

Journal of Organometallic Chemistry, 391 (1990) 109–118
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20836

Synthese bimetallischer Vierkerncluster aus anionischen phosphidoverbrückten Ru₃-Clustern mit Metallhalogeniden der Kupfer- und Zinkgruppe. Molekülstruktur von HRu₃Au(CO)₈(PPh₃)(PPh₂)₂

Hubert Jungbluth, Helen Stoeckli-Evans und Georg Süss-Fink *

Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel (Suisse)
 (Eingegangen den 29. Januar 1990)

Abstract

The cluster anions [HRu₃(CO)₈(PPh₂)₂][−] (**1**) and [HRu₃(CO)₈(PPh₃)(PPhC₆H₄)][−] (**2**) react with chloro complexes to give neutral mixed-metal clusters. The reaction with halides of the copper triad gives tetranuclear clusters having a butterfly arrangement of the metal framework, HRu₃M(CO)₈(PPh₃)(PPh₂)₂ (M = Cu: **3**, Ag: **4**, Au: **5a**) and Ru₃Au(CO)₉(PPh₃)₂(PPh₂) (**6**). The reaction with halides of the zinc triad yields pseudotetranuclear clusters having a tetrahedral core of the metal atoms, HRu₃M(CO)₈(R)(PPh₂)₂ (M = Hg, R = Ph: **7**; M = Cd, R = Ph: **8**; M = Hg, R = Br: **9**; M = Hg, R = Me: **10**). The structure of **5a** was determined by a single-crystal X-ray diffraction study: Crystals are monoclinic, space group *P*2₁/*a*, with the unit cell parameters *a* 14.731(7), *b* 18.095(9), *c* 19.418(9) Å, β 103.39(3)°; *Z* = 4. The diffractometer data were treated by direct and Fourier methods, the structure was refined by block-diagonal least squares to *R* = 0.034 and *R*_w = 0.051 for 5906 observed reflections (*F*_o > 5σ(*F*_o)). The Ru₃ framework is bridged by the AuPPh₃ fragment; two phosphido groups bridge the Ru₃ triangle, one on the same edge as the AuPPh₃ fragment, and the eight CO ligands are bonded to the Ru atoms.

Zusammenfassung

Die Clusteranionen [HRu₃(CO)₈(PPh₂)₂][−] (**1**) und [HRu₃(CO)₈(PPh₃)(PPhC₆H₄)][−] (**2**) reagieren mit Chlorokomplexen zu neutralen gemischt-metallischen Vierkernclustern. Die Umsetzung mit Halogeniden der Kupfertriade führt zu vierkernigen Clustern vom Typ HRu₃M(CO)₈(PPh₃)(PPh₂)₂ (M = Cu: **3**, Ag: **4**, Au: **5a**) und Ru₃Au(CO)₉(PPh₂) (**6**) mit Butterfly-Anordnung des Metallgerüsts, während mit Halogeniden der Zinktriade Cluster vom Typ HRu₃M(CO)₈(R)(PPh₂)₂ (M = Hg, R = Ph: **7**; M = Cd, R = Ph: **8**; M = Hg, R = Br: **9**, M = Hg, R = Me:

10) mit Pseudotetrahedran-Gerüst erhalten werden. Die Struktur von **5a** wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchung gelöst. Die Kristalle sind monoklin und besitzen die Raumgruppe $P2_1/a$ mit den Zellparametern a 14.731(7), b 18.095(9), c 19.418(9) Å, $\beta = 103.39(3)^\circ$; $Z = 4$. Die Diffraktometerdaten wurden mit direkten und mit Fourier-Methoden behandelt; die gewichtete anisotrope Verfeinerung ergab $R = 0.034$ und $R_w = 0.051$. Es wurden 5906 Reflexe mit $F_0 > 5\sigma(F_0)$ verwendet. Das Ru_3 -Gitter wird von einem $AuPPh_3$ -Fragment überbrückt; weiterhin überspannen zwei Phosphido-Gruppen den Ru_3 -Dreiring, eine an der gleichen Kante wie das $AuPPh_3$ -Fragment, die acht CO-Liganden sind an die Ru-Atome gebunden.

