

*Journal of Organometallic Chemistry*, 367 (1989) 175–185  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 09719

## Zweikernige Rutheniumcluster mit stickstoff- und sauerstoffhaltigen Chelatbrücken: Überführung von $\mu_2$ - $\eta^2$ -Pyrazolato- in $\mu_1$ - $\eta^1$ -Pyrazolliganden durch Reaktion mit Carbonsäuren

Frank Neumann und Georg Süß-Fink \*

*Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel (Schweiz)*  
 (Eingegangen den 14. Dezember 1988)

### Abstract

The dinuclear clusters  $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-PZ})_2$  [PZ = **1**: pyrazolato (pz); **2**: 3,5-dimethylpyrazolato (3,5-Me<sub>2</sub>pz); **3**: 4-methylpyrazolato (4-Mepz) and **4a,4b**: 3-methylpyrazolato (3-Mepz)] are accessible from the reaction of  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  with the relevant pyrazole. With triphenylphosphane or 1,1'-bis(diphenylphosphino)-ferrocene substitution of the carbonyl ligands *cis* with respect to the pyrazolato bridge takes place to give the complexes  $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-pz})_2(\mu_1\text{-}\eta^1\text{-PPh}_3)_2$  (**5**) and  $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-pz})_2[\mu_1\text{-}\eta^1\text{-(PPh}_2\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}]_2$  (**6**). The reaction of **1** or **2** with carboxylic acids gives the carboxylato-bridged clusters  $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCR})_2(\mu_1\text{-}\eta^1\text{-Hpz})_2$  (R = **7**: H; **8**: Me; **10**: CF<sub>3</sub>; **12**: Et),  $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCMe})_2(\mu_1\text{-}\eta^1\text{-3,5-Me}_2\text{Hpz})_2$  (R = **9**: Me; **11**: CF<sub>3</sub>; **13**: Et) and  $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu_2\text{-}\eta^2\text{:}\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOC(CH}_2)_4\text{COO}](\mu_1\text{-}\eta^1\text{-3,5-Me}_2\text{Hpz})_2$  (**14**). In this process the heterocyclic bridging ligand is transformed into a  $\mu_1$ -substituent while the protonation of one nitrogen atom takes place. The unity of the system is maintained by the carboxylato bridges formed.

### Zusammenfassung

Die Zweikerncluster  $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-PZ})_2$  [PZ = **1**: Pyrazolato (pz); **2**: 3,5-Dimethylpyrazolato (3,5-Me<sub>2</sub>pz); **3**: 4-Methylpyrazolato (4-Mepz) und **4a,4b**: 3-Methylpyrazolato (3-Mepz)] können in einer einfachen Synthese ausgehend von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  und dem gewünschten Pyrazol hergestellt werden. Mit Triphenylphosphan oder 1,1'-Bis(diphenylphosphino)-Ferrocen erfolgt eine Substitution der zur Pyrazolatobrücke *cis*-ständigen Carbonylliganden unter Bildung der Komplexe  $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-pz})_2(\mu_1\text{-}\eta^1\text{-PPh}_3)_2$  (**5**) und  $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-pz})_2[\mu_1\text{-}\eta^1\text{-(PPh}_2\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}]_2$  (**6**). Die Umsetzung von **1** oder **2** mit Carbonsäuren führt zu den carboxylatoverbrückten Clustern  $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCR})_2(\mu_1\text{-}\eta^1\text{-Hpz})_2$  (R = **7**: H;

8: Me; 10: CF<sub>3</sub>; 12: Et), Ru<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(μ<sub>2</sub>-η<sup>2</sup>-OOCMe)<sub>2</sub>(μ<sub>1</sub>-η<sup>1</sup>-3,5-Me<sub>2</sub>Hpz)<sub>2</sub> (R = 9: Me; 11: CF<sub>3</sub>; 13: Et) und Ru<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>[μ<sub>2</sub>-η<sup>2</sup>: μ<sub>2</sub>-η<sup>2</sup>-OOC(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COO] (μ<sub>1</sub>-η<sup>1</sup>-3,5-Me<sub>2</sub>Hpz)<sub>2</sub> (14). Im Verlauf dieser Reaktion wird der heterocyclische Brückenligand durch die eintretende Säure in einen einfachbindenden Substituenten umgewandelt, dabei erfolgt die Protonierung jeweils eines Stickstoffatoms. Der Zusammenhalt des Systems wird durch neu gebildete Carboxylato-Brücken gewährleistet.

