

Journal of Organometallic Chemistry, 391 (1990) 395–402
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 20837

Fixierung von Hydrazinen und Hydrazone an dreikernigen Rutheniumclustern: Synthese und Molekülstruktur von $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-NHNH}_2)$

Thomas Jenke, Helen Stoeckli-Evans und Georg Süss-Fink *

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel, Suisse.

(Eingegangen den 13. Februar 1990)

Abstract

Hydrazines and hydrazones were found to react thermally with $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ with fixation of the intact N–N unit as a μ_3 -bridging ligand to the triangular metal framework. The X-ray diffraction study of the parent compound $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-NHNH}_2)$ (**1**) shows an almost undistorted hydrazido moiety coordinated as a tripodal handle to a near isosceles metal triangle.

Zusammenfassung

Hydrazine und Hydrazone reagieren thermisch mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ unter Fixierung der intakten N–N-Einheit als μ_3 -Brückenligand an den triangularen Metallverband. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Grundkörpers $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-NHNH}_2)$ (**1**) zeigt eine fast unverzerrte Hydrazidoeinheit, die als dreibeiniger Henkel an ein annähernd gleichseitiges Metalldreieck koordiniert ist.

Einleitung

In den letzten Jahren war die Substitution von Carbonylgruppen an Tri-rutheniumdodecacarbonyl mit mono-, di- oder tridenten Phosphan- oder Arsanliganden Gegenstand intensiver Untersuchungen [1]. So konnten neben achiralen auch viele chirale phosphorhaltige Liganden wie DIOP oder Cyclophos am Metallgerüst verankert werden [2]. Mit stickstoffhaltigen Liganden ist dagegen eine solche Vielfalt *N*-funktionalisierter Ru_3 -Cluster nicht bekannt [1]. In den meisten Fällen wird mit stickstoffhaltigen Ligandensystemen die Fragmentierung des Metallverbandes beobachtet: So führt die Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit Schiffschen Basen zu mononuklearen Komplexen [3,4], mit Diazabutadien (DAB) [5,6] oder Pyrazol [7,8] zu zweikernigen Verbindungen. Bei den unter milden Bedingungen ablaufenden

den Reaktionen mit Aminen werden entweder carbamoylverbrückte Cluster [9,10] oder μ_2 -*N*-verbrückte Cluster erhalten, wie im Fall des Anilins [11]. Bei Hydrazinen ist nur die Reaktion mit Osmiumclustern bekannt; sie führt unter Bruch der N-N-Bindung zu trinuklearen Harnstoff- und Isocyanatverbindungen [12]. Wir