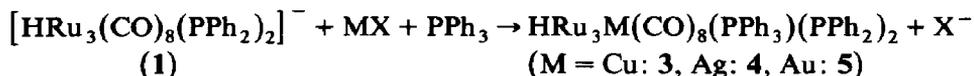
Einleitung

Anionische Einkernkomplexe haben sich als Bausteine für Clusteraufbausynthesen bewährt [1]. Im Gegensatz dazu ist die Anzahl anionischer Cluster zum Clusteraufbau begrenzt: Kürzlich wurde gefunden, dass das Clusteranion $[HRu_3(CO)_{11}]^-$ mit $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ zu $HRu_5Bi(CO)_{18}$ [2] und $Ru_3Bi_2(CO)_9$ [3] reagiert; wegen der Brüchigkeit des Metallgerüsts in $[HRu_3(CO)_{11}]^-$ ist dies jedoch keine generelle Route zur Darstellung gemischt-metallischer Cluster [4]. Allerdings begünstigt die Stabilisierung des dreikernigen Rutheniumgerüsts mit μ_3 -verbrückenden Liganden den Clusteraufbau, wie die Reaktionen des μ_3 -PPh-stabilisierten Clusteranions $[HRu_3(CO)_9(PPh)]^-$ [5,6] mit Metallhalogeniden zeigen. Auch andere μ_3 -stabilisierte Clusteranionen wie $[HRu_3(CO)_9(\mu_3-S)]^-$ [7], $[Ru_3(CO)_9(Ph_2PCH_2PPh)]^-$ [8], $[Ru_3(CO)_9(\mu_3-CC^tBu)]^-$ [9] und $[H_2Ru_3(CO)_9(\mu_3-COMe)]^-$ [10,11] eignen sich als Bausteine für Clusteraufbaureaktionen. In dieser Arbeit beschreiben wir den Einsatz der μ_2 -L-stabilisierten Clusteranionen $[HRu_3(CO)_8(PPh_2)_2]^-$ (1) [12] und $[HRu_3(CO)_8(PPh_3)(PPhC_6H_4)]^-$ (2) [13] zur Synthese von bimetallicen Vierkernclustern.

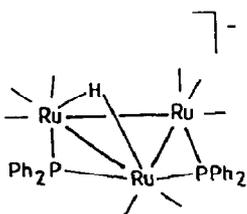
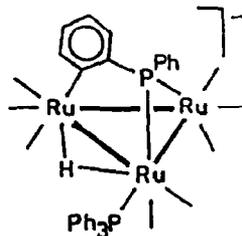
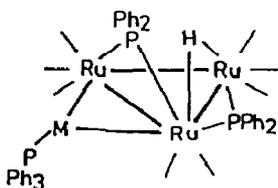
Ergebnisse und Diskussion

Reaktionen des Clusteranions $[HRu_3(CO)_8(PPh_2)_2]^-$ (1) mit Halogeniden der Kupfertriade

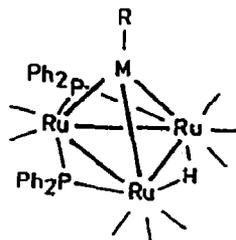
Das Clusteranion $[HRu_3(CO)_8(PPh_2)_2]^-$ (1) reagiert mit Triphenylphosphin-goldchlorid, $ClAuPPh_3$, oder Silbernitrat, $AgNO_3$, sowie $[Cu(CH_3CN)_4]ClO_4$ in Gegenwart von PPh_3 zu den erwarteten bimetallicen Neutralclustern $HRu_3M(CO)_8(PPh_3)(PPh_2)_2$ (3–5):



Die Reaktionen verlaufen glatt bei Raumtemperatur in THF-Lösung, die Produkte lassen sich säulenchromatographisch isolieren. Die gemischt-metallischen Cluster 3 bis 5 (Schema 1) bilden weinrote Kristalle, deren Luftempfindlichkeit in Lösung vom Kupferderivat 3 zum Goldderivat 5 hin abnimmt; gut löslich sind diese Cluster nur in polaren organischen Solventien wie CH_2Cl_2 und THF. Alle Komplexe besitzen nach den spektroskopischen Daten analoge Strukturen und leiten sich

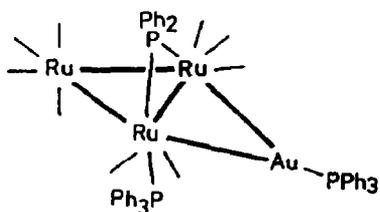
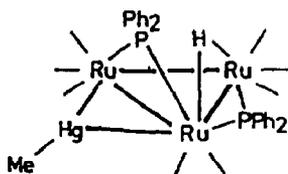
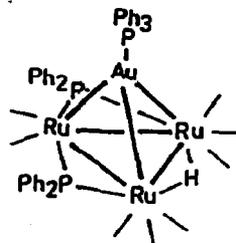
(1)(2)

(M = Cu: 3; M = Ag: 4; M = Au: 5a)



(M = Hg, R = Ph: 7; M = Cd, R = Ph: 8,

M = Hg, R = Br: 9; M = Hg, R = Me: 10b)

(5)(10a)(5b)

Schema 1

von einem Ru_3M -Butterfly-Metallgerüst ab; im Falle von $\text{M} = \text{Au}$ wurde ein zusätzliches Strukturisomer **5b** in Lösung beobachtet, welchem vermutlich ein Ru_3M -Pseudotetraedergerüst zugrunde liegt.

