

*Journal of Organometallic Chemistry*, 433 (1992) 141–148  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22615

## Fixierung von Harnstoffderivaten an einem dreikernigen Rutheniumverband: Synthese und Molekülstruktur von $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HNCONHCH=CHMe})$

Ulf Bodensieck, Julio Santiago, Helen Stoeckli-Evans und Georg Süss-Fink  
*Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel (Suisse)*  
 (Eingegangen den 23. Dezember 1991)

### Abstract

Ureas react thermally with  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  to give trinuclear complexes of the type  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-R}^1\text{NCONHR}^2)$  (1:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ , 2:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ , 3:  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Ph}$ , *cis*-4:  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{cis-CH=CHMe}$ , *trans*-4:  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{trans-CH=CHMe}$ ). In the reaction of allylurea, the allylic double bond is displaced; the resulting complexes *cis*-4 and *trans*-4 contain a methylvinylurea ligand. The X-ray analysis of *cis*-4 shows the coordination of the urea moiety as a tripodal handle perpendicular to a nearly isosceles metal triangle.

### Zusammenfassung

Harnstoffe reagieren thermisch mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  zu dreikernigen Komplexen des Typs  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-R}^1\text{NCONHR}^2)$  (1:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ , 2:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ , 3:  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Ph}$ , *cis*-4:  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{cis-CH=CHMe}$ , *trans*-4:  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{trans-CH=CHMe}$ ). Bei der Reaktion mit Allylharnstoff wird die allylische Doppelbindung verschoben; die resultierenden Komplexe *cis*-4 und *trans*-4 enthalten einen Methylvinylharnstoffliganden. Die Röntgenstrukturanalyse von *cis*-4 zeigt die Koordination der Harnstoff-Einheit als dreibeinigen Henkel senkrecht auf einem fast gleichschenkeligen Metalldreieck.

### Einleitung

In den letzten Jahren ist die Fixierung stickstoffhaltiger Ligandensysteme auf dreikernigen Rutheniumclustern intensiv untersucht worden. Bei den Reaktionen von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  mit Aminen werden entweder  $\mu_2$ -verbrückende Carbamoylcluster [1,2] oder  $\mu_2$ -verbrückte Amidocluster [3] gefunden. Rutheniumcluster mit  $\mu_3\text{-}\eta^2$ -verbrückenden Henkel-Liganden L werden erhalten, wenn das Ligandensystem HL neben der Aminofunktion ein zweites geeignetes Donoratom enthält. Cluster des

---

Correspondence to: Prof. G. Süss-Fink, Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel, Suisse.

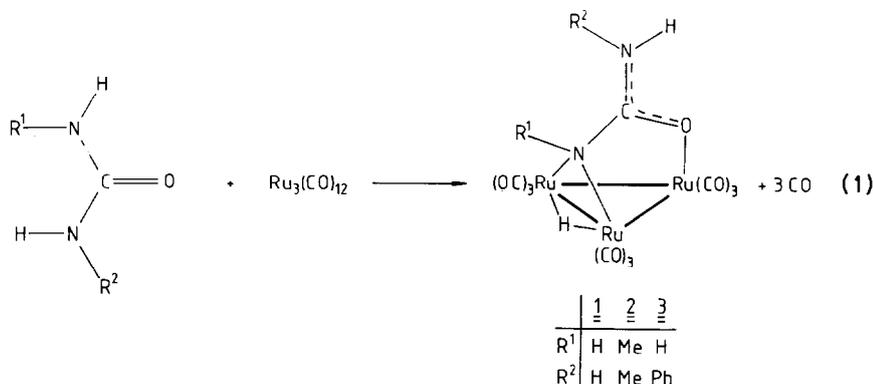
Typs  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-L})$  sind aus  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  und 2-Aminopyridinen [4], Hydrazinen [5], Hydrazonen [5], Hydraziden [6] 1,2-Arendiaminen [7] und 1*H*-Pyrrolo[2,3-*b*]pyridin [8] zugänglich. Ihre Darstellung gelingt auch mit stickstoffhaltigen Kohlensäurederivaten wie Carbamaten [6], Isoharnstoffen [6], Guanidinen [6] und Thioharnstoffen [9]. Hier berichten wir über die Fixierung von Harnstoffen an dreikernigen Rutheniumclustern, die zu einer  $\mu_3\text{-}\eta^2$ -Verknüpfung am triangularen Clustergerüst führt.

