(3)
O(5)	0.0409(4)	0.3018(7)	0.3410(4)
O(6)	0.1665(3)	0.3539(5)	0.2981(3)
O(7)	0.2223(3)	−0.1053(5)	0.3601(3)
O(81)	0.0905(8)	−0.0819(11)	0.4024(6)
O(82)	0.0702(7)	−0.0283(13)	0.3414(9)
O(91)	0.1030(6)	0.0215(10)	0.2871(5)
O(92)	0.1648(9)	0.0646(11)	0.2721(7)
O(10)	0.3601(3)	0.2137(5)	0.3627(3)

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -Winkel (°) von 7

P(1)–Ru	232.3(2)	C(1)–S	175.2(6)
P(2)–Ru	232.5(2)	C(2)–C(1)	133.5(8)
P(3)–Ru	231.1(2)	C(3)–C(2)	153.9(9)
S–Ru	240.4(2)	C(7)–C(2)	156.5(9)
C(1)–Ru	213.7(6)	O(10)–C(21)	114.7(7)
C(21)–Ru	186.5(6)		
P(2)–Ru–P(1)	178.5(1)	C(1)–Ru–S	44.9(2)
P(3)–Ru–P(1)	89.3(1)	C(1)–S–Ru	59.4(2)
P(3)–Ru–P(2)	91.1(1)	S–C(1)–Ru	75.6(2)
S–Ru–P(1)	88.6(1)	C(2)–C(1)–Ru	150.1(5)
S–Ru–P(2)	90.1(1)	C(2)–C(1)–S	134.0(5)
S–Ru–P(3)	110.8(1)		
C(1)–Ru–P(1)	89.1(2)	C(3)–C(2)–C(1)	119.8(5)
C(1)–Ru–P(2)	89.4(2)	C(7)–C(2)–C(1)	119.6(6)
C(1)–Ru–P(3)	155.7(2)	C(7)–C(2)–C(3)	120.0(6)
C(21)–Ru–P(1)	89.6(2)		
C(21)–Ru–P(2)	91.2(2)		
C(21)–Ru–P(3)	93.8(2)		
C(21)–Ru–S	155.3(2)		
C(21)–Ru–C(1)	110.4(2)		

($R_w = 0.050$; Gewichtung $w = (\sigma_F^2 + 0.0008 \cdot F^2)^{-1}$; Programmsystem SHELX [15]). Die Atomkoordinaten, ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 3 und 4; Figur 2 zeigt eine ORTEP-Zeichnung [16] des Moleküls mit Angabe der Atomnummerierung.

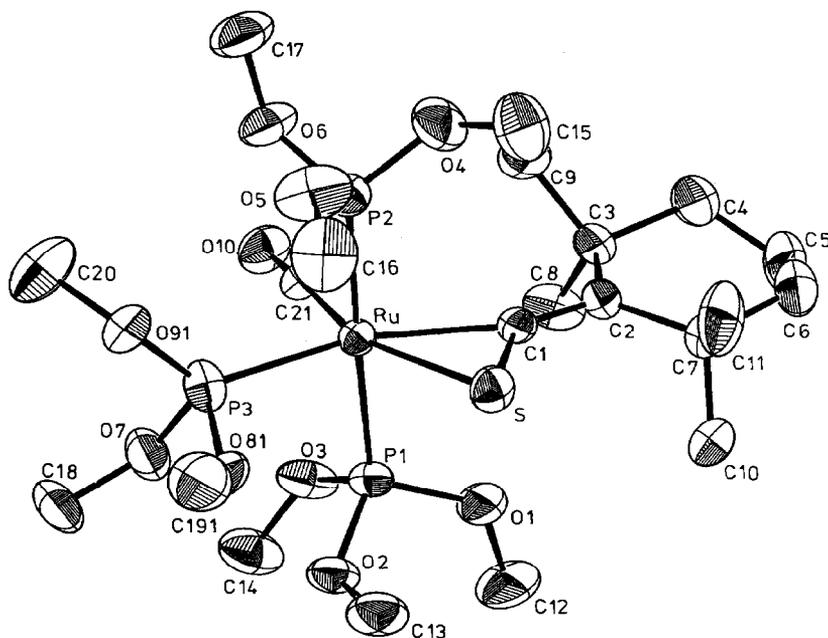


Fig. 2. ORTEP-Zeichnung von 7.