Tabelle 1

Spektroskopische Daten der Komplexe **3** bis **10**^a

Komplex	IR $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$ δ (ppm)	$^{31}\text{P-NMR}$ δ (ppm)
3	2062s, 2011vs, 1991vs(br), 1955m(br), 1942sh, 1912w	6.20–8.15 (m, 35)	190.6 (d(br), 115 Hz)
		– 16.48 (d,d; 22, 20 Hz)	155.7 (d(br), 115 Hz) – 5.4 (s)
4	2060s, 2010vs, 1991vs(br), 1953m(br), 1925sh	6.67–8.06 (m, 35)	195.8 (d,m; 118 Hz)
		– 16.75 (d,d; 28, 20 Hz)	154.6 (d,m; 118 Hz) 8.4 (d; d; 450, 388 Hz)
5a, b	2060s, 2017vs, 1996vs(br), 1957m(br), 1931sh	6.52–8.12 (m, 35)	185.1 (d,d; 115, 16 Hz)
		– 16.54 (d,d; 25, 20 Hz)	160.8 (d,d; 115, 7 Hz) 58.5 (d,d; 16, 7 Hz)
		– 11.28 (d,d; 22 Hz)	245.6 (d, 13 Hz) 63.2 (t, 13 Hz)
6	2046w, 2012vs, 1997s, 1979sh, 1973, 1950sh	6.73–8.21 (m, 25)	165.6 (d,d; 15, 8 Hz)
			67.6 (d,d; 15, 3 Hz) 33.8 (d,d; 8, 3 Hz)
7	2051m, 2031vs, 2013m, 1972m	6.65–8.15 (m, 25) – 11.17 (t, 20 Hz)	254.5 (s)
8	2059m, 2035vs, 2018m, 1977m	6.65–7.81 (m, 25) – 11.18 (t, 15 Hz)	269.9 (s)
9	2043m, 2030vs, 2017s, 1974m	6.98–7.95 (m, 20)	253.2 (s)
		– 11.12 (t, 20 Hz)	
10a, b	2073m, 2050m(sh), 2030vs, 2013s, 1974m	6.69–7.78 (m, 20)	259.5 (s)
		0.87; 0.84 (s, 3)	189.6 (d, 113 Hz)
		– 11.16; – 17.13 (m, 1)	161.1 (d, 113 Hz)

^a IR-Lösungsspektren in CH_2Cl_2 , NMR-Spektren in CDCl_3 , 30 °C.

Die IR-Spektren der Verbindungen **3** bis **5a** zeigen ausschliesslich Absorptionen im Bereich terminaler CO-Liganden (Tabelle 1). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum tritt neben den Signalen der Phenylprotonen nur eine Hydridresonanz mit der Multiplizität eines Doppeldubletts bei δ – 16.5 ppm ($J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ 25.0, 20.0 Hz) auf. Die $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren zeigen für die beiden miteinander koppelnden PPh_2 -Gruppen jeweils ein Dublett und für den isolierten PPh_3 -Liganden ein Singulett. Für den Silber-Cluster **4** finden sich zu diesem Kopplungs-Grundmuster zusätzliche Kopplungen mit den NMR-aktiven Isotopen ^{107}Ag und ^{109}Ag : Die nur kleinen 2J -Kopplungen mit den μ_2 -Phosphido-Gruppen lassen sich nicht auflösen, daher sind diese Dublett-signale sehr breit. Der terminale PPh_3 -Ligand, der direkt am Ag-Atom gebunden ist, koppelt jedoch stark mit den beiden Ag-Isotopen ($J(^{109}\text{Ag}-^{31}\text{P})$ 388; $J(^{107}\text{Ag}-^{31}\text{P})$ 450 Hz). Der Gold-Cluster **5a** zeigt im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zusätzlich die schwachen Kopplungen des am Ru-gebundenen Triphenylphosphin-Liganden. Für die inäquivalenten PPh_2 -Gruppen finden sich jeweils zwei Dubletts von Dubletts ($J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ 120, 15; $J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ 120, 7 Hz), und ein Doppeldublett für den PPh_3 -Liganden ($J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ 15, 7 Hz). Sowohl die Ergebnisse der spektroskopischen als auch der analytischen Daten stehen in Einklang mit den Ergebnissen einer Röntgenstrukturuntersuchung von **5a**.

Das neben **5a** in Lösung vorliegende Isomer **5b** zeigt im Unterschied zu den Hydridresonanzen der Komplexe **3** bis **5a** im Protonenresonanzspektrum ein Triplettsignal mit einer deutlich unterschiedlichen chemischen Verschiebung bei δ

– 11.4 ppm ($J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ 17.0 Hz) (Tabelle 1), welches die Äquivalenz der μ_2 - PPh_2 -Gruppen beweist. In Einklang hierzu zeigen sich im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei äquivalente PPh_2 -Liganden mit einer sehr hohen chemischen Verschiebung, wie sie bei PPh_2 -Gruppen an Tetrahedransystemen beobachtet wurde [12], mit einer Dublett-Multiplizität ($J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ 13.0 Hz) und damit koppelnd als Triplett der PPh_3 -Ligand.