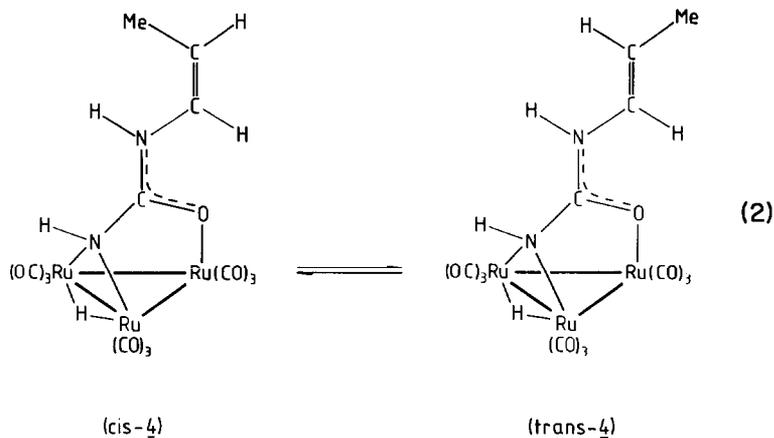
## Ergebnisse und Diskussion

Dodecacarbonyltriruthenium reagiert mit Harnstoffen nach mehrstündigem Erhitzen in THF zu den Komplexen  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-R}^1\text{NCONHR}^2)$  (1–4). Die Verbindungen liegen nach der dünnschichtchromatographischen Reinigung als orangefarbene bis braunrote luftempfindliche Feststoffe vor, die in polaren organischen Solventien gut löslich sind. Während 2 rein anfällt, können die übrigen Verbindungen nur als THF-Addukte isoliert werden.

Die Infrarotspektren der Verbindungen (Tab. 1) zeigen im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich das für eine  $\text{Ru}_3(\text{CO})_9$ -Einheit typische Absorptionsmuster. Die  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der in Cyclohexan aufgenommenen IR-Spektren von *cis*-4 und von *trans*-4 unterscheiden sich nicht; in den Spektren sind die normalerweise drei Absorptionen bei kleineren Wellenzahlen zu einer einzigen Absorption entartet. Diese Entartung wird auch in den Spektren der übrigen Komplexe beobachtet, wenn sie statt in Cyclohexan mit einem polareren Lösungsmittel wie THF oder Methylenchlorid aufgenommen werden. Im Feststoffspektrum treten die  $\nu(\text{NH})$ -Schwingungen im Bereich von 3468 bis 3162  $\text{cm}^{-1}$  auf. Die  $\nu(\text{CO})$ -Banden der Harnstoffliganden (1637 bis 1591  $\text{cm}^{-1}$ ) sind im Vergleich zu denen der unkoordinierten Harnstoffe zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 1) der Komplexe 1–4 zeigen neben den Signalen des hydridischen Wasserstoffs (–10.84 bis –11.62 ppm) für 1–3 die erwarteten Resonanzen der Harnstoffsubstituenten.

Aus der Reaktion von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  mit Allylharnstoff werden aus der dünnschichtchromatographischen Isolierung anstelle des erwarteten Komplexes  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HNCONHCH}_2\text{CH=CH}_2)$  das *cis*- und das *trans*-Isomere





der Cluster  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HNCONHCH=CHMe)}$  (*cis-4* und *trans-4*) isoliert; die Komplexe **4** enthalten Methylvinylsubstituenten, die durch Doppelbindungsisomerisierung aus dem Allylharnstoff hervorgegangen sind. Aus der Dünnschichtchromatographie werden die Isomere als getrennte Zonen erhalten; in Lösung setzt eine rasche *cis-trans*-Isomerisierung ein, die schon bei der Eluierung der Produkte aus den Zonen beginnt. Kristalle von reinem *cis-4* · THF wurden in  $\text{CDCl}_3$  gelöst und ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum schnellstmöglich aufgenommen (Fig. 1, oben). Trotzdem treten neben den Signalen von *cis-4* schon die von *trans-4* auf. Nach 2 h ist das Gleichgewicht zwischen den Isomeren erreicht (Fig. 1, unten). Im Gegensatz zu den IR-Spektren zeigen die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren deutliche Unterschiede zwischen den Isomeren. Die chemische Verschiebung ist für jede Sorte