Die Koordinationssphäre des zentralen Rutheniumatoms kann als trigonale Bipyramide aufgefasst werden. Die axialen Positionen werden von Trimethylphosphit-Liganden besetzt; eine weitere P(OMe)₃-Gruppe, ein CO-Ligand sowie das

Tabelle 5

Atomkoordinaten von 11

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Ru(1)	0.35799(6)	0.15521(5)	0.33972(4)
Ru(2)	0.48682(6)	0.33481(5)	0.27513(4)
S(1)	0.47616(18)	0.11244(18)	0.22459(13)
S(2)	0.25522(19)	0.21526(18)	0.20001(13)
C(1)	0.6250(7)	0.0915(7)	0.2882(5)
C(2)	0.6696(7)	-0.0042(7)	0.2679(5)
C(3)	0.7996(8)	0.0034(8)	0.3438(6)
C(4)	0.8747(17)	-0.0805(23)	0.2984(14)
C(41)	0.7930(38)	-0.1202(36)	0.3629(29)
C(5)	0.7710(17)	-0.2267(15)	0.2410(14)
C(6)	0.6847(15)	-0.2124(12)	0.1589(11)
C(7)	0.5938(8)	-0.1281(7)	0.1766(6)
C(8)	0.7560(18)	-0.0457(25)	0.4267(12)
C(81)	0.8460(35)	0.1143(35)	0.4439(25)
C(9)	0.8940(16)	0.1401(18)	0.3917(20)
C(91)	0.9207(29)	0.0507(31)	0.3032(22)
C(10)	0.5557(11)	-0.0934(10)	0.0792(7)
C(11)	0.4700(10)	-0.2032(10)	0.1945(8)
C(12)	0.1690(7)	0.3215(7)	0.2341(5)
C(13)	0.0643(7)	0.3366(6)	0.1792(5)
C(14)	-0.0133(8)	0.2506(9)	0.0699(6)
C(151)	-0.1128(17)	0.3192(23)	0.0205(12)
C(15)	-0.1545(41)	0.2656(37)	0.0311(32)
C(16)	-0.2105(14)	0.3286(20)	0.0833(10)
C(161)	-0.1717(42)	0.3959(37)	0.0638(31)
C(17)	-0.1425(12)	0.3865(16)	0.1963(10)
C(171)	-0.1194(50)	0.4451(47)	0.1675(39)
C(18)	0.0138(8)	0.4419(7)	0.2274(6)
C(19)	-0.0708(11)	0.1132(10)	0.0680(8)
C(20)	0.0754(12)	0.2598(13)	0.0058(7)
C(21)	0.0735(16)	0.5668(10)	0.2065(12)
C(22)	0.0582(12)	0.4795(12)	0.3409(7)
C(23)	0.2362(9)	-0.0167(9)	0.3120(7)
C(24)	0.2882(8)	0.2466(7)	0.4257(6)
C(25)	0.4905(9)	0.1543(8)	0.4500(6)
C(26)	0.4584(8)	0.4851(8)	0.3437(6)
C(27)	0.6626(8)	0.3927(8)	0.3641(6)
C(28)	0.5208(9)	0.3971(8)	0.1675(7)
O(1)	0.1673(8)	-0.1150(6)	0.2943(7)
O(2)	0.2485(6)	0.3041(6)	0.4786(5)
O(3)	0.5685(7)	0.1548(6)	0.5177(4)
O(4)	0.4447(7)	0.5733(6)	0.3860(5)
O(5)	0.7642(6)	0.4274(6)	0.4184(5)
O(6)	0.5363(8)	0.4359(7)	0.1058(5)
H(1)	0.6757(55)	0.1648(38)	0.3453(29)
H(12)	0.2204(60)	0.3670(61)	0.3020(16)

$\eta^2(C,S)$ -gebundene Thioketen nehmen die äquatorialen Stellungen ein. Die CO-Gruppe steht *trans* zum Schwefel (Winkel S–Ru–C(21) 155.3(2)°). Mit 178.5(1)° kommt der Winkel P(2)–Ru–P(1) dem idealen Wert von 180° sehr nahe. Vergleichbare Strukturen besitzen die von uns und anderen vor kurzem beschriebenen Eisen-Heteroallen-Komplexe des Typs [Fe(Heteroallen)(CO)₂(PR₃)₂] [7]. Die Ru–P-Abstände in **7** unterscheiden sich kaum voneinander (232.3(2), 232.5(2), 231.1(2) pm), sind aber deutlich länger als in der zweikernigen Verbindung **6** (218.1(1), 225.7(1) pm). Das Thioketen bildet zum Ruthenium eine S–Ru-Bindung von 240.4(2) pm und eine C(1)–Ru-Bindung von 213.7(6) pm aus. Diese Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den des Atoms Ru(2) in **6** überein. Die Aufweitung der C(1)–S-Bindung auf 175.2(6) pm sowie die Abwinkelung des Heteroallensystems (134.0(5)°) liegen im üblichen Bereich [18].

[Ru(C₁₁H₁₉S)(CO)₃]₂ (**II**)

Einkristalle konnten durch Abkühlen einer Lösung der Substanz in Pentan auf 3° C erhalten werden.

Kristalldaten. C₂₈H₃₈O₆Ru₂S₂: Kristallgrösse 0.5 × 0.5 × 0.4 mm³; triklin, $P\bar{1}$, *a* 1112.8(4), *b* 1132.2(2), *c* 1468.0(4) pm, α 103.10(2), β 104.44(2), γ 104.58(2)°, *V* 1648.7(8) × 10⁶ pm³, *Z* = 2, *d*(ber.) 1.484 g cm⁻³, lin. Absorptionskoeff. μ 10.5 cm⁻¹.

