

*Journal of Organometallic Chemistry*, 401 (1991) 347–356  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21226

## Fixierung von Carbamaten, Hydraziden, Guanidinen und Isoharnstoffen an dreikernigen Rutheniumclustern. Molekülstruktur von $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9\text{-}$ $[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(1R,2S,5R)NEtCOOC}_{16}\text{H}_{23}]$

Thomas Jenke, Helen Stoeckli-Evans, Ulf Bodensieck und Georg Süss-Fink \*  
*Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel (Suisse)*  
 (Eingegangen den 18. Juni 1990)

### Abstract

Carbamates, hydrazides, guanidines and isoureae can be coordinated to the trinuclear metal framework by thermal reaction of  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ . While a hydrogen atom is transferred as  $\mu_2$ -hydride to the ruthenium skeleton, the organic fragment binds as a tripodal handle to the three ruthenium atoms. The molecular structure of the 8-phenylmethyl carbamate derivative  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(1R,2S,5R)NEtCOOC}_{16}\text{H}_{23}]$  shows an approximately isosceles  $\text{Ru}_3$  triangle with an almost symmetrically bonded hydride bridge. The Ru–Ru edge carrying the  $\mu_2\text{-H}$  ligand is also bridged by the carbamate nitrogen atom, while the carbamate oxygen atom is bonded to the unbridged ruthenium atom.

### Zusammenfassung

Carbamate, Hydrazide, Guanidine und Isoharnstoffe lassen sich durch thermische Reaktion mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  an das dreikernige Metallgerüst des Clusters koordinieren. Dabei wird ein Wasserstoffatom als  $\mu_2$ -Hydridligand auf den Rutheniumverband übertragen, das organische Fragment wird als dreibeiniger Henkel an die drei Rutheniumatome gebunden. Die Molekülstruktur des 8-Phenylmethylcarbamaterivats  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(1R,2S,5R)NEtCOOC}_{16}\text{H}_{23}]$  zeigt ein annähernd gleichschenkeliges  $\text{Ru}_3$ -Dreieck mit einer fast symmetrisch gebundenen Hydridbrücke. Die den  $\mu_2\text{-H}$  Liganden tragende Ru–Ru-Kante ist außerdem vom Carbamato-Stickstoffatom überbrückt, während das Carbamato-Sauerstoffatom an das unverbrückte Rutheniumatom gebunden ist.

### Einleitung

Beim Versuch der Fixierung stickstoffhaltiger Ligandensysteme an dreikernigen Metallkomplexen des Rutheniums findet aufgrund der zur Umsetzung nötigen drastischen Reaktionsbedingungen meist eine Fragmentierung des Metallverbandes statt [1–3]. Nur bei den unter mildereren Bedingungen verlaufenden Reaktionen von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  mit Aminen werden entweder  $\mu_2$ -verbrückte Carbamoylcluster [4,5] oder  $\mu_2$ -verbrückte Amidocluster erhalten [6]. Mit 1,2-Arendiaminen [7] oder Pyrrolopyridin (Hppy) [8] gelingt durch die Unterstützung des aromatischen Systems die

Darstellung  $\mu_3$ -verbrückter Cluster. Bei der Reaktion von Trirutheniumdodecacarbonyl mit Hydrazinen oder Hydrazonen wird die Fixierung an dreikernige Rutheniumcluster erreicht, wobei die N–N-Bindung des Liganden intakt bleibt [9]. Mit Harnstoffen und Thioharnstoffen als Liganden werden Verbindungen des Typs  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-NRC(E)NHR}]$  (E = O, S; R = H, Me, Ph) erhalten, die über eine  $\mu_3$ -(O,S)-N Koordination verfügen [10]. Wir berichten hier über die Fixierung chiraler und achiraler Carbamate, Hydrazide, Guanidine und Isoharnstoffe an dreikernige Rutheniumcluster, die zu einer  $\mu_3$ -Verknüpfung des Liganden am triangularen Clustergerüst führt.

## Ergebnisse und Diskussion

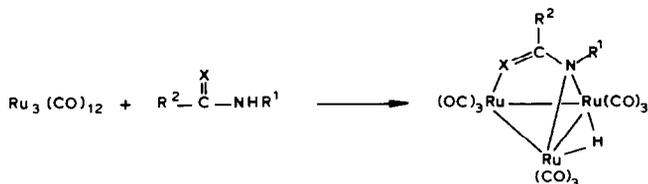
Dodecacarbonyltriruthenium reagiert in Cyclohexan (1–9) bzw. in THF (10–13) mit einem zweifachen Überschuß an Ligand zu den Komplexen  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-NR}^1\text{CR}^2\text{X}]$  (1–9; 11–13) sowie  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^3\text{-NHNHCO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{19}]$  (10). Die Verbindungen werden nach mehrstündigem Rühren unter Rückfluß und anschließender Isolierung als rote bis rotbraune, mäßig luftempfindliche Feststoffe erhalten, die in organischen Solventien gut löslich sind.