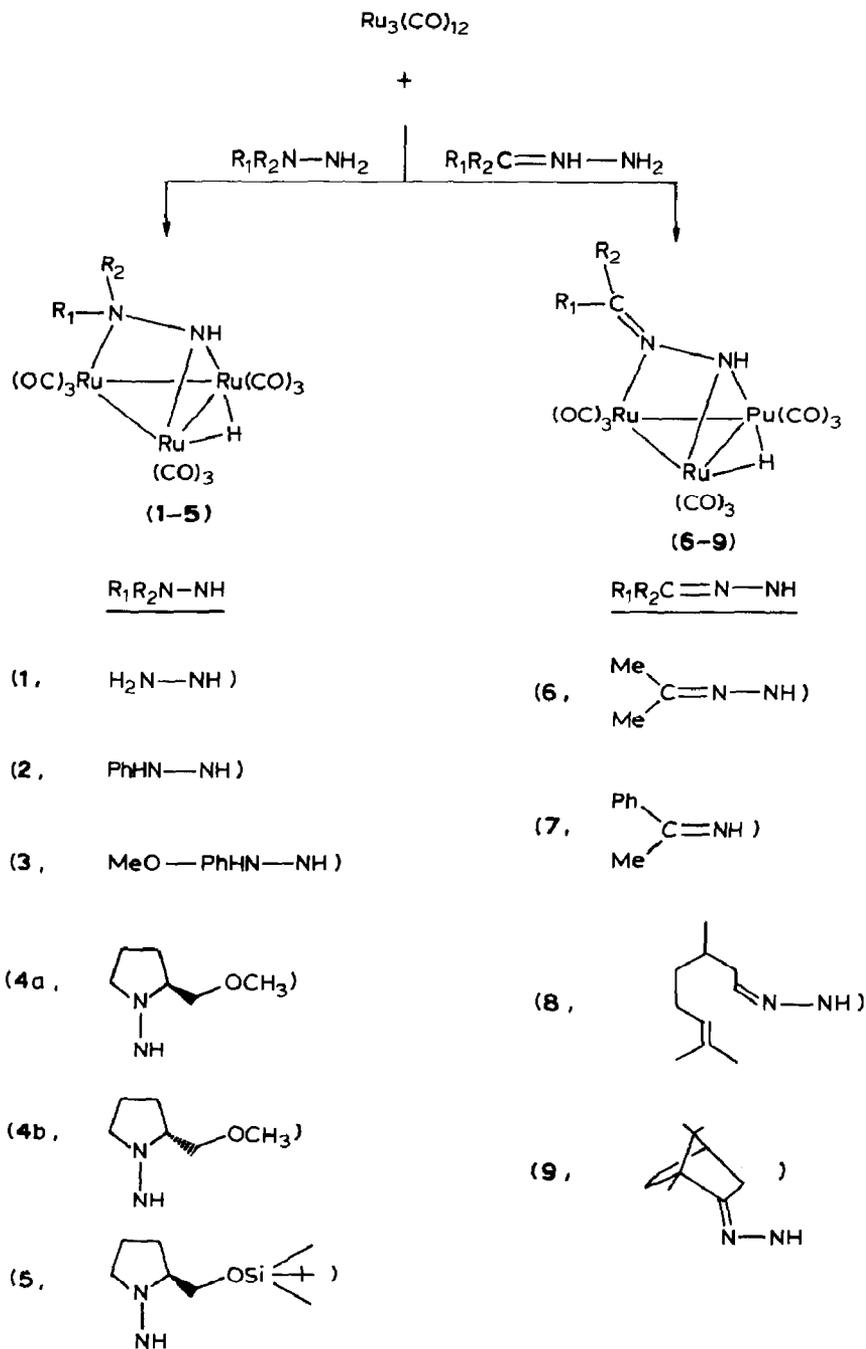


Fig. 1

berichten hier über die Fixierung chiraler und achiraler Hydrazine und Hydrazone an dreikernige Rutheniumcluster, wobei die N–N-Bindung intakt bleibt.

Ergebnisse und Diskussion

Dodecacarbonyltriruthenium reagiert in THF mit einem zweifachen Überschuß an Hydrazinen oder Hydrazonen innerhalb von 6 Stunden zu den Komplexen $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-NHN}^1\text{R}^2)$ (1–5) bzw. $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-NHN}=\text{CR}^1\text{R}^2)$ (6–9) (Fig. 1). Die Reaktion mit Hydrazin verläuft bei Raumtemperatur, für die anderen Derivate sind 70°C erforderlich. Die Verbindungen liegen nach der dünnschichtchromatographischen Reinigung als gelbe, mäßig luftempfindliche Feststoffe vor, die in organischen Solventien gut löslich sind.