## Einleitung

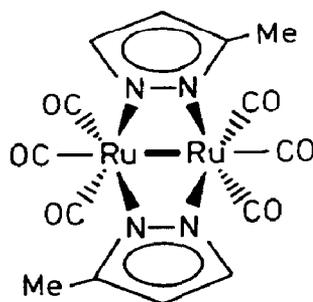
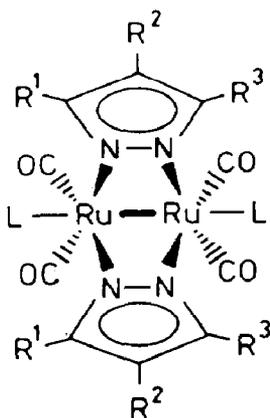
Zweikernige Rutheniumkomplexe existieren in mannigfaltiger Zahl [1], jedoch sind Komplexe mit niedriger Oxidationszahl der Metallzentren meist nur als Nebenprodukte bei Reaktionen mit Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> oder anderen Ruthenium-Dreikernclustern erhältlich [2–6]. Einen einfachen Zugang zu derartigen Clustern bietet die erstmals von Lewis et al. beschriebene Pyrolyse von Rutheniumcarbonyl in Carbonsäuren. Die dabei isolierten Polymere des Typs [Ru<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(OOCR)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (R = H, Me, Et, oder n-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>) enthalten verbrückende Carboxylato-Liganden und können durch koordinierende Lösungsmittel in die Zweikernkomplexe Ru<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(OOCR)<sub>2</sub>L<sub>2</sub> (L = THF, MeCN) übergeführt werden [7]. Infrarot- und raman-spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß die Carboxylato-Brückenliganden durch Ausbildung von Ruthenium-Sauerstoff-Bindungen für die Polymerisation der zweikernigen Einheiten verantwortlich sind [8]. Bestätigt wurde dieses Verknüpfungsprinzip von Shvo et al. durch eine Kristallstrukturuntersuchung des Komplexes Ru<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>(OOC<sup>s</sup>Bu)<sub>2</sub>(<sup>s</sup>BuCOOH)<sub>2</sub>, der aus zwei über Ru-O-Bindungen verknüpften zweikernigen Einheiten besteht [9]. Die Depolymerisation der Ketten ist mit Phosphanen und Arsanen leicht möglich; dies wurde schon von Lewis und Mitarbeitern festgestellt [7] und von Piacenti et al. am Beispiel des Tri-n-butylphosphans systematisch untersucht [10]. Durch Modifizierung der Zweikerncluster mit chiralen Brückenliganden und/oder chiralen Phosphanen können homogenkatalytisch aktive Komplexe zur enantioselektiven Hydrierung gewonnen werden [11,12]. Ein neuer Typ chelatverbrückter Zweikerncluster wurde kürzlich von Oro und Mitarbeitern vorgestellt: Durch die Reduktion von RuCl<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O mit Zink unter Kohlenmonoxid-Atmosphäre in Gegenwart von Pyrazol, 3,5-Dimethylpyrazol, 3-Methylpyrazol oder Indazol konnten Cluster des Typs Ru<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(μ<sub>2</sub>-η<sup>2</sup>-PZ)<sub>2</sub> (PZ = Pyrazolato-Brückenligand) synthetisiert werden [13]. Der Einsatz von Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> an Stelle von RuCl<sub>3</sub> führte nur in beschränktem Maße zu Erfolg [13,14]. Eine röntgenographische Untersuchung des 3,5-Dimethylpyrazolato-Derivates Ru<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(μ<sub>2</sub>-η<sup>2</sup>-3,5-Me<sub>2</sub>pz)<sub>2</sub> bestätigte das Vorliegen eines zweikernigen "Sägebock-Gerüsts" der Symmetrie C<sub>2v</sub> mit über beide Stickstoffatome koordinierenden Chelatliganden [13], wie es analog auch am Beispiel des phosphansubstituierten Clusters Ru<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(μ<sub>2</sub>-η<sup>2</sup>-OOC<sup>n</sup>Pr)<sub>2</sub>(P<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> für die carboxylatoverbrückten Komplexe nachgewiesen worden war [15,16].

Wir berichten hier über einen weiteren Weg zu pyrazolatoverbrückten Clustern Ru<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(μ<sub>2</sub>-η<sup>2</sup>-PZ)<sub>2</sub> ausgehend von Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> und der entsprechenden Pyrazolverbindung. Diese Komplexe reagieren mit Phosphanen unter Substitution der *cis*-ständigen Carbonylgruppen zu Ru<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(μ<sub>2</sub>-η<sup>2</sup>-PZ)<sub>2</sub>(μ<sub>1</sub>-η<sup>1</sup>-L)<sub>2</sub> (L = PPh<sub>3</sub>, 1,1'-Bis(diphenylphosphino)-Ferrocen). Carbonsäuren verdrängen den Pyrazolato-Chelatliganden in den Clustern Ru<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(μ<sub>2</sub>-η<sup>2</sup>-pz)<sub>2</sub> (1) und Ru<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(μ<sub>2</sub>-η<sup>2</sup>-3,5-

$\text{Me}_2\text{pz})_2$  (**2**) aus der Brückenposition und wandeln ihn in einen einfachbindenden  $\mu_1\text{-}\eta^1$ -Pyrazolliganden unter Ausbildung von Carboxylatobridgen um.

## Ergebnisse und Diskussion

Dodecacarbonyltriruthenium reagiert in n-Heptan im Druckschlenkrohr mit einem dreifachen Überschuß an Pyrazol oder dessen Derivaten 3,5-Dimethylpyrazol, 4-Methylpyrazol und 3-Methylpyrazol zu den Komplexen  $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-PZ})_2$  (**1-4a,4b**) (PZ = verbrückender Pyrazolato-Ligand). Die Verbindungen liegen nach der chromatographischen Reinigung (**2-4a,4b**) oder Sublimation im Hochvakuum (**1**) als blaßgelbe bis gelbe luftstabile Feststoffe vor, die in organischen Solventien gut löslich sind. Alle vier Komplexe zeigen im Massenspektrum sowohl das Molekülion bei den zu erwartenden  $m/e$  Werten (**1**: 505; **2**: 561; **3, 4a,4b**: 533) als auch eine schrittweise Abspaltung aller sechs Carbonylgruppen. Die Signale



