

**Bisoximato-verbrückte Zweikernkomplexe des Rutheniums:
Synthese und Molekülstruktur von
 $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-ONCMe}_2)_2(\text{HONCMe}_2)_2$ und von
 $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-ONCMe}_2)_2[\text{S}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]_2$**

M. Langenbahn, H. Stoeckli-Evans und G. Süss-Fink *

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

(Eingegangen den 10. Mai 1990)

Abstract

The thermal reaction of $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ with oximes leads with fragmentation of the trinuclear metal framework to bisoximato-bridged dinuclear complexes of the type $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-ONCR}^1\text{R}^2)_2\text{L}_2$, with L representing intact oxime ligands which, in the case of less bulky substituents R^1 and R^2 , remain bonded as such; with sterically more demanding substituents only complexes can be isolated in which the axial oxime ligands are replaced by triphenyl phosphine. The single-crystal X-ray structure analysis of $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-ONCMe}_2)_2(\text{HONCMe}_2)_2$ (**1**) and of $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-ONCMe}_2)_2[\text{S}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]_2$ (**12**) show a sawhorse-like arrangement of the $\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ backbone with C_2 -symmetry. In **1** intramolecular hydrogen bonds were observed between the bridging oximato and the terminal oxime ligands.

Zusammenfassung

Die thermische Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit Oximen führt unter Bruch des Metallverbandes zu bisoximato-verbrückten Zweikernkomplexen des Typs $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-ONCR}^1\text{R}^2)_2\text{L}_2$, wobei L intakte Oximliganden repräsentieren, die im Fall wenig sperriger Substituenten R^1 und R^2 als solche gebunden bleiben; bei sperrigen Resten lassen sich jedoch nur Komplexe isolieren, in denen die axialen Oximliganden durch Triphenylphosphin substituiert sind. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-ONCMe}_2)_2(\text{HONCMe}_2)_2$ (**1**) und von $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-ONCMe}_2)_2[\text{S}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]_2$ (**12**) zeigen eine sägebockartige Anordnung des $\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ -Rückgrates mit C_2 -Symmetrie. Bei **1** wurden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den verbrückenden Oximato- und den terminalen Oximliganden beobachtet.

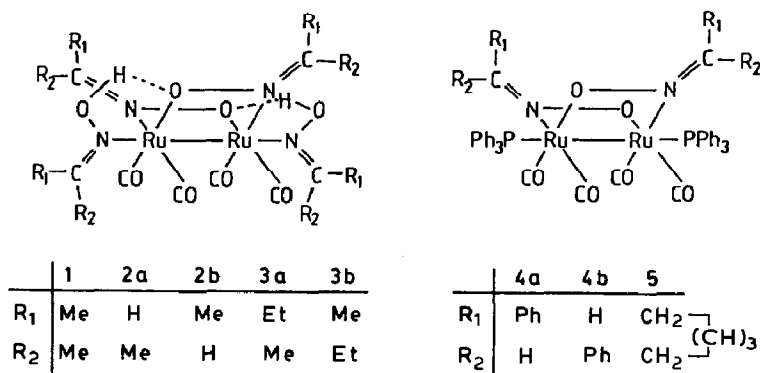
Einleitung

Die 1962 beschriebenen Cyclopentadienyl- und Carboxylatokomplexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ [1] und $[\text{Ru}_2(\text{CO})_2(\text{OOCR})_2]_n$ [2] waren nicht nur die ersten Zweikernkomplexe des Rutheniums, sie blieben lange Zeit auch typische Stammverbindungen, deren Chemie stark ausgebaut wurde [3–6]. Inzwischen ist es gelungen, Dirutheniumkomplexe mit Atomen der Elemente der vierten bis siebten Hauptgruppe des Periodensystems in den Brückenpositionen zu synthetisieren [7–14]. An *N,O*-verbrückten Systemen sind bisher aber lediglich Oxipyridinatokomplexe des Typs $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{NC}_5\text{H}_4\text{O})_2\text{L}_2$ bekannt [15]. Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung der Oximatokomplexe des Typs $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{ONCR}^1\text{R}^2)_2\text{L}_2$ aus Dodecacarbonyltriruthenium und Oximen.

Ergebnisse und Diskussion

Dodecacarbonyltriruthenium reagiert unter thermischer Aktivierung in Cyclohexan mit einem Überschuß des jeweiligen Oxims zu Komplexen des Typs $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-ONCR}^1\text{R}^2)_2(\text{ONCR}^1\text{R}^2)_2$. Bei Oximen mit sperrigen Resten wie Benzaldehydoxim oder Cyclohexanonoxim werden die intakten, axialständigen Oximliganden nur sehr locker gebunden, und die Komplexe sind nicht mehr unzersetzt isolierbar. Stabile Produkte werden durch Substitution der axialen Liganden mit Triphenylphosphin erhalten. Die Verbindungen 1–5 liegen nach der chromatographischen Reinigung als blaßgelbe bis gelbe, mäßig luftstabile Feststoffe vor, die in organischen Solventien gut löslich sind.

In den Infrarot-Lösungsspektren (Tab. 1) von 1–5 treten drei Hauptbanden mit dem typischen Intensitätsmuster (sehr stark, stark, sehr stark) im Bereich terminaler CO-Liganden auf. Daneben zeigen sich je eine schwache Schulter oder Bande im Bereich der höchst- und der niedrigfrequentesten Schwingung. Die erwarteten C=N-Schwingungen werden nur schwach im Bereich um 1600 cm^{-1} beobachtet. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 1–5 zeigen (Tab. 1), daß im Fall von unsymmetrischen Oximliganden *cis-trans*-Isomere vorliegen. Bei 2 wird die eine Spezies zu 95% gebildet; hierbei macht sich die mengenmäßig geringer vorhandene Form durch ein tieffeldverschobenes Quartett bei 7.73 ppm (5.98 Hz) und einem zugehörigen



Schema 1.