Tabelle 6

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -Winkel (°) von **11**

Ru(1)–Ru(2)	267.8(1)	Ru(1)–C(23)	195.7(10)
Ru(1)–S(1)	242.4(2)	Ru(1)–C(24)	188.9(9)
Ru(1)–S(2)	241.5(2)	Ru(1)–C(25)	190.3(8)
Ru(2)–S(1)	242.1(2)	Ru(2)–C(26)	191.3(8)
Ru(2)–S(2)	241.7(2)	Ru(2)–C(27)	191.2(8)
S(1)–C(1)	178.8(7)	Ru(2)–C(28)	195.0(10)
S(2)–C(12)	177.9(7)	C(1)–C(2)	130.7(9)
		C(12)–C(13)	131.5(9)
Ru(2)–Ru(1)–S(1)	56.4(1)	Ru(1)–Ru(2)–S(1)	56.5(1)
Ru(2)–Ru(1)–S(2)	56.4(1)	Ru(1)–Ru(2)–S(2)	56.3(1)
Ru(2)–Ru(1)–C(23)	149.7(3)	Ru(1)–Ru(2)–C(28)	150.8(3)
S(2)–Ru(1)–S(1)	75.2(1)	S(2)–Ru(2)–S(1)	75.2(1)
C(25)–Ru(1)–C(24)	90.4(3)	C(27)–Ru(2)–C(26)	90.3(3)
C(24)–Ru(1)–C(23)	97.8(4)	C(28)–Ru(2)–C(27)	99.2(4)
Ru(2)–S(1)–Ru(1)	67.1(1)	Ru(2)–S(2)–Ru(1)	67.3(1)
Ru(1)–S(1)–C(1)	108.8(3)	Ru(1)–S(2)–C(12)	110.9(3)
Ru(2)–S(1)–C(1)	111.3(2)	Ru(2)–S(2)–C(12)	107.0(3)
S(1)–C(1)–H(1)	110(4)	S(2)–C(12)–H(12)	102(4)
S(1)–C(1)–C(2)	130.0(6)	S(2)–C(12)–C(13)	128.8(6)
H(1)–C(1)–C(2)	120(4)	H(12)–C(12)–C(13)	129(5)
C(7)–C(2)–C(3)	119.6(6)	C(18)–C(13)–C(14)	119.0(6)
C(3)–C(2)–C(1)	117.0(6)	C(14)–C(13)–C(12)	123.2(6)
C(7)–C(2)–C(1)	123.3(6)	C(18)–C(13)–C(12)	117.7(6)
Ru(1)–C(23)–O(1)	178.5(9)	Ru(2)–C(26)–O(4)	178.0(8)
Ru(1)–C(24)–O(2)	178.5(8)	Ru(2)–C(27)–O(5)	178.0(8)
Ru(1)–C(25)–O(3)	178.4(7)	Ru(2)–C(28)–O(6)	176.8(8)

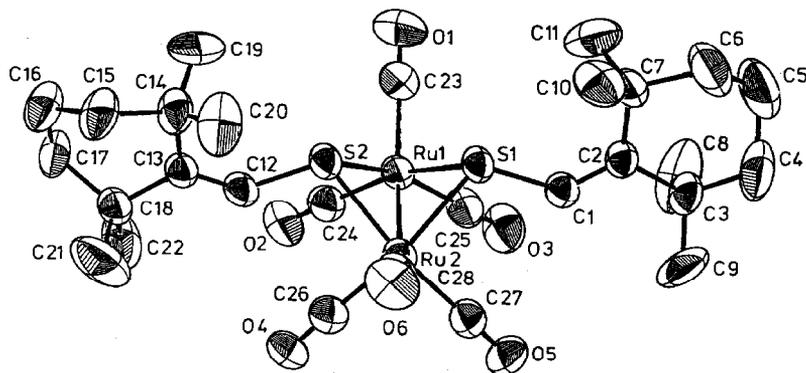
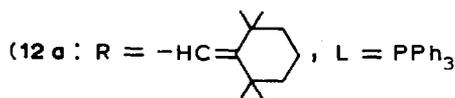
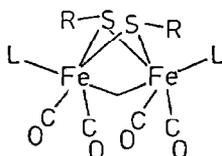


Fig. 3. ORTEP-Zeichnung von 11.

Auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer wurden 3837 unabhängige, signifikante Reflexe ($F > 4\sigma(F)$; Mo- K_{α} -Strahlung, Graphitmonochromator, $\theta/2\theta$ -Scan) im Bereich $6^{\circ} < 2\theta < 50^{\circ}$ gemessen. Die Lösung des Phasenproblems erfolgte über eine Patterson-Synthese, die die Lagen der beiden Rutheniumatome lieferte. Die übrigen Atomlagen (ausser Wasserstoff) konnten den nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen werden. Nach Verfeinerung aller Atomlagen (anisotrope Temperaturfaktoren) konnten in einer Differenz-Fourier-Synthese die Koordinaten der H-Atome an C(1) und C(12) gefunden werden. Beide C–H-Abstände wurden bei der abschliessenden Verfeinerung auf 96 pm fixiert. Weitere Wasserstoffatomlagen wurden nicht berücksichtigt. Für die Atome C(4), C(8), C(9), C(15), C(16) und C(17) ergab sich eine leichte Fehlordnung, deshalb wurden hier je zwei Lagen mit einem Besetzungsdichteverhältnis von 2/3:1/3 verfeinert, wobei für die weniger gewichtige Lage ein isotroper Temperaturfaktor zugrunde gelegt wurde. Es ergab sich ein abschliessender R -Wert von $R = 0.048$ ($R_w = 0.050$; Gewichtung $w = (\sigma_F^2 + 0.001 \cdot F^2)^{-1}$; Programmsystem SHELX [15]). Die Atomkoordinaten, ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 5 und 6; Figur 3 zeigt eine ORTEP-Zeichnung [16] des Komplexes mit Angabe der Atomnumerierung.

Die beiden Enthiolato-Liganden überbrücken mit ihren Schwefelatomen die Ru–Ru-Bindung, die mit 267.8(1) pm um 21 pm kürzer ist als die der Verbindung 6. Diese Verkürzung ist auf die auf +1 erhöhte Oxidationsstufe der Rutheniumatome zurückzuführen. Aufgrund der kleinen Winkel Ru–S–Ru von 67.1(1) bzw. 67.3(1) $^{\circ}$ kann eine "bent bond" Metall–Metall-Verknüpfung angenommen werden, die auch für die gleichartig aufgebauten Eisenkomplexe 12 vorgeschlagen wurde [11,12*,19]. Bei 12a beträgt der entsprechende Winkel 67.4(1) $^{\circ}$, bei 12b 68.3(4) $^{\circ}$. Die vier Atome Ru(1), Ru(2), S(1) und S(2) sind schmetterlingsartig angeordnet mit einem Faltungswinkel von 94.2 $^{\circ}$ entlang der Ru–Ru-Achse. Der entsprechende Winkel in 12a beträgt 96.2 $^{\circ}$. Die Reste an den Schwefelatomen nehmen in beiden Verbindungen die *syn*-Position zueinander ein. Die Bindungslängen Ru–S unterscheiden sich nicht signifikant voneinander (Mittelwert: 241.9(1) pm) und liegen im Bereich der Ru–S-Abstände, wie sie z.B. im Cluster $[\text{Ru}_6(\text{H})\text{C}(\text{CO})_{15}(\text{SEt})_3]$ mit überbrückenden Thiolato-Liganden gefunden werden (233.1(2) bis 242.2(2) pm) [20]. Für die Bindungswinkel Ru–S–C beobachtet man Werte zwischen 107.0(3) und 111.3(2) $^{\circ}$,

bei **12a** und **12b** werden am Schwefel Winkel von 111.3(1) und 114.2(2)° ausgebildet. Der Mittelwert der S–C-Abstände in den Enthiolato-Liganden beträgt 178.3(7) pm und stimmt mit dem in **12b** gefundenen Wert von 177.4(4) pm sowie dem in dem Niob-Enthiolato-Komplex $[\text{Nb}(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{S})(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{S})(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ beobachteten Abstand von 177.6(8) pm innerhalb der Fehlergrenzen überein [9].



Experimenteller Teil

Das Thioketen $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S}$ (**1**) wurde nach [21], der Komplex $[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{P}(\text{OMe})_3]$ nach [22] synthetisiert. Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und N_2 -gesättigt. IR-Spektren: Perkin–Elmer 325; ^1H und ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker WP-80; ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker AM 360; Röntgen: Syntex P21. Für die Strukturbestimmungen wurden die Kristalle unter Stickstoff in Lindemann-Röhrchen eingeschmolzen.

(a) Synthese von $[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_3]_2$ (**3b**)

Eine Suspension von 3.0 g (4.69 mmol) $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ in 50 ml Toluol wird mit 2.6 g (14.3 mmol) Thioketen $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S}$ (**1**) versetzt und unter Rühren 1 h auf 90°C erwärmt. Das Rutheniumcarbonyl löst sich dabei unter Gasentwicklung allmählich auf, und danach beginnt ein gelbes Pulver auszufallen. Nach dem Abkühlen wird filtriert und das gelbe Pulver mehrmals mit wenig Hexan gewaschen. Durch Einengen und starkes Abkühlen der Mutterlauge lässt sich weiteres Produkt gewinnen.

Eigenschaften: Leuchtend gelbes Kristallpulver, mässig löslich in Chloroform und Methylenechlorid, wenig löslich in Toluol, Ether und Hexan, luftstabil; Ausbeute 4.3 g (83%); allmähliche Zers. oberhalb 160°C.

IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 2070s, 2015s, 2000s cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3): 1.05 (s, 2CH₃), 1.41 (s, 2CH₃), 1.67 (s, 2CH₃), 1.75 (s, 2CH₃) ppm; Signale der CH₂-Gruppen durch Resonanz bei 1.67 ppm verdeckt. ^{13}C -NMR (CDCl_3): 194.9, 193.6, 188.8 (CO); 149.9 (C(1)), 146.3 (C(2)); 39.9, 37.2 (C(3/7)); 42.7, 41.9 (C(4/6)); 34.5, 32.0, 30.3, 29.7 (C(8)···C(11)); 18.7 (C(5)) ppm. Analyse: Gef.: C, 46.7; H, 4.9. $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{Ru}_2\text{S}_2$ (734.9) ber.: C, 45.8; H, 4.9%.

(b) Synthese von $[\text{Os}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_3]_2$ (**3c**)

Eine Suspension von 1.00 g (1.10 mmol) $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ und 0.67 g (3.7 mmol) Thioketen $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S}$ (**1**) in 50 ml Toluol wird 3 h unter Rückfluss gekocht, wobei das Osmiumcarbonyl allmählich in Lösung geht. Die erhaltene rote Lösung wird über

Nacht bei -38°C aufbewahrt, die ausgefallenen gelben Kristalle werden abfiltriert und mit Hexan gewaschen.

Eigenschaften: Feine, gelbe Kristallnadeln, mässig löslich in Chloroform und Methylenchlorid, wenig löslich in Toluol und Hexan, luftstabil; Ausbeute 0.61 g (61%); allmähliche Zers. oberhalb 200°C .

IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 2070s, 1995s, 1985s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.05 (s, 2CH_3), 1.40 (s, 2CH_3), 1.56 (s, 2CH_3), 1.69 (s, 2CH_3) ppm; Signale der CH_2 -Gruppen durch Resonanzen bei 1.56 und 1.69 ppm verdeckt. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 177.6, 176.6, 169.7 (CO); 148.3 (C(1)), 142.0 (C(2)); 34.4, 32.0 (C(3/7)); 42.5, 41.6 (C(4/6)); 40.5, 37.8, 30.3, 29.0 (C(8) \cdots C(11)); 18.6 (C(5)) ppm. Analyse: Gef.: C, 35.6; H, 3.2. $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{Os}_2\text{S}_2$ (913.1) ber.: C, 36.8; H, 4.0%.

(c) *Synthese von $[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]_2$ (4)*

Eine Suspension von 0.43 g (0.59 mmol) $[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_3]_2$ (3b) und 0.92 g (3.5 mmol) PPh_3 in 25 ml Ether wird bei Raumtemp. gerührt, wobei sich der Rutheniumkomplex allmählich auflöst und eine rote Lösung entsteht. Nach 3 h Rühren fällt ein gelber Niederschlag aus, der abfiltriert und mit wenig Pentan gewaschen wird.

Eigenschaften: Leuchtend gelbe Kristalle, mässig löslich in Chloroform und Dichlormethan, wenig löslich in Ether und Hexan, wenig luftempfindlich; Ausbeute 0.05 g (7%); allmähliche Zers. oberhalb 165°C .

IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 2018s, 1947s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.97 (s, 2CH_3), 1.22 (s, 2CH_3), 1.70 (s, 2CH_3), 1.93 (s, 2CH_3); 1.2–1.7 (m, 6CH_2); 7.15–7.48 (m, 2PPh_3) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): 23.1 ppm. Analyse: Gef.: C, 59.8; H, 5.4. $\text{C}_{62}\text{H}_{66}\text{O}_4\text{P}_2\text{Ru}_2\text{S}_2$ (1203.4) ber.: C, 61.9; H, 5.5%.

(d) *Synthese von $[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2]$ (5)*

Eine Suspension von 0.60 g (0.82 mmol) $[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_3]_2$ (3b) in 30 ml Ether wird mit 1 ml PMe_3 versetzt und 48 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel sowie überschüssiges PMe_3 werden im Vakuum abgezogen und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert.

Eigenschaften: Gelbe Kristalle, gut löslich in Hexan, Ether, Toluol und Chloroform, kaum luftempfindlich; Ausbeute 0.49 g (61%); Schmp. 168°C (Zers.).

IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1985s, 1922s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 1.06 (t, J 3.3 Hz, 2PMe_3); 1.53 (s, 2CH_3), 1.71 (s, 2CH_3) ppm; Resonanzen der CH_2 -Gruppen fallen unter das Signal bei 1.71 ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): -10.5 ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 202.2 (t, J 12 Hz, CO), 201.4 (t, J 12 Hz, CO); 151.2 (t, J 12 Hz, C(1)); 132.6 (C(2)); 38.0, 36.3 (C(3/7)); 42.4, 41.9 (C(4/6)); 33.4, 29.3 (C(8) \cdots C(11)); 18.5 (C(5)); 16.5 (t, J 16 Hz, PMe_3) ppm. Analyse: Gef.: C, 47.1; H, 7.2. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{P}_2\text{RuS}$ (491.6) ber.: C, 46.4; H, 7.4%.