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	L
<b>1</b>	H	H	H	CO
<b>2</b>	Me	H	Me	CO
<b>3</b>	H	Me	H	CO
<b>4a</b>	H	H	Me	CO
<b>5</b>	H	H	H	PPh <sub>3</sub>
<b>6</b>	H	H	H	(PPh <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe

**4b**

Verwendete Abkürzungen: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H : pz  
 R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = Me, R<sup>2</sup> = H: 3,5-Me<sub>2</sub>pz  
 R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = H, R<sup>2</sup> = Me: 4-Mepz  
 R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H: 3-Mepz

Tabelle 1

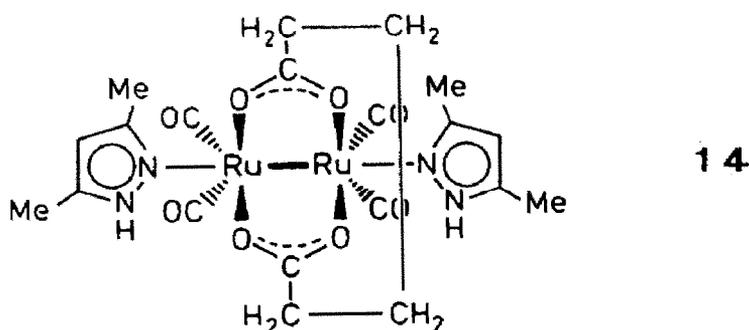
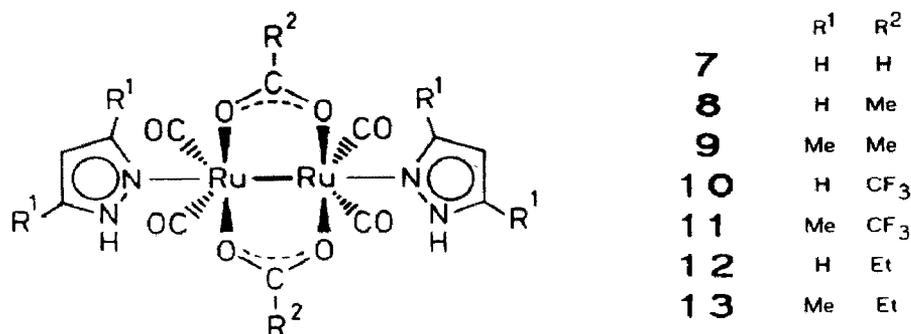
IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Komplexe 1–6

	IR <sup>a,b</sup> $\nu(\text{CO})$	$^1\text{H}$ -NMR <sup>c,d</sup>			
		$\delta(\text{NCH})$	$\delta(\text{CH})$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$
<b>1</b>	2095s, 2065vs 2022s sh, 2012s	7.16 (d, 4H, $^3J = 2.1$ Hz)	6.05 (t, 2H, $^3J = 2.1$ Hz)		
<b>2</b>	2090s, 2058vs 2011s		5.66 (s, 2H)	2.09 (s, 12H)	
<b>3</b>	2092m, 2060vs 2018m sh, 2009m-s	6.95 (s, 4H)		1.96 (s, 6H)	
<b>4a,4b</b>	2093m, 2062vs 2012s	7.05–7.01 (m, 2H)	5.85–5.81 (m, 2H)	2.15 (s, br, 6H)	
<b>5</b>	2024vs, 1983w-m 1956s	6.62 (d, 4H, $^3J = 2.0$ Hz)	5.69 (t, 2H, $^3J = 2.0$ Hz)		7.74–7.28 (m, 30H)
<b>6</b>	2020vs, 1977m 1952s, 1920w sh	6.43 (d, 4H, $^3J = 2.0$ Hz)	5.60 (t, 2H, $^3J = 2.0$ Hz)		4.48–3.96 (m, 16H) 7.70–7.29 (m, 40H)

<sup>a</sup> In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ . <sup>b</sup> **3** gemessen am Perkin-Elmer 580. <sup>c</sup> Gemessen in  $\text{CDCl}_3$ , ppm. <sup>d</sup> **6** in Aceton- $d_6$ .

weisen die charakteristische  $\text{Ru}_2$ -Isotopenverteilung auf. Im Infrarot-Lösungsspektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) von **1–4a,4b** treten drei starke Banden im Bereich terminaler CO-Liganden auf, **1** und **3** zeigen eine vierte Absorption nahe der niedrigstfrequenten Schwingung (Tabelle 1). Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten können für **1–3** zweifelsfrei zugeordnet werden (Tabelle 1 und 3); aus ihnen wird die Äquivalenz der beiden Pyrazolato-Brückenliganden ersichtlich. Für das unsymmetrisch substituierte 3-Methylpyrazol werden erwartungsgemäß die Isomere **4a,4b** erhalten; das Isomerengemisch gibt im  $^1\text{H}$ -NMR nur zu Multipletts im Aromatenbereich Anlaß, die Methylgruppen verursachen ein deutlich verbreitertes Signal. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR dagegen können im Bereich der Carbonyl-Kohlenstoffatome sieben Resonanzen (davon eine als Schulter) beobachtet werden. Eine Zuordnung ist nur für die zur Pyrazolatobrücke *cis*-ständigen Carbonylkohlenstoffe möglich. Diese verursachen ein Pseudotriplett, in dem das innere Signal bei 185.0 ppm dem Isomeren **4b**, die beiden äußeren Signale bei 185.8 und 184.1 ppm dem Isomer **4a** zuzuordnen sind. Bei den Resonanzen der aromatischen C-Atome und der Methyl-Kohlenstoffatome treten keine isomeriebedingten Unterschiede in der chemischen Verschiebung auf (Tabelle 3).

