

**DIE REAKTION VON BIS(TRIMETHYLSILYL)SCHWEFELDIIMID MIT
DODEKACARBONYL-TRIRUTHENIUM, RÖNTGENSTRUKTURANALYSE
DES PRODUKTS $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu\text{-Me}_3\text{Si-NSN-COSiMe}_3]_2$**

A. GIEREN*, T. HÜBNER, J. WU,

*Max-Planck-Institut für Biochemie, Arbeitsgruppe für Chemische Kristallographie, Am Klopferspitz,
D-8033 Martinsried (Bundesrepublik Deutschland) sowie Institut für Anorganische
und Analytische Chemie der Universität Innsbruck, Innrain 52a, A-6020 Innsbruck (Österreich)*

M. HERBERHOLD* und W. BÜHLMAYER

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstr. 30,
D-8580 Bayreuth (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 29. Dezember 1986)

Summary

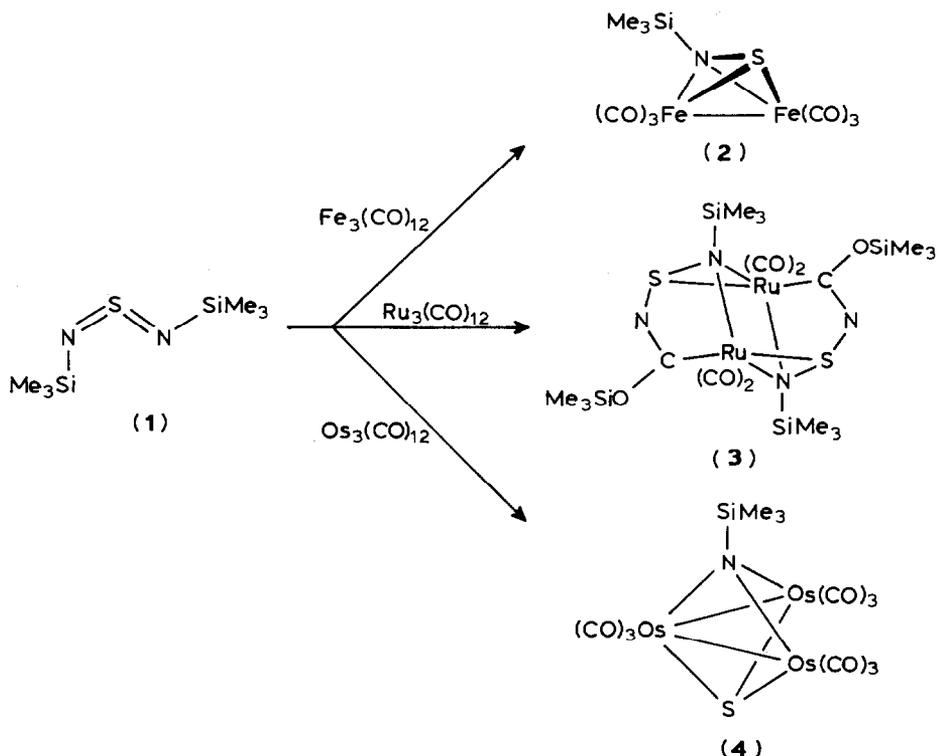
An unusual binuclear complex, $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu\text{-Me}_3\text{Si-NSN-COSiMe}_3]_2$, is formed when bis(trimethylsilyl) sulfur diimide, $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$, reacts with $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in boiling hexane. The X-ray structure analysis reveals a centrosymmetric molecule containing two $[\text{Ru}(\text{CO})_2]$ units which are incorporated into a pentacyclic system with a ten-membered ring as largest perimeter. This ring possesses a chair conformation, it contains two transannular Ru–N bonds and, on the perimeter, two RuNS triangles. Apparently a ruthenium-coordinated CO ligand is inserted into a N–SiMe₃ bond of $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$; a carbene-type ligand is thus formed, which is both a chelating and a bridging ligand. The coordinated SN bond of the original sulfur diimide is lengthened to 1.721(3) Å.

Zusammenfassung

Bei der Reaktion von Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid, $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$, mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in siedendem Hexan wird ein ungewöhnlicher Zweikernkomplex, $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu\text{-Me}_3\text{Si-NSN-COSiMe}_3]_2$, gebildet. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt ein zentrosymmetrisches Molekül mit zwei $[\text{Ru}(\text{CO})_2]$ -Einheiten, die in ein pentacyclisches System mit einem zehngliedrigen Ring als grösstem Perimeter eingebaut sind. Dieser Ring besitzt eine Sesselkonformation, er enthält zwei transannulare Ru–N-Bindungen und am Perimeter zwei RuNS-Dreiringe. Offenbar wird ein Ru-koordinierter CO-Ligand in eine N–SiMe₃-Bindung von $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$ eingeschoben; auf diese Weise entsteht ein carben-artiger Ligand, der dann als Chelat- und als Brückenligand gebunden wird. Die koordinierte SN-Doppelbindung des ursprünglichen Schwefeldiimids wird auf 1.721(3) Å aufgeweitet.