Festkörperstruktur von $\text{HRu}_3\text{Au}(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2)_2$ (5a)

An einem Einkristall, der durch langsame Kristallisation aus einer CH_2Cl_2 -Hexan-Mischung erhalten wurde, konnte die Festkörperstruktur des Clusters $\text{HRu}_3\text{Au}(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2)_2$ (5a) röntgenographisch gelöst werden. Der Ru_3Au -Kern des Clusters 5a zeigt eine Butterfly-Anordnung (Fig. 1), wobei das Au-Atom eine Flügelspitze besetzt. Wie der Ausgangscluster $[\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_2)_2]^-$ (1) [12] zeigt 5a ein Ru_3 -Dreieck, dessen Ru–Ru-Kanten ungleiche Abstände besitzen (Ru(1)–Ru(2) 2.983(1), Ru(1)–Ru(3) 2.887(1) und Ru(2)–Ru(3) 2.940(2) Å) (Tabelle 2) mit zwei Ru-Atomen, Ru(1) und Ru(2), zu drei und einem dritten Atom Ru(3) zu zwei terminalen CO-Gruppen gebunden. Das Au-Atom überbrückt die Ru(2)–Ru(3)-Kante mit einem deutlich kürzeren Bindungsabstand (Tabelle 2) zu Ru(2) (2.721(1)Å) als zu Ru(3) (2.929(1)Å). Der Diederwinkel zwischen den beiden Ru(2)–

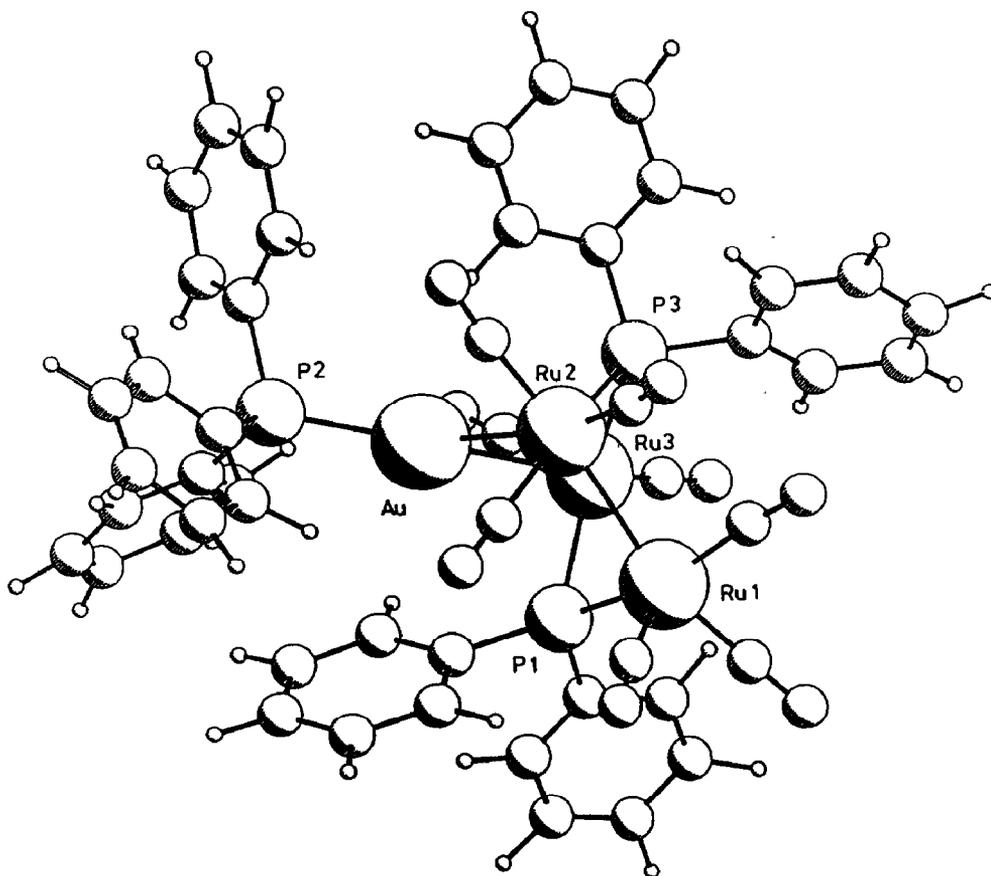


Fig. 1. PLUTO-Zeignung [14] von $\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2)_2$ (5a).

Tabelle 2

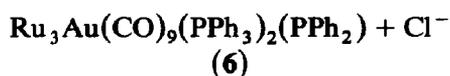
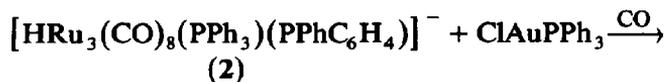
Wichtige Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) in der Festkörperstruktur des Komplexes $\text{HRu}_3\text{Au}(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2)_2$ (**5a**)