Durch Umsetzung von  $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-pz})_2$  (**1**) mit Triphenylphosphan oder 1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen in THF bei Raumtemperatur konnten unter Substitution der zur Pyrazolatobrücke *cis*-ständigen Carbonylgruppen die Komplexe  $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-pz})_2(\mu_1\text{-}\eta^1\text{-PPh}_3)_2$  (**5**) und  $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-pz})_2[\mu_1\text{-}\eta^1\text{-(Ph}_2\text{PC}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}]_2$  (**6**) synthetisiert werden, die nach der dünnschichtchromatographischen Reinigung als gelbe (**5**) bzw. gelborange (**6**) Feststoffe vorliegen. Im Hochvakuum ist nur **5** unzersetzt flüchtig; im Elektronenstoß-Massenspektrum wird das Molekülion bei  $m/e = 973$  beobachtet. Bei **6** treten unter denselben Bedingungen nur Bruchstücke des Ferrocenylphosphan-Liganden auf. Das Infrarotspektrum zeigt im Streckschwingungsbereich terminaler Carbonylliganden drei Absorptionen mit dem für eine  $\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ -„Sägebockeinheit“ typischen [7–10,15,16] Intensitätsverhältnis (Tabelle 1). Die Anordnung der Phosphanliganden *cis* zum Brückenliganden kann daher als sicher angenommen werden. Im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -



NMR-Spektrum treten zusätzlich zu den Resonanzen der Pyrazolato-Brücken die der Phosphorsubstituenten auf (Tabelle 1 und 3). Bemerkenswert ist das Fehlen einer  $^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}$ -Kopplung im  $^{13}\text{C}$ -NMR von **5**; **6** ist wegen langsamer Zersetzungserscheinungen einer  $^{13}\text{C}$ -Messung nicht zugänglich. Die äquivalente Koordination der gebundenen Phosphoratome zeigt sich durch das Auftreten nur eines Signales für **5** (in  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta = 16.6$  ppm; Referenz:  $\delta(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0$  ppm) im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR. Die gebundenen Phosphoratome in **6** erzeugen zwei direkt benachbarte Resonanzen unterschiedlicher Intensität ( $\delta = 8.2$  und  $8.3$  ppm). Diese Aufspaltung könnte durch die Existenz von Rotameren verursacht werden, die aufgrund des sperrigen Ferrocenyolphosphan-Liganden in Lösung vorliegen. Die zwei freien Phosphoratome von **6** geben sich durch ein Signal bei  $\delta = -20.1$  ppm zu erkennen.

Bringt man die Komplexe  $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-pz})_2$  (**1**) oder  $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-3,5-Me}_2\text{pz})_2$  (**2**) mit Ameisensäure, Essigsäure und Trifluoressigsäure im molaren Verhältnis 1/10, mit Adipinsäure im äquimolaren Verhältnis in siedendem THF zu Reaktion, entstehen die Zweikerncluster  $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCR})_2(\mu_1\text{-}\eta^1\text{-HPZ})_2$  (**7–13**) und  $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu_2\text{-}\eta^2:\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}](\mu_1\text{-}\eta^1\text{-3,5-Me}_2\text{Hpz})_2$  (**14**). Die Umsetzung verläuft quantitativ, die gelb bis gelborangen Feststoffe liegen nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und der anschließenden Trocknung sowohl spektroskopisch als auch elementaranalytisch (soweit überprüft) in reiner Form vor. Die Verbindungen sind im Hochvakuum nicht unzersetzt flüchtig, das Molekülion kann in keinem Fall beobachtet werden. Allein  $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOC}(\text{CF}_3))_2(\mu_1\text{-}\eta^1\text{-}$

Tabelle 2  
 IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Komplexe 7–14

IR <sup>a</sup>		<sup>1</sup> H-NMR <sup>b</sup>					
$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{OCO})$	$\nu(\text{NH})$	$\delta(\text{NH})$	$\delta(\text{NCH})$	$\delta(\text{CH})$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{CH}_3)$
<b>7</b>	2034vs, 1982m 1951vs	1599m, 1361m	3364s	11.20 (s, br, 2H)	7.81 (s, br, 2H) 7.66 (s, br, 2H)	6.49 (s, br, 2H) 8.32 (s, 2H, HCOO)	
<b>8</b>	2030vs, 1977m 1945 vs	1579m, 1440m 1422sh	3394s	11.21 (s, br, 2H)	7.72 (s, br, 4H)	6.46 (t, 2H, <sup>3</sup> J = 2.3 Hz)	2.06 (s, 6H)
<b>9</b>	2027vs, 1974m 1943vs	1584m, 1567m 1441m br	3405s	10.40 (s, br, 2H)		5.95 (s, br, 2H)	2.43 (s, 6H), 2.30 (s, 6H) 2.07 (s, 6H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO)
<b>10</b>	2044vs, 1993m 1964vs	1665s, 1470w	3439m	10.62 (s, br, 2H)	7.76 (s, br, 4H)	6.52 (t, 2H, <sup>3</sup> J = 2.2 Hz)	
<b>11</b>	2042vs, 1990m 1962vs	1667s, 1468w	3428s	9.04 (s, br, 2H)		6.00 (s, br, 2H)	2.43 (s, 6H), 2.30 (s, 6H)
<b>12</b>	2029vs, 1977m 1944vs	1573m, 1431m br	3355s	11.28 (s, br, 2H)	7.72 (s, br, 4H)	6.46 (t, 2H, <sup>3</sup> J = 2.3 Hz)	1.04 (t, 6H, <sup>3</sup> J = 7.5 Hz)
<b>13</b>	2027vs, 1974m 1942vs	1582m, 1563m 1435m br	3409m	10.53 (s, br, 2H)		5.95 (s, br, 2H)	2.43 (s, 6H), 2.28 (s, 6H) 1.07 (t, 6H, <sup>3</sup> J = 7.3 Hz)
<b>14</b>	2026vs, 1975m 1944vs	1583m, 1567m 1431m br, 1418sh	3365m	10.38 (s, br, 2H)		5.91 (s, br, 2H)	2.41 (s, 6H), 2.12 (s, 6H) 1.48 (m, 4H)