Einleitung

Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid, $S(NSiMe_3)_2$ (**1**), kann bei der Umsetzung mit dreikernigen Carbonylmetall-Clustern des Typs $M_3(CO)_{12}$ ($M = Fe, Ru, Os$) in unterschiedlicher Weise gespalten werden:



In Gegenwart von $Fe_3(CO)_{12}$ entsteht in siedendem Hexan unter Fragmentierung einer S=N-Doppelbindung ein zweikerniger Komplex **2**, der Trimethylsilyl-schwefelimid (= Thionitroso-trimethylsilan) als Sechselektronenliganden enthält; bei der Chromatographie von **2** an Kieselgel wurde – unter hydrolytischer Abspaltung der Trimethylsilylgruppe – erstmals ein Komplex des unsubstituierten Schwefelimids, $Fe_2(CO)_6(\mu-HNS)$, erhalten [1]. Analoge Komplexe mit Tetraeder-Gerüst bilden sich auch bei der Reaktion von Di(*t*-butyl)schwefeldiimid, $S(N^tBu)_2$, mit $Fe_3(CO)_{12}$ oder $Ru_3(CO)_{12}$; das *t*-Butylschwefelimid-Derivat $Ru_2(CO)_6(\mu^tBuNS)$ wurde röntgenographisch charakterisiert [2]. Dagegen bleibt bei der Umsetzung von **1** mit $Ru_3(CO)_{12}$ die NSN-Kette erhalten; die Darstellung und Charakterisierung des zweikernigen Produktes $Ru_2(CO)_4[\mu-Me_3Si-NSN-COSiMe_3]_2$ (**3**) und seine Röntgenstrukturanalyse sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Mit $Os_3(CO)_{12}$ reagiert **1** in siedendem Octan unter Bildung eines offenen Dreikern-Clusters **4**, in dem ein Trimethylsilylnitren-Fragment und ein Schwefelatom als Dreifachbrücken wirken [3]. Ein ähnliches Produkt, $Os_3(CO)_9(\mu_3-N^tBu)(\mu_3-S)$, wurde bei der Umsetzung von Di(*t*-butyl)schwefeldiimid, $S(N^tBu)_2$, mit $H_2Os_3(CO)_{10}$ in siedendem Octan erhalten [4].

Darstellung und spektroskopische Charakterisierung von $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu\text{-Me}_3\text{Si-NSN-COSiMe}_3]_2$ (3)

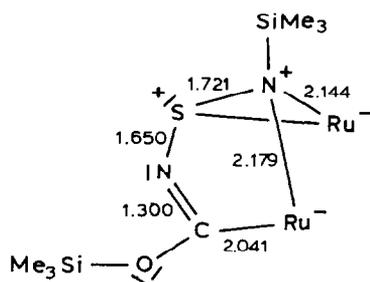
Bei der Reaktion von Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid, $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$ (1), mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in siedendem Hexan entstand eine braune Lösung, aus der in ca. 30% Ausbeute blassgelbe Kristalle von 3 isoliert werden konnten. Nach Molmasse und Analyse wäre eine Konstitution " $\text{Ru}_2(\text{CO})_6[\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2]_2$ " denkbar gewesen. Die IR- und ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektren konnten jedoch erst schlüssig interpretiert werden, nachdem die Molekülstruktur durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt worden war.

Das IR-Spektrum zeigt im Bereich der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen nur zwei starke Banden vergleichbarer Intensität bei 2038 und 1973 cm^{-1} (in Pentanlösung), die sich den isolierten $\text{Ru}(\text{CO})_2$ -Einheiten zuordnen lassen. Die Absorptionen des ursprünglichen Schwefeldiimid-Systems von 1 ($\nu_{as}(\text{NSN})$ 1237 , $\nu_s(\text{NSN})$ 1140 cm^{-1} [5]) sind als solche nicht mehr zu beobachten. Im Massenspektrum lässt sich ausgehend vom Molekülion (m/e 784 bez. auf ^{102}Ru) die schrittweise Abspaltung von 4 CO-Liganden erkennen; eine weitere Fragmentierungsreihe kann mit dem stufenweisen Verlust von 12 Methylgruppen erklärt werden. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen 2 Sorten von $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen (^1H -NMR: $\delta(\text{CH}_3)$ 0.20 und 0.32 ppm; ^{13}C -NMR: $\delta(\text{CH}_3)$ 0.6 und 2.0 ppm) an, die im Verhältnis 1/1 vorliegen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum tritt zudem ein Signal auf, das bei sehr niedrigem Feld (δ 405.2 ppm) im Bereich von Carbenliganden liegt (vgl. [7]).