(e) *Synthese von $\text{Ru}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})_2(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OMe})_3)_2$ (6) aus 3b*

Eine Suspension von 1.50 g (2.0 mmol) $[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_3]_2$ (3b) in 40 ml Ether wird mit 0.51 g (4.1 mmol) $\text{P}(\text{OMe})_3$ versetzt und 7 d unter Rückfluss gekocht, bis eine rote Lösung mit gelbem Bodenkörper entstanden ist. Der Bodenkörper (Edukt) wird abfiltriert, das Filtrat zur Trockne eingeeengt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert. Mit Hexan läuft eine schwache gelbe

Zone, die verworfen wird, mit Toluol/Hexan (1/1) läuft das Produkt als rote Zone. Das Lösungsmittel wird abgezogen.

Eigenschaften: Orangerote Kristalle, löslich in Ether, Toluol, Chloroform und Methylenchlorid, wenig löslich in Hexan, kaum luftempfindlich; Ausbeute 0.19 g (10%); allmähliche Zers. oberhalb 180 °C.

IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 2040s, 1982s, 1930s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 1.26, 1.47, 1.54, 1.62, 1.70, 1.79, 1.81, 1.92 (s, CH_3); 3.28, 3.43 (d, J 11.4 Hz, OCH_3) ppm; Resonanzen der CH_2 -Gruppen verdeckt. $^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol- d_8): 139.7 (s), 158.6 (s) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 202.1 (d, J 32 Hz, CO), 196.9 (d, J 13 Hz, CO), 194.8 (dd, J 15 und 12 Hz, CO); 157.7 (d, J 11 Hz, C(1)); 152.0 (dd, J 14 und 3 Hz, C(1')); 149.1, 143.5 (C(2/2')); 38.4, 38.0, 37.7, 36.3 (C(3/3')/C(7/7')); 43.4, 42.6, 39.9, 39.8 (C(4/4')/C(6/6')); 36.2, 33.1, 32.9, 31.4, 30.7, 30.1, 29.4, 29.2 (C(8) ··· C(11')); 18.5, 17.8 (C(5/5')); 53.1 (d, J 6 Hz), 52.3 (d, J 4 Hz, P(OMe) $_3$) ppm. Analyse: Gef.: C, 41.5; H, 6.2. $\text{C}_{31}\text{H}_{54}\text{O}_9\text{P}_2\text{Ru}_2\text{S}_2$ (899.0) ber.: C, 41.4; H, 6.1%.

(f) *Synthese von $[\text{Ru}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})_2(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$ (6) aus $[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{P}(\text{OMe})_3]$*

Eine Lösung von 0.80 g (2.37 mmol) $[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{P}(\text{OMe})_3]$ und 0.76 g (4.18 mmol) Thioketen $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S}$ (1) in 50 ml Toluol wird 6 h unter Rückfluss gekocht. Das Toluol wird abgezogen, der ölige Rückstand mehrfach mit wenig Hexan gewaschen, wobei ein orange-farbenes Pulver zurückbleibt.

Das Produkt ist identisch mit dem nach Vorschrift (e) gewonnenen; Ausbeute 0.22 g (21%).

(g) *Synthese von $[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})(\text{P}(\text{OMe})_3)_3]$ (7)*

Eine Suspension von 1.20 g (1.63 mmol) $[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_3]_2$ (3b) in 40 ml Ether wird mit 10 ml $\text{P}(\text{OMe})_3$ versetzt und 48 h bei Raumtemp. gerührt, wobei sich allmählich eine klare, gelbe Lösung bildet. Der Ether und überschüssiges Phosphit werden im Vakuum abgezogen, der ölige Rückstand bei 10^{-3} Torr getrocknet. Man löst in Toluol, überschichtet mit Pentan und lässt die Substanz bei -35°C auskristallisieren.

Eigenschaften: Grosse, gelbe Kristallnadeln, löslich in Hexan, Ether, Toluol und Chloroform, kaum luftempfindlich; Ausbeute 1.30 g (58%); Schmp. 112°C .

IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1952 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 1.83 (s, 2 CH_3), 1.92 (s, 2 CH_3); 3.47 (t, J 5.3 Hz, 6(OCH_3)), 3.56 (d, J 11.5 Hz, 3(OCH_3)) ppm; Resonanzen der CH_2 -Gruppen durch das Signal bei 1.92 ppm verdeckt. $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): 135.2 (t), 169.5 (d, J 50 Hz) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 204.0 (dt, J 5 und 18 Hz, CO); 141.9 (dt, J 75 und 12 Hz, C(1)); 133.6 (C(2)); 38.1 (d, J 11 Hz), 36.5 (d, J 5 Hz, C(3/7)); 41.8, 41.5 (C(4/6)); 32.7, 29.1 (C(8) ··· C(11)); 18.8 (C(5)); 52.8 (t, J 3 Hz, 2(OCH_3)), 51.4 (d, J 2 Hz, OCH_3) ppm. Analyse: Gef.: C, 36.2; H, 6.6. $\text{C}_{21}\text{H}_{45}\text{O}_{10}\text{P}_3\text{RuS}$ (683.6) ber.: C, 36.9; H, 6.6%.