Au(1)–Ru(2)	2.7209(13)	Ru(1)–P(1)	2.387(3)
Au(1)–Ru(3)	2.9288(12)	Ru(2)–Ru(3)	2.9394(17)
Au(1)–P(2)	2.321(3)	Ru(2)–P(3)	2.372(3)
Ru(1)–Ru(2)	2.9827(17)	Ru(3)–P(1)	2.333(3)
Ru(1)–Ru(3)	2.8866(14)	Ru(3)–P(3)	2.318(3)
Ru(2)–Au(1)–Ru(3)	62.57(4)	Au(1)–Ru(3)–Ru(1)	100.13(4)
Ru(2)–Au(1)–P(2)	143.81(7)	Au(1)–Ru(3)–Ru(2)	55.25(3)
Ru(3)–Au(1)–P(2)	152.13(7)	Au(1)–Ru(3)–P(1)	84.25(7)
Ru(2)–Ru(1)–Ru(3)	60.08(4)	Au(1)–Ru(3)–P(3)	86.42(7)
Ru(2)–Ru(1)–P(1)	89.12(7)	Ru(1)–Ru(3)–Ru(2)	61.58(4)
Ru(3)–Ru(1)–P(1)	51.46(6)	Ru(1)–Ru(3)–P(1)	53.15(7)
Au(1)–Ru(2)–Ru(1)	102.75(4)	Ru(1)–Ru(3)–P(3)	90.23(7)
Au(1)–Ru(2)–Ru(3)	62.18(3)	Ru(2)–Ru(3)–P(1)	91.22(7)
Au(1)–Ru(2)–P(3)	90.32(7)	Ru(2)–Ru(3)–P(3)	52.02(6)
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	58.34(3)	P(1)–Ru(3)–P(3)	139.48(9)
Ru(1)–Ru(2)–P(3)	86.90(7)	Ru(1)–P(1)–Ru(3)	75.39(8)
Ru(3)–Ru(2)–P(3)	50.38(7)	Ru(2)–P(3)–Ru(3)	77.60(8)

Ru(1)–Ru(3)- und Ru(2)–Au–Ru(3)-Flügeln beträgt $128.22(1)^\circ$ und zeigt damit gute Übereinstimmung zu anderen Komplexen mit Butterfly-Gerüst [7–9,12]. Analog zum Clusteranion **1** [12] überspannen die Phosphidogruppen die Ru(1)–Ru(3)- und Ru(2)–Ru(3)-Kanten jeweils leicht asymmetrisch (P(1)–Ru(1) 2.387(3), P(1)–Ru(3) 2.333(3), P(3)–Ru(2) 2.372(2) und P(3)–Ru(3) 2.318(3) Å). Die Diederwinkel, die die Ru(1)–P(1)–Ru(3)- und Ru(2)–P(3)–Ru(3)-Brücken der Phosphidogruppen mit der Ru_3 -Grundfläche bilden, sind mit $115.84(1)$ und $115.35(1)^\circ$ etwas grösser als die im Ausgangscluster **1** [12]. Der Hydridligand konnte nicht lokalisiert werden; im Festkörper sollte er aufgrund der Bindungslänge die Ru(1)–Ru(2)-Kante überbrücken, im Gegensatz dazu legen die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten einer Lösung von **5a** aufgrund der chemischen Verschiebung und der Multiplizität die Ru(1)–Ru(3)-Kante nahe.

*Reaktion des Clusteranions $[\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\text{PPhC}_6\text{H}_4)]^-$ (**2**) mit Triphenylphosphingoldchlorid*

Triphenylphosphingoldchlorid reagiert mit $[\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\text{PPhC}_6\text{H}_4)]^-$ (**2**) zu dem Cluster $\text{Ru}_3\text{Au}(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_2(\text{PPh}_2)$ (**6**). Die Reaktion verläuft glatt bei Raumtemperatur in THF-Lösung; **6** lässt sich dünnschichtchromatographisch isolieren. Die Verbindung **6** bildet tiefviolette Kristalle, die nur mässig luftstabil und nur in polaren organischen Solventien gut löslich sind.



Die IR-Spektren (Tabelle 1) von **6** zeigen sechs Banden im Bereich terminaler CO-Substituenten, im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind nur die Resonanzen für die Proto-

nen der Phenylgruppen zu erkennen. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt die Resonanzen der Phosphorkerne, die alle miteinander koppeln, zwei im Bereich terminaler und eine dritte in der Region für μ_2 -Brückenliganden. Die Phosphidogruppe ist dem Signal bei δ 165 ppm zuzuordnen, das sowohl mit den Resonanzen der am Ru- als auch am Au- gebundenen PPh_3 -Liganden koppelt ($J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ 15.0, 8.0 Hz); die am Goldatom sitzende PPh_3 -Gruppe erscheint bei δ 67 ppm ebenfalls als Doppeldublett ($J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ 15.0, 3.0 Hz), und das Dublett von Dubletts bei δ 34 ppm rührt von der am Rutheniumatom sitzenden terminalen PPh_3 -Gruppe her.

Reaktionen des Clusteranions $[\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_2)_2]^-$ (1) mit Halogeniden der Zinktriade

Mit HgBr_2 und CdCl_2 reagiert das Clusteranion 1 überraschend zu den Clustern $\text{HRu}_3\text{M}(\text{CO})_8(\text{Ph})(\text{PPh}_2)_2$ (M = Hg: 7, Cd: 8). Der erwartete Clustertyp $\text{HRu}_3\text{M}(\text{CO})_8(\text{X})(\text{PPh}_2)_2$ entsteht nur mit HgBr_2 wobei sich $\text{HRu}_3\text{Hg}(\text{CO})_8(\text{Br})(\text{PPh}_2)_2$ (9) bildet. ClHgMe und ClHgPh reagieren dagegen mit 1 zu den Clustern Quecksilber-Clusters 11. ClHgPh und ClHgMe reagieren mit 1 zu den Clustern 7 und $\text{HRu}_3\text{Hg}(\text{CO})_8(\text{Me})(\text{PPh}_2)_2$ (10). Alle Cluster besitzen ein Ru_3M -Tetrahedrangeüst; im Falle von 10 konnte auch das isomere Butterfly-System spektroskopisch beobachtet werden (Schema 1).