Die Umsetzung mit Carbamaten zu den Verbindungen 1–9 gelingt nur mit solchen Carbamaten, deren Substituent  $\text{R}^1$  eine Alkylgruppe oder Wasserstoff ist, nicht aber ein Arylsystem; beim Substituenten  $\text{R}^2$  gelangt man dagegen erst mit voluminösen Zuckerresten in den Grenzbereich, bei dem eine Reaktion mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  nicht mehr beobachtet wird.

Das Infrarotspektrum der Verbindungen 1–9 (Tab. 1) zeigt ausschließlich Absorptionen terminaler Carbonylliganden mit dem typischen Absorptionsmuster des  $\text{Ru}_3(\text{CO})_9$ -Gerüsts. Die  $\nu(\text{C=O})$ -Schwingungen der Carbamato-Carbonylgruppe liegen im Bereich von 1522 bis 1621  $\text{cm}^{-1}$ , was eine Verschiebung gegenüber dem freien Liganden von ca. 150  $\text{cm}^{-1}$  bedeutet. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tab. 1) von 1–9 finden sich die erwarteten Resonanzen der Liganden; das Singulettsignal des hydridischen Wasserstoffs von 1–9 liegt zwischen –10.86 und –11.43 ppm.

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 1 wird das Carbonylsignal bei 202 ppm registriert, die Carbamato-Carbonylgruppe bei 181 ppm und die Resonanzsignale der Ethylgruppe bei 67 sowie 14 ppm. Die deutliche Tieffeldverschiebung des Carbamato-Carbonylsignals gegenüber dem des unkoordinierten Urethans (158 ppm) deutet auf eine zunehmende Entschirmung der Carbonylgruppe hin, die mit einer abnehmenden Konjugation der Gruppe in Zusammenhang steht. Dieser Befund steht mit der Verschiebung der  $\nu(\text{C=O})$ -Schwingung im Infrarotspektrum in Einklang.

Bringt man  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  mit Menthydrazid in siedendem THF zur Reaktion, so entsteht der Dreikerncluster  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-NHNHCOOC}_{10}\text{H}_{19}]$  (10). Die Reaktion verläuft mit mittleren Ausbeuten, der gelbe Feststoff wird nach der dünnschichtchromatographischen Trennung in reiner Form erhalten. Das Infrarotspektrum zeigt im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich die typischen Absorptionen einer  $\text{Ru}_3(\text{CO})_9$ -Einheit (Tab. 1), die auch bei der Reaktion von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  mit Hydrazinen beobachtet werden [9]; bei 1886  $\text{cm}^{-1}$  tritt eine scharfe Carbonylstreckschwingung auf, die mit der Lage der Carbonylgruppe im freien Menthydrazid übereinstimmt, was als Indiz für eine Koordination des Hydrazids über die intakte N–N-Bindung an das Metallgerüst gewertet wird (Fig. 2). Im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum



	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>		X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<u>1</u>	O	H	OEt	<u>7b</u>	O	Et	(1R, 2R, 3R, 5S)
<u>2</u>	O	Et		<u>8a</u>	O	Et	(1S)
<u>3</u>	O	Et	(1S, 2R, 5R)	<u>8b</u>	O	Et	(1R)
<u>4</u>	O	Et	(1S, 2R, 5S)	<u>9</u>	O	Et	D-Mannofuranosyl
<u>5a</u>	O	Et	(1S, 2R, 5S)	<u>11</u>	NH	H	NH <sub>2</sub>
<u>5b</u>	O	Et	(1R, 2S, 5R)	<u>12a</u>	NH	H	NHCH <sub>3</sub>
<u>6a</u>	O	Et	(1S, 2R, 5S)	<u>12b</u>	NH	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>
<u>6b</u>	O	Et	(1R, 2S, 5R)	<u>13</u>	NH	H	OCH <sub>3</sub>
<u>7a</u>	O	Et	(1S, 2S, 3S, 5R)				

Fig. 1.

können die Resonanzsignale des organischen Liganden eindeutig zugeordnet werden. Das Hydridsignal wird bei  $-12.47$  ppm beobachtet und liegt für Hydrazidoclasterverbindungen [9] im erwarteten Bereich.