Molekül- und Kristallstruktur von $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu\text{-Me}_3\text{Si-NSN-COSiMe}_3]_2$ (3)

Die etwas überraschende Molekülstruktur von 3 ist in den Fig. 1 und 2 dargestellt. Das Molekülmodell in Fig. 1 gibt auch die Bindungslängen an, während die Bindungswinkel in Tabelle 1 aufgeführt sind.

Der Komplex 3 ist zentrosymmetrisch; er enthält zwei $[\text{Ru}(\text{CO})_2]$ -Einheiten, die über zwei $\text{Me}_3\text{Si-NSN-COSiMe}_3$ -Gruppen verbrückt werden. Bei jedem der beiden Ausgangsschwefeldiimide ist offensichtlich ein CO-Ligand des ursprünglichen Rutheniumkomplexes in eine $\text{Me}_3\text{Si-N}$ -Bindung eingeschoben worden, ohne dass die Ru-C -Bindung gelöst wird (vgl. Valenzstrichformel 3a). Dadurch erhält der



(3a)

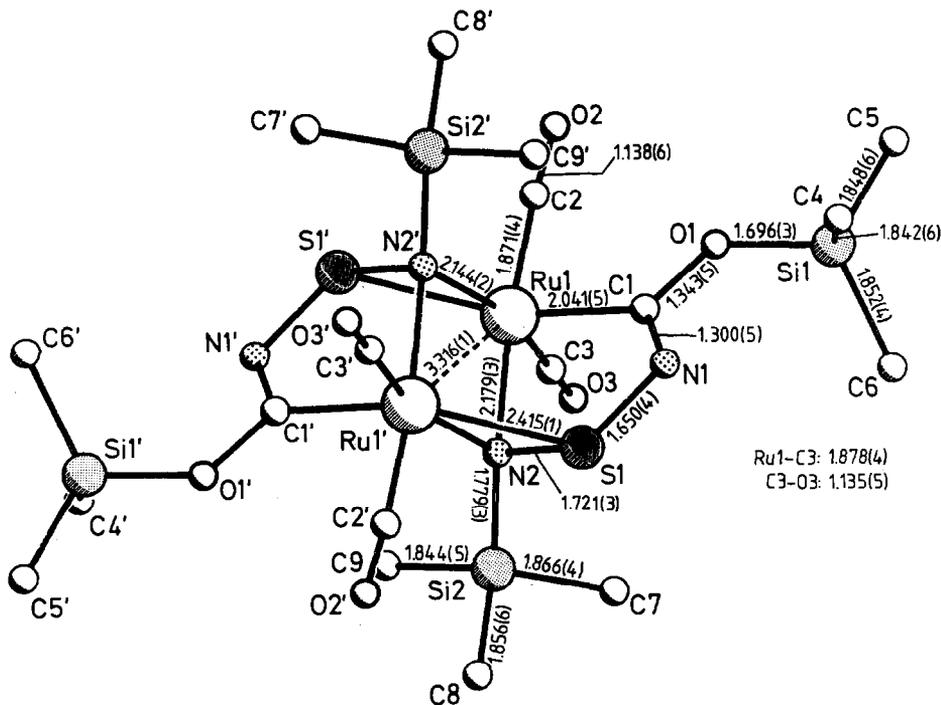


Fig. 1. Molekülstruktur von $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu\text{-Me}_3\text{Si-NSN-COSiMe}_3]_2$ (**3**), Bindungslängen in Å. Wegen der besseren Übersichtlichkeit sind die H-Atome der *t*-Butylgruppen weggelassen.

ehemalige Carbonylkohlenstoff (C(1)) Carbencharakter. Das andere (an der Insertion nicht beteiligte) Stickstoffatom (N(2)) des ehemaligen Schwefeldiimids überbrückt die beiden Rutheniumatome. Das Schwefelatom (S(1)) bindet an ein Rutheniumatom, wobei ein RuNS-Dreieck entsteht.

Die Koordination der S=N-Gruppierung kann auch so interpretiert werden, dass sie an eines der beiden Rutheniumatome "side-on" (η^2 -(SN)), an das andere über das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom (η^1 -N) gebunden wird. Allerdings unterscheiden sich die beiden Ru-N-Abstände nur um 0.03 Å.