Das Infrarotspektrum (Tab. 1) zeigt ausschließlich Absorptionen terminaler Carbonylliganden; das Absorptionenmuster entspricht dem, wie es für neun Carbonylliganden einer $\text{Ru}_3(\text{CO})_9$ -Einheit erwartet werden kann. Die $\nu(\text{NH})$ -Schwingungen liegen für alle Verbindungen im Bereich von 3312 bis 3200 cm^{-1} ,

Tabelle 1

IR- und $^1\text{H-NMR}$ Daten der Komplexe 1–9

	IR ^a				$^1\text{H-NMR}^b$
	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\delta(\text{NH})$	
1	2085 m, 2054 s, 2033 vs, 2008 s, 1989 s, 1973 w, 1963 w, 1958 w	3322 3280		1604	^d 5.43 s (1H), 3.62 s (1H), –12.66 s (1H)
2	2084 m, 2054 vs, 2034 vs, 2008 s, 1999 w, 1988 s, 1957 vw	3292 3245	3151 3025 2912	1588	^c 7.24 m (5H), 4.29 s (1H), 1.50 s (1H), –12.32 s (1H)
3	2083 m, 2053 vs, 2033 vs, 2008 s, 2001 sh, 1988 s, 1954 w	3300 3245	3148 3034 2932	1602 1587	^c 7.06 m (5H), 5.16 s (1H), 3.76 s (3H), 1.50 s (1H), –12.49 s (1H)
4a	2082 m, 2053 vs, 2031 vs, 2005 vs, 1991 vs, 1973 w, 1962 w	3270 3200	2967 2931	1624	^d 3.85 s (2H), 3.35 s (2H), 3.03 m (2H), 2.39 m (2H), 1.82 m (4H), –12.83 s (1H)
4b	2082 m, 2053 vs, 2031 vs, 2005 vs, 1991 s, 1973 w, 1962 w	3270 3200	2967 2931	1623	^d 1.87 s (2H), 3.35 s (3H), 3.03 m (2H), 2.40 m (2H), 1.84 m (4H), –12.80 s (1H)
5	2083 m, 2054 vs, 2032 vs, 2007 vs, 1992 s, 1973 w, 1945 w, 1824 wbr	3222 3200	2973 2935	1619	^d 4.0–2.8 m (4H), 2.6–1.8 m (6H), 0.89 m (9H), 0.05 s (6H), –12.85 s (1H)
6	2084 m, 2053 s, 2035 vs, 2005 vs, 1990 s, 1969 w	3210	2964 2938	1609	^d 5.55 s (2H), 2.74 s (3H), 2.61 s (3H), –13.12 s (1H)
7	2083 m, 2052 vs, 2034 vs, 2005 vs, 1990 s, 1967 w	3206	3058 2964	1627	^c 7.23 m (5H), 6.88 s (1H), 2.14 s (3H), –13.23 s (1H)
8	2085 m, 2057 vs, 2036 vs, 2009 vs, 1996 s, 1976 w, 1967 w	3312	2963 2919	1633	^d 5.03 m (1H), 2.48–0.87 m (17H), –13.07 s (1H)
9	2082 m, 2052 vs, 2031 vs, 2004 vs, 1989 s, 1973 w, 1962 m	3310	2965	1683	^d 6.37 s (1H), 1.97–1.59 m (7H), 1.42 s (3H), 0.88 s (3H), 0.69 s (3H), –13.05 s (1H)

^a $\nu(\text{CO})$ in Cyclohexan, andere in KBr. ^b RT, in ppm. ^c in CD_2Cl_2 . ^d in CDCl_3 .

sind aber bei den pyrrolidinsubstituierten Clustern **4a,b** und **5** aufgrund geringer Schwingungsenergie nur schwer zu identifizieren. Die Deformationsschwingungen $\delta(\text{NH})$ sind um 1600 cm^{-1} und fallen bei den hydrazonfunktionalisierten Verbindungen **6–9** mit den $\nu(\text{N}=\text{C})$ -Schwingungen zusammen, die im gleichen Wellenlängenbereich absorbieren.