Die Reaktion von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  mit den zu den Carbamaten stickstoffhomologen Guanidinen  $\text{R}^3\text{R}^2\text{NC}(\text{NH})\text{NHR}^1$  in siedendem THF erbringt nach der dünnschichtchromatographischen Reinigung braune bis rotbraune, luftempfindliche Feststoffe (11,12). Die Koordination an das Metallgerüst erfolgt über eine  $\mu_2$ -N-Bindung der Aminogruppe und über eine  $2e$ -Bindung der Iminogruppe. Deshalb wird im IR-Spektrum sowohl das erwartete  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsmuster als auch eine Verschiebung der  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Bande, infolge des verminderten Doppelbindungsanteils, beobachtet. Beim Einsatz von Methylguanidin als Ligand werden zwei Reaktionspro-

Tabelle 1a

IR- und <sup>1</sup>H-NMR Daten der Komplexe 1–5a

	IR <sup>a</sup>				<sup>1</sup> H-NMR <sup>b</sup>	
	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\delta(\text{NH})$ $\nu(\text{C=O})$		
<b>1</b>	2089 m, 2057 s, 2040 vs, 2009 s, 1997 s, 1979 w, 1972 w	3361 3352	2991 2933	1621	1236	<sup>c</sup> 3.99 q (2H, 7 Hz), 3.52 s (1H), 1.20 tr (3H, 7 Hz), –11.43 s (1H)
<b>2</b>	2087 m, 2055 vs, 2038 vs, 2006 vs, 1995 s, 1978 w, 1971 w		2999 2948	1583 1567	1271	<sup>c</sup> 4.08 q (2H, 7 Hz), 2.81 q (2H, 6.8 Hz), 1.23 tr (3H, 7 Hz), 1.12 tr (3H, 7 Hz), –10.91 s (1H)
<b>3</b>	2086 m, 2054 vs, 2037 vs, 2006 s, 1995 s, 1977 w, 1970 w		2965	1591 1576	1283	<sup>c</sup> 4.44 d/tr (1H), 2.81 q (2H 7 Hz), 1.73–0.82 m (19H), –10.96 s (1H)
<b>4</b>	2085 m, 2053 vs, 2036 vs, 2004 vs, 1992 s, 1975 w, 1969 w		2986 2921 2874	1591 1576	1278	<sup>c</sup> 4.77 d/tr (1H), 2.87 q (2H 7 Hz), 1.65–0.78 m (21H), –10.93 s (1H)
<b>5a</b>	2085 m, 2053 vs, 2036 vs, 2004 vs, 1992 s, 1975 w, 1969 w		2986 2921 2874	1591 1576	1278	<sup>c</sup> 4.77 d/tr (1H), 2.87 q (2H 7 Hz), 1.65–0.78 m (21H), –10.93 s (1H)

<sup>a</sup>  $\nu(\text{CO})$  in Cyclohexan, andere in KBr. <sup>b</sup> RT, in ppm. <sup>c</sup> In  $\text{CDCl}_3$ .

Tabelle 1b

IR- und <sup>1</sup>H-NMR Daten der Komplexe 5a–7b

	IR <sup>a</sup>				<sup>1</sup> H-NMR <sup>b</sup>	
	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\delta(\text{NH})$ $+\nu(\text{C=O})$		
<b>5b</b>	2085 m, 2053 vs, 2036 vs, 2004 vs, 1992 s, 1975 w, 1969 w		2986 2921 2874	1591 1576	1278	<sup>d</sup> 4.77 d/tr (1H), 2.87 q (2H 7 Hz), 1.65–0.78 m (21H), –10.93 s (1H)
<b>6a</b>	2084 m, 2052 vs, 2035 vs, 2003 vs, 1990 s, 1973 w		3092 3067 2965	1587 1569	1272	<sup>c</sup> 7.31 m (5H), 4.50 d/tr (1H), 3.40 q (2H, 7 Hz), 1.67–0.65 m (20H), –10.86 s (1H)
<b>6b</b>	2084 m, 2052 vs, 2035 vs, 2003 vs, 1990 s, 1973 w		3092 3067 2965	1587 1569	1272	<sup>c</sup> 7.31 m (5H), 4.50 d/tr (1H), 3.40 q (2H, 7 Hz), 1.67–0.65 m (20H), –10.86 s (1H)
<b>7a</b>	2086 m, 2054 v s, 2037 vs, 2006 vs, 1994 v s, 1970 w		2986 2970 2941	1590 1574	1271	<sup>d</sup> 4.72 d/tr (1H), 2.75 q (2H, 7 Hz), 2.43–0.89 m (19H), –10.92 s (1H)
<b>7b</b>	2086 m, 2054 v s, 2037 vs, 2006 vs, 1994 v s, 1970 w		2986 2970 2941	1590 1574	1271	<sup>d</sup> 4.72 d/tr (1H), 2.75 q (2H, 7 Hz), 2.43–0.89 m (19H), –10.92 s (1H)

<sup>a</sup>  $\nu(\text{CO})$  in Cyclohexan, andere in KBr. <sup>b</sup> RT, in ppm. <sup>c</sup> In  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . <sup>d</sup> In  $\text{CDCl}_3$ .