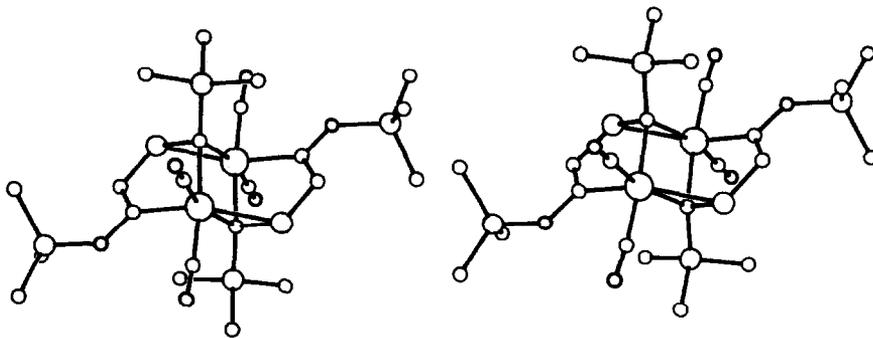


Fig. 2. Molekülstruktur von **3** in einem stereoskopischen Bildpaar (ohne H-Atome).

TABELLE 1

DURCH NICHTWASSERSTOFFATOME DEFINIERTE BINDUNGSWINKEL IN $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu\text{-Me}_3\text{Si-NSN-COSiMe}_3]_2$ (3). Die Koordinaten der mit ' bezeichneten Atome berechnen sich aus den in Tab. 2 angegebenen Werten über die Symmetrieeoperation $0.5 - x, 0.5 - y, 1 - z$

N(2)-Ru(1)-C(1)	83.2(1)	N(1)-S(1)-N(2)	106.8(2)
N(2)-Ru(1)-C(2)	173.9(2)	N(1)-S(1)-Ru(1')	121.7(1)
N(2)-Ru(1)-C(3)	97.0(1)	N(2)-S(1)-Ru(1')	59.7(1)
N(2)-Ru(1)-S(1')	92.5(1)	Si(1)-O(1)-C(1)	124.5(2)
N(2)-Ru(1)-N(2')	79.8(1)	S(1)-N(1)-C(1)	117.5(3)
C(1)-Ru(1)-C(2)	90.8(2)	Ru(1)-N(2)-S(1)	106.4(1)
C(1)-Ru(1)-C(3)	98.2(2)	Ru(1)-N(2)-Si(2)	121.8(1)
C(1)-Ru(1)-S(1')	140.4(1)	Ru(1)-N(2)-Ru(1')	100.2(1)
C(1)-Ru(1)-N(2')	96.9(1)	S(1)-N(2)-Si(2)	114.1(1)
C(2)-Ru(1)-C(3)	83.0(2)	S(1)-N(2)-Ru(1')	76.5(1)
C(2)-Ru(1)-S(1')	92.7(1)	Si(2)-N(2)-Ru(1')	128.2(1)
C(2)-Ru(1)-N(2')	101.8(1)	Ru(1)-C(1)-O(1)	122.4(3)
C(3)-Ru(1)-S(1')	121.4(1)	Ru(1)-C(1)-N(1)	121.0(3)
C(3)-Ru(1)-N(2')	164.1(2)	O(1)-C(1)-N(1)	116.4(4)
S(1')-Ru(1)-N(2')	43.9(1)	Ru(1)-C(2)-O(2)	174.6(4)
		Ru(1)-C(3)-O(3)	176.0(4)
O(1)-Si(1)-C(4)	111.7(2)	N(2)-Si(2)-C(7)	109.2(2)
O(1)-Si(1)-C(5)	103.4(2)	N(2)-Si(2)-C(8)	111.0(2)
O(1)-Si(1)-C(6)	107.7(2)	N(2)-Si(2)-C(9)	106.6(1)
C(4)-Si(1)-C(5)	109.4(3)	C(7)-Si(2)-C(8)	107.7(2)
C(4)-Si(1)-C(6)	113.7(2)	C(7)-Si(2)-C(9)	112.5(2)
C(5)-Si(1)-C(6)	110.6(2)	C(8)-Si(2)-C(9)	109.9(3)