Die strukturell analogen Cluster $\text{HRu}_3\text{M}(\text{CO})_8(\text{R})(\text{PPh}_2)_2$ 7–9 stellen rote bis tiefviolette, luft- und lichtempfindliche Substanzen dar, die nur in polaren Solventien gut löslich sind. Die Infrarotspektren der Verbindungen 7–9 zeigen nur Absorptionen terminaler CO-Liganden im Bereich von 2050 bis 1970 cm^{-1} (Tabelle 1). Neben den Signalen der Phenylprotonen zeigt das ^1H -NMR-Spektrum ein Triplett-Signal um -11 ppm mit einer Heterospin-Kopplungskonstanten von 20 Hz, was die Kopplung des Hydrids mit zwei äquivalenten μ_2 - PPh_2 -Gruppen anzeigt. Die Position des Hydridliganden ist im Gegensatz zu den Münzmetallkomplexen 3–5 nicht an einer der beiden von Phosphidogruppen überbrückten Kante, sondern an der noch ligandenfreien Ru–Ru-Kante. Aufgrund der ungewöhnlich hohen chemischen Verschiebung (höher als δ 250 ppm) in den ^{31}P -Kernresonanz-Spektren ist anzunehmen, dass die Metallfragmente $[\text{MR}]^+$ μ_3 -verknüpft sind, ausserdem finden sich für die beiden äquivalenten μ_2 - PPh_2 -Gruppen jeweils Singulett-Resonanzen. In allen Fällen sind auch die 200 Hz-Kopplungen des ^{199}Hg -Satelliten bzw. die 35 Hz-Kopplungen mit den beiden ^{113}Cd - und ^{111}Cd -Satelliten zu erkennen; die Anteile der ^{199}Hg - ^{31}P -Kopplung bzw. ^{113}Cd - ^{31}P - und ^{111}Cd - ^{31}P -Kopplungen liegen bei 17.6 bzw. 29.2% und stehen in guter Übereinstimmung mit den erwarteten Literaturwerten von 16.8 und 25.1% [15].

Im Unterschied zu den Verbindungen 7 bis 9 existiert Komplex 10 in zwei isomeren Formen, die wie die Cluster 5a und 5b nicht voneinander zu trennen sind. Das IR-Spektrum des Isomerengemischs zeigt nur Absorptionen terminaler CO-Liganden im Bereich von 2070 bis 1970 cm^{-1} . Neben den Signalen der Phenylgruppen zeigt das ^1H -NMR-Spektrum für den Komplex 10a ein breites Singulett bei δ 1.24 ppm für die am Quecksilber gebundene Methylgruppe und ein Triplett für das Hydrid bei δ -11.2 ppm, das mit zwei äquivalenten Phosphidogruppen koppelt ($J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ 18.0 Hz), für 10b zeigt sich für den Methylgruppen ein breites Signal und ein Dublett von Dubletts für den Hydridliganden, das mit den Resonanzen zweier PPh_2 -Gruppen unterschiedlicher chemischer Verschiebung koppelt ($J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ 20.0, 4 Hz). Wie zu erwarten zeigt sich im ^{31}P -NMR-Spektrum für 10a (analog

zu den Komplexen **5** und **6**) ein Singulett bei δ 259.0 ppm; das Strukturisomere **10b** zeigt hingegen bei δ 189.6 sowie δ 161.1 ppm zwei Dublettsignale ($J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ 115 Hz) für die beiden magnetisch inäquivalenten PPh_2 -Gruppen. In beiden Fällen ist die 200 Hz-Kopplung des ^{199}Hg -Satelliten zu beobachten.

Während das Anion **1** mit Hg_2Cl_2 unter Bildung von ClHgPh zum Cluster $\text{HRu}_3\text{Hg}(\text{CO})_8(\text{Ph})(\text{PPh}_2)_2$ (**7**) reagiert, tritt HgBr_2 als Reagenz in Konkurrenz zu dem sich bildenden BrHgPh , wobei sowohl die Cluster **7** als auch **5** entstehen. Verantwortlich für die Bildung von BrHgPh ist in beiden Fällen der Reaktionspartner, Anion **1**, dessen Phosphidoliganden eine Phenylgruppe abgeben können; ein solches Verhalten ist bislang nur bei aromatischen Zinnverbindungen bekannt [16]. Das vermutlich zunächst entstehende Anion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_2)(\text{PPhBr})]^-$ könnte sich rasch unter Abspalten von NaBr zu dem neutralen Komplex $\text{HRu}_3(\text{CO})(\text{PPh}_2)(\text{PPh})$ stabilisieren, welcher ebenso wie $[\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_2)(\text{PPhBr})]^-$ nicht nachgewiesen werden konnte. Sowohl HgBr_2 als auch BrHgPh sind in der Lage, mit dem vorhandenen Rest des Clusteranions **1** zu reagieren; der Phenylquecksilber-Cluster entsteht jedoch bevorzugt.

