

Preliminary communication

## Zur Reaktion von Hydrazonen mit Dodecacarbonyltriruthenium: Isolierung und Struktur von $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}[\mu\text{-}(R)\text{-}$ $\text{NHN}=\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CMe}]$

Thomas Jenke, Ulf Bodensieck, Helen Stoeckli-Evans und Georg Süß-Fink \*

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

(Eingegangen den 17. Mai 1991)

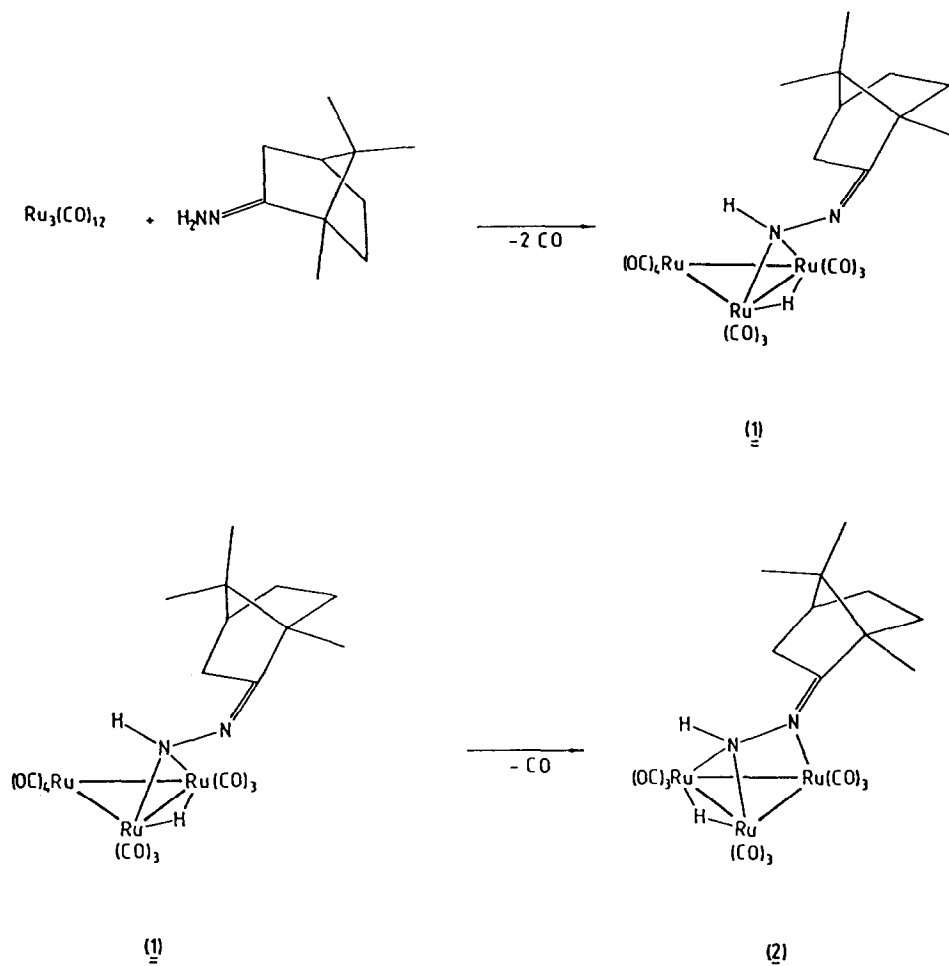
**Abstract**

The thermal reaction of (*R*)-campherhydrazone with dodecacarbonyltriruthenium to give the cluster  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(R)\text{-NHN}=\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CMe}]$  (**2**) was found to proceed through the intermediacy of the cluster  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}[\mu\text{-}(R)\text{-NHN}=\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CMe}]$  (**1**), which was isolated and characterized by a single-crystal X-ray structure analysis.