Tabelle 1

IR, $^1\text{H-NMR}$ und $^{31}\text{P-NMR}$ Daten der Komplexe 1–5

Komplex	IR (cm^{-1}) ^a	$^1\text{H-NMR}$ (ppm) ^b	$^{31}\text{P-NMR}$ (ppm) ^c
$\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{ONCMe}_2)_2(\text{HONCMe}_2)_2$ (1)	$\nu(\text{CO})$: 2076sh/w, 2019vs, 1974s, 1934vs, 1907sh/w $\nu(\text{CN})$: 1606w	10.10s(2H), 2.29s(6H), 2.07s(6H), 1.97s(6H), 1.82s(6H)	–
$\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{ONCHMe})_2(\text{HONCHMe})_2$ (2)	$\nu(\text{CO})$: 2078vw, 2024vs, 1977s, 1940vs, 1910sh/w $\nu(\text{CN})$: 1622w	10.18s(2H), 7.17q(5.62 Hz, 2H), 6.46q(5.58 Hz, 2H), 2.08d(5.60 Hz, 6H), 1.88d(5.60 Hz, 6H)	–
$\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{ONCEtMe})_2(\text{HONCEtMe})_2$ (3)	$\nu(\text{CO})$: 2072w, 2019vs, 1974s, 1933vs, 1903w $\nu(\text{CN})$: 1608w	10.17s(2H), 2.80–1.81m(20H), 1.31–0.88m(12H)	–
$\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{ONC}_6\text{H}_{10})_2(\text{PPh}_3)_2$ (4)	$\nu(\text{CO})$: 2060vw, 2012vs, 1974s, 1940vs, 1906sh/w $\nu(\text{CN})$: 1605w	7.80–7.35m(30H), 2.91–1.07m(20H)	15.1s
$\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{ONCHPh})_2(\text{PPh}_3)_2$ (5)	$\nu(\text{CO})$: 2053vw, 2017vs, 1977s, 1946vs, 1915sh $\nu(\text{CN})$: 1597m, 1585w, 1560w	7.77–6.50m(42H)	16.9s

^a Gemessen in CH_2Cl_2 . ^b Gemessen in CDCl_3 bei 33 °C. ^c Gemessen in CDCl_3 , externer Standard: 85% H_3PO_4 .

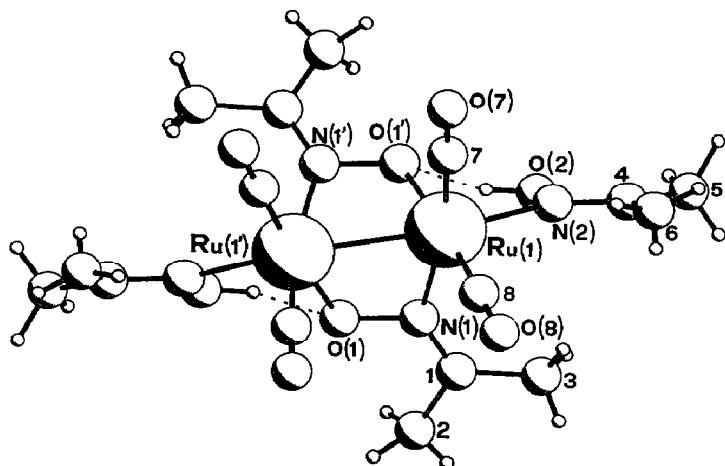


Fig. 1. PLUTO-Diagramm [20] der Molekülstruktur von 1.

Dublett bei 2.17 ppm bemerkbar. Bei den Komplexen 1–3 tritt bei tiefem Feld im Bereich von 10.2–10.1 ppm die Resonanz der intramolekular verbrückenden Protonen der OH-Funktion als scharfes Singulett auf. Von Verbindung 1 wurde ein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen, das erwartungsgemäß (im gekoppelten Spektrum) vier Quartetts für die Methylgruppen [24.19(129.8); 21.39(125.5); 17.76(126.3 Hz); 17.65 ppm (126.3 Hz)] zeigt, sowie zwei Singulets (160.28; 155.00 ppm) für die CN-Gruppen und zwei Singulets (210.61; 204.09 ppm) für je zwei CO-Gruppen. Die ^{31}P -NMR-Spektren der Phosphanderivate 4 und 5 bestätigen durch das Auftreten von je einem Singulett die postulierte symmetrische Struktur der Moleküle.

Die Struktur des Clusters 1 läßt sich der Punktgruppe C_2 zuordnen, wobei die zweizählige Symmetrieachse die Metall–Metall-Achse senkrecht halbiert. Der Ru(1)–Ru(1′)-Abstand entspricht mit 2.635(1) Å einer Metall–Metall-Einfachbindung, die vier Carbonylliganden sind in der typischen ‐Sägebock‐-Geometrie angeordnet (Tab. 2). Die beiden Oximatoliganden sind jeweils über den Sauerstoff an das eine und über den Stickstoff an das andere Rutheniumatom koordiniert. Der C(1)–N(1)-Abstand kann mit 1.292(4) Å als C=N-Doppelbindung interpretiert werden, während die N(1)–O(1)-Bindung mit 1.375(3) Å einer Einfachbindung entspricht. Diese Befunde stehen mit der Geometrie des Dimethyloximato-Liganden in Einklang, wie sie auch für den aus $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und 2-Nitropropan zugänglichen Komplex $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-NHCHMe}_2)(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-ONCMe}_2)$ beobachtet wurde [16]. Der N(1)–Ru(1)-Abstand zur Oximatobrücke ist jedoch mit 2.140(3) Å signifikant kürzer als der N(2)–Ru(1)-Abstand 2.235(3) Å zum axial gebundenen oximliganden. Die Hydroxywasserstoffatome der terminalen Oximliganden H(O2) bilden Wasserstoffbrücken mit den Sauerstoffatomen O(1) der Oximatobrücken: Die Abstände wurden zu O(2)–H(O2) 0.88(6) Å und O(1′)⋯H(O2) 1.84(5) Å gefunden, der O(2)–H(O2)⋯O(1′)-Winkel beträgt 148(4)°. Der Diederwinkel zwischen den beiden Brückenliganden entspricht mit 89.9(1)° der Erwartung.