Beschreibung der Versuche

ClAuPPh_3 und $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ wurden nach publizierten Vorschriften synthetisiert [17,18]; PPh_3 , HPPH_2 , AgNO_3 , HgBr_2 , Hg_2Cl_2 , ClHgPh und ClHgMe waren käufliche Produkte. Sämtliche Synthesen wurden unter N_2 -Schutz und in N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur präparativen Dünnschichtchromatographie wurden 20×20 cm grosse Platten verwendet, die mit Macherey & Nagel-Kieselgel G/UV₂₅₄ beschichtet waren. Für die Säulenchromatographie wurde eine kühlbare Schlenkfritte von 3 cm Durchmesser und 40 cm Länge mit Merck-LC-GF₂₅₄ Kieselgel befüllt. IR-Spektren wurden an einem Perkin Elmer 1720 FT-Gerät aufgenommen. NMR-Proben wurden an Bruker WP 80, WP 200-Geräten gemessen. Die Mikroanalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor Pascher, D-5408 Remagen, durchgeführt.

Synthese der Komplexe 3 bis 5

Zu einer 0.5 mmol THF-Lösung von $[\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_2)_2]^-$ (**1**), hergestellt aus $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ und HPPH_2 [12], wurde 0.5 mmol des entsprechenden Münzmetall-halogenids (ClAuPPh_3 : 250 mg; AgNO_3 : 85 mg; $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$: 262 mg) in Gegenwart von 263 (1.0 mmol) PPh_3 gegeben. Nach einer Stunde wurde das Lösungsmittel abgezogen; die Rückstände wurden säulenchromatographisch getrennt, aus CH_2Cl_2 /Hexan kristallisiert und im Hochvakuum getrocknet.

$\text{HRu}_3\text{Cu}(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2)_2$ (**3**). Ausbeute 416 mg (68%). Gef.: C, 48.55; H, 3.08
 $\text{C}_{50}\text{H}_{36}\text{CuO}_8\text{P}_3\text{Ru}_3$ (1224.50) ber.: C, 49.04; H, 2.96%.

$\text{HRu}_3\text{Ag}(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2)_2$ (**4**). Ausbeute 470 mg (74%). Gef.: C, 47.38; H, 3.01
 $\text{C}_{50}\text{H}_{36}\text{AgO}_8\text{P}_3\text{Ru}_3$ (1268.83) ber.: C, 47.33; H, 2.86%.

$\text{HRu}_3\text{Au}(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2)_2$ (**5**). Ausbeute 590 mg (87%). Gef.: C, 43.95; H, 2.84
 $\text{C}_{50}\text{H}_{36}\text{AuO}_8\text{P}_3\text{Ru}_3$ (1357.93) ber.: C, 44.23; H, 2.67%.

Synthese des Komplexes 6

Zu einer 0.25 mmol THF-Lösung von $[\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\text{PPhC}_6\text{H}_4)]^-$ (**2**), hergestellt aus $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ und PPh_3 unter Rückfluss [13], wurden 125 mg (0.25

mmol) ClAuPPh_3 gegeben. Nach zwei Stunden wurde das Lösungsmittel bis zur Trockne eingedampft; die Rückstände wurden säulenchromatographisch gereinigt, in CH_2Cl_2 kristallisiert und im Hochvakuum getrocknet.

$\text{Ru}_3\text{Au}(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_2(\text{PPh}_2)$ (6). Ausbeute 249 mg (68%). Gef.: C, 46.54; H, 2.99 $\text{C}_{57}\text{H}_{40}\text{AuO}_9\text{P}_3\text{Ru}_3$ (1462.04) ber.: C, 46.82; H, 2.75%.

Synthese der Komplexe 7 bis 10

Zu einer 0.4 mmol THF-Lösung von $[\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_2)_2]^-$ wurde 0.5 mmol des entsprechenden Salzes gegeben (HgBr_2 : 155 mg, ClHgPh : 125 mg, ClHgMe : 100 mg, CdCl_2 : 80 mg). Die Reaktion der Quecksilbersalze wurde zwei Stunden, im Falle des Cadmiumsalzes zwei Wochen unter Rühren bei Raumtemperatur belassen; das Lösungsmittel wurde eingedampft, die Substanzen dünnenschichtchromatographisch, das ClHgPh -Produkt säulenchromatographisch, getrennt; die Produkte wurden in CH_2Cl_2 /Hexan-Mischungen kristallisiert und im Hochvakuum getrocknet.

$\text{HRu}_3\text{Hg}(\text{CO})_8(\text{Ph})(\text{PPh}_2)_2$ (7). Ausbeute 344 mg (73%). Gef.: C, 38.40; H, 2.23 $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{HgO}_8\text{P}_2\text{Ru}_3$ (1176.37) ber.: C, 38.80; H, 2.23%.

$\text{HRu}_3\text{Cd}(\text{CO})_8(\text{Ph})(\text{PPh}_2)_2$ (8). Ausbeute 119 mg (27%). Gef.: C, 42.44; H, 2.67 $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{CdO}_8\text{P}_2\text{Ru}_3$ (1088.08) ber.: C, 41.94; H, 2.40%.