<sup>a</sup>  $\nu(\text{CO})$  und  $\nu(\text{OCO})$  in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\nu(\text{NH})$  in KBr, cm<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> In CDCl<sub>3</sub> bei Umgebungstemperatur. <sup>c</sup> Die Signale werden überlagert.

Tabelle 3

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Komplexe 1–5 und 7–14 <sup>a</sup>

	$\delta(\text{CO})$	$\delta(\text{NCR})$	$\delta(\text{NHCR})$	$\delta(\text{CR})$	$\delta(\text{OCO})$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CF}_3)$	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$
1	200.3, 183.0	140.8		106.3					
2	200.5, 181.1	147.6		105.6		12.0			
3	200.5, 184.0	140.4		116.6		9.0			
4a	200.5, 200.3	147.4		105.5		11.7			
4b	184.1, 185.8								
5	207.0	140.2		104.0					135.4, 135.2, 133.9 133.8, 133.7, 130.0 128.7, 128.6
7	202.9	141.6	128.7	107.0	174.7				
8	203.3	141.5	128.4	106.9	184.7		23.8		
9	204.3	151.5	139.5	106.2	184.8		23.8(CH <sub>3</sub> COO), 14.1, 11.1		
10	201.8	142.1	129.5	107.1	169.8 (q, 40 Hz) <sup>b</sup>			115.0 (q, 286 Hz) <sup>c</sup>	
11	202.2	152.1	140.6	106.4	169.7 (q, 40 Hz) <sup>b</sup>		14.2, 10.9	115.0 (q, 287 Hz) <sup>c</sup>	
12	203.4	141.3	128.2	106.7	187.8	30.3	10.6		
13	204.4	151.3	139.2	106.0	187.7	30.3	14.1, 11.0, 10.6 (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> )		
14	204.2	151.3	139.4	106.1	186.3	36.6 (CH <sub>3</sub> COO) 25.7	14.1, 10.6		

<sup>a</sup> Gemessen in CDCl<sub>3</sub>, <sup>b</sup>  $^2J(\text{C},\text{F})$ , <sup>c</sup>  $^1J(\text{C},\text{F})$ .

