

*Journal of Organometallic Chemistry*, 433 (1992) 149–165  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22625

## Rutheniuminduzierter Abbau von Tetramethylthioharnstoff zu Carbenliganden. Synthese und Molekülstruktur der Cluster $\text{Ru}_4(\mu_2\text{-CO})_2(\text{CO})_{9-n}(\mu_4\text{-S})_2[\text{C}(\text{NMe}_2)_2]_n$ ( $n = 1, 2$ ) und $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-SRu}_3(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)]$

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 3. Januar 1992)

### Abstract

Tetramethylthiourea was found to react with  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  in refluxing THF to give sulphur- and diaminocarbene-containing clusters. The X-ray diffraction studies of the resulting clusters  $\text{Ru}_4(\mu_2\text{-CO})_2(\text{CO})_{9-n}(\mu_4\text{-S})_2[\text{C}(\text{NMe}_2)_2]_n$  ( $n = 2; 5; n = 1; 6$ ) show square-planar metal frameworks, capped on both sides by  $\mu_4$ -sulphido ligands. The diaminocarbene ligands in **5** are coordinated in a *transoid* fashion to two opposite ruthenium atoms of the metal square; cluster **6** can formally be derived from **5** by replacement of a diaminocarbene ligand by a carbonyl ligand. The X-ray analysis of a further product, the cluster  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-SRu}_3(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)]$  (**7**), shows a ruthenium triangle capped by a  $\mu_3$ -sulphido ligand. A fourth ruthenium atom, coordinated to sulphur, carries a  $\eta^2$ -trimethylmethylenediaminocarbene ligand; the formation of this unusual four-membered metallacycle is caused by C-S and C-H activation of the tetramethylthiourea. Another reaction product is the light-sensitive complex  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)$  (**8**) which contains a three-membered metal triangle, capped by a  $\mu_3$ -sulphido ligand; as in **7**, a  $\eta^2$ -trimethylmethylenediaminocarbene ligand is coordinated to one of the ruthenium atoms. An isomer of **8**, the cluster  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)$  (**9**), in which the  $\eta^2$ -trimethylmethylenediaminocarbene ligand bridges an edge of the ruthenium triangle, is also isolated from the reaction mixture.

### Zusammenfassung

Tetramethylthioharnstoff reagiert in siedendem THF mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  unter Bildung schwefel- und diaminocarbonhaltiger Cluster. Die Röntgenstrukturanalysen der entstehenden Cluster  $\text{Ru}_4(\mu_2\text{-CO})_2(\text{CO})_{9-n}(\mu_4\text{-S})_2[\text{C}(\text{NMe}_2)_2]_n$  ( $n = 2; 5; n = 1; 6$ ) zeigen planar quadratische Metallgerüste, die an beiden Seiten von  $\mu_4$ -Sulfidoliganden überbrückt sind. Die Diaminocarbonliganden in **5** sind *transoid* an zwei gegenüberliegende Rutheniumatome des Metallvierecks koordiniert. Cluster **6** geht aus **5** formell durch den Ersatz eines Diaminocarbonliganden gegen eine Carbonylgruppe hervor. Die

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

Röntgenstrukturanalyse eines weiteren Reaktionsproduktes, des Clusters  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-SRu}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)]$  (7), zeigt ein Rutheniumdreieck, das durch einem Sulfidoliganden  $\mu_3$ -überbrückt ist. Ein an den Schwefel koordiniertes viertes Rutheniumatom trägt einen  $\eta^2$ -Trimethylmethylendiaminocarbenliganden; die Bildung dieses ungewöhnlichen viergliedrigen Metallacyclus geht auf C-S- und C-H-Aktivierung des Tetramethylthioharnstoffs zurück. Ein weiteres Reaktionsprodukt ist der lichtempfindliche Cluster  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)$  (8), der ein dreikerniges durch einen  $\mu_3$ -Sulfidoliganden überbrücktes Metallgerüst enthält; an eines der Rutheniumatome ist wie in 7 ein  $\eta^2$ -Trimethylmethylendiaminocarbenligand koordiniert. Ein Isomer von 8,  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)$  (9), in dem der  $\eta^2$ -Trimethylmethylendiaminocarbenligand eine Kante des Rutheniumdreiecks überbrückt, läßt sich ebenfalls aus der Reaktionslösung isolieren.

## Einleitung

Bei der Reaktion von Thioharnstoffen  $\text{SC}(\text{NHR})_2$  mit Trirutheniumdodecacarbonyl wird die Fragmentierung des Thioharnstoffs und die Koordination der Bruchstücke an die entstehenden Cluster beobachtet [1]. Die Art der Fragmentierung hängt stark von den Substituenten R der Thioharnstoffe ab. Enthalten die Thioharnstoffe sterisch wenig anspruchsvolle Reste ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$ ), werden aus der Reaktion mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  unter N-H-Aktivierung Cluster des Typs  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-RNCNHR})$  gebildet [2]. Bei der analogen Reaktion mit Diethylthioharnstoff ( $\text{R} = \text{Et}$ ) erfolgt zusätzlich durch C-S-Aktivierung die Bildung vierkerniger Cluster  $\text{Ru}_4(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_{8-n}(\mu_4\text{-S})_2[\text{C}(\text{NHR})_2]_n$  ( $n = 1, 2$ ) [3]; bei der Reaktion mit Di-*i*-propylthioharnstoff ( $\text{R} = {}^i\text{Pr}$ ) werden ausschließlich vierkernige Cluster der letzteren Typen gebildet ( $n = 2$  (1);  $n = 1$  (2)) [3] (Fig. 1). Aus der Reaktion von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  mit Di-*t*-butylthioharnstoff ( $\text{R} = {}^t\text{Bu}$ ) werden die Cluster  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-CH}_2\text{CMe}_2\text{CNH}^t\text{Bu})$  (3) und  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-SRu}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{CMe}_2\text{CNH}^t\text{Bu})]$  (4) (Fig. 1) isoliert [4]. Bei der Bildung dieser Komplexe werden chemisch nicht aktivierte aliphatische C-H-Bindungen in den *t*-Butylgruppen gebrochen. Diese intramolekulare C-H-Aktivierung einer *t*-Butylgruppe, die schon bei Raumtemperatur und im Dunkeln abläuft, veranlaßte uns zu dem Versuch, die C-H-Aktivierung von Alkanen mit Hilfe eines ternären Gemisches bestehend aus  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , Tetramethylthioharnstoff und Methan zu untersuchen. Dabei entstand überraschenderweise das planare Clusteranion  $[\text{HRu}_6(\text{CO})_{15}\text{S}_3]^-$  [5]. Die Bildung dieses Clusteranions gelingt, ausgehend von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  und Tetramethylthioharnstoff, bei 150°C und mit einem Inertgasdruck (Methan oder Stickstoff) von 65 bar. Die Bildung von  $[\text{HRu}_6(\text{CO})_{15}\text{S}_3]^-$  unterbleibt dagegen, wenn bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen kein Inertgas aufgepreßt wird. Hier berichten wir über die Reaktion von Tetramethylthioharnstoff mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  in siedendem THF, die zu drei- und vierkernigen Rutheniumclustern mit Sulfido- und Diaminocarbenliganden führt