Ausgehend von Verbindung 1 lassen sich durch Variation der leicht substituierbaren, axialen Liganden Derivate erhalten: Durch Umsetzung mit Triphenylphosphin, Triphenylarsin und Triphenylstibin konnten die Komplexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{ONCMe}_2)_2(\text{PPh}_3)_2$ (6), $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{ONCMe}_2)_2(\text{AsPh}_3)_2$ (7) und $\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ -

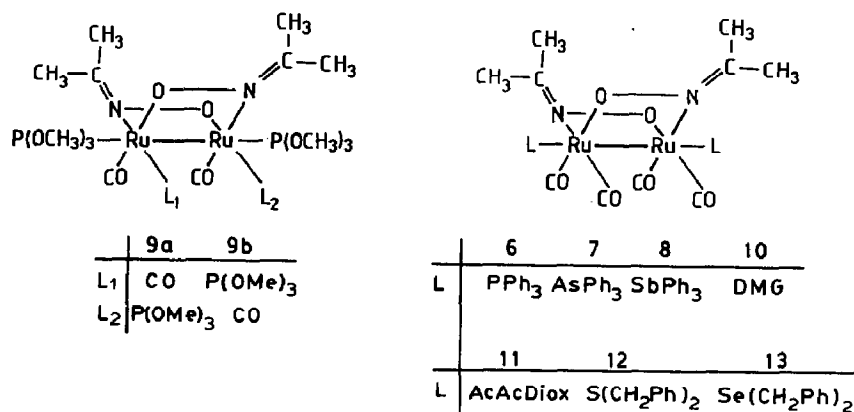
Tabelle 2

Wichtige Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) in der Molekülstruktur von 1^a

Ru(1)–Ru(1')	2.6353(12)	O(2)–H(O2)	0.88(6)
Ru(1)–O(1')	2.0868(24)	N(1)–C(1)	1.292(4)
Ru(1)–N(1)	2.140(3)	N(2)–C(4)	1.286(5)
Ru(1)–N(2)	2.235(3)	C(1)–C(2)	1.484(6)
Ru(1)–C(7)	1.855(4)	C(1)–C(3)	1.482(5)
Ru(1)–C(8)	1.855(4)	C(4)–C(5)	1.499(7)
O(1)–Ru(1')	2.0868(24)	C(4)–C(6)	1.490(9)
O(1)–N(1)	1.375(3)	O(7)–C(7)	1.144(5)
O(2)–N(2)	1.407(4)	O(8)–C(8)	1.143(5)
		H(O2)···O(1')	1.84(5)
Ru(1')–Ru(1)–O(1')	73.39(6)	N(2)–O(2)–H(O2)	98(3)
Ru(1')–Ru(1)–N(1)	71.21(7)	Ru(1)–N(1)–O(1)	106.65(17)
Ru(1')–Ru(1)–N(2)	148.26(8)	Ru(1)–N(1)–C(1)	137.46(22)
Ru(1')–Ru(1)–C(7)	97.34(11)	O(1)–N(1)–C(1)	115.6(3)
Ru(1')–Ru(1)–C(8)	102.24(12)	Ru(1)–N(2)–O(2)	111.51(20)
O(1')–Ru(1)–N(1)	85.37(9)	Ru(1)–N(2)–C(4)	135.6(3)
O(1')–Ru(1)–N(2)	79.37(10)	O(2)–N(2)–C(4)	112.6(3)
O(1')–Ru(1)–C(7)	93.28(14)	N(1)–C(1)–C(2)	121.9(3)
O(1')–Ru(1)–C(8)	175.34(12)	N(1)–C(1)–C(3)	119.2(3)
N(1)–Ru(1)–N(2)	90.87(10)	C(2)–C(1)–C(3)	119.0(3)
N(1)–Ru(1)–C(7)	168.39(13)	N(2)–C(4)–C(5)	122.8(5)
N(1)–Ru(1)–C(8)	91.71(13)	N(2)–C(4)–C(6)	118.6(4)
N(2)–Ru(1)–C(7)	100.22(14)	C(5)–C(4)–C(6)	118.6(5)
N(2)–Ru(1)–C(8)	104.33(15)	Ru(1)–C(7)–O(7)	177.8(4)
C(7)–Ru(1)–C(8)	88.86(17)	Ru(1)–C(8)–O(8)	179.6(3)
Ru(1')–O(1)–N(1)	106.67(17)	O(2)–H(O2)···O(1')	148(4)

^a Symmetry operation ('): 1 – x, y, 0.5 – z.

(ONCMe₂)₂(SbPh₃)₂ (**8**) synthetisiert werden. Die Infrarot-Lösungsspektren (Tab. 3) im Bereich der terminalen CO-Schwingungen bestätigen den Erhalt des Sägebock-Grundgerüsts. Im Fall der Verbindung **6** konnte durch ³¹P-NMR-Spektroskopie die symmetrische Struktur nachgewiesen werden. Die ¹H-NMR-Spektren zeigen erwartungsgemäß nur noch zwei Methylsingulets sowie die Reso-



Schema 2.