$\text{HRu}_3\text{Hg}(\text{CO})_8(\text{Br})(\text{PPh}_2)_2$ (9). Ausbeute 97 mg (21%). Gef.: C, 32.57; H, 2.01 $\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{BrHgO}_8\text{P}_2\text{Ru}_3$ (1151.16) ber.: C, 32.60; H, 1.80%.

$\text{HRu}_3\text{Hg}(\text{CO})_8(\text{Me})(\text{PPh}_2)_2$ (10). Ausbeute 241 mg (48%). Gef.: C, 37.82; H, 2.21 $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{HgO}_8\text{P}_2\text{Ru}_3$ (1114.30) $0.5 \times \text{C}_5\text{H}_{12}$ -Addukt ber.: C, 37.07; H, 2.62%.

Kristalldaten und Röntgenstrukturanalyse von 5a

Raumgruppe $P2_1/a$; Gitterkonstanten a 14.731(7), b 18.095(9), c 19.418(9) Å, β 103.39(3)°, D_c (berechnet für $Z = 4$) 1.791 g cm⁻³; alle Röntgenmessungen mit Mo- K_α -Strahlung (Stoe-Siemens AED 2 Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator, λ 0.71073 Å, Raumtemperatur).

Intensitätsdaten. ω/θ -Betrieb, $2\theta_{\text{max}}$ 22.5°; insgesamt wurden 5906 unabhängige Reflexe mit $F_o > 5\sigma(F_o)$ verwendet. Eine numerische Absorptionskorrektur wurde mit SHELX-76 [19] durchgeführt; Transmission 0.598 (max), 0.465 (min). Strukturbestimmung mit SHELXS-86 [20], alle weiteren Berechnungen mit NRCVAX [21] durchgeführt. Für die Wasserstoffatome wurden idealisierte Positionen angenommen mit U_{iso} 0.08 Å²; der verbrückende Hydridligand konnte nicht lokalisiert werden; Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren nach dem block-diagonal-Verfahren bis $R = 0.034$ und $R_w = 0.051$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.005(F_o^2)$. Restelektronendichte in abschliessender Differenztafel 1.08 (max) nahe bei Ru(1), -0.92 (min) eÅ⁻³. Die Atomkoordinaten können von der Cambridge Crystallographic Data Centre angefordert werden.

Dank

Für finanzielle Unterstützung sind wir dem Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique und der Stiftung Volkswagenwerk zu grossem Dank verpflichtet. Dem Johnson Matthey Technologie Centre danken wir für eine Spende Ruthenium(III)-chloridhydrat.

Literatur

- 1 G.L. Geoffroy in B.C. Gates, L. Guzzi und H. Knözinger (Hrsg.), *Metal Clusters in Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 1986, S. 3.
- 2 B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby und A.J. Whitton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 401.
- 3 C.M. Hay, B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby und A.J. Whitton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 2091.
- 4 G. Süss-Fink, G.F. Schmidt und F. Neuman, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 5 M.J. Mays, P.R. Raithby, P.L. Taylor und K. Henrick, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) C45.
- 6 M.J. Mays, P.R. Raithby, P.L. Taylor und K. Henrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 959.
- 7 S.S. Brown, S. Hudson und I.D. Salter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 1967.
- 8 M.I. Bruce, M.L. Williams, J.M. Patrick, B.W. Skelton und A.H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 2557.
- 9 C. Barner-Thorsen, K.I. Hardcastle, E. Rosenberg, J. Siegel, A.M. Manotti-Lanfredi, A. Tiripicchio und M. Tiripicchio-Camellini, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 4306.
- 10 L.W. Bateman, M. Green, J.A.K. Howard, K.A. Mead, R.M. Mills, I.D. Salter, F.G.A. Stone und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 773.
- 11 J. Evans, P.M. Stroud und M. Webster, *Organometallics*, 8 (1989) 1270.
- 12 H. Jungbluth, G. Süss-Fink, M.A. Pellinghelli und A. Tiripicchio, *Organometallics*, im Druck.
- 13 H. Jungbluth, G. Süss-Fink, M.A. Pellinghelli und A. Tiripicchio, *Organometallics*, 8 (1989) 925.
- 14 W.D.S. Motherwell und W. Clegg, *PLUTO*, Program for Plotting Molecular and Crystal Structures, University of Cambridge, England, 1978.
- 15 C. Brevard und P. Granger, *Handbook of High Resolution Multinuclear NMR*, Wiley, New York, 1981.
- 16 J.L. Wardell, *Adv. Chem. Ser.*, 157 (1976) 113.
- 17 G. Brauer, (Hrsg.), *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke, Stuttgart, Band III, 1962 S. 2019.
- 18 G.J. Kubas, *Inorg. Synth.*, 19 (1979) 90.
- 19 G.M. Sheldrick, *SHELX-76*, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England, 1976.
- 20 G.M. Sheldrick, *SHELXS-86*. Program for Crystal Structure Determination, University of Göttingen, German Federal Republic, 1986.
- 21 E.J. Gabe, F.L. Lee und Y. Le Page in G.M. Sheldrick, C. Krüger und R. Goddard (Herausgeber), *Crystallographic Computing 3*, Oxford University Press, Oxford, 1985, S. 167.