Im $^1\text{H-NMR}$ (Tab. 1) werden die Resonanzen der jeweiligen organischen Liganden im erwarteten Bereich beobachtet und zeigen keine evidenten Differenzen zu den unkoordinierten, freien Liganden. Das Resonanzsignal des hydridischen Wasserstoffs der Hydrazidokomplexe **1–5** tritt zwischen -12.32 und -12.85 ppm auf; im Fall der Hydrazonidocluster **6–9** sind diese leicht zu höherem Feld auf -13.07 bis -13.23 ppm verschoben.

Beschreibung der Molekülstruktur von **1**

An einem Einkristall des Grundkörpers **1** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt: Das Molekül zeigt die in Fig. 2 dargestellte Struktur, die mit ORTEP-II erarbeitet wurde [13]; ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 2 aufgeführt. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle **A** und **B**, deren Bindungsabstände und -winkel sich geringfügig unterscheiden. Der Hauptunterschied zwischen **A** und **B** besteht in den Ru–H-Abständen der Hydridbrücke, die deutlich asymmetrisch gebunden ist ($1.71(7)$, $1.57(7)$ Å in **A** und $1.91(6)$, $1.71(6)$ Å in **B**). Das Molekül **1** wird von einem annähernd gleichschenkeligen Ru_3 -Dreieck gebildet, dessen Metall–Metall-Abstände ($2.775(1)$, $2.739(1)$, $2.736(1)$ Å in **A**, $2.764(1)$, $2.746(1)$, $2.736(1)$ Å in **B**) alle kürzer sind als die im regulären $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, die zu 2.854 Å gefunden werden [14]. Der Hydrazidoligand sitzt als dreibeiniger Henkel auf dem dreikernigen Metallgerüst: N(1) ist fast symmetrisch an Ru(1) und

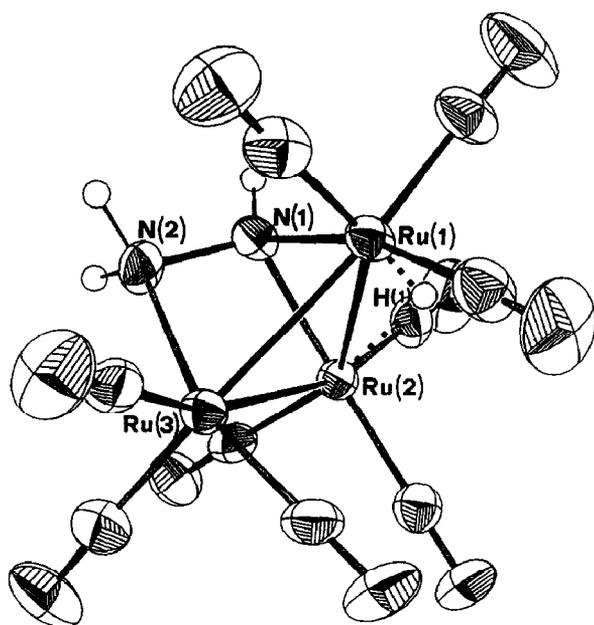


Fig. 2. ORTEP-Plot [13] (50% Wahrscheinlichkeit) von $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-NHNH}_2)$ (**1**).

Tabelle 2

Wichtige Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) in der Molekülstruktur von $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-NHNH}_2)$ (**1**)