Tabelle 1

IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 1–4

	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )		$^1\text{H-NMR}^c$
	$\nu(\text{CO})^a$	$\nu(\text{NH})^b$	$\nu(\text{CO})^b$
<b>1</b>	2081m, 2054vs, 2032vs, 2003vs, 1994s, 1970w	3288m, 3219m, 3162m,	1637m
<b>2</b>	2084m, 2052vs, 2035vs, 2002vs, 1990s, 1970vw	3468m	1591s
<b>3</b>	2085w, 2053vs, 2036s, 2004vs, 1993s, 1970w	3339m, 3244m, 3174m	1625s
<i>cis-4</i> <sup>d</sup>	2084s, 2051vs, 2034vs, 2001vs	3443m, 3289m	1618s
<i>trans-4</i> <sup>d</sup>	2084s, 2051vs, 2034vs, 2001vs	3443m, 3289m	1618s

<sup>a</sup> In Cyclohexan. <sup>b</sup> Als KBr-Preßling. <sup>c</sup> 200 MHz,  $\delta$  (ppm),  $J$  (Hz), in  $\text{CDCl}_3$ . <sup>d</sup> Wo nötig, wurden die Bezeichnungen aus Fig. 2 übernommen.

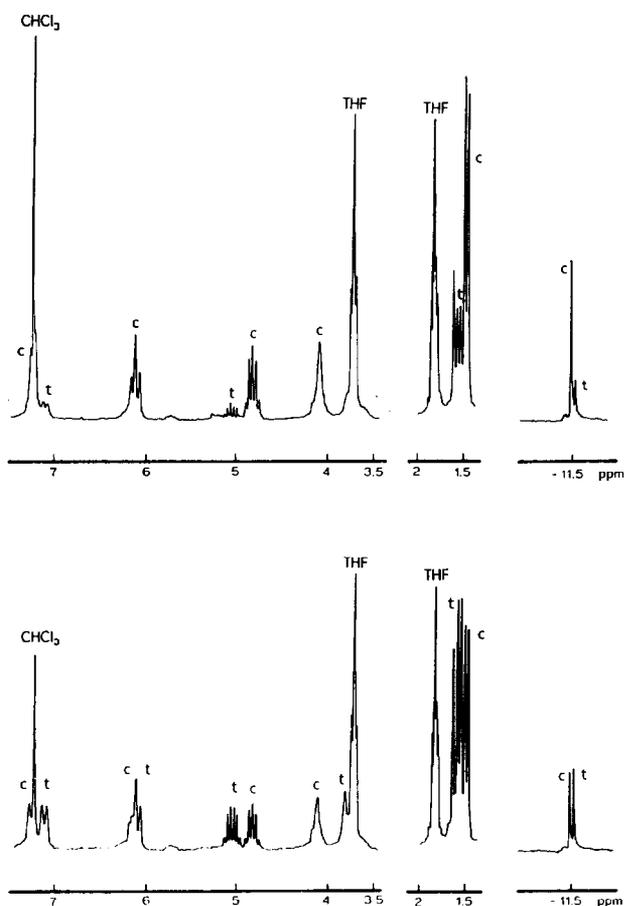


Fig. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Überwachung der Isomerisierung von *cis*-4 (oben, Spektrum nach 5 min) zu *trans*-4 (Lösung im Gleichgewicht, Spektrum nach 2 h) bei Raumtemperatur.

Protonen des *cis*-Isomers verschieden von der des *trans*-Isomers. Aus der Reaktion von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  mit Bis(trimethylsilyl)harnstoff wird ebenfalls nicht der erwartete Komplex  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-Me}_3\text{SiNCONHSiMe}_3)$ , sondern 1 isoliert. Nachdem Bis(trimethylsilyl)harnstoff in der organischen Chemie Verwendung als Silylierungsmittel für Alkohole und Carbonsäuren Verwendung findet [10], erscheint die hydrolytische Abspaltung von  $\text{HOSiMe}_3$  im Verlauf der dünn-schichtchromatographischen Trennung die Ursache für die Bildung von 1 zu sein.