$\text{Hpz}_2$  (**10**) und  $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOC}\text{CF}_3)_2(\mu_1\text{-}\eta^1\text{-3,5-Me}_2\text{Hpz})_2$  (**11**) ergeben im Massenspektrum definierte rutheniumhaltige Fragmentionen; die schwersten Bruchstücke bei  $m/e = 609$  (**10**) bzw.  $m/e = 705$  (**11**) entsprechen der Abspaltung eines CO-Liganden aus dem intakten Molekül. Als Basispeak konnte bei **10** das Ion  $[\text{C}_7\text{H}_4\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{Ru}_2]^+$  ( $m/e = 497$ ) identifiziert werden, bei **11** das Bruchstück  $[\text{C}_{11}\text{H}_8\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_6\text{Ru}_2]^+$  ( $m/e = 524$ ). Weitere Spaltprodukte entstehen durch die Abspaltung des  $\mu_1\text{-}\eta^1$ -Pyrazolliganden oder der  $\mu_2\text{-}\eta^2$ -Trifluoracetatbrücke. Die Cluster **7** und **8** zeigen als Basispeak das Fragmention  $[\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2]^+$  ( $m/e = 68$ ); **9**, **12** und **14** dagegen besitzen zwei Basispeaks:  $[\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2]^+$  bei  $m/e = 95$  und  $[\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2]^+$  bei  $m/e = 96$ . Bei dem Cluster **13** tritt  $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2]^+$  ( $m/e = 74$ ) als intensivstes Ionenfragment auf. Das IR-Spektrum zeigt für **7–14** das gleiche Absorptionsmuster im Bereich der terminalen Carbonylliganden wie **5** und **6**. Zusätzlich treten eine symmetrische und eine antisymmetrische  $\nu(\text{OCO})$ -Valenzschwingung auf, wie sie für Carboxylato-Brückenliganden typisch sind (Tabelle 2). Somit kann angenommen werden, daß der einfachgebundene Pyrazolligand die Koordinationsstelle *cis* zum Brückenliganden besetzt, wie dies auch in allen bekannten  $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCH})_2(\mu_1\text{-}\eta^1\text{-L})_2$  Verbindungen der Fall ist [7–12,15,16]. Überraschenderweise sind die  $\nu_{as}(\text{OCO})$ -Absorptionen der Komplexe **9**, **13** und **14**, aber nicht von **11**, zu einer Doppelbande annähernd gleicher Intensität aufgespalten und die zugehörigen  $\nu_s(\text{OCO})$ -Schwingungen deutlich verbreitert. Dieser Effekt tritt gleichfalls im Festkörper-Infrarotspektrum auf. Aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren geht aber für alle Komplexe **7–14** die magnetische Äquivalenz der Carboxylatobrücken hervor (Tabelle 2 und 3). Im IR-Spektrum der KBr-Presslinge ist oberhalb  $3300\text{ cm}^{-1}$  eine scharfe  $\nu(\text{NH})$ -Bande zu finden, die das Fehlen intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen bestätigt, wie sie für  $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCPh})_2(\mu_1\text{-}\eta^1\text{-HOOCPh})_2$  IR-spektroskopisch als auch röntgenographisch nachgewiesen wurden [9]. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum gibt sich das stickstoffgebundene Proton durch ein breites Signal oberhalb 10 ppm zu erkennen. Die magnetisch nichtäquivalenten Protonen der Kohlenstoffatome direkt neben den beiden Stickstoffatomen verursachen bei **7** zwei breite Resonanzen, bei **8**, **10** und **12** dagegen nur ein einziges breites Signal. Entsprechend erzeugt das Proton der benachbarten CH-Gruppe bei **7** ein breites Singulett, wohingegen bei **8**, **10** und **12** ein Triplett mit einer Kopplungskonstanten von 2.3 Hz beobachtet werden kann. Bei den Komplexen mit dem 3,5-Dimethylpyrazol-Substituenten sind zwei magnetisch nichtäquivalente Methylgruppen zu beobachten; das einzige Proton des Heterocyclus' verursacht stets ein breites Singulett. Die magnetische Äquivalenz der Carboxylato-Liganden kann bei **7–9** leicht am Auftreten eines Singulett für die HOOC- beziehungsweise  $\text{CH}_3\text{COO}$ -Brücke festgestellt werden. Die trifluoracetatoverbrückten Cluster  $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOC}\text{CF}_3)_2(\mu_1\text{-}\eta^1\text{-Hpz})_2$  (**10**) und  $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOC}\text{CF}_3)_2(\mu_1\text{-}\eta^1\text{-3,5-Me}_2\text{Hpz})_2$  (**11**) zeigen entsprechende Singulett für die  $\text{CF}_3$ -Gruppierung im  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (**10**:  $\delta = -74.9$  ppm; **11**:  $\delta = -75.1$  ppm; Referenz:  $\delta(\text{CFCl}_3) = 0$  ppm). Die Protonenresonanzen der Brückenliganden von **13** und **14** werden teilweise von den Methyl-Signalen des Pyrazol-Liganden überlagert (Tabelle 2). Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR tritt für die Carbonyl- und Carboxylato-Kohlenstoffatome von **7–14** jeweils ein Signal auf, die Carboxylato-Resonanz von **10** und **11** wird durch die Kopplung mit den Trifluormethylgruppen zu einem Quartett aufgespalten. Die Ring-Kohlenstoffatome des Pyrazol- bzw. 3,5-Dimethylpyrazolliganden geben stets zu drei verschiedenen Signalen Anlaß. In Übereinstimmung mit dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum

treten für die Methylgruppen des 3,5-Dimethylpyrazol-Liganden ebenfalls zwei Singulets auf (Tabelle 3).

Um nachzuweisen, daß das stickstoffgebundene H-Atom von der eingesetzten Carbonsäure stammt, wurden Deuterierungsexperimente mit  $\text{CF}_3\text{COOD}$  unternommen. Die Versuche wurden sowohl mit einem 10-fachen Überschuß an  $\text{CF}_3\text{COOD}$  als auch mit exakt äquimolaren Mengen durchgeführt, THF oder Dichlormethan dienten als Lösungsmittel. In allen Fällen konnte stets nur eine Teildeuterierung am Stickstoffatom beobachtet werden, die durch eine  $\nu(\text{ND})$ -Absorption bei  $2547\text{ cm}^{-1}$  (KBr) zu erkennen war. Wir nehmen an, daß schon geringe  $\text{H}_2\text{O}$ -Spuren für einen regen N-D-Austausch verantwortlich sind.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter  $\text{N}_2$ -Schutzgas in gut getrockneten und mit Stickstoff gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Synthese der Komplexe **1–4a,4b** wurde ein Druckschlenkrohr eingesetzt, das einem Innendruck bis maximal 8 bar standhielt. Die dünnschichtchromatographische Reinigung erfolgte an Kieselgel 60  $\text{GF}_{254}$  mit Fluoreszenzindikator und 10%igen Gipszusatz (ICN). Die käuflich erworbenen Carbonsäuren und Pyrazolverbindungen (Merck, Fluka) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Alle Ausbeuten sind auf den Metallgehalt bezogen.

IR-Spektren: Perkin-Elmer 1720 X (wenn nicht anders angegeben); NMR-Spektren: Bruker WP-80 (für  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  und  $^{31}\text{P}$ ) und Bruker WH 270 (für  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ); Massenspektren: Varian Mat 312; Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der RWTH Aachen.