Dreikernige Rutheniumcluster mit  $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}$ verbrückenden Liganden haben in jüngster Zeit verstärkt Interesse gefunden. Intensiv untersucht wurden auch stickstoffhaltige Ligandensysteme wie Hydrazine [1], Hydrazone [1], Hydrazide [2], Carbamate [2], Harnstoffe [3], Isoharnstoffe [2] Guanidine [2], 2-Aminopyridine [4,5] und 1*H*-Pyrrolo[2,3-*b*]pyridin [6]. Bei den thermisch induzierten Reaktionen wurden dabei stets Cluster erhalten, in denen das  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9$ -Gerüst von einem  $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}$ Liganden überbrückt ist.

Aus der Reaktion von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  mit (*R*)-Campherhydrazone in THF unter Rückfluß haben wir jetzt neben dem erwarteten Produkt  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}(R)\text{-NHN}=\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CMe}]$  (**2**) [1] eine zweite Verbindung isoliert, bei der es sich um den Komplex  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}[\mu\text{-}(R)\text{-NHN}=\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CMe}]$  (**1**) handelt. Der neue Cluster **1** ist offenbar ein Zwischenprodukt bei der Bildung von **2**; beim Erhitzen in Cyclohexan geht **1** erwartungsgemäß in **2** über (Schema 1). Dieser Befund zeigt, daß das Hydrazone zuerst über ein Stickstoffatom an zwei Rutheniumatome des dreikernigen Clustergerüsts koordiniert wird, anschließend wird das zweite Stickstoffatom unter Verdrängung eines Carbonylliganden an das dritte Rutheniumatom gebunden. Vermutlich verhindert der sperrige (*R*)-Campher substituent des Hydrazoneoliganden die normalerweise spontan verlaufende Koordination des zweiten Stickstoffatoms.

Der intermediäre Cluster **1** wird in Form orangeroter Kristalle aus Methylenechlorid



Schema 1.

rid erhalten. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigt für die asymmetrische Einheit zwei unabhängige Moleküle A (Fig. 1) und B, deren Bindungsabstände und -winkel (Tabelle 1) sich geringfügig unterscheiden. Die Struktur des Clusters **1** wird von einem annähernd gleichschenkeligen Dreieck von Rutheniumatomen gebildet. Die Metallatome Ru(1) und Ru(2) werden fast symmetrisch vom Stickstoffatom N(1) des Hydrazonoliganden überbrückt. Der Bindungsabstand N(1)–N(2) entspricht mit 1.456(13) (Molekül A) bzw. 1.425(13) Å (Molekül B) einer Einfachbindung, während der Bindungsabstand N(2)–C(1) mit 1.229(17) (Molekül A) und 1.333(19) Å (Molekül B) zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung liegt. Der ebenfalls die Atome Ru(1) und Ru(2) verbindende Hydridligand, der sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum durch ein Signal bei  $-13.18$  ppm zu erkennen gibt, konnte in der Röntgenstrukturanalyse nicht lokalisiert werden. Die Koordination des Hydrazonoliganden in **1** entspricht derjenigen von Aminoliganden in vergleichbaren Verbindungen des Typs  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-NHR})$  (R = H [7], R = Ph [8]). Das