Tabelle 1c

IR- und <sup>1</sup>H-NMR Daten der Komplexe **8a**–**10**

	IR <sup>a</sup>				<sup>1</sup> H-NMR <sup>b</sup>	
	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\delta(\text{NH})$ + $\nu(\text{C=O})$		$\nu(\text{C-O})$
<b>8a</b>	2088 m, 2057 vs, 2039 vs, 2008 vs, 1998 s, 1989 s, 1972 w		2992 2946	1583	1261	<sup>c</sup> 4.00 tr/tr (1H), 3.66 d (2H, 8.4 Hz), 3.59 d (2H, 8.4Hz), 2.80 q (2H, 6.8 Hz), 1.38 s (3H), 1.32 s (3H), 1.07 tr (3H, 7 Hz), –10.87 s (1H)
<b>8b</b>	2088 m, 2057 vs, 2039 vs, 2008 vs, 1998 s, 1989 s, 1972 w		2992 2946	1583	1261	<sup>c</sup> 4.00 tr/tr(1H), 3.66 d (2H, 8.4 Hz), 3.59 d (2H, 8.4Hz), 2.80 q (2H, 6.8 Hz), 1.38 s (3H), 1.32 s (3H), 1.07 tr (3H, 7 Hz), –10.87 s (1H)
<b>9</b>	2085 m, 2053 vs, 2036 vs, 2004 vs, 1996 s, 1984 w, 1969 w		2926 2919	1580 1522	1260	<sup>c</sup> 5.02 m (1H), 3.26–2.78 m (1H), 1.64–0.81 m (19H), –11.08 s (1H)
<b>10</b>	2088 m, 1059 vs, 2037 vs, 2011 s, 1996 s, 1978 w, 1966 w	3327 3300 3235	2959 2929 2875	1686 1611	1255	<sup>c</sup> 4.65 m (1H), 4.06 m (2H), 1.71–0.68 m (18H), –12.47 s (1H)

<sup>a</sup>  $\nu(\text{CO})$  in Cyclohexan, andere in KBr. <sup>b</sup> RT, in ppm. <sup>c</sup> In CDCl<sub>3</sub>.

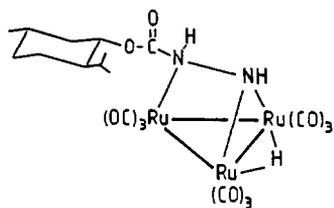
Tabelle 1d

IR- und <sup>1</sup>H-NMR Daten der Komplexe **11**–**13**

	IR <sup>a</sup>				<sup>1</sup> H-NMR <sup>b</sup>	
	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{N=C})$		$\nu(\text{C-O})$
<b>11</b>	2092 m, 2042 vs, 2020 vs, 2004 vs, 1989 s, 1954 m	3524 3427 3365		1658		<sup>c</sup> 5.60 s (2H), 4.66 s (1H), 4.26 s (1H), –11.29 s (1H)
<b>12a</b>	2084 m, 2047 vs, 2027 vs, 1998 vs, 1986 s, 1965 w	3427 3365 3356	2930	1659		<sup>c</sup> 5.94 s (1H), 4.60 m (2H), 2.56 d (3H, 5 Hz), –11.35 s (1H)
<b>12b</b>	2084 m, 2047 vs, 2027 vs, 1998 vs, 1986 s, 1965 w	3427 3365 3356	2930	1659		<sup>c</sup> 5.86 s (2H), 4.78 s (1H), 2.66 s (3H), –11.54 s (1H)
<b>13</b>	2084 m, 2051 vs, 2031 vs, 2002 vs, 1990 s, 1970 w, 1966 w	3422 3372	2927	1643	1205	<sup>c</sup> 5.48 s (1H), 5.21 s (1H) 3.62 s (3H), –11.24 s (1H)

<sup>a</sup>  $\nu(\text{CO})$  in Cyclohexan, andere in KBr. <sup>b</sup> RT, in ppm. <sup>c</sup> In THF-*d*<sub>8</sub>.

dukte isoliert, die sich als isomere Verbindungen zu erkennen geben und aufgrund einer unterschiedlichen Stellung der Methylgruppe zustande kommen. Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum des Produktgemisches von **12** werden die N(H)-Protonen als breite Singulett-Signale im Verhältnis zwei zu eins registriert; die Methylprotonen von **12a** werden wegen der MeNH-Gruppe erwartungsgemäß in ein Dublett aufgespalten,



10

Fig. 2.

während die metallständigen Aminomethylprotonen von **12b** zu Singulett-Signalen Anlaß geben.