Tabelle 3
IR, $^1\text{H-NMR}$ und $^{31}\text{P-NMR}$ Daten der Komplexe 6–13

Komplex	IR (cm^{-1}) ^a	$^1\text{H-NMR}$ (ppm) ^b	$^{31}\text{P-NMR}$ (ppm) ^c
$\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{ONCMe}_2)_2(\text{PPh}_3)_2$ (6)	$\nu(\text{CO})$: 2060w, 2012vs, 1772s, 1938vs, 1910sh $\nu(\text{CN})$: 1606m, 1588w, 1572w $\nu(\text{CO})$: 2068w, 2013vs, 1974s 1937vs, 1910sh $\nu(\text{CN})$: 1605m, 1582w, 1573w $\nu(\text{CO})$: 2050w, 2015vs, 1978s, 1941vs $\nu(\text{CN})$: 1606m, 1578w $\nu(\text{CO})$: 2023m, 1989s, 1927vs $\nu(\text{CN})$: 1601w	7.75–7.25m(30H), 1.43s(6H), 1.24s(6H) 7.65–7.30m(30H), 1.46s(6H), 1.38s(6H) 7.68–7.27m(30H), 1.74s(6H), 1.73s(6H) 3.71d(4.3 Hz, 18H), 3.58d(4.3 Hz, 9H), 2.05s(3H), 1.99s(6H), 1.94s(3H) 9.54s(2H), 2.17s(6H), 2.09s(6H), 1.92s(3H), 1.91s(3H) 9.70(2H)br, 3.55d(19 Hz, 1H), 3.06d(1H), 2.14s, 2.10s, 2.08s, 1.99s, 1.97s, 1.82s(ges. 18H) 7.27s(20H), 3.96s, br(8H), 2.00s(6H), 1.79s(6H) 7.28s(20H), 4.18s, br(4H), 4.05 s, br(4H), 2.05s(6H), 1.77s(6H)	15.6s – – – 154.7dd, 131.9d(23.8 Hz) 129.9d(20.4 Hz) – – – –
$\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{ONCMe}_2)_2(\text{AsPh}_3)_2$ (7)			
$\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{ONCMe}_2)_2(\text{SbPh}_3)_2$ (8)			
$\text{Ru}_2(\text{CO})_3(\text{ONCMe}_2)_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_3$ (9)			
$\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{ONCMe}_2)_2(\text{DMG})$ (10)			
$\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{ONCMe}_2)_2(\text{AcAcDiox})$ (11)			
$\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{ONCMe}_2)_2[\text{S}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]_2$ (12)			
$\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{ONCMe}_2)_2[\text{S}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]_2$ (13)			

^a Gemessen in CH_2Cl_2 . ^b Gemessen in CdCl_3 bei 33 °C. ^c Gemessen in CDCl_3 , externer Standard: 85% H_3PO_4 .

nanz der Phenylprotonen. Das bezüglich des Tolman-Kegels [17] schlanker gebaute $P(OMe)_3$ reagiert bei der Umsetzung mit **1** durch zusätzlichen Ersatz einer CO-Gruppe zuzüglich der axialen Positionen. Das Lösungs-IR-Spektrum zeigt folglich im Carbonylbereich drei Banden mit stark verändertem Intensitätsmuster. Rein optisch unterscheidet sich die Verbindung $Ru_2(CO)_3(Me_2CNO)_2 [P(OMe)_3]_3$ (**9**) schon durch ihre rote Farbe von allen anderen. Im 1H -NMR-Spektrum (Tab. 3) erkennt man die Spektren der beiden möglichen Isomeren im Verhältnis 1 : 3. Die durch Phosphorkopplung dublettisierten Signale der OMe-Gruppen im Verhältnis 1 : 2 sind jeweils noch einmal verdoppelt, während die Methylsignale der Brückenganden von der Isomerie nicht beeinflusst werden. Im ^{31}P -NMR-Experiment bleibt

Tabelle 4

Wichtige Bindungsabstände (Å) und -winkel ($^\circ$) in der Molekülstruktur von **12**^a