Die Koordination der Harnstoffliganden an das Metallgerüst des Clusters erfolgt über zwei Donoratome. Eines davon ist an zwei Rutheniumatome koordiniert, das andere an das dritte Metallatom. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten: zum einen könnte das Sauerstoffatom des Harnstoffliganden  $\mu_2$ -verbrückend und ein Stickstoffatom terminal koordiniert vorliegen; diese Bindungsweise wird bei den schwefelanalogen thioharnstoffhaltigen Clustern realisiert [9]. Dagegen wird beim carbamatoüberbrückten Cluster  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-(1R,2S,5R)-EtNC-OOC}_{16}\text{H}_{23}]$  die  $\mu_2$ -verbrückende Koordination des Stickstoffatoms gefunden [6]. Auch die schon bei Raumtemperatur verlaufende Doppelbindungsisomerie in 4

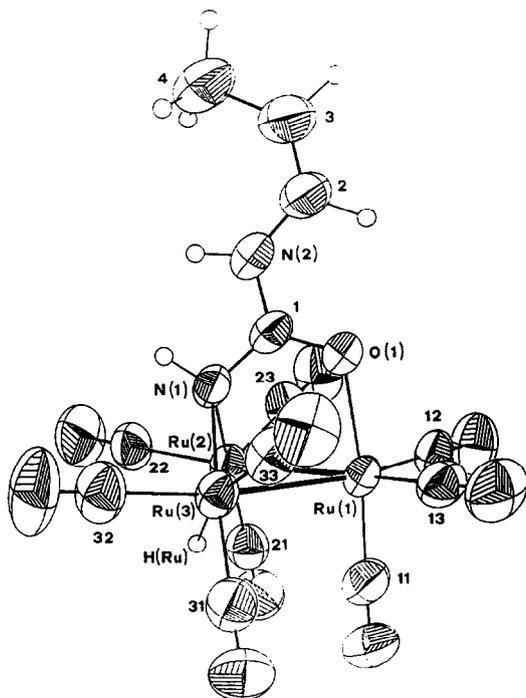


Fig. 2.

kann letztlich auf die Bindungsverhältnisse im Molekül zurückgeführt werden. An einem Einkristall von *cis*-4·THF, der aus einer Lösung von 4 in THF auskristallisierte, wurde daher eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Als Ergebnis dieser Analyse ist in Fig. 2 die mit ORTEP-II [11] erstellte Molekülstruktur angegeben; Tab. 2 enthält die Atomkoordinaten und die  $B_{iso}$ -Werte der Nichtwasserstoffatome, in Tab. 3 sind wichtige Bindungsabstände und -winkel angegeben. Die asymmetrische Einheit enthält neben einem Molekül *cis*-4 noch ein THF-Molekül, das einer Fehlordnung im Kristall unterworfen ist. Das Clustergerüst von *cis*-4 wird aus einem annähernd gleichseitigen Rutheniumdreieck gebildet. Die Metall-Metall-Abstände (Mittelwert 2.755(2) Å) sind gegenüber denen in  $Ru_3(CO)_{12}$  [12] deutlich verkürzt. Der Harnstoffligand sitzt fast senkrecht auf einer Dreiecksfläche. Das Sauerstoffatom ist an Ru(1), das Stickstoffatom N(1)  $\mu_2$ -verbrückend an Ru(2) und Ru(3) gebunden. Die Abstände Ru(1)-O(1) (2.167(3) Å), Ru(2)-N(1) und Ru(3)-N(1) (im Mittel 2.155(2) Å) entsprechen Einfachbindungen. Innerhalb des Harnstoffliganden ist das System OCN<sub>2</sub> planar; C(1) ist  $sp^2$ -hybridisiert, die Bindungslängen zu den Nachbaratomen liegen zwischen denen einer Einfach- und einer Doppelbindung. Der 2-Methylvinylsubstituent ist cisoid angeordnet. Die Bindung N(2)-C(2) ist mit 1.378(6) Å deutlich kürzer, als es für eine Einfachbindung erwartet würde. Eine Doppelbindung im Substituenten liegt zwischen den  $sp^2$ -hybridisierten Atomen C(2) und C(3) (Bindungslänge 1.311(7) Å). Neben den an  $sp^2$ -hybridisierte Atome gebundenen Wasserstoffatomen konnte auch der Hydridligand lokalisiert werden. Er überspannt die stickstoffgebundenen Atome Ru(2) und Ru(3). Im planaren Vinylharnstoffliganden sind die