Die Koordinationspolyeder an den beiden Rutheniumatomen werden durch jeweils zwei terminale CO-Liganden vervollständigt; sie lassen sich als zwei kantenverknüpfte Oktaeder (mit N(2) und N(2') an den Endpunkten der gemeinsamen Kante) beschreiben (Fig. 1). Wegen des kleinen Winkels im SNRu-Dreieck (S(1')-Ru(1)-N(2') 43.9°) sind diese Oktaeder allerdings stark verzerrt. Daher lassen sich die Ru-Koordinationspolyeder alternativ auch als trigonale Bipyramiden auffassen, wenn man der η^2 -gebundenen SN-Gruppierung nur eine, dem Bindungsmittelpunkt entsprechende Ligandenposition zuordnet. An Ru(1) wäre in diesem Falle die Equatorialebene durch die η^2 -(SN)-Einheit (S(1')-N(2')), den Carbenliganden (C(1)) und eine CO-Gruppe (C(3)-O(3)) definiert, während die zweite CO-Gruppe (C(2)-O(2)) und das Stickstoffatom N(2) die Spitzen der Bipyramide bilden. Durch die Elektronen der 5 Zweielektronenliganden (2 CO, SN, N und Carben-C) erreichen die Rutheniumatome formal eine 18-Elektronen-Konfiguration; der Komplex ist diamagnetisch, und eine zusätzliche Metall-Metall-Bindung wird erwartungsgemäss nicht gefunden. Der innermolekulare Ru(1) ··· Ru(1')-Kontaktabstand in 3 beträgt 3.316(1) Å und ist wesentlich grösser als in Komplexen mit Ru-Ru-Bindungen wie $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (2.854 Å [8]), $\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(\text{P}^i\text{Bu}_2\text{NCO})$ (2.882 Å [9]) oder $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}^i\text{BuNS})$ (2.661 Å [2]).

Der grösste Perimeter im polycyclischen Komplex 3 ist ein zehngliedriger Ring aus zwei Kopf-Schwanz-verknüpften RuNSNC-Einheiten. Dieser zentrosymmetrische Zehnring ist durch zwei Ru-N-Bindungen transannular überbrückt, so dass ein zentraler RuNRuN-Vierring und zwei identische RuCNSN-Fünfringe

entstehen. Zusätzlich bilden sich am Perimeter durch die Ru–S-Bindungen zwei RuNS-Dreiringe aus. Der Zehring liegt in einer Sessel-Konformation vor; der Interplanarwinkel zwischen Vier- und Fünfring beträgt 87.8°. Der zentrale Vierring ist symmetriebedingt streng eben, die Fünfringe sind leicht gewellt.

Die Bindungsverhältnisse in den beiden identischen organischen Liganden Me₃SiOC–NSN–SiMe₃ lassen sich ungefähr durch die Valenzstrichformel **3a** beschreiben. Die Gruppierung SiOC(Ru)NS ist praktisch eben; die Torsionswinkel weichen in diesem Bereich nur um maximal 13° von einer idealen planaren Anordnung ab. Der gesamte Fünfring einschliesslich SiO kann gleichfalls für die Voraussetzungen einer π -Konjugation als eben angesehen werden; die maximale Abweichung von der ebenen Anordnung beträgt hier – in Torsionswinkeln ausgedrückt – nur 20°. Die Bindung C(1)=N(1) zeigt mit einer Länge von 1.300 Å den grössten Doppelbindungscharakter. Die Bindungswinkel an C(1) (Tabelle 1) rechtfertigen die Annahme einer sp^2 -Hybridisierung am Carbenkohlenstoff C(1). Die C=N-Doppelbindung steht sowohl mit dem Trimethylsiloxy-Sauerstoff O(1) als auch mit dem Schwefel S(1) in π -Konjugation; hierauf deuten auch die Verkürzungen der formalen Einfachbindungen C(1)–O(1) auf 1.343 bzw. S(1)–N(1) auf 1.650 Å hin. Letztere Bindung ist deutlich kürzer als die benachbarte S(1)–N(2)-Bindung (1.721 Å), die einer normalen S–N-Einfachbindung nahekommt. Die an der η^2 -koordinierten SN-Bindung beobachtete Aufweitung des Bindungsabstandes entspricht der Erwartung; sie wird auch bei den Schwefelimid-Komplexen Fe₃(CO)₉(S)(^tBuNS) (1.70(2) Å [10]) und Ru₂(CO)₆(^tBuNS) (Mittelwert 1.716 Å [2]) gefunden. Am Stickstoffatom N(2) sind die vier Bindungspartner (S(1), Si(2), Ru(1) und Ru(1')) tetraedrisch angeordnet; es handelt sich strukturchemisch um eine Ammoniumgruppe (sp^3). Offensichtlich unterscheiden sich die Bindungsverhältnisse in den NSN-Bereichen von **3** grundlegend von denen in freien Schwefeldiimiden [11].