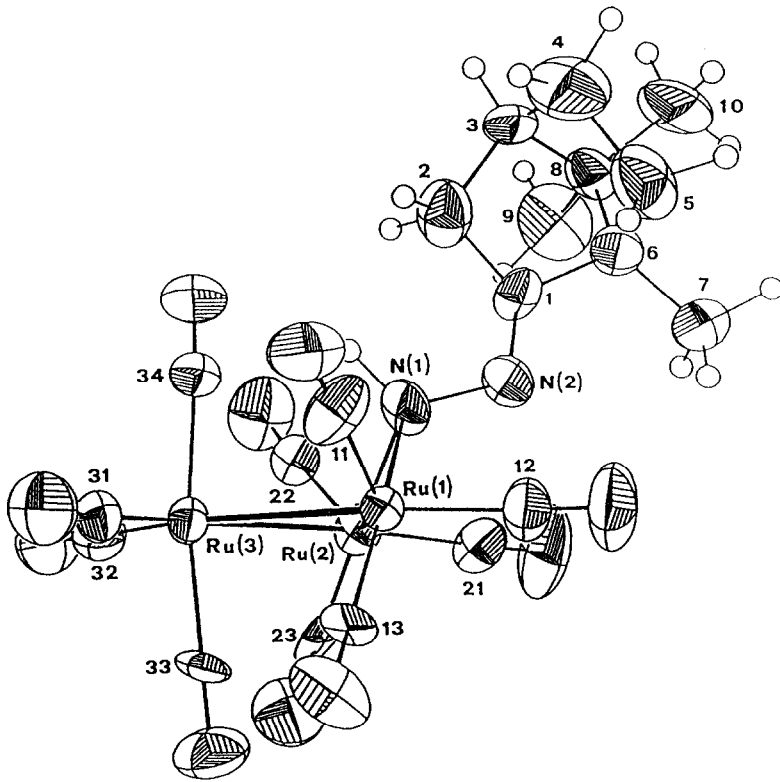


Fig. 1. ORTEP-Plot [9] (50% Wahrscheinlichkeit) von  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}[\mu\text{-}(R)\text{-NHN}=\overline{\text{C}}\text{CH}_2\text{CH}(\text{CMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CMe}]$  (**1**) (Molekül A).

zweite Stickstoffatom des Campherhydrazone-Liganden ist nicht an das Clustergerüst koordiniert.

## Experimenteller Teil

**Synthese von 1.** Zu einer Lösung von 0.5 mmol (320 mg)  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  in 50 ml THF werden 1.5 mmol (250 mg) (*R*)-Campherhydrazone gegeben. Unter Rückfluß wird bis zum vollständigen Umsatz gerührt (ca. 7 h). Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und dünn-schicht-chromatographisch (Cyclohexan/Methylenchlorid 7:3) gereinigt. Aus der ersten Zone wird **1** [Ausbeute 12 mg (3%)], aus der zweiten Zone **2** [Ausbeute 202 mg (56%)] isoliert. Spektroskopische Daten für **1**: IR  $\nu(\text{CO})$  (Cyclohexan) 2099w, 2066vs, 2054vs, 2021s, 2008sh, 2001vs, 1990shw, 1973w; IR (KBr)  $\nu(\text{NH})$  3290,  $\nu(\text{CN})$  1637;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) 2.15–1.18 m (8H), 0.90 s (3H), 0.84 s (3H), 0.74 s (3H), –13.18 s (1H).

**Überführung von 1 in 2.** In 5 ml Cyclohexan werden 4 mg **1** 30 Min unter Rückfluß erhitzt. Dabei entsteht fast quantitativ **2** [1] (IR  $\nu(\text{CO})$  (Cyclohexan) 2082m, 2052vs, 2031vs, 2004vs, 1989s, 1973w, 1962m;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K) 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)).

Tabelle 1

Wichtige Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) in  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}[\mu\text{-}(R)\text{-NHN}=\overline{\text{CCH}_2\text{CH}}\text{-}(\text{CMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CMe}]$  (1). Die Standardabweichungen (in Klammern) beziehen sich auf die letzte gültige Stelle