Ein ähnlicher Bindungstyp wird auch bei der Reaktion von Isoharnstoffen mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  in siedendem THF realisiert; nach der dünnschichtchromatographischen Reinigung wird ein hellbrauner, mäßig luftempfindlicher Feststoff **13** erhalten. Im Infrarotspektrum wird das erwartete  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsmuster erhalten; im Protonenresonanzspektrum können die Signale eindeutig dem Ligandensystem zugeordnet werden (Tab. 1). Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird das Carbonyl-Kohlenstoff-

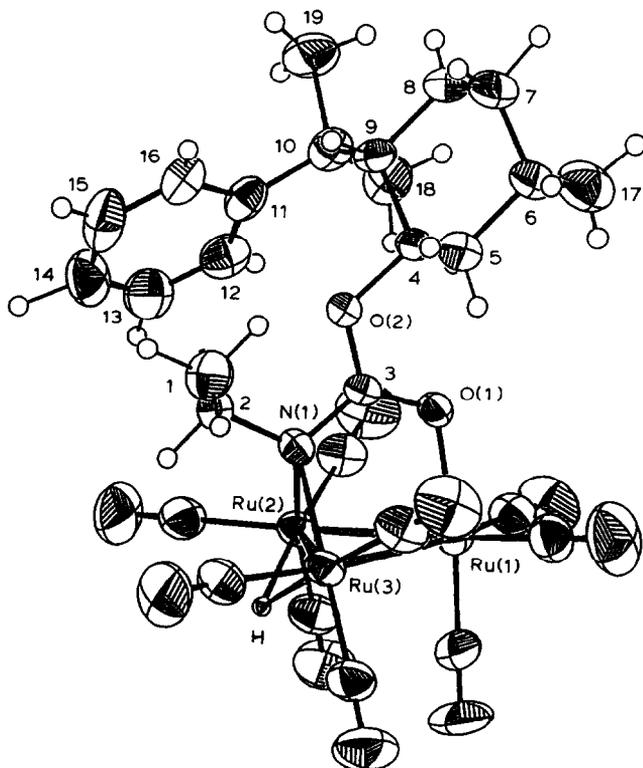


Fig. 3. ORTEP-Plot [11] (50% Wahrscheinlichkeit) von  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(1R,2S,5S)-NEtCOOC}_{16}\text{H}_{23}]$  (**6b**).

atom als breites Singulett bei 197 ppm beobachtet; die C=NH-Gruppe erscheint als verbreitertes Dublett bei 183 ppm ( $^2J = 5.65$  Hz) und die OCH<sub>3</sub>-Gruppe als Quartett bei 58 ppm ( $^2J = 22$  Hz).

### Beschreibung der Molekülstruktur von 6b

An einem Einkristall von **6b** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt: Das Molekül zeigt die in Fig. 3 dargestellte Struktur, die mit ORTEP-II erarbeitet

Tabelle 2

Wichtige Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) in ( $\mu_2$ -H)Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>[ $\mu_3$ - $\eta^2$ -(1*R*,2*S*,5*R*)NEtCOOC<sub>16</sub>H<sub>23</sub>] (**6b**)