Die Ru–C- und C–O-Abstände der beiden kristallographisch unabhängigen Carbonylliganden sind jeweils innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Die CO-Gruppen sind linear koordiniert (Winkel am C-Atom: 175.3°); der mittlere Ru–C-Abstand beträgt 1.875 Å, der mittlere C–O-Abstand 1.137 Å. Der Ru–C-Abstand in **3** ist um 0.05 Å kürzer als derjenige der equatorialen CO-Gruppen in Ru₃(CO)₁₂ [8]. Auch die beiden Ru–N-Bindungen unterscheiden sich nur wenig (Ru(1)–N(2) 2.179(3) bzw. Ru(1)–N(2') 2.144(2) Å); die geringfügig kürzere Bindung ist die zur η^2 -koordinierten SN-Bindung. Beide Bindungen der Ru-Atome zum sp^3 -hybridisierten Stickstoffatom sind länger als die vergleichbare Ru–N-Bindung in Ru₂(CO)₆(^tBuNS) (2.075 Å [2]); auch die Ru(1)–S(1')-Bindung in **3** ist um 0.07 Å länger. Der Ru–C-Bindungsabstand zum Carbenkohlenstoff C(1) beträgt 2.041 Å; er ist somit deutlich länger als der Ru=CF₂-“Doppelbindungsabstand” in Ru(CF₂)(CO)₂(PPh₃)₂ (1.83 Å [12]) und auch länger als die Ru–CO-Abstände in **3** selbst. Wenn die Bindung des Metalls zum sp^2 -hybridisierten Carbenkohlenstoff C(1) in **3** überhaupt Mehrfachbindungsanteile enthält, müssen sie klein sein.

Die beiden Trimethylsilylgruppen sind einfach gebunden; die Bindungsabstände zu O(1) betragen 1.696 Å und diejenigen zu N(2) 1.779 Å. Die Si–C-Einfachbindungsabstände in den (CH₃)₃Si-Gruppen liegen im Mittel bei 1.851 Å.

Die Kristallpackung von **3** ist in Fig. 3 dargestellt. Die Moleküle bilden Schichten sowohl parallel zur *a, b*- als auch parallel zur *b, c*-Ebene (Fig. 4), wobei ein Molekül in beiden Schichten von jeweils sechs nächsten Nachbarn pseudo-hexagonal umge-

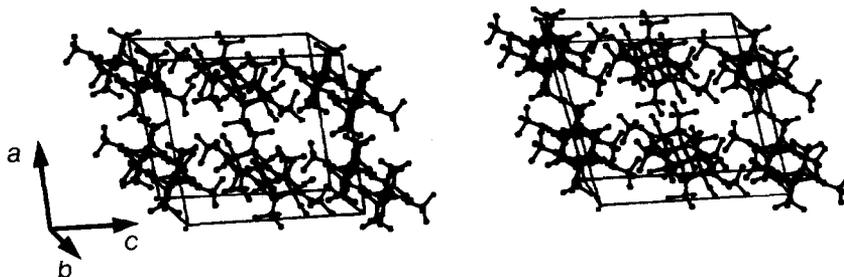


Fig. 3. Kristallstruktur von 3 in einem stereoskopischen Bildpaar (ohne H-Atome).

ben ist. Die Ober- und Unterseite dieser Schichten werden im wesentlichen von den Trimethylsilylgruppen gebildet. Besonders kurze zwischenmolekulare Kontakt-abstände kommen nicht vor.

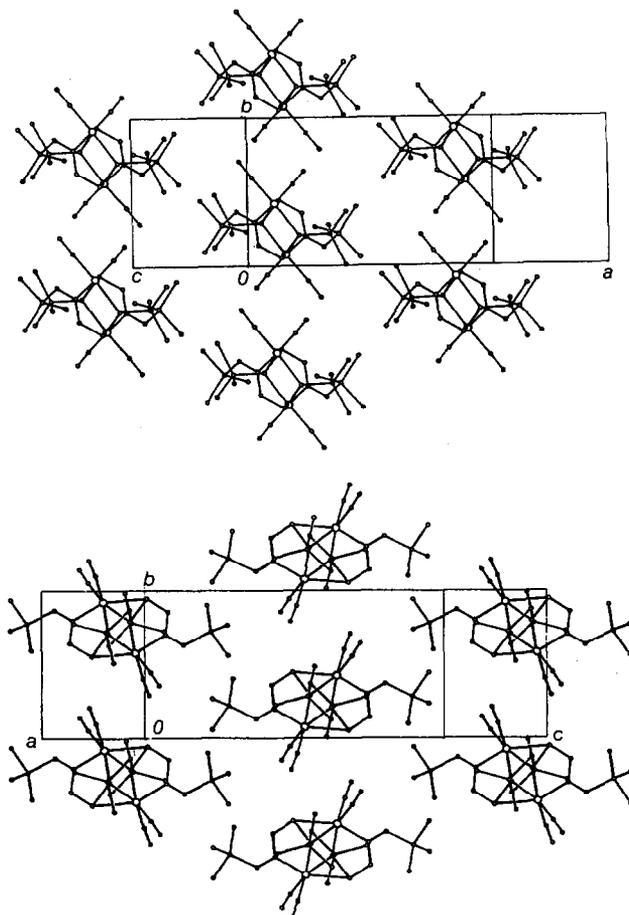


Fig. 4. Molekülschicht parallel zur a,b -Ebene (oben) bzw. parallel zur b,c -Ebene (unten), jeweils auf die Schichtebene projiziert.