(h) *Synthese von $[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ (8)*

Durch eine Lösung von 127 mg (0.14 mmol) $[\text{Ru}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})_2(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$ (6) in 20 ml Toluol wird bei 20°C 1 h lang CO durchgeleitet, wobei sich die orange-farbene Lösung schnell gelb färbt. Dünnschichtchromatographisch lässt sich keine Ausgangsverbindung 6 mehr nachweisen. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand mit Hexan gewaschen.

Eigenschaften: Leuchtend gelbes Kristallpulver, wenig löslich in Hexan, löslich in Toluol, Chloroform und Methylenchlorid, wenig luftempfindlich; Ausbeute 74 mg (57%); Orange-Färbung (Bildung von **6**) oberhalb 140 °C.

IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 2000s, 1946s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.05 (s, 2 CH_3), 1.44 (s, 2 CH_3), 1.70 (s, 2 CH_3), 1.74 (s, 2 CH_3); 3.46 (d, J 11.5 Hz, 6(OCH_3)) ppm; Resonanzen der CH_2 -Gruppen durch die Signale bei 1.70 und 1.74 ppm verdeckt. Analyse: Gef.: C, 41.4; H, 5.8. $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Ru}_2\text{S}_2$ (927.0) ber.: C, 41.5; H, 5.9%.

(i) *Synthese von $[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (**9**)*

Eine Suspension von 0.45 g (0.61 mmol) $[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_3]_2$ (**3b**) in 25 ml Ether wird mit 0.25 g (0.62 mmol) Bipyridyl (bipy) versetzt und 2 h unter Rückfluss gekocht. Es bildet sich zunächst eine rotbraune Lösung, später fällt ein brauner Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Pentan gewaschen wird.

Eigenschaften: Rotbraune Kristalle, wenig löslich in Hexan und Ether, löslich in Toluol, Chloroform und Methylenchlorid, wenig luftempfindlich; Ausbeute 0.50 g (83%); allmähliche Zers. oberhalb 180 °C.

IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1983s, 1910s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.40 (s, CH_3), 1.46 (s, 2 CH_3), 1.59 (s, CH_3); 7.21–7.56 (m, 2CH), 7.76–8.13 (m, 4CH), 8.73–8.83 (m, CH), 9.13–9.22 (m, CH) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 201.2, 198.3 (CO); 155.6, 154.8, 154.5, 154.1, 152.0, 137.9, 137.6, 136.0, 126.2, 125.7, 122.6, 121.4 (C(1/2) und bipy); 37.1, 36.0 (C(3/7)); 44.4, 43.5 (C(4/6)); 32.7, 32.3, 30.7, 29.5 (C(8) ··· C(11)); 19.0 (C(5)) ppm. Analyse: Gef.: C, 55 (Substanz lieferte schwankende C-Werte); H, 5.3; N, 5.4. $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{RuS}$ (495.6) ber.: C, 55.7; H, 5.3; N, 5.6%.

(j) *Synthese von $[\text{Ru}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{S})(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_6]^+ [\text{BF}_4]^-$ (**10**)*

Eine Suspension von 1.00 g (1.36 mmol) $[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})(\text{CO})_3]_2$ (**3b**) in 50 ml Toluol wird auf 60–70 °C erwärmt, wobei der Komplex vollständig in Lösung geht. Dann werden 0.65 ml HBF_4 -Etherat (54%ig) hinzugefügt. Nach etwa 10 min beginnt ein Feststoff auszufallen. Es wird noch 4 h bei Raumtemp. gerührt, filtriert und das weiße Pulver mit Ether gewaschen.

Eigenschaften: Farbloses Pulver, löslich nur unter Erwärmen in Aceton und Acetonitril, in Chloroform erfolgt Zersetzung, luftstabil; Ausbeute 0.80 g (71%); Zers. oberhalb 190 °C.

IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 2130vs, 2092s, 2065vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): 1.15 (s, CH_3), 1.23 (s, CH_3), 1.25 (s, 2 CH_3), 1.55 (s, CH_3), 1.57 (s, CH_3), 1.59 (s, CH_3), 1.60 (s, CH_3); 1.1–1.8 (m, 6 CH_2); 5.55 (s, $\text{HC}=\text{C}$) ppm. Analyse: Gef.: C, 39.9; H, 5.0; O, 14.4; S, 7.5. $\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{BF}_4\text{O}_6\text{Ru}_2\text{S}_2$ (822.7) ber.: C, 40.9; H, 4.5; O, 11.7; S, 7.8%.