Ru(1)–Ru(2)	2.7446(5)	C(6)–C(7)	1.531(8)
Ru(1)–Ru(3)	2.7363(5)	C(6)–C(17)	1.521(9)
Ru(1)–O(1)	2.146(3)	C(7)–C(8)	1.519(9)
Ru(2)–Ru(3)	2.7647(5)	C(8)–C(9)	1.543(7)
Ru(2)–N(1)	2.214(3)	C(9)–C(10)	1.592(7)
Ru(3)–N(1)	2.186(4)	C(10)–C(11)	1.539(8)
O(1)–C(3)	1.248(5)	C(10)–C(18)	1.532(8)
O(2)–C(3)	1.317(5)	C(10)–C(19)	1.543(8)
O(2)–C(4)	1.470(5)	C(11)–C(12)	1.397(8)
N(1)–C(2)	1.493(6)	C(11)–C(16)	1.392(7)
N(1)–C(3)	1.384(5)	C(12)–C(13)	1.387(10)
C(1)–C(2)	1.506(8)	C(13)–C(14)	1.330(11)
C(4)–C(5)	1.518(6)	C(14)–C(15)	1.400(11)
C(4)–C(9)	1.535(6)	C(15)–C(16)	1.383(9)
C(5)–C(6)	1.526(6)	Ru(2)–H(Ru)	1.86(9)
		Ru(3)–H(Ru)	1.87(9)
Ru(2)–Ru(1)–Ru(3)	60.586(13)	C(4)–C(5)–C(6)	111.1(4)
Ru(2)–Ru(1)–O(1)	81.22(8)	C(5)–C(6)–C(7)	107.8(4)
Ru(3)–Ru(1)–O(1)	83.83(7)	C(5)–C(6)–C(17)	112.7(5)
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	59.559(13)	C(7)–C(6)–C(17)	111.7(5)
Ru(1)–Ru(2)–N(1)	76.62(9)	C(6)–C(7)–C(8)	111.0(4)
Ru(3)–Ru(2)–N(1)	50.64(9)	C(7)–C(8)–C(9)	113.6(4)
Ru(1)–Ru(3)–Ru(2)	59.855(13)	C(4)–C(9)–C(8)	107.0(4)
Ru(1)–Ru(3)–N(1)	77.23(9)	C(4)–C(9)–C(10)	113.9(4)
Ru(2)–Ru(3)–N(1)	51.52(8)	C(8)–C(9)–C(10)	112.5(4)
Ru(1)–O(1)–C(3)	117.94(24)	C(9)–C(10)–C(11)	110.8(4)
C(3)–O(2)–C(4)	118.3(3)	C(9)–C(10)–C(18)	110.3(4)
Ru(2)–N(1)–Ru(3)	77.84(11)	C(9)–C(10)–C(19)	109.4(5)
Ru(2)–N(1)–C(2)	117.6(3)	C(11)–C(10)–C(18)	112.0(5)
Ru(2)–N(1)–C(3)	108.89(23)	C(11)–C(10)–C(19)	105.5(5)
Ru(3)–N(1)–C(2)	116.9(3)	C(18)–C(10)–C(19)	108.5(5)
Ru(3)–N(1)–C(3)	116.1(3)	C(10)–C(11)–C(12)	122.1(5)
C(2)–N(1)–C(3)	114.3(3)	C(10)–C(11)–C(16)	120.8(5)
N(1)–C(2)–C(1)	114.9(4)	C(12)–C(11)–C(16)	116.7(6)
O(1)–C(3)–O(2)	121.4(3)	C(11)–C(12)–C(13)	121.0(7)
O(1)–C(3)–N(1)	123.2(3)	C(12)–C(13)–C(14)	121.9(7)
O(2)–C(3)–N(1)	115.4(3)	C(13)–C(14)–C(15)	118.8(6)
O(2)–C(4)–C(5)	107.9(3)	C(14)–C(15)–C(16)	120.4(6)
O(2)–C(4)–C(9)	106.9(3)	C(11)–C(16)–C(15)	121.2(6)
C(5)–C(4)–C(9)	113.5(4)	Ru(2)–H(Ru)–Ru(3)	95(4)

wurde [11]; ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 2 aufgeführt. Das Molekül **6b** wird von einem annähernd gleichschenkeligen Ru<sub>3</sub>-Dreieck gebildet, dessen Metall–Metallabstände [2.7446(5), 2.7363(5), 2.7647(5) Å] alle kürzer sind als die im regulären Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, die zu 2.854 Å gefunden wurden [12]. Der Carbamatoligand sitzt als dreibeiniger Henkel auf dem dreikernigen Metallgerüst: N(1) ist nicht ganz symmetrisch an Ru(2) und Ru(3) gebunden; der N(1)–Ru(2)-Abstand ist mit 2.214(3) Å etwas länger als N(1)–Ru(3) mit 2.186(4) Å. Der C–N- und die C–O-Abstände zeigen partiellen Doppelbindungscharakter und fallen mit N(1)–C(3) 1.384(5) Å, C(3)–O(1) 1.248(5) und C(3)–O(2) 1.317(5) Å in den Erwartungsbereich, der zwischen einer Einfach- und Doppelbindung liegt [13,14]. Die durch N(1)–C(3)–O(1) aufgespannte Ebene schneidet die Ru<sub>3</sub>-Ebene mit einem Winkel von 96.3(4)° und stellt somit keine Spiegelebene des Moleküls dar.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N<sub>2</sub>-Schutzgas in gut getrockneten und mit Stickstoff gesättigten Lösemitteln durchgeführt. Das Urethan, die chiralen Alkohole, Guanidine und Methylisoharnstoff waren käufliche Produkte. Menthydrazid wurde nach einer publizierten Methode synthetisiert [15]; aus den vorliegenden Guanidin-Hydrochloriden wurde der Chlorwasserstoff mit methanolischer KOH entfernt [5]. Zur präparativen Dünnschichtchromatographie wurden 20 × 20 cm große Platten verwendet, die mit ICN Silica 60 GF<sub>254</sub> beschichtet waren. IR: Perkin–Elmer 1720; <sup>1</sup>H-NMR; Bruker WP 80; <sup>13</sup>C-NMR: Bruker WM 270; Mikroanalysen: Carlo Erba Elementar Analyser 1106.

#### Synthese der N-Ethylcarbamate

Zu einer Lösung von 2 mmol des betreffenden Alkohols in 20 ml Hexan werden 4 mmol Ethylisocyanat gegeben, die Mischung wird vier Stunden unter Rückfluß gerührt. Anschließend werden das nicht umgesetzte Isocyanat sowie das Hexan abdestilliert. Die N-ethylalkylcarbamate fallen ohne weitere Reinigung analysenrein an.