Ru(1)–Ru(1')	2.6352(4)	C(6)–C(7)	1.513(4)
Ru(1)–S(1)	2.4941(7)	C(7)–C(8)	1.366(5)
Ru(1)–O(1')	2.0716(17)	C(7)–C(12)	1.372(5)
Ru(1)–N(1)	2.1555(21)	C(8)–C(9)	1.391(6)
Ru(1)–C(4)	1.857(3)	C(9)–C(10)	1.353(8)
Ru(1)–C(5)	1.858(3)	C(10)–C(11)	1.337(8)
S(1)–C(6)	1.827(3)	C(11)–C(12)	1.411(6)
S(1)–C(13)	1.834(3)	C(13)–C(14)	1.502(4)
O(1)–Ru(1')	2.0716(17)	C(14)–C(15)	1.388(4)
O(1)–N(1)	1.3775(25)	C(14)–C(19)	1.374(5)
N(1)–C(1)	1.286(3)	C(15)–C(16)	1.375(7)
C(1)–C(2)	1.491(4)	C(16)–C(17)	1.340(11)
C(1)–C(3)	1.497(4)	C(17)–C(18)	1.373(10)
C(4)–O(4)	1.141(4)	C(18)–C(19)	1.385(6)
C(5)–O(5)	1.140(4)		
Ru(1')–Ru(1)–S(1)	160.807(17)	N(1)–C(1)–C(3)	121.47(25)
Ru(1')–Ru(1)–O(1')	73.41(5)	C(2)–C(1)–C(3)	118.3(3)
Ru(1')–Ru(1)–N(1)	71.55(5)	Ru(1)–C(4)–O(4)	179.4(3)
Ru(1')–Ru(1)–C(4)	102.49(9)	Ru(1)–C(5)–O(5)	177.4(3)
Ru(1')–Ru(1)–C(5)	92.65(9)	S(1)–C(6)–C(7)	111.78(20)
S(1)–Ru(1)–O(1')	89.39(5)	C(6)–C(7)–C(8)	119.7(3)
S(1)–Ru(1)–N(1)	98.45(6)	C(6)–C(7)–C(12)	121.1(3)
S(1)–Ru(1)–C(4)	94.32(9)	C(8)–C(7)–C(12)	119.2(3)
S(1)–Ru(1)–C(5)	96.58(9)	C(7)–C(8)–C(9)	120.4(4)
O(1')–Ru(1)–N(1)	82.99(8)	C(8)–C(9)–C(10)	120.3(4)
O(1')–Ru(1)–C(4)	175.36(10)	C(9)–C(10)–C(11)	120.0(4)
O(1')–Ru(1)–C(5)	92.31(12)	C(10)–C(11)–C(12)	121.0(4)
N(1)–Ru(1)–C(4)	93.70(11)	C(7)–C(12)–C(11)	119.1(4)
N(1)–Ru(1)–C(5)	164.19(10)	S(1)–C(13)–C(14)	109.58(18)
C(4)–Ru(1)–C(5)	90.01(14)	C(13)–C(14)–C(15)	120.1(3)
Ru(1)–S(1)–C(6)	107.06(9)	C(13)–C(14)–C(19)	120.5(3)
Ru(1)–S(1)–C(13)	107.41(9)	C(15)–C(14)–C(19)	119.4(3)
C(6)–S(1)–C(13)	100.76(14)	C(14)–C(15)–C(16)	119.8(4)
Ru(1')–O(1)–N(1)	108.44(13)	C(15)–C(16)–C(17)	120.7(5)
Ru(1)–N(1)–O(1)	105.37(13)	C(16)–C(17)–C(18)	120.5(4)
Ru(1)–N(1)–C(1)	139.33(17)	C(17)–C(18)–C(19)	120.0(5)
O(1)–N(1)–C(1)	115.19(20)	C(14)–C(19)–C(18)	119.6(4)
N(1)–C(1)–C(2)	120.2(3)		

^a Symmetry operation ('): $-x, y, 0.5 - z$.

die 2J -*cis* Kopplung der nachbarständigen Phosphoratome unterhalb der auflösbaren Grenze (2.5 Hz), die 3J -*trans* Kopplung tritt dagegen sehr gut in Erscheinung.

Typische Stickstoffliganden wie Triethylamin oder *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin ließen sich nach der gleichen Methode nicht einführen. Dagegen gelang es, die einzähligen, axialen Oximliganden in **1** gegen die zweizählige Liganden Dimethylglyoxim (DMG) und Acetylaceton-dioxim (AcAcDiox) auszutauschen, wobei die Komplexe **10** bzw. **11** erhalten wurden. Die erhaltenen Infrarot-Lösungsspektren (Tab. 3) weisen wiederum das typische Sägebockmuster im Bereich terminaler CO-Schwingungen auf; in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren treten die bekannten Resonanzen der Liganden auf. Die OH-Protonenresonanz ist dabei unter starker Signalverbreiterung zu höherem Feld verschoben; dieser Effekt wird verursacht durch die Beeinträchtigung der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung aufgrund der sterischen Beanspruchung des axial verbrückenden Liganden. Das Vorliegen monomerer Einheiten ist aufgrund der guten Löslichkeit der Verbindungen in nicht-komplexierenden Solventien wie CH_2Cl_2 wahrscheinlich; für $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{Me}_2\text{CNO})_2(\text{AcAcDiox})$ (**11**) wird diese Annahme auch durch das Auftreten eines AB-Systems im ^1H -Signal der Methylengruppe erhärtet.

Der Versuch, ausgehend von Komplex **1** Sauerstoffliganden (z.B. Tetrahydrofuran) durch eine Austauschreaktion in den Komplex einzuführen, gelang nicht; dagegen reagieren Liganden der höheren Homologen in Form des Dibenzylsulfids und des Dibenzylselenids glatt zu den Verbindungen **12** und **13**. Die Molekülstruktur von **12** weist das gleiche $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-ONCMe}_2)_2$ -Grundgerüst auf wie die von **1** und läßt sich ebenfalls der Punktgruppe C_2 zuordnen. Die Bindungsabstände und -winkel dieses Strukturelements (Tab. 4) zeigen keine signifikanten Abweichungen von denen in **1**. Der Diederwinkel zwischen den beiden Brückenliganden entspricht mit $92.4(1)^\circ$ der Erwartung. Die beiden Dibenzylsulfan-Liganden sind axial gebunden, die Ru-S-Abstände betragen $2.494(1)$ Å. Das Schwefelatom ist annähernd tetraedrisch koordiniert.

Im Gegensatz zu den Komplexen **1**–**11** sind die Schwefel- und Selenderivate **12** und **13** nur durch zweimaliges Umkristallisieren in reiner Form zu erhalten. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei Raumtemperatur zeigen dann das erwartete Signalmuster.