(k) *Synthese von $[\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{S})(\text{CO})_3]_2$ (**11**)*

Eine Suspension von 1.98 g (2.41 mmol) des Salzes **10** in 70 ml Methanol wird portionsweise mit 0.4 g (10.6 mmol) NaBH_4 versetzt. Dabei findet zu Beginn heftige Gasentwicklung statt. Nach kurzer Zeit bildet sich eine braune, später tiefrote Lösung. Nach 1 h fällt ein Niederschlag aus. Es wird noch 2 d bei Raumtemp. gerührt, dann der rote Niederschlag abfiltriert und mehrfach mit Pentan extrahiert, wobei der grösste Teil in Lösung geht. Die Pentanextrakte werden eingengt und an Kieselgel chromatographiert. Mit Petrolether lässt sich eine gelbe Zone eluieren. Das Eluat wird eingengt und die Substanz bei –35 °C auskristallisiert. Die

Methanolphase wird zur Trockne eingeengt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und wie oben chromatographiert, wodurch weiteres Produkt gewonnen werden kann.

Eigenschaften: Gelbe Kristalle, löslich in Hexan, Toluol und Chloroform, wenig löslich in Methanol, luftstabil; Ausbeute 0.30 g (17%); allmähliche Zers. oberhalb 110 °C.

IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 2085s, 2060vs, 2015vs, 1982vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8 , 360 MHz): 1.04, 1.07, 1.09, 1.44, 1.45, 1.59 (s, CH_3); 1.14–1.42 (m, CH_2); 6.22 (s, $2\text{HC}=\text{C}$, *syn*); 6.24, 6.30 (s, $\text{HC}=\text{C}$, *anti*) ppm. Analyse: Gef.: C, 46.3; H, 5.4. $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{Ru}_2\text{S}_2$ (736.9) ber.: 45.6; H, 5.2%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 W. Ziegler, H. Umland und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, **344** (1988) 235.
- 2 U. Behrens und F. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, **118** (1976) C41.
- 3 D. Wormsbächer, F. Edelmann und U. Behrens, *Chem. Ber.*, **114** (1981) 153.
- 4 H. Umland, F. Edelmann, D. Wormsbächer und U. Behrens, *Angew. Chem.*, **95** (1983) 148; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 156.
- 5 D. Wormsbächer, R. Drews, F. Edelmann und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, **270** (1984) 93.
- 6 R. Drews, Dissertation, Hamburg 1985.
- 7 R. Birk, H. Berke, G. Huttner, L. Dahlenburg, H.-U. Hund, L. Zsolnai, U. Behrens und T. Sielisch, *Organometallics*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- 8 R. Drews, F. Edelmann und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, **315** (1986) 369.
- 9 K. Seitz und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, **294** (1985) C9.
- 10 U. Behrens, unveröffentlicht.
- 11 D. Wormsbächer, Dissertation, Hamburg 1982.
- 12 Die Struktur des Eisenkomplexes **12a** wurde von uns vor einiger Zeit bestimmt [11]. Kristalldaten: $\text{C}_{62}\text{H}_{68}\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_4\text{S}_2$; orthorhombisch, *Pbcn*, *a* 1589.6(3), *b* 1760.4(4), *c* 2053.9(3) pm, *Z* = 4; 3499 unabhängige Reflexe ($F > 3\sigma(F)$); $5^\circ < 2\theta < 48^\circ$; *R* = 0.043; vollständiger Datensatz beim FIZ Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD-52731 hinterlegt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **12a**: Fe–Fe 254.5(1), Fe–S 229.0(1), 229.5(1); Fe–P 227.1(1); Fe–CO 176.2(4), 177.3(4); S–C(1) 177.4(4); C(1)–C(2) 133.2(6) pm. Fe–S–C(1) 110.8(1), 111.8(1); Fe–S–Fe 67.4(1); S–C(1)–C(2) 131.7(3)°.
- 13 L. Maresca, F. Greggio, G. Sbrignadello und G. Bor, *Inorg. Chim. Acta*, **5** (1971) 667.
- 14 G.M. Sheldrick, *SHELXS: Programs for Crystal Structure Solution*, Göttingen 1984.
- 15 G.M. Sheldrick, *SHELX: Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1975.
- 16 C.K. Johnson, *ORTEPII*, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Lab., Tennessee 1976.
- 17 M.A. Bennett, M.T. Bruce und T.W. Matheson, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Dinuclear and Polynuclear Ruthenium Non-cluster Compounds*; *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon Press, Frankfurt, 1982, S. 821ff.
- 18 J. Benecke, R. Drews, U. Behrens, F. Edelmann, K. Keller und H.W. Roesky, *J. Organomet. Chem.*, **320** (1987) C31 und dort zitierte Literatur.
- 19 L.F. Dahl und C.H. Wei, *Inorg. Chem.*, **2** (1963) 328.
- 20 B.F.G. Johnson, J. Lewis, K. Wong und M. McPartlin, *J. Organomet. Chem.*, **185** (1980) C17.
- 21 E. Schaumann, *Chem. Ber.*, **107** (1974) 3562 und **115** (1982) 2755.
- 22 R.E. Cobble, F.W.B. Einstein, R.K. Pomeroy und E.R. Spetch, *J. Organomet. Chem.*, **195** (1980) 77.