Molekül A		Molekül B	
Ru(1)–Ru(2)	2.7696(11)	Ru(1)–Ru(2)	2.7705(12)
Ru(1)–Ru(3)	2.8170(11)	Ru(1)–Ru(3)	2.8136(11)
Ru(1)–N(1)	2.100(9)	Ru(1)–N(1)	2.140(10)
Ru(2)–Ru(3)	2.8126(11)	Ru(2)–Ru(3)	2.8069(11)
Ru(2)–N(1)	2.148(12)	Ru(2)–N(1)	2.121(11)
N(1)–N(2)	1.456(13)	N(1)–N(2)	1.425(13)
N(2)–C(1)	1.229(17)	N(2)–C(1)	1.333(19)
C(1)–C(2)	1.489(19)	C(1)–C(2)	1.516(14)
C(1)–C(6)	1.496(16)	C(1)–C(6)	1.491(16)
C(2)–C(3)	1.584(22)	C(2)–C(3)	1.519(22)
C(3)–C(4)	1.598(21)	C(3)–C(4)	1.59(3)
C(3)–C(8)	1.526(17)	C(3)–C(8)	1.482(22)
C(4)–C(5)	1.60(3)	C(4)–C(5)	1.45(3)
C(5)–C(6)	1.523(20)	C(5)–C(6)	1.528(17)
C(6)–C(7)	1.513(19)	C(6)–C(7)	1.481(23)
C(6)–C(8)	1.573(18)	C(6)–C(8)	1.54(3)
C(8)–C(9)	1.497(18)	C(8)–C(9)	1.457(22)
C(8)–C(10)	1.543(19)	C(8)–C(10)	1.514(22)
Ru(2)–Ru(1)–Ru(3)	60.45(3)	Ru(2)–Ru(1)–Ru(3)	60.34(3)
Ru(2)–Ru(1)–N(1)	50.1(3)	Ru(2)–Ru(1)–N(1)	49.2(3)
Ru(3)–Ru(1)–N(1)	84.6(3)	Ru(3)–Ru(1)–N(1)	83.60(24)
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	60.61(3)	Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	60.59(3)
Ru(1)–Ru(2)–N(1)	48.57(25)	Ru(1)–Ru(2)–N(1)	49.7(3)
Ru(3)–Ru(2)–N(1)	83.85(24)	Ru(3)–Ru(2)–N(1)	84.10(22)
Ru(1)–Ru(3)–Ru(2)	58.94(3)	Ru(1)–Ru(3)–Ru(2)	59.07(3)
Ru(1)–N(1)–Ru(2)	81.4(4)	Ru(1)–N(1)–Ru(2)	81.1(4)
Ru(1)–N(1)–N(2)	116.0(7)	Ru(1)–N(1)–N(2)	115.6(7)
Ru(2)–N(1)–N(2)	113.5(7)	Ru(2)–N(1)–N(2)	115.6(8)
N(1)–N(2)–C(1)	113.6(10)	N(1)–N(2)–C(1)	115.6(10)
N(2)–C(1)–C(2)	130.5(11)	N(2)–C(1)–C(2)	128.7(9)
N(2)–C(1)–C(6)	121.6(10)	N(2)–C(1)–C(6)	122.0(11)
C(2)–C(1)–C(6)	107.7(11)	C(2)–C(1)–C(6)	109.2(11)
C(1)–C(2)–C(3)	101.9(9)	C(1)–C(2)–C(3)	97.0(9)
C(2)–C(3)–C(4)	103.5(13)	C(2)–C(3)–C(4)	102.2(15)
C(2)–C(3)–C(8)	104.1(11)	C(2)–C(3)–C(8)	106.6(13)
C(4)–C(3)–C(8)	100.2(11)	C(4)–C(3)–C(8)	101.7(14)
C(3)–C(4)–C(5)	101.5(12)	C(3)–C(4)–C(5)	106.1(13)
C(4)–C(5)–C(6)	103.4(11)	C(4)–C(5)–C(6)	101.4(13)
C(1)–C(6)–C(5)	106.2(10)	C(1)–C(6)–C(5)	103.3(10)
C(1)–C(6)–C(7)	115.2(12)	C(1)–C(6)–C(7)	116.6(15)
C(1)–C(6)–C(8)	101.9(8)	C(1)–C(6)–C(8)	99.0(11)
C(5)–C(6)–C(7)	109.5(11)	C(5)–C(6)–C(7)	108.8(13)
C(5)–C(6)–C(8)	101.8(12)	C(5)–C(6)–C(8)	105.6(15)
C(7)–C(6)–C(8)	120.6(10)	C(7)–C(6)–C(8)	121.5(13)
C(3)–C(8)–C(6)	94.4(9)	C(3)–C(8)–C(6)	93.3(11)
C(3)–C(8)–C(9)	112.1(11)	C(3)–C(8)–C(9)	116.8(17)
C(3)–C(8)–C(10)	115.0(12)	C(3)–C(8)–C(10)	117.6(15)
C(6)–C(8)–C(9)	111.6(14)	C(6)–C(8)–C(9)	110.6(16)
C(6)–C(8)–C(10)	115.2(11)	C(6)–C(8)–C(10)	112.5(15)
C(9)–C(8)–C(10)	108.0(12)	C(9)–C(8)–C(10)	105.8(15)