Neben dem Austausch der axialen Liganden gelingt auch die Substitution der Bisoximatogruppen in **1** durch Essigsäure oder Trifluoressigsäure. Zur Charakteri-

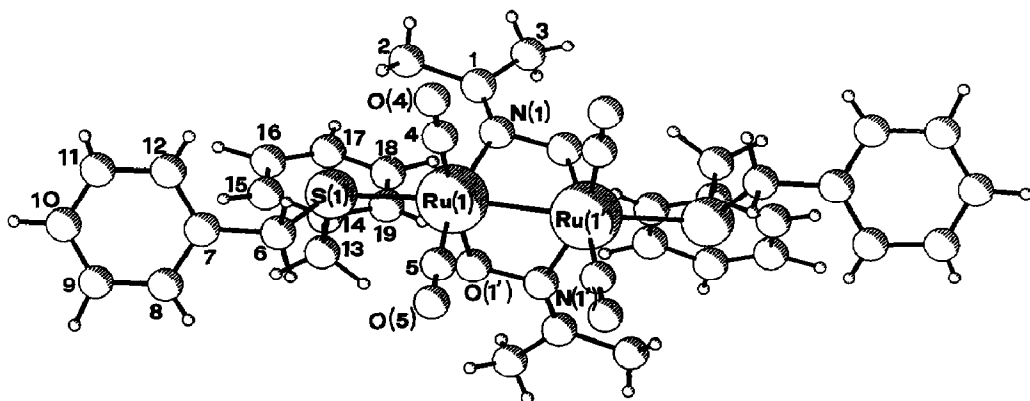


Fig. 2. PLUTO-Diagramm [20] der Molekülstruktur von **12**.

sierung wurde die Produkte als Phosphankomplexe abgefangen, wobei die bekannten Verbindungen $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCCH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2$ [2] und $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCCH}_3)_2(\text{S,S-DIOP})$ [4] erhalten wurden. Dabei ist es unerheblich, ob die axialen Positionen bereits vorher mit den Phosphanliganden besetzt sind oder ob sie erst nachträglich eingeführt werden, wie die Umsetzung von **6** mit Essigsäure zu $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCCH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2$ zeigt.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutzgasatmosphäre in gut getrockneten und mit Stickstoff gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die käuflich erworbenen Liganden wurden ohne weitere Reinigung in die Reaktion eingesetzt. Die dünnschichtchromatographische Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erfolgte auf Kieselgel 60 GF₂₅₄ mit Fluoreszenzindikator und 10% Gipszusatz (ICN). IR-Spektren: Perkin Elmer 1720, ¹H-NMR und ³¹P-NMR: Bruker WP 80, ¹³C-NMR: Bruker WH 270. Elementaranalysen: Carlo Erba Elemental Analyser (Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen).

Synthese der Komplexe 1–3

In einem 250 ml-Schlenkrohr mit Rückflußkühler werden 160 mg (0.25 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in 50 ml Cyclohexan gelöst und mit 6 mmol des entsprechende Oxims (**1**: Acetonoxim, **2**: Acetaldehydoxim, **3**: Methylethylketonoxim) versetzt. Dann wird unter Rühren auf 55 °C erhitzt (**1**: 15 h, **2**: 18 h, **3**: 8 h). Nach dem Ende der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Rohprodukte werden in 3 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, Dünnschichtchromatographisch gereinigt (Laufmittel: CH_2Cl_2) und mit Ether aus der schwach gelben Zone eluiert. Die Eluate werden zur Trockne gebracht und zwei Tage im Hochvakuum getrocknet, da die Verbindungen zur Bildung von Solvensaddukten neigen.

1: $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-Me}_2\text{CNO})_2(\text{ONCMe}_2)_2$, blaßgelber Feststoff, Ausbeute: 188 mg (83%). Gef.: C, 31.60; H, 4.30; N, 9.05. $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_8\text{Ru}_2$ (604.54), ber.: C, 31.79; H, 4.33; N, 9.27%.

2: $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-ONCHMe})_2(\text{HONCHMe})_2$, blaßgelber Feststoff, Ausbeute: 126 mg (61%). Gef.: C, 27.44; H, 3.54; N, 9.66. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_8\text{Ru}_2 \cdot 0.25\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (566.96), ber.: C, 27.54; H, 3.64; N, 9.88%.

3: $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-ONCEtMe})_2(\text{HONCEtMe})_2$, blaßgelber Feststoff, Ausbeute: 163 mg (66%). Gef.: C, 36.36; H, 5.30; N, 8.61. $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_8\text{Ru}_2$ (660.65), ber.: C, 36.36; H, 5.19; N, 8.48%.

Synthese der Komplexe 4 und 5

160 mg (0.25 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ werden zusammen mit 200 mg (1.8 mmol) Cyclohexanonoxim, 242 mg (2 mmol) Benzaldehydoxim in 50 ml Cyclohexan auf 60 °C bzw. Rückfluß erhitzt. Nach 5 bzw. 7 h Reaktionszeit wird die Lösung heiß filtriert, mit 150 mg PPh_3 versetzt und unter Erkalten 20 min gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand wird in 3 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und dünnschichtchromatographisch gereinigt (Laufmittel: CH_2Cl_2). Die gelbe, im UV stark fluoreszierende Zone wird mit CH_2Cl_2 eluiert. Der Extrakt wird zur Trockne gebracht, der Feststoff wird intensiv im Hochvakuum getrocknet.

4: $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\eta^2\text{-ONC}_6\text{H}_{10})_2(\text{PPh}_3)_2$, gelber Feststoff, Ausbeute: 283 mg (71%). Gef.: C, 58,25; H, 4,88; N, 2,66. $\text{C}_{52}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Ru}_2$ (1063.06), ber.: C, 58,75; H, 4,74; N, 2,64%.