Tabelle 2

Atomkoordinaten und  $B_{\text{iso}}$ -Werte der Nichtwasserstoffatome von  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HNCONHCH=CHMe})$  (*cis-4*) ( $B_{\text{iso}}$  ist der Mittelwert der Hauptsachsen des thermischen Ellipsoids)

Atom	x	y	z	$B_{\text{iso}}$
Ru(1)	0.39255(3)	0.17464(3)	0.28854(3)	4.039(14)
Ru(2)	0.18479(3)	0.11896(3)	0.21900(3)	4.233(15)
Ru(3)	0.11018(3)	0.21231(3)	0.43493(3)	4.590(15)
O(1)	0.2876(3)	0.3683(3)	0.2376(3)	4.77(13)
N(1)	0.0765(3)	0.3133(3)	0.2839(3)	4.48(15)
N(2)	0.0763(4)	0.5183(3)	0.2158(3)	5.06(17)
C(1)	0.1512(4)	0.3992(4)	0.2448(3)	4.35(17)
C(2)	0.1329(6)	0.6175(4)	0.1858(5)	6.1(3)
C(3)	0.0612(7)	0.7318(5)	0.1543(6)	7.3(3)
C(4)	-0.0974(8)	0.7787(6)	0.1495(7)	8.9(4)
C(11)	0.4601(5)	0.0070(4)	0.3373(4)	5.66(23)
C(12)	0.5569(4)	0.1407(4)	0.1515(4)	4.98(21)
C(13)	0.4824(5)	0.2373(4)	0.3764(4)	5.31(22)
C(21)	0.2897(5)	-0.0592(5)	0.1987(4)	5.47(23)
C(22)	0.0095(6)	0.1107(5)	0.1844(4)	6.2(3)
C(23)	0.2958(5)	0.1525(5)	0.0737(4)	5.41(23)
C(31)	0.1711(6)	0.0904(5)	0.5396(4)	6.0(3)
C(32)	-0.1051(6)	0.2497(6)	0.5142(4)	7.2(3)
C(33)	0.1467(5)	0.3406(5)	0.4992(4)	6.13(24)
O(11)	0.5070(5)	-0.0972(3)	0.3643(4)	7.96(24)
O(12)	0.6568(4)	0.1134(4)	0.0719(3)	7.33(20)
O(13)	0.5425(5)	0.2716(4)	0.4263(4)	8.0(3)
O(21)	0.3513(4)	-0.1674(3)	0.1875(3)	7.58(22)
O(22)	-0.0847(5)	0.1034(6)	0.1588(5)	10.5(4)
O(23)	0.3615(5)	0.1701(5)	-0.0148(3)	8.2(3)
O(31)	0.2108(5)	0.0134(5)	0.6020(4)	8.8(3)
O(32)	-0.2249(5)	0.2726(7)	0.5616(4)	11.4(3)
O(33)	0.1656(5)	0.4189(4)	0.5403(4)	8.23(25)
O(2)	0.8015(4)	0.4807(5)	0.2145(4)	9.1(3)
C(5)	0.6228(11)	0.5493(11)	0.3003(9)	12.8(7)
C(6)	0.5447(10)	0.5225(9)	0.2295(12)	15.1(9)
C(7)	0.6390(11)	0.4850(11)	0.1121(8)	12.6(7)
C(8)	0.7998(12)	0.4599(11)	0.1067(10)	7.1(6)
C(8')	0.6862(14)	0.4972(11)	0.2066(12)	8.2(8)

Bindungslängen zwischen den Atomen N(1), O(1), C(1), N(2), C(2) und C(3) gegenüber den typischen Einfachbindungslängen verkürzt. Dies deutet auf die Einbeziehung der vinyllischen  $\pi$ -Elektronen in das delokalisierte Elektronensystem des Harnstoffliganden hin. Die Delokalisierung dürfte auch die Ursache für die schon bei Raumtemperatur verlaufende *cis-trans*-Isomerisierung in **4** sein.

Der 2-Methylvinylsubstituent in **4** ist durch eine Doppelbindungsisomerie aus dem Allylrest des in die Reaktion eingesetzten *N*-Allylharnstoff hervorgegangen. Es konnte nicht geklärt werden, ob diese Isomerisierung vor oder nach der Koordination an den Rutheniumcluster stattfindet. Möglicherweise wird sie durch  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  katalysiert; über die durch Dodecacarbonyltriruthenium katalysierte Doppelbindungsisomerisierung von 1-Penten zu 2-Penten und zu 3-Penten ist bereits berichtet worden [13].