Molekül A		Molekül B	
Ru(1)–Ru(2)	2.7746(6)	Ru(1)–Ru(2)	2.7638(6)
Ru(1)–Ru(3)	2.7387(6)	Ru(1)–Ru(3)	2.7461(5)
Ru(1)–N(1)	2.102(4)	Ru(1)–N(1)	2.113(4)
Ru(1)–H(1)	1.71(7)	Ru(1)–H(1)	1.91(6)
Ru(2)–Ru(3)	2.7358(5)	Ru(2)–Ru(3)	2.7355(5)
Ru(2)–N(1)	2.101(4)	Ru(2)–N(1)	2.109(4)
Ru(2)–H(1)	1.57(7)	Ru(2)–H(1)	1.71(6)
Ru(3)–N(2)	2.190(4)	Ru(3)–N(2)	2.157(4)
N(1)–N(2)	1.452(5)	N(1)–N(2)	1.458(5)
Ru(2)–Ru(1)–Ru(3)	59.50(1)	Ru(2)–Ru(1)–Ru(3)	59.53(1)
Ru(2)–Ru(1)–N(1)	48.68(10)	Ru(2)–Ru(1)–N(1)	49.06(1)
Ru(3)–Ru(1)–N(1)	66.38(10)	Ru(3)–Ru(1)–N(1)	66.17(10)
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	59.60(1)	Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	59.91(1)
Ru(1)–Ru(2)–N(1)	48.69(10)	Ru(1)–Ru(2)–N(1)	49.16(10)
Ru(3)–Ru(2)–N(1)	66.44(10)	Ru(3)–Ru(2)–N(1)	66.43(10)
Ru(1)–Ru(3)–Ru(2)	60.91(2)	Ru(1)–Ru(3)–Ru(2)	60.56(2)
Ru(1)–Ru(3)–N(2)	71.37(10)	Ru(1)–Ru(3)–N(2)	71.08(1)
Ru(2)–Ru(3)–N(2)	70.86(10)	Ru(2)–Ru(3)–N(2)	71.82(1)
Ru(1)–N(1)–Ru(2)	82.63(3)	Ru(1)–N(1)–Ru(2)	81.78(14)
Ru(1)–N(1)–N(2)	108.51(25)	Ru(1)–N(1)–N(2)	106.6(3)
Ru(2)–N(1)–N(2)	107.4(3)	Ru(2)–N(1)–N(2)	107.7(3)
Ru(3)–N(2)–N(1)	93.61(3)	Ru(3)–N(2)–N(1)	94.93(24)
Ru(1)–H(1)–Ru(2)	115(4)	Ru(1)–H(1)–Ru(2)	99(3)

Ru(2) gebunden; die entsprechenden Abstände betragen 2.102(4) und 2.101(4) Å in **A** sowie 2.113(4) und 2.109(4) Å in **B**. Der N(2)–Ru(3)-Abstand ist mit 2.190(4) bzw. 2.157(4) Å etwas länger. Die drei Rutheniumatome weisen eine erheblich verzerrte oktaedrische Konfiguration auf. Dagegen ist das H₂N–NH-Fragment praktisch unverzerrt an das Metall koordiniert. Der N(1)–N(2)-Bindungsabstand fällt mit 1.452(5) Å in **A** bzw. 1.458(5) Å in **B** in den Erwartungsbereich einer typischen N–N-Einfachbindung [15].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N₂-Schutzgas in gut getrockneten und mit Stickstoff gesättigten Lösemitteln durchgeführt. Die Hydrazine waren käufliche Produkte, (*S*)-Aminodimethyl-*t*-butylsilyloxymethylpyrrolidin wurde freundlicherweise durch Prof. D. Enders, RWTH Aachen, zur Verfügung gestellt. Die Hydrazone wurden nach publizierten Methoden synthetisiert: Acetonhydrazon [16], Acetophenonhydrazon [17], Citronellalhydrazon [18] und Campherhydrazon [19].

Zur präparativen Dünnschichtchromatographie wurden 20 × 20 cm große Platten verwendet, die mit ICN Silica 60 GF₂₅₄ beschichtet waren.

IR-Spektren: Perkin Elmer 1720; ¹H-NMR: Bruker WP 80; Mikroanalysen: Carlo Erba Elementar Analyser 1106.