5: $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-ONCHPh})_2(\text{PPh}_3)_2$, gelber Feststoff, Ausbeute: 248 mg (61%). Gef.: C, 59,33; H, 4,04; N, 2,45. $\text{C}_{54}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Ru}_2 \cdot 0,25\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1100.26), ber.: C, 59,22; H, 3,89; N, 2,55%.

Synthese der Komplexe 6–13

180 mg (0.3 mmol) $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-Me}_2\text{CNO})_2(\text{Me}_2\text{CNOH})_2$ werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst. Die Lösung wird mit dem jeweiligen Liganden versetzt: 220 mg (0.84 mmol) PPh_3 , 150 mg (0.5 mmol) AsPh_3 , 170 mg (0.48 mmol) SbPh_3 , 200 mg (1.6 mmol) $\text{P}(\text{OMe})_3$, 359 mg (3 mmol) Dimethylglyoxim, 200 mg (1.54 mmol) Acetylaceton-dioxim, 150 mg (0.7 mmol) $(\text{PhCH}_2)_2\text{S}$, 180 mg (0.69 mmol) $(\text{PhCH}_2)_2\text{Se}$; man rührt 15 min (für **10**: 5 h und für **11**: 1 h). Danach wird die Lösung bis auf 3 ml eingengt und dünn-schichtchromatographisch aufgearbeitet (Laufmittel: **6,7,13**: CH_2Cl_2 ; **8,12**: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Cyclohexan}$ (5 : 1); **9,11**: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ (5 : 1); **10**: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ (10 : 1)). Die gelben (**9**: rote), im UV-Licht stark fluoreszierenden Zonen werden mit CH_2Cl_2 eluiert. Die Extrakte werden zur Trockne gebracht und die Feststoffe im Hochvakuum zwei Tage getrocknet [**12** und **13** werden zweimal aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ (1 : 1) bei -30°C kristallisiert und im Hochvakuum 3 Tage getrocknet].

6: $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-ONCMe}_2)_2(\text{PPh}_3)_2$, gelber Feststoff, Ausbeute: 232 mg (79%). Gef.: C, 55,02; H, 4,45; N, 2,63. $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Ru}_2 \cdot 0,25\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1004.17), ber.: C, 55,02; H, 4,22; N, 2,79%.

7: $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-ONCMe}_2)_2(\text{AsPh}_3)_2$, gelber Feststoff, Ausbeute: 274 mg (85%). Gef.: C, 51,25; H, 4,09; N, 2,61. $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6\text{As}_2\text{Ru}_2$ (1070.83), ber.: C, 51,60; H, 3,95; N, 2,62%.

8: $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-ONCMe}_2)_2(\text{SbPh}_3)_2$, gelber Feststoff, Ausbeute: 301 mg (86%). Gef.: C, 46,92; H, 3,71; N, 2,38. $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6\text{Sb}_2\text{Ru}_2$ (1164.49), ber.: C, 47,45; H, 3,64; N, 2,41%.

9: $\text{Ru}_2(\text{CO})_3(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-ONCMe}_2)_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_3$, roter Feststoff, Ausbeute: 56 mg (26%). Gef.: C, 28,57; H, 5,47; N, 3,23. $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{P}_3\text{Ru}_2 \cdot 0,5\text{Ether}$ (839.63), ber.: C, 28,61; H, 5,28; N, 3,33%.

10: $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-ONCMe}_2)_2(\text{DMG})$, gelber Feststoff, Ausbeute: 98 mg (57%). Gef.: C, 29,98; H, 3,72; N, 9,40. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_8\text{Ru}_2$ (574.47), ber.: C, 29,27; H, 3,51; N, 9,75%.

11: $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-ONCMe}_2)_2(\text{AcAcDiox})$, gelber Feststoff, Ausbeute: 62 mg (35%). Gef.: C, 31,44; H, 4,10; N, 9,15. $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_8\text{Ru}_2 \cdot 0,25\text{Ether}$ (607.03), ber.: C, 31,66; H, 4,07; N, 9,23%.

12: $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-ONCMe}_2)_2[\text{S}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]_2$, gelber Feststoff, Ausbeute: 171 mg (77%). Gef.: C, 51,20; H, 4,30; N, 3,00. $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2\text{Ru}_2$ (887.00), ber.: C, 51,46; H, 4,55; N, 3,16%.

13: $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-ONCMe}_2)_2[\text{Se}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]_2$, gelber Feststoff, Ausbeute: 201 mg (80%). Gef.: C, 45,47; H, 4,17; N, 3,30. $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_6\text{Se}_2\text{Ru}_2 \cdot 0,25\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1002.00), ber.: C, 45,85; H, 4,07; N, 2,89%.

Umsetzung von **1** mit Carbonsäuren

90 mg (0.15 mmol) **1** werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 0.5 ml Essigsäure oder Trifluoressigsäure versetzt. Nach 10 min Rühren werden 140 mg PPh_3 bzw. 50

mg *S,S*-DIOP zugesetzt, man erhitzt kurz und rührt 30 min nach. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in 3 ml CH₂Cl₂ gelöst und dünn-schichtchromatographisch aufgearbeitet (Laufmittel: CH₂Cl₂/Cyclohexan (1:1) bzw. CH₂Cl₂/Cyclohexan (4:6)). Die Verbindungen Ru₂(CO)₄(μ₂-η²-OOCCH₃)₂(PPh₃)₂ [2] bzw. Ru₂(CO)₄(μ₂-η²-OOCCH₃)₂(*S,S*-DIOP) [4] lassen sich IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch identifizieren.