Experimenteller Teil

Darstellung von $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu\text{-Me}_3\text{Si-NSN-COSiMe}_3]_2$ (**3**)

Eine Lösung von 400 mg (0.62 mmol) Dodekacarbonyl-triruthenium, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, in 100 ml Hexan wurde mit 260 mg (1.26 mmol) Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid, $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$ (**1**), versetzt und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Die klare, braune Reaktionslösung wurde auf ca. 10 ml eingengt und auf -30°C gekühlt. Dabei kristallisierte **3** in Form blassgelber, luftempfindlicher Kristalle aus, die kurz mit kaltem Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wurden. Schmp. 156°C (Zers.), Ausbeute 40 mg (12%). Durch Einengen der Mutterlauge und nochmalige Kristallisation konnten insgesamt 100 mg (30%) gelber Kristalle von **3** erhalten werden.

Spektroskopische Messungen

Folgende Spektrometer wurden verwendet: IR-Spektren: Perkin-Elmer 297; NMR-Spektren: JEOL FX 90Q; Massenspektren: Varian MAT CH7 (Elektronenstoss-Ionenquelle, 70 eV).

Röntgenstrukturanalyse

Von der Komplexverbindung **3** ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_6\text{Ru}_2\text{S}_2\text{Si}_4$) wurden durch Umkristallisation aus n-Hexan bei -30°C blassgelbe Kristalle erhalten. Ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall mit den Dimensionen $0.3 \times 0.3 \times 0.1$ mm wurde in einer Debye-Scherrer-Kapillare unter Argon als Schutzgas präpariert. Mit einem CAD4-Einkristalldiffraktometer der Fa. Enraf-Nonius wurde mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α -Strahlung aus den Orientierungsparametern von 23 Reflexen zwischen $7.7 < \theta < 10.5^\circ$ die Gitterkonstanten bestimmt: a 19.467(3), b 8.155(2), c 21.706(2) Å, β 106.65(1)°; V 3301.4 Å³, $Z = 4$, D_x 1.576, D_0 1.579 g cm^{-3} . Aufgrund der Laue-Symmetrie, der systematischen Reflexauslöschungen und einer nach der Reflexintensitätsmessung durchgeführten E -Wert-Statistik konnte die zentrosymmetrische, monokline, basiszentrierte Raumgruppe $C2/c$ festgelegt werden. Da die allgemeine Punktlage achtzählig ist, die Elementarzelle aber nur vier Moleküle enthält, liess sich eine spezielle Lage von **3** ableiten. Das Ergebnis der Analyse zeigte, dass ein molekulares Symmetriezentrum mit einem kristallographischen identisch ist.

Mit dem erwähnten Diffraktometer wurden die Intensitäten von 5530 Reflexen bis zu einem maximalen Beugungswinkel θ von 27° im $\omega/2\theta$ -Abtastmodus vermessen. Die Reflexintensitäten wurden L_p - und absorptionskorrigiert (PSI-Abtastung von 9 Reflexen, μ 11.05 cm^{-1} [13]). Nach Mittelung über äquivalente Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.017$) und nach Eliminierung von 838 unbeobachteten Reflexen mit $I \leq 2\sigma(I)$ verblieben 2767 unabhängige, beobachtete Reflexe, die zur Strukturlösung und -verfeinerung herangezogen wurden.

Die Lage des Ru-Atoms konnte einer Patterson-Synthese entnommen werden. Die restlichen Nichtwasserstoff-Atompositionen wurden in nachfolgenden Fourier- bzw. Differenz-Fourier-Synthesen aufgefunden. Die Koordinaten aller Nichtwasserstoffatome wurden zunächst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturparametern nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Die Lagekoordinaten der t-Butylwasserstoffatome wurden unter der Annahme einer idealen Tetraederanordnung ($\angle 109^\circ$, C-H 1.0 Å) berechnet und mit individuellen,

TABELLE 2

RELATIVE ATOMKOORDINATEN UND ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN VON $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu\text{-Me}_3\text{Si-NSN-COSiMe}_3]_2$ (3). Die angegebenen Temperaturfaktoren errechnen sich als $1/3$ der Spur des anisotropen B_{ij} -Tensors