#### Synthese der Komplexe 1–13

Eine Lösung von 0.5 mmol (320 mg) Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> in 80 ml Cyclohexan (**10–13**: THF) wird mit 1.5 mmol des entsprechenden Liganden versetzt und unter Rückfluß bis zum vollständigen Umsatz gerührt (**1–9**: 7 h, **10**: 4 h, **11–13**: 3 h). Nach Entfernen des Lösemittels werden die Rohprodukte in Methylenchlorid aufgenommen und dünn-schichtchromatographisch getrennt (Laufmittelgemisch Cyclohexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: **1–9** 10/1; **10** 7/3; **11, 12** 1/12; **13** 3/7). Die Substanzen werden anschließend mit Diethylether extrahiert, kristallisiert (**1–10**: Methanol; **11–13**: Diethylether/Pentan) und im Hochvakuum getrocknet.

- 1** HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>[μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>-NHCOOEt], rote Kristalle, Ausbeute: 110 mg (34%), gef.: C 22.32, H 1.18, N 2.25; C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>11</sub>Ru<sub>3</sub> (644.19) ber.: C 22.37, H 1.09, N 2.17%.
- 2** HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>[μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>-NEtCOOEt], rote Kristalle, Ausbeute: 72 mg (21%), gef.: C 24.74, H 1.65, N 2.08; C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>11</sub>Ru<sub>3</sub> (672.25) ber.: C 25.01, H 1.65, N 2.08%.
- 3** HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>[μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>-(1*S*)NEtCOOC<sub>10</sub>H<sub>17</sub>], rote Kristalle, Ausbeute: 94 mg (24%) gef.: C 34.02, H 2.99, N 1.79; C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>11</sub>Ru<sub>3</sub> (780.45) ber.: C 33.85, H 2.98, N 1.79%.

- 4**  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(1S,2R,5R)NEtCOOC}_{10}\text{H}_{19}]$ , rote Kristalle, Ausbeute: 121 mg (31%), gef.: C 33.60, H 3.18, N 1.84;  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_{11}\text{Ru}_3$  (782.47) ber.: C 33.70, H 3.23, N 1.79%.
- 5a**  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(1S,2R,5S)NEtCOOC}_{10}\text{H}_{19}]$ , rote Kristalle, Ausbeute: 132 mg (34%),  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_{11}\text{Ru}_3$  (782.47).
- 5b**  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(1R,2S,5R)NEtCOOC}_{10}\text{H}_{19}]$ , rote Kristalle, Ausbeute: 132 mg (34%), gef.: C, 33.64, H 3.19, N 1.78;  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_{11}\text{Ru}_3$  (782.47) ber.: C 33.70, H 3.23, N 1.79%.
- 6a**  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(1S,2R,5S)NEtCOOC}_{16}\text{H}_{23}]$ , rote Kristalle, Ausbeute: 97 mg (23%),  $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{NO}_{11}\text{Ru}_3$  (858.57).
- 6b**  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(1R,2S,3R)NEtCOOC}_{16}\text{H}_{23}]$ , rote Kristalle, Ausbeute: 97 mg (23%), gef.: C 39.86, H 3.45, N 1.65;  $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{NO}_{11}\text{Ru}_3$  (858.57) ber.: C 39.17, H 3.41, N 1.63%.
- 7a**  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(1S,2S,3S,5R)NEtCOOC}_{10}\text{H}_{17}]$ , rote Kristalle, Ausbeute: 82 mg (21%), gef.: C 33.30, H 2.96, N 1.75;  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_{11}\text{Ru}_3$  (780.45)  $\times$  0.25 mol  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ber.: C 33.33, H 2.96, N 1.75%.
- 7b**  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(1R,2R,3R,5S)NEtCOOC}_{10}\text{H}_{17}]$ , rote Kristalle, Ausbeute: 82 mg (21%),  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_{11}\text{Ru}_3$  (780.45).
- 8a**  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(1S)NEtCOOC}_6\text{H}_{11}\text{O}_2]$ , rote Kristalle, Ausbeute: 47 mg (12%), gef.: C 28.17, H 2.30, N 1.92;  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_{13}\text{Ru}_3$  (758.35) ber.: C 28.51, H 2.26, N 1.85%.
- 8b**  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(1R)NEtCOOC}_6\text{H}_{11}\text{O}_2]$ , rote Kristalle, Ausbeute: 47 mg (12%),  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_{13}\text{Ru}_3$  (758.35).
- 9**  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-NEtCOOC}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_5]$ , orange-roter Feststoff, Ausbeute: 12 mg (3%), gef.: C 33.92, H 2.03, N 1.35;  $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{NO}_{16}\text{Ru}_3$  (767.39)  $\times$  1 mol  $\text{CDCl}_3$ , ber.: C 33.82, H 2.96, N 1.58%.
- 10**  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(1R,2S,5R)NHNHCOOC}_{10}\text{H}_{19}]$ , gelber Feststoff, Ausbeute: 131 mg (34%), gef.: C 31.40, H 2.95, N 3.51;  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_{11}\text{Ru}_3$  (769.61) ber.: C 31.21, H 2.88, N 3.64%.
- 11**  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-NHCNHNH}_2]$ , brauner Feststoff, Ausbeute: 12 mg (4%), gef.: C 22.18, H 1.32, N 6.30;  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9\text{Ru}_3$  (617.15)  $\times$  0.25 mol Cyclohexan, ber.: C 21.64, H 1.26, N 6.58%.
- 12a**  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-NHCNHNHCH}_3]$ , braun-rote Kristalle, Ausbeute: 17 mg (5%), gef.: C 22.62, H 1.48, N 6.46;  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_9\text{Ru}_3$  (631.18)  $\times$  0.25 mol Pentan, ber.: C 22.66, H 1.55, N 6.93%.
- 12b**  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-NCH}_3\text{CNHNH}_2]$ , braun-rote Kristalle, Ausbeute: 15 mg (5%), gef.: C 22.21, H 1.37, N 6.42;  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_9\text{Ru}_3$  (631.18)  $\times$  0.25 mol Pentan ber.: C 22.66, H 1.55, N 6.93%.
- 13**  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-NHCNHOCH}_3]$ , hellbrauner Feststoff, Ausbeute: 67 mg (21%), gef.: 21.42, H 1.11, N 4.37;  $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ru}_3$  (629.17) ber.: C 21.00, H 0.96, N 4.45%.