Tabelle 3
Analyse Daten und Ausbeute für Komplexe 1-9

Komplex ^a	Farbe	Ausbeute (mg)	Summenformel	Analyse (Gef. (ber.)(%))		
				C	H	N
HRu ₃ (CO) ₉ (μ ₃ -NHNH ₂) (1)	Gelb	52 (18%)	C ₉ H ₄ N ₂ O ₉ Ru ₃ (587.35)	18.60 (18.40)	0.87 (0.69)	4.80 (4.77)
HRu ₃ (CO) ₉ (μ ₃ -NHNHPh) (2)	Gelb	185 (56%)	C ₁₅ H ₈ N ₂ O ₉ Ru ₃ (663.45)	26.99 (27.16)	1.28 (1.22)	4.22 (4.22)
HRu ₃ (CO) ₉ (μ ₃ -NHNHPh-4OMe) (3)	Gelb	176 (51%)	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₁₀ Ru ₃ (693.47)	27.79 (27.71)	1.49 (1.45)	4.13 (4.04)
HRu ₃ (CO) ₉ [(S)-μ ₃ -NHN(CH ₂) ₃ CHCH ₂ OCH ₃] (4a)	Gelb	109 (32%)	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₁₀ Ru ₃ (685.49)	26.50 (26.28)	1.89 (2.06)	4.13 (4.09)
HRu ₃ (CO) ₉ [(R)-μ ₃ -NHN(CH ₂) ₃ CHCH ₂ OCH ₃] (4b)	Gelb	109 (32%)	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₁₀ Ru ₃ (685.49)	26.35 (26.28)	1.84 (2.06)	4.24 (4.09)
HRu ₃ (CO) ₉ [(S)-μ ₃ -NHN(CH ₂) ₃ CHCH ₂ OSi(CH ₃) ₂ (^t Bu)] (5)	Gelb	46 (12%)	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₁₀ Ru ₃ Si (785.73)	29.83 (30.57)	3.21 (3.33)	3.69 (3.56)
HRu ₃ (CO) ₉ [μ ₃ -NHN=C(CH ₃) ₂] (6)	Gelb	116 (37%)	C ₁₂ H ₈ N ₂ O ₉ Ru ₃ (627.41)	23.21 (22.97)	1.21 (1.28)	4.44 (4.46)
HRu ₃ (CO) ₉ [μ ₃ -NHN=C(Ph)(CH ₃)] (7)	Gelb	162 (47%)	C ₁₇ H ₁₀ N ₂ O ₉ Ru ₃ (689.48)	29.62 (29.61)	1.56 (1.46)	4.08 (4.06)
HRu ₃ (CO) ₉ [(rac)-μ ₃ -NHN=CHCH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ - CH=C(CH ₃) ₂] (8)	Gelb	123 (34%)	C ₁₉ H ₂₀ N ₂ O ₉ Ru ₃ (723.59)	32.02 (31.54)	2.92 (2.79)	3.92 (3.87)
HRu ₃ (CO) ₉ [(R)-μ ₃ - NHN=CCH ₂ CH(C(CH ₃) ₂)CH ₂ CH ₂ CCH ₃] (9)	Gelb	202 (56%)	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₉ Ru ₃ (721.57)	30.96 (31.63)	2.55 (2.52)	3.87 (3.88)

^a Alle Komplexe sind Feststoffe.

Synthese der Komplexe 1–9

Zu einer Lösung von 0.5 mmol (320 mg) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in 50 ml THF werden 1.5 mmol des entsprechenden Hydrazins oder Hydrazons gegeben. Bei einer Heizbadtemperatur von 20 °C (1) bzw. 70 °C (2–9) wird bis zum vollständigen Umsatz gerührt (1: 0.5 h, 2–9: 7 h). Nach Entfernen des Lösemittels werden die Rohprodukte wie folgt gereinigt: 1 wird mit Pentan extrahiert und dünnenschichtchromatographisch isoliert (Cyclohexan/Methylenchlorid 2/8); 2–9 werden in CH_2Cl_2 aufgenommen und ebenfalls dünnenschichtchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/Methylenchlorid 7/3). Die Substanzen werden anschließend mit Diethylether extrahiert, aus einem Gemisch von Methylenchlorid/Pentan kristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Ergebnisse siehe Tab. 3.