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter  $N_2$ -Schutzgas in gut getrockneten und stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Harnstoffe waren kommerziell erhältlich,  $Ru_3(CO)_{12}$  wurde nach der Literaturvorschrift [14] hergestellt. Zur Dünnschichtchromatographie wurden  $20 \times 20$  cm große Glasplatten verwendet, die mit Aluminiumoxid (Macherey-Nagel, G/UV<sub>254</sub>) beschichtet waren. IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 1720X,  $^1H$ -NMR-Spektren mit einem Bruker WP200 gemessen. Die Mikroanalysen wurden an den mikroanalytischen Laboratorien der RWTH Aachen und der ETH Zürich durchgeführt.

### Darstellung der Komplexe 1–4

In 30 ml THF wurden 320 mg (0.50 mmol)  $Ru_3(CO)_{12}$  und 0.55 mmol des betreffenden Harnstoffs 7 h unter Rückfluß gerührt. Nach Reaktionsende wurde das Lösungsmittel abgezogen und der in wenig Dichlormethan gelöste Rückstand einer dünn-schichtchromatographischen Reinigung unterworfen. Die Komplexe 1–3 wurden aus den orangefarbenen Hauptzonen mit  $CH_2Cl_2$  eluiert; bei 4 wurden zwei Hauptbanden (*cis*-4:  $R_f = 0.7$ , *trans*-4:  $R_f = 0.5$ ) eluiert. Die Verbindungen wurden vom Lösungsmittel befreit und im Hochvakuum getrocknet.

1:  $(\mu_2-H)Ru_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2-HNCONH_2)$ , brauner Feststoff, Ausbeute 35 mg (11%). Gef.: C, 23.17; H, 1.56; N, 4.55.  $C_{10}H_4N_2O_{10}Ru_3$  (615.4)  $\cdot 0.75$  THF, ber.: C, 23.32; H, 1.51; N 4.18%.

2:  $(\mu_2-H)Ru_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2-MeNCONHMe)$ , orangefarbene Nadeln [9], Ausbeute 140 mg (44%). Gef.: C, 22.25; H, 1.22; N, 4.32.  $C_{12}H_8N_2O_{10}Ru_3$  (643.4) ber.: C, 22.40; H, 1.25; N, 4.35%.

3:  $(\mu_2-H)Ru_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2-HNCONHPh)$ , braune Kristalle, Ausbeute 41 mg (12%). Gef.: C, 31.44; H, 2.05; N, 3.39.  $C_{16}H_8N_2O_{10}Ru_3$  (691.5)  $\cdot$  THF ber.: C, 31.46; H, 2.11; N, 3.67%.

Tabelle 3

Wichtige Bindungslängen (Å) und -winkel ( $^\circ$ ) von  $(\mu_2-H)Ru_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2-HNCONHCH=CHMe)$  (*cis*-4)

Ru(1)–Ru(2)	2.7497(4)	O(1)–C(1)	1.255(4)
Ru(1)–Ru(3)	2.7485(4)	N(1)–C(1)	1.375(5)
Ru(1)–O(1)	2.167(3)	N(2)–C(1)	1.349(5)
Ru(2)–Ru(3)	2.7660(4)	N(2)–C(2)	1.378(6)
Ru(2)–N(1)	2.146(3)	C(2)–C(3)	1.311(7)
Ru(3)–N(1)	2.164(3)	C(3)–C(4)	1.500(8)
Ru(2)–Ru(1)–Ru(3)	60.408(11)	Ru(2)–N(1)–Ru(3)	79.85(11)
Ru(2)–Ru(1)–O(1)	84.05(7)	Ru(2)–N(1)–C(1)	117.98(24)
Ru(3)–Ru(1)–O(1)	83.32(7)	Ru(3)–N(1)–C(1)	116.26(24)
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	59.775(11)	C(1)–N(2)–C(2)	125.6(4)
Ru(1)–Ru(2)–N(1)	74.36(8)	O(1)–C(1)–N(1)	120.5(3)
Ru(3)–Ru(2)–N(1)	50.35(9)	O(1)–C(1)–N(2)	120.0(4)
Ru(1)–Ru(3)–Ru(2)	59.817(11)	N(1)–C(1)–N(2)	119.5(3)
Ru(1)–Ru(3)–N(1)	74.14(8)	N(2)–C(2)–C(3)	125.4(5)
Ru(2)–Ru(3)–N(1)	49.80(9)	C(2)–C(3)–C(4)	126.1(5)
Ru(1)–O(1)–C(1)	115.86(24)		

4:  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HNCONHCH=CHMe})_1$ , orangefarbene Kristalle, Ausbeute 36 mg (11%). Gef.: C, 27.20; H, 2.13; N, 3.81.  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ru}_3$  (651.4)  $\cdot$  0.8 THF ber.: C, 27.29; H, 2.03; N, 3.93%.