#### *Kristalldaten und Röntgenstrukturanalyse von 6b*

Raumgruppe orthorhombisch  $P2_12_12_1$ , Gitterkonstanten  $a$  10.138(1),  $b$  12.746(1),  $c$  25.761(1) Å,  $D_c$  (berechnet für  $Z = 4$ ) 1.714 g  $\text{cm}^{-3}$ ; alle Röntgenmessungen mit Mo- $K_\alpha$ -Strahlung (Stoe-Siemens AED 2 Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator,  $\lambda$  0.71073 Å, Raumtemperatur). Intensitätsdaten:  $\omega/\theta$ -Betrieb,  $2\theta_{\text{max}}$  55.0°;

insgesamt wurden 4289 unabhängige Reflexe erfaßt; es wurden 3578 Reflexe mit  $I > 2.5\sigma(I)$  verwendet, Strukturbestimmung mit SHELXS-86 [16].

Alle weitere Berechnungen wurden mit NRCVAX [17] 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  $R = 0.021$  und  $R = 0.032$  mit  $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.003(F_o^2)$ , Restelektronendichte in abschließender Differenztafel +0.48 (max) in der Nähe eines Rutheniumatoms  $-0.26$  (min)  $e\text{\AA}^{-3}$ . 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 F. Calderazzo, C. Floriani und F. LÉplattenier, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 1378.
- 2 L.H. Staal, L.H. Polm, R.W. Balk, G. van Koten, K. Vrieze und A.M.F. Brouwers, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3343.
- 3 F. Neumann und G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 367 (1989) 175.
- 4 R. Szostak, C.E. Strouse und H.D. Kaesz, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 243.
- 5 G. Süß-Fink, Th. Jenke, Heitz, M.A. Pellinghelli und A. Tiripicchio, *J. Organomet. Chem.*, 379 (1989) 311.
- 6 E. Sappa und L. Milone, *J. Organomet. Chem.*, 61 (1973) 383.
- 7 J.A. Cabeza, V. Riera, M.A. Pellinghelli und A. Tiripicchio, *J. Organomet. Chem.*, 376 (1989) C23.
- 8 J.A. Cabeza, L.A. Oro, A. Tiripicchio und M. Tiripicchio-Camellini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 1437.
- 9 Th. Jenke, H. Stoeckli-Evans und G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 391 (1990) 395.
- 10 U. Bodensieck, H. Stoeckli-Evans und G. Süß-Fink, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1603.
- 11 C.K. Johnson, ORTEP-II, Report 5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA.
- 12 M.R. Churchill, F.J. Hollander und J.P. Hutchinson, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2655.
- 13 G.H. Kwei und R.F. Curl, *J. Chem. Phys.*, 32 (1960) 1592.
- 14 D.R. Lide, *Tetrahedron*, 17 (1962) 125.
- 15 R.B. Woodward, T.P. Kohlman und G.C. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 120.
- 16 G.M. Sheldrick, SHELXS-86. Program for Crystal Structure Determination. University of Göttingen, German Federal Republic, 1986.
- 17 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, S. 167.