Umsetzung von 6 mit Essigsäure

100 mg **6** werden in 20 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 0.5 ml Essigsäure 10 min gerührt. Nach dem Einengen auf 3 ml Lösung wird dünn-schichtchromatographisch gereinigt (Laufmittel: CH₂Cl₂/Cyclohexan (1:1)). Das Produkt wird IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch als Ru₂(CO)₄(μ₂-η²-OOCCH₃)₂(PPh₃)₂ [2] identifiziert.

Kristalldaten und Röntgenstrukturanalyse

Kristalldaten der Röntgenstrukturanalyse von **1**. Raumgruppe *C2/c*, Gitterkonstanten *a* 17.563(4), *b* 7.251(3), *c* 19.570(8) Å, β 106.19(2)°, *D_c* (berechnet für *Z* = 4) 1.678 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, 2θ_{MAX} 55; insgesamt wurden 5423 unabhängige Reflexe erfasst für ±22 in *h*, ±9 in *k* und +25 in *l*. Es wurden 2318 Reflexe mit *I* > 2.5σ(*I*) verwendet. Strukturbestimmung mit SHELXS-86 [18]. Alle weiteren Rechnungen wurden mit NRCVAX [19] durchgeführt. Die Wasserstoffatome wurden in der Differenztafel gefunden und isotrop verfeinert; die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren wurden für alle Atome außer H nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate bis *R* = 0.036 und *R_w* = 0.052 mit *w*⁻¹ = σ²(*F_o*) + 0.00455(*F_o*²) berechnet. Restelektronendichte in abschließender Differenztafel +1.12 (max) bei Atom Ru(1), und -1.40 (min) eÅ⁻³. Die Atomkoordinaten können von der Cambridge Structural Data Base angefordert werden.

Kristalldaten und Röntgenstrukturanalyse von **12**. Raumgruppe *C2/c*, Gitterkonstanten *a* 10.121(1), *b* 22.742(2), *c* 17.277(1) Å, β 93.66(1)°, *V* 3968.6 Å³, *D_c* (berechnet für *Z* = 4) 1.48 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, 2θ_{max} 50°; insgesamt wurden 3491 unabhängige Reflexe erfasst für ±12 in *h*, +26 in *k* und +20 in *l*. Es wurden 2856 Reflexe mit *I* > 2.5σ(*I*) verwendet. Strukturbestimmung mit SHELXS-86 [18]. Alle weiteren Rechnungen mit NRCVAX [19] durchgeführt. Wasserstoffatome wurden in der Differenztafel gefunden und isotrop verfeinert; Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome außer H nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate bis *R* = 0.024 und *R_w* = 0.039 mit *w*⁻¹ = σ²(*F_o*) + 0.00561(*F_o*²). Restelektronendichte in abschließender Differenztafel +0.51 (max) bei Atom Ru(1), und -0.43 (min) eÅ⁻³. Die Atomkoordinaten können von der Cambridge Crystallographic Data Base angefordert werden.

Dank

Für finanzielle Unterstützung sind wir dem Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique, der Stiftung Volkswagenwerk sowie der Karl-Winnacker-Stif-

tung zu großem Dank verpflichtet. Für die Möglichkeit der präparativen und analytischen Arbeit danken wir Herrn Prof. Dr. P. Paetzold, dem geschäftsführenden Direktor des Instituts für Anorganische Chemie der RWTH Aachen. Ebenso gilt unser Dank dem Johnson Matthey Technology Centre für eine Spende von Ruthenium(III)chlorid-hydrat.

Literatur

- 1 E.O. Fischer und A. Vogler, *Z. Naturforsch. B*, 17 (1962) 421.
- 2 G.R. Crooks, B.F.G. Johnson, J. Lewis und I.G. Williams, *J. Chem. Soc. (A)*, (1962) 2761.
- 3 M. Rotem, I. Goldberg, U. Shmueli und Y. Shvo, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 185.
- 4 G.F. Schmidt und G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 362 (1989) 179.
- 5 G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, Vol. IV, S. 651–966.
- 6 H. Jungbluth, H. Stoeckli-Evans und G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 377 (1989) 339.
- 7 A. Brookes, S.A.R. Knox und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. (A)* (1971) 3469.
- 8 E. Roland und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 1799.
- 9 J.A. Cabeza und L.A. Oro, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 1437.
- 10 E.D. Schermer und W.H. Baddley, *J. Organomet. Chem.*, 30 (1971) 67.
- 11 R. Mason, K.M. Thomas, D.F. Gill und B.L. Shaw, *J. Organomet. Chem.*, 40 (1970) C67.
- 12 H. Schumann, J. Opitz und J. Pickardt, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 1385.
- 13 J.A. Cabeza, C. Landazuri, L.A. Oro, A. Tiripicchio und M. Tiripicchio-Camellini, *J. Organomet. Chem.*, 322 (1987) C16.
- 14 F. Neumann und G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 367 (1989) 175.
- 15 S.J. Sherlock, M. Cowie, E. Singleton und M.M. de V. Steyn, *J. Organomet. Chem.*, 361 (1989) 353.
- 16 S. Aime, G. Gervasio, L. Milone, R. Rossetti und P.L. Stanghellini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1976) 370.
- 17 C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313.
- 18 G.M. Sheldrick, *SHELXS-86. Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, German Federal Republic, 1986.
- 19 E.J. Gabe, F.L. Lee und Y. Le Page in G.M. Sheldrick, C. Krüger und R. Goddard (Eds.), *Crystallographic Computing 3*, Oxford University Press, Oxford, 1985, S.167.
- 20 W.D.S. Motherwell und W. Clegg, *PLUTO, Program for Plotting Molecular and Crystal Structures*, University of Cambridge, England, 1978.