#### Röntgenstrukturanalyse von cis-4

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ru}_3$  (651.4)  $\cdot$  THF, orangefarbener Block der Abmessung  $0.53 \times 0.34 \times 0.23$  mm, triklin, Raumgruppe  $\bar{P}1$ ,  $a$  9.974(1),  $b$  11.092(3),  $c$  12.517(2) Å,  $\alpha$  84.68(1),  $\beta$  71.81(1),  $\gamma$  69.36(1)°,  $V$  1230.9 Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 2,  $D_x$  1.941 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  = 18.2 cm<sup>-1</sup>, Stoe-Siemens AED 2 Vierkreisdiffraktometer, Mo- $K_\alpha$ , Graphit-Monochromator,  $\lambda$  0.71073 Å,  $2\theta/\omega$ -Aufnahmetechnik,  $2\theta_{\text{max}}$  50°; Elementarzellenparameter aus  $\pm\omega$  von 19 Reflektionen und ihren Äquivalenten im  $2\theta$ -Bereich von 30–35°. 4332 unabhängige Reflexe gemessen, davon 3766 Reflexe mit  $I > 2.5 \sigma(I)$ ; Absorptionskorrekturen wurden nicht durchgeführt. Die Struktur wurde unter Verwendung von SHELXS-86 [15] durch direkte Methoden gelöst und mit Hilfe des NRCVAX-Systems [16] verfeinert. Die meisten Wasserstoffatomlagen wurden aus Differenzdichtekarten entnommen und isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden in berechnete Positionen eingesetzt. Gewichtete anisotrope Verfeinerung für die Nichtwasserstoffatome ergab  $R = 0.035$ ,  $R_w = 0.059$  mit  $w^{-1} = \sigma^2(F_0) + 0.002(F_0^2)$ . Restdichte in der letzten Differenzdichtekarte 0.64 (max) und  $-0.74$  (min) e Å<sup>-3</sup>. Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können unter Angabe der Autorennamen und des Zeitschriftenzitantes vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, angefordert werden.

#### Dank

Für finanzielle Unterstützung danken wir dem Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique, dem Johnson-Matthey Technology Centre für eine Spende von Ruthenium(III)chlorid-Hydrat.

#### Literatur

- 1 R. Szostak, C.E. Strouse und H.D. Kesz, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 243.
- 2 G. Süss-Fink, Th. Jenke, H. Heitz, M.A. Pellinghelli und A. Tiripicchio, *J. Organomet. Chem.*, 379 (1989) 311.
- 3 E. Sappa und L. Milone, *J. Organomet. Chem.*, 61 (1973) 383.
- 4 P.L. Andreu, J.A. Cabeza, V. Riera, Y. Jeannin und D. Miguel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1990) 2201.
- 5 Th. Jenke, H. Stoeckli-Evans, U. Bodensieck und G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 401 (1991) 347.
- 6 Th. Jenke, H. Stoeckli-Evans und G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 391 (1990) 395.
- 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 U. Bodensieck, H. Stoeckli-Evans und G. Süss-Fink, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1603.
- 10 W. Verboom, G.W. Visser und D.N. Reinhoudt, *Synthesis*, (1981) 87.
- 11 C.K. Johnson, ORTEP-II, Report 5138, Oak-Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, USA, 1965.
- 12 R. Mason und A.I.M. Rae, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 778.
- 13 M. Castiglioni, L. Milone, D. Osella, G.A. Vaglio und M. Valle, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 394.
- 14 M.I. Bruce, C.M. Jensen und N.L. Jones, *Inorg. Synth.*, 26 (1989) 259.
- 15 G.M. Sheldrick, SHELXS-86. Program for Crystal Structure Determination. University of Göttingen, Germany, 1986.
- 16 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.