### Synthese der Komplexe **1–4a,4b**

In einem Druckschlenkrohr werden 0.50 mmol (320 mg)  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  in 70 ml Heptan gelöst und mit 1.50 mmol der jeweiligen Pyrazolverbindung versetzt (**1**: 102 mg Pyrazol; **2**: 144 mg 3,5-Dimethylpyrazol; **3**: 123 mg 4-Methylpyrazol; **4a,4b**: 123 mg 3-Methylpyrazol). Bei einer Heizbadtemperatur von  $130^\circ\text{C}$  wird bis zum vollständigen Umsatz magnetisch gerührt (**1**: 7 h; **2**: 2 h; **3**: 4.5 h; **4a,4b**: 2 h). Nach dem Abziehen des Lösungsmittels werden die Rohprodukte wie folgt gereinigt: **1** wird im Hochvakuum bei  $160^\circ\text{C}$  sublimiert; **2**, **3** und **4a,4b** werden dünnschichtchromatographisch gereinigt (Laufmittel Cycohexan/Dichlormethan **2**: 3/1; **3** und **4a,4b**: 4/1). Die Substanzen werden anschließend mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, zur Trockene gebracht und im Hochvakuum getrocknet.

**1**  $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-pz})_2$ , gelber Feststoff, Ausbeute 231 mg (61%). Gef.: C, 28.47; H, 1.28; N, 11.34.  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_6\text{Ru}_2$  (504.35) ber.: C, 28.57; H, 1.20; N, 11.11%.

**2**  $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-3,5-Me}_2\text{pz})_2$ , blaßgelber Feststoff, Ausbeute 331 mg (79%). Gef.: C, 34.18; H, 2.44; N, 10.22.  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6\text{Ru}_2$  (560.45) ber.: C, 34.29, H, 2.52; N, 10.00%.

**3**  $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-4-Mepz})_2$ , beiger bis gelber Feststoff, Ausbeute 201 mg (51%).  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_6\text{Ru}_2$  (552.40).

**4a,4b**  $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-3-Mepz})_2$ , beiger bis gelber Feststoff, Ausbeute 224 mg (56%). Gef.: C, 31.74; H, 1.70; N, 10.83.  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6\text{Ru}_2$  (532.40) ber.: C, 31.58; H, 1.89; N, 10.53%.

*Synthese von  $Ru_2(CO)_4(\mu_2-\eta^2-pz)_2(\mu_1-\eta^1-PPh_3)_2$  (5)*

0.25 mmol (126 mg)  $Ru_2(CO)_6(\mu_2-\eta^2-pz)_2$  (1) und 0.55 mmol (144 mg)  $PPh_3$  werden in 20 ml THF bei Raumtemperatur 4 h lang magnetisch gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand durch Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Cyclohexan/Dichlormethan 3/1) gereinigt. Die blaßgelbe Hauptbande wird abgenommen, 5 mit  $CH_2Cl_2$  extrahiert und zur Trockene gebracht.

$Ru_2(CO)_4(\mu_2-\eta^2-pz)_2(\mu_1-\eta^1-PPh_3)_2$ , gelber Feststoff, Ausbeute 193 mg (80%). Gef.: C, 56.86; H, 3.76; N, 5.97.  $C_{46}H_{36}N_4O_4P_2Ru_2$  (972.87) ber.: C, 56.79; H, 3.73; N, 5.76%.

*Synthese von  $Ru_2(CO)_4(\mu_2-\eta^2-pz)_2[\mu_1-\eta^1-(PPh_2C_5H_4)_2Fe]_2$  (6)*

Zu einer Lösung von 0.50 mmol (253 mg)  $Ru_2(CO)_6(\mu_2-\eta^2-pz)_2$  (1) in 70 ml THF werden 1.02 mmol (567 mg) 1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen gegeben. Die Mischung wird 17 h bei Raumtemperatur magnetisch gerührt, danach zur Trockene gebracht und mit einer Mischung von Cyclohexan/Dichlormethan (2/1) dünn-schichtchromatographisch gereinigt. 6 läuft knapp oberhalb der Basislinie als breit verschmierte gelbe Zone. Nach Elution mit  $CH_2Cl_2$  und Einengen bis zur Trockene wird im Hochvakuum mehrere Stunden getrocknet.

$Ru_2(CO)_4(\mu_2-\eta^2-pz)_2[\mu_1-\eta^1-(PPh_2C_5H_4)_2Fe]_2$ , gelboranger Feststoff, Ausbeute 367 mg (47%). Gef.: C, 60.19; H, 4.13; N, 3.50.  $C_{78}H_{62}Fe_2N_4O_4P_4Ru_2$  (1557.04) ber.: C, 60.16; H, 4.01; N, 3.60%.

*Umsetzung der Cluster 1 und 2 mit Carbonsäuren zu 7–14*

0.50 mmol  $Ru_2(CO)_6(\mu_2-\eta^2-pz)_2$  (1) oder  $Ru_2(CO)_6(\mu_2-\eta^2-3,5-Me_2pz)_2$  (2) werden mit 5.5 mmol der entsprechenden Carbonsäure (7: 253 mg HCOOH; 8, 9: 330 mg MeCOOH; 10, 11: 627 mg  $CF_3COOH$ ; 12, 13: 407 mg EtCOOH) in 75 ml THF unter Rückfluß zur Reaktion gebracht. Zur Synthese von 14 wird eine äquimolare Menge Adipinsäure  $HOOC(CH_2)_4COOH$  (0.50 mmol, 80 mg) zugegeben. Nach der jeweiligen Reaktionszeit (7: 20 h; 8: 28 h; 9: 23 h; 10: 6 h; 11: 2.5 h; 12: 44 h; 13: 25.5 h; 14: 65 h) wird das Lösemittel im Vakuum abdestilliert und der verbleibende Feststoff mehrere Tage im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Komplexe 7, 10 und 11 liegen als THF-Addukte vor.