Atom	x	y	z	B (Å ²)
Ru(1)	0.24789(1)	0.42394(3)	0.53898(1)	3.12(1)
S(1)	0.27722(5)	0.05388(11)	0.57630(4)	3.45(4)
Si(1)	0.15410(6)	0.27988(15)	0.70370(5)	4.17(5)
Si(2)	0.41030(5)	0.21893(15)	0.57324(5)	4.04(5)
O(1)	0.1749(1)	0.3699(3)	0.6409(1)	4.1(1)
O(2)	0.1543(2)	0.7093(4)	0.5498(2)	6.5(2)
O(3)	0.3581(2)	0.6433(4)	0.6263(2)	6.5(2)
N(1)	0.2258(2)	0.1427(4)	0.6152(1)	3.7(1)
N(2)	0.3152(1)	0.2084(3)	0.5431(1)	3.1(1)
C(1)	0.2142(2)	0.2991(5)	0.6065(2)	3.4(2)
C(2)	0.1874(2)	0.5995(5)	0.5429(2)	4.4(2)
C(3)	0.3175(2)	0.5560(5)	0.5949(2)	4.4(2)
C(4)	0.0960(3)	0.0995(7)	0.6780(3)	7.5(3)
C(5)	0.1038(3)	0.4412(7)	0.7321(2)	6.5(3)
C(6)	0.2392(2)	0.2335(6)	0.7659(2)	6.0(3)
C(7)	0.4356(2)	0.2760(6)	0.6601(2)	5.4(2)
C(8)	0.4517(2)	0.0171(7)	0.5667(3)	6.3(3)
C(9)	0.4400(2)	0.3720(7)	0.5238(2)	6.6(3)

isotropen Temperaturfaktoren in Form von starren CH_3 -Gruppen in die Verfeinerung miteinbezogen. Nach Eliminierung von 23 Reflexen mit $\Delta F = \|F_0| - |F_c|\| > 16$ konvergierte die Verfeinerung bei einem R -Wert von 0.031 ($R = \Sigma(\|F_0| - |F_c|\|) / \Sigma|F_0|$; $R_w = 0.031 = \Sigma w^{0.5}(\|F_0| - |F_c|\|) / \Sigma w^{0.5}|F_0|$; $w = k / (\sigma^2(|F_0|) + 0.0002|F_0|^2)$). Die Computerrechnungen zur Strukturklärung und -verfeinerung wurden mit dem Programmsystem SHELX-76 [14] auf einer VAX 11/782 durchgeführt. Die Atomformfaktoren für Ru wurden den International Tables for X-Ray Crystallography [15] entnommen, die für die übrigen Atome stammen aus dem SHELX-Programm [14].

Die Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome und die aus den anisotropen berechneten isotropen Temperaturparameter sind in Tab. 2 enthalten. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52238, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Literatur

- 1 M. Herberhold und W. Bühlmeier, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 64; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 80.
- 2 M. Herberhold, W. Bühlmeier, A. Gieren, T. Hübner und J. Wu, *Z. Naturforsch. B*, 42 (1987) 65.
- 3 G. Süß-Fink, U. Thewalt und H.-P. Klein, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) 59.
- 4 M. Herberhold und W. Bühlmeier, unveröffentlicht; vgl. W. Bühlmeier, Dissertation, Univ. Bayreuth, 1986.
- 5 W. Jellen, Dissertation, Univ. Bayreuth, 1985; die Valenzfrequenzen $\nu_{as}(\text{NSN})$ und $\nu_s(\text{NSN})$ sind gegenüber Ref. [6] (dort Tabelle 6) korrigiert.

- 6 A. Herbrechtsmeier, F.-M. Schnepel und O. Glemser, *J. Mol. Struct.*, 50 (1978) 43.
- 7 E.O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F.R. Kreissl und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3467.
- 8 M.R. Churchill, F.J. Hollander und J.P. Hutchinson, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2655.
- 9 M. Herberhold, W. Bühlmeyer, A. Gieren und T. Hübner, in Vorbereitung; vgl. auch T. Hübner und A. Gieren, *Z. Krist.*, 174 (1986) 95.
- 10 R. Meij, D.J. Stufkens, K. Vrieze, A.M.F. Browsers, J.D. Schagen, J.J. Zwinselman, A.R. Overbeek und C.H. Stam, *J. Organomet. Chem.*, 170 (1979) 337.
- 11 A. Gieren und B. Dederer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 467 (1980) 68.
- 12 G.R. Clark, S.V. Hoskins, T.C. Jones und W.R. Roper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 719.
- 13 A.C.T. North, D.C. Phillips und F.S. Mathews, *Acta Cryst.*, A24 (1968) 351.
- 14 G.M. Sheldrick, SHELX-76: Programm zur Kristallstrukturbestimmung, Univ. Cambridge, England (1976).
- 15 International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, Table 2.2B, Kynoch Press, Birmingham, 1974.