*Röntgenstrukturuntersuchung von I.*  $C_{20}H_{19}N_2O_{10}Ru_3$ ,  $M = 749.56$ , Monoklin, Raumgruppe  $P2_1$ ,  $a$  15.723 (1),  $b$  9.791 (1),  $c$  18.773 (1) Å,  $\beta$  112.29 (1),  $V$  2674.0 (4) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $F(000) = 1447.81$ ,  $D_c = 1.859$  g cm<sup>-3</sup>, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung (Stoe-Siemens AED 2 Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator,  $\lambda = 0.71073$  Å, Raumtemperatur),  $\mu$  16.9 cm<sup>-1</sup>,  $2\theta_{\max} = 50^\circ$ , 8837 unabhängige Reflexe,  $R = 5.4\%$  [ $R_w = 9.6\%$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.0021(F_o^2)$ ] für 8680 Reflexe [ $I \geq 3.5 \sigma(I)$ ], aufgenommen durch  $\omega/\theta$  Betrieb. Eine numerische Absorptionskorrektur wurde mit Hilfe von SHELX [10] durchgeführt (Transmissionsfaktoren 0.625 (max.) und 0.514 (min.)). Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst und wie alle anderen Berechnungen mit Hilfe von NRCVAX [11] durchgeführt. Nicht-Wasserstoffatome wurden aus Differenzdichtekarten entnommen und zuletzt anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome in berechnete Positionen eingesetzt. Ihre Bindungsabstände ( $X-H = 1.08$  Å) wurden nach jeder zweiten Verfeinerungsrunde (Methode der kleinsten Quadrate) renormalisiert ( $U_{iso} = U_{eq(C)} + 0.01$ ). In der letzten Differenzdichtekarte war die Restelektronendichte 2.920 e Å<sup>-3</sup> in der Nähe eines Rutheniumatoms. Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturuntersuchung können unter Angabe des kompletten Literaturzitates vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, UK, angefordert werden.

## Literatur

- 1 Th. Jenke, H. Stoeckli-Evans und G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 391 (1990) 395.
- 2 Th. Jenke, H. Stoeckli-Evans, U. Bodensieck und G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 401 (1990) 347.
- 3 U. Bodensieck, J. Santiago, H. Stoeckli-Evans und G. Süss-Fink, in Vorbereitung; vgl. J. Santiago, Travail de diplôme, Université de Neuchâtel, 1990.
- 4 P.L. Andreu, J.A. Cabeza, V. Riera, Y. Jeannin und D. Miguel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1990) 2201.
- 5 N. Lugan, F. Laurent, G. Lavigne, T.P. Newcomb, E.W. Liimatta und J.-J. Bonnet, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 8607.
- 6 J.A. Cabeza, L.A. Oro, A. Tiripicchio und M. Tiripicchio-Camellini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 1437.
- 7 J.A. Smieja, R.E. Stevens, D.E. Fjare und W.L. Gladfelter, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 3206.
- 8 S. Bhaduri, H. Khwaja, N. Sapre, K. Sharma, A. Basu, P.G. Jones und G. Carpenter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990), 1313.
- 9 C.K. Johnson, ORTEP-II, Report 5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA.
- 10 G. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, UK, 1976.
- 11 E.J. Gabe, Y. Le Page, J.-P. Charland und F.L. Lee, NRCVAX—An Interactive Program System for Structure Analysis, *J. Appl. Crystallogr.*, 22 (1989) 384.