7  $Ru_2(CO)_4(\mu_2-\eta^2-OOCH)_2(\mu_1-\eta^1-Hpz)_2$ , gelboranger Feststoff Gef.: C, 27.69; H, 2.09; N, 10.28.  $C_{12}H_{10}N_4O_8Ru_2 \cdot 0.15C_4H_8O$  (551.20) ber.: C, 27.45; H, 2.05; N, 10.17%.

8  $Ru_2(CO)_4(\mu_2-\eta^2-OOCMe)_2(\mu_1-\eta^1-Hpz)_2$ , gelboranger Feststoff.  $C_{14}H_{14}N_4O_8Ru_2$  (568.43).

9  $Ru_2(CO)_4(\mu_2-\eta^2-OOCMe)_2(\mu_1-\eta^1-3,5-Me_2Hpz)_2$ , zitronengelber Feststoff. Gef.: C, 34.27; H, 3.58; N, 8.91.  $C_{18}H_{22}N_4O_8Ru_2$  (624.54) ber.: C, 34.61; H, 3.55; N, 8.97%.

10  $Ru_2(CO)_4(\mu_2-\eta^2-OOCCF_3)_2(\mu_1-\eta^1-Hpz)_2$ , gelber Feststoff, Gef.: C, 25.37; H, 1.39; N, 8.09.  $C_{14}H_8F_6N_4O_8Ru_2 \cdot 0.2C_4H_8O$  (690.80) ber.: C, 25.73; H, 1.40; N, 8.11%.

11  $Ru_2(CO)_4(\mu_2-\eta^2-OOCCF_3)_2(\mu_1-\eta^1-3,5-Me_2Hpz)_2$ , gelber Feststoff.  $C_{18}H_{16}F_6N_4O_8Ru_2$  (732.36).

12  $Ru_2(CO)_4(\mu_2-\eta^2-OOCt)_2(\mu_1-\eta^1-Hpz)_2$ , gelboranger Feststoff. Gef.: C, 32.59; H, 3.11; N, 9.12.  $C_{16}H_{18}N_4O_8Ru_2$  (596.48) ber.: C, 32.22; H, 3.04; N, 9.39%.

13  $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCeEt})_2(\mu_1\text{-}\eta^1\text{-3,5-Me}_2\text{Hpz})_2$ , gelber Feststoff.  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_8\text{Ru}_2$  (652.59).

14  $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu_2\text{-}\eta^2 : \mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOC-(CH}_2)_4\text{-COO}](\mu_1\text{-}\eta^1\text{-3,5-Me}_2\text{Hpz})_2$ , gelber Feststoff. Gef.: C, 37.13; H, 3.89; N, 8.29.  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_8\text{Ru}_2$  (560.57) ber.: C, 36.92; H, 3.72; N, 8.61%.

## Dank

Für finanzielle Unterstützung sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fond der Chemischen Industrie, der Karl Winnacker-Stiftung sowie der Stiftung Volkswagenwerk zu großem Dank verpflichtet. Dem Johnson–Matthey Technology Centre danken wir für eine Spende von Ruthenium(III)-chlorid-hydrat.

## Literatur

- 1 G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, Vol. IV, S. 821–839.
- 2 G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, Vol. IV, S. 651–966.
- 3 G. Cetini, O. Gambino, E. Sappa und M. Valle, *J. Organomet. Chem.*, 17 (1969) 437.
- 4 M.I. Bruce, M.Z. Iqbal und F.G.A. Stone, *J. Organomet. Chem.*, 31 (1971) 275.
- 5 M.I. Bruce, G. Shaw und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 2094.
- 6 A. Colombie, G. Lavigne und J.-J. Bonnet, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 899.
- 7 G.R. Crooks, B.F.G. Johnson, J. Lewis, I.G. Williams und G. Gamlen, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 2761.
- 8 G. Süß-Fink, G. Herrmann, P. Morys, J. Ellermann und A. Veit, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) 263.
- 9 M. Rotem, I. Goldberg, U. Shmueli, und Y. Shvo, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 185.
- 10 M. Bianchi, P. Frediani, U. Matteoli, G. Menchi, F. Piacenti und G. Petrucci, *J. Organomet. Chem.*, 259 (1983) 207.
- 11 U. Matteoli, G. Menchi, P. Frediani, M. Bianchi und F. Piacenti, *J. Organomet. Chem.*, 285 (1985) 281.
- 12 G.F. Schmidt und G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 362 (1989) 179.
- 13 J.A. Cabeza, C. Landazuri, L.A. Oro, A. Tiripicchio und M. Tiripicchio-Camellini, *J. Organomet. Chem.*, 322 (1987) C16.
- 14 J.A. Cabeza, L.A. Oro, A. Tiripicchio und M. Tiripicchio-Camellini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 1437.
- 15 H. Schumann, J. Opitz und J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.*, 128 (1977) 253.
- 16 H. Schumann und J. Opitz, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 989.