Kristalldaten und Röntgenstrukturanalyse von 1

Raumgruppe $P\bar{1}$, Gitterkonstanten a 9.388(1), b 13.074(1), c 14.409(1) Å, α 68.31(1), β 86.94(1), γ 81.98(1)°, D_c (berechnet für $Z = 4$) 2.397 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, $2\theta_{\text{max}}$ 50°; insgesamt wurden 5720 unabhängige Reflexe erfaßt; es wurden 4920 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ verwendet, Strukturbestimmung mit SHELXS-86 [20].

Alle weiteren Berechnungen wurden mit NRCVAX [21] durchgeführt. Wasserstoffatome wurden in der Differenztafel gefunden und isotrop verfeinert; Verfeinerungen mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome ausser H nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate bis $R = 0.033$ und $R = 0.048$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.003(F_o^2)$, Restelektronendichte in abschließender Differenztafel +1.06(max) in der Nähe eines Rutheniumatoms -1.59 (min) eÅ⁻³. Die resultierenden Atomparameter können vom Cambridge Crystallographic Data Centre angefordert werden.

Dank

Für finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk, dem Minister für Forschung und Wissenschaft des Landes Nordrhein-Westfalen sowie dem Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique. Zu Dank verpflichtet sind wir darüber hinaus Herrn Prof. Dr. P. Paetzold, dem geschäftsführenden Direktor des Instituts für Anorganische Chemie der RWTH Aachen, für die Überlassung von Institutsmitteln sowie dem Johnson-Matthey Technology Centre für eine Spende von Ruthenium(III)chlorid-Hydrat.

Literatur

- 1 G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, Vol. 4, S. 843 ff.
- 2 G. Süss-Fink und H. Jungbluth, *J. Organomet. Chem.*, 352 (1988) 185.
- 3 F. Calderazzo, C. Floriani und F. L'Éplattenier, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 1378.
- 4 R.L. Bennet, M.I. Bruce, B.L. Goodall, M.Z. Iqbal und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1787.

- 5 L.H. Staal, L.H. Polm, R.W. Balk, G. van Koten, K. Vrieze und A.M.F. Brouwers, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3343.
- 6 L.H. Staal, L.H. Polm, K. Vrieze, F. Ploeger und C.H. Stam, *J. Organomet. Chem.*, 199 (1980) C13.
- 7 J.A. Cabeza, L.A. Oro, A. Tiripicchio und M. Tiripicchio-Camellini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 1437.
- 8 F. Neumann und G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 367 (1989) 175.
- 9 R. Szostak, C.E. Strouse und H.D. Kaesz, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 243.
- 10 G. Süß-Fink, Th. Jenke, H. Heitz, M.A. Pellinghelli und A. Tripicchio, *J. Organomet. Chem.*, 379 (1989) 311.
- 11 E. Sappa und L. Milone, *J. Organomet. Chem.* 61 (1973) 383.
- 12 A.J. Deeming, J. Ghatak, D.W. Owen und R. Peters, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 392.
- 13 C.K. Johnson, ORTEP-II, Report 5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA.
- 14 M.R. Churchill, F.J. Hollander und J.P. Hutchinson, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2655.
- 15 F. Bottomley, *Quart. Rev.*, 24 (1970) 617.
- 16 H. Staudinger und A. Gaule, *Ber. dt. Chem. Ges.*, 49 (1916) 1905.
- 17 G. Lock und K. Stoch, *Ber. dt. Chem. Ges.*, 77 (1944) 293.
- 18 W. Kerp und P. Wöhler, *Chem. Zentralbl.* 1909 II, 708.
- 19 N. Kishner, *Chem. Zentralbl.* 1911 II, 363.
- 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 (Hrsg.), NRCVAX, Crystallographic Computing 3, Oxford University Press, Oxford, 1985, 167.