

Preliminary communication

Hauptgruppenelemente in Carbonylmetallclustern

III *. Rutheniumcluster mit μ_3 -S- und μ_3 -PR-Einheiten

Ekkehard Lindner * und Helmut Rothfuss

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 23. Juni 1988)

Abstract

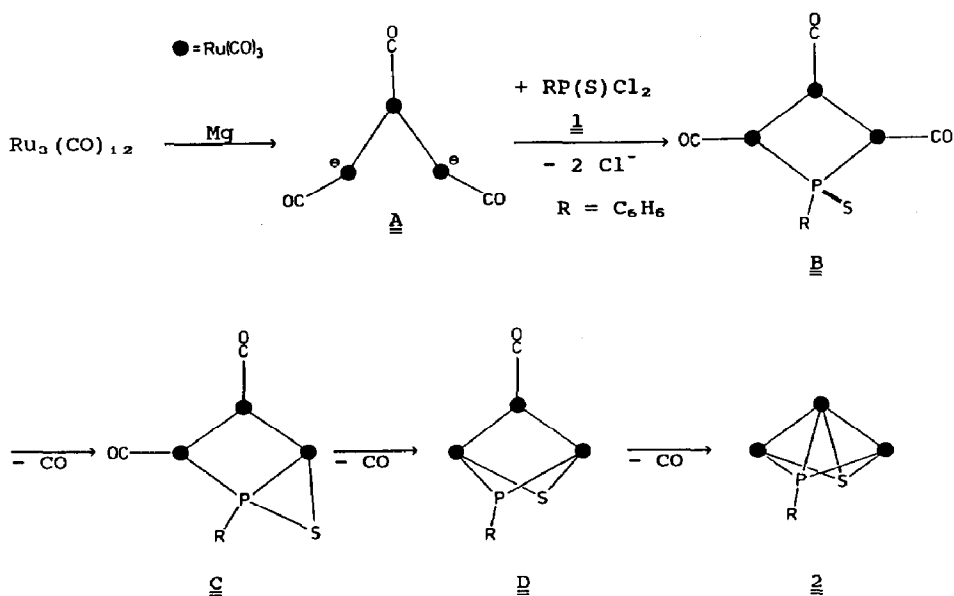
The trinuclear ruthenium cluster $(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-PR})\text{Ru}_3(\text{CO})_9$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) is obtained by reaction of the thioxophosphorane $\text{RP}(\text{S})\text{Cl}_2$ with $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in the presence of activated magnesium with cleavage of the P=S bond.

Bei der Enthalogenierung von Dichlororganylthioxophosphoranen $\text{RP}(\text{S})\text{Cl}_2$ mit Carbonylkomplexen von Metallen der achten Nebengruppe erfolgt in der Regel ein Bruch der P=S-Bindung unter Einbau der resultierenden RP- und S-Fragmente in den entstehenden Cluster [1,2]. Die Verallgemeinerungsfähigkeit dieser Reaktion konnten wir jetzt an einem weiteren Beispiel demonstrieren. Lässt man das Thioxophosphoran **1** in Anwesenheit von überschüssigem, aktiviertem Magnesium [3] in THF auf $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ einwirken, so erhält man den dreikernigen, phosphor- und schwefelverbrückten Rutheniumcluster **2**.

Wir nehmen an, dass in einem ersten Schritt unter der Wirkung von Magnesium eine Ru–Ru-Bindung in $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ reduktiv zu **A** gespalten wird. In einer Salzreaktion kann sich dann **A** unter Enthalogenierung von **1** zum Intermediat **B** umsetzen. Mit der Verdrängung eines CO-Liganden greift anschliessend der Schwefel der P–S-Funktion eine benachbarte $\text{Ru}(\text{CO})_4$ -Gruppe an (**C**). Die Knüpfung eines weiteren S–Ru-Kontaktes unter CO-Eliminierung setzt die Spaltung der P=S-Bindung voraus (**D**). Im letzten, zu **2** führenden Reaktionsschritt erfolgt μ_3 -Koordination von P und S unter Einbeziehung der noch intakten $\text{Ru}(\text{CO})_4$ -Gruppe, die ebenfalls unter CO-Verlust verläuft [4].

Der in allen organischen Solventien leicht lösliche, gelbe Komplex **2** erweist sich im Gegensatz zur isosteren Eisenverbindung als thermisch und kinetisch instabil [1]. Seine Zusammensetzung ergibt sich aus dem Felddesorptions-Massenspektrum, in

* II. Mitteilung s. Ref. 2.



dem der Molekülpeak erscheint. Im IR-Spektrum von **2** (in n-Hexan) beobachtet man im $5\ \mu\text{m}$ -Bereich fünf gut aufgelöste, intensive CO-Absorptionen mit charakteristischem Intensitätsverhältnis sowie eine sechste Bande als Schulter [1,5]. Gegenüber dem entsprechenden Eisencluster ist das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** (in n-Hexan) um ca. 60 ppm hochfeldverschoben [1].

Experimenteller Teil

Die Synthese von **2** erfolgte unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in einer gereinigten Argonatmosphäre. Die verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und Ar-gesättigt. Das für die Umsetzungen eingesetzte THF wurde vor der Reaktion frisch über Natrium mit Benzophenon als Indikator destilliert.

(\mu_3-Phenylphosphido)(\mu_3-thio)tris(tricarbonylruthenium)(2Ru-Ru) (**2**). Zu einer Suspension aus 0.11 g (4.5 mmol, $1\frac{1}{2}$ -facher Überschuss) aktiviertem Magnesium in 100 ml THF werden 1.98 g (3.0 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ gegeben und zu dieser Mischung bei 45°C innerhalb von 2 h eine Lösung von 0.63 g (3.0 mmol) **1** in 20 ml THF zugegeben. Unter Rühren hält man die Temperatur noch weitere 2 h bei 45°C aufrecht und zieht dann das THF bei -20°C im Vakuum ab. Der Rückstand wird bei 20°C in 500 ml n-Pentan aufgeschlämmt. Die überstehende Lösung, die unter anderem auch **2** enthält, wird abdekantiert und die zurückbleibende Festsubstanz mit 100 ml n-Pentan nachgewaschen. Beide Lösungen werden sofort auf -25°C abgekühlt und im Vakuum auf 5 ml eingengt. Eine erste säulenchromatographische Aufarbeitung (l 20 cm, ϕ 2 cm, Kieselgel, Akt. I) mit n-Pentan als Elutionsmittel trennt unverbrauchtes $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ab. Mit n-Pentan/Diethylether (2/1) als Fließmittel fällt **2** als erste Fraktion an. Das nach Abziehen des Solvens im Vakuum erhaltene Rohprodukt wird bei -110°C aus n-Pentan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 150 mg (7%). IR (n-Hexan, cm^{-1}): 2095 s, 2073 sst, 2051 sst, 2025st, 2006 m, 1995 sch (C=O). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (n-Hexan, -40°C): δ 294.6(s) ppm. (Gef.: C, 27.06; H, 1.22; Ru, 44.03; Molmasse massenspektrometr. (FD, entsprechend dem

natürlichen Isotopenverhältnis von Ru) 691–699. $C_{15}H_5O_9PRu_3S$ ber.: C, 25.91; H, 0.72; Ru, 43.60%. Molmasse 695.45).

Massen-, IR- und NMR-Spektren, Mikroelementaranalysen, Mitteldruckchromatographie. Massenspektrum: Varian MAT 711 A. IR-Spektrum: Bruker IFS 48. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (ext. Standard 85 proz. Phosphorsäure/ D_2O ; Messfrequenz 32.391 MHz): Bruker WP 80. Mikroelementaranalyse: Carlo Erba, Modell 1106. Atomabsorption: Perkin–Elmer, Modell 4000. Mitteldruckchromatographie-Anlage bestehend aus Duomat-Dosierpumpe der Fa. CFG, UV-Detektor Typ 6 mit Multiplexer 1133 und Schreiber UA 5 der Fa. Isco.

Dank. Wir danken dem Verband der chemischen Industrie e.V., Fonds der chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Der Degussa und der BASF Aktiengesellschaft sind wir für die Überlassung wertvoller Ausgangsmaterialien zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 E. Lindner, G.A. Weiss, W. Hiller und R. Fawzi, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) 245.
- 2 E. Lindner, G.A. Weiss, W. Hiller und R. Fawzi, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) 365.
- 3 R.D. Rieke und S.E. Bales, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 1775.
- 4 M.J. Bruce, M.G. Humphrey, O. bin Shawkakaly, M.R. Snow und E.R.T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 199.
- 5 J.P. Fackler, A.M. Mazany, D. Seyferth, H.P. Withers, Jr. und T.G. Wood, *Inorg. Chim. Acta*, 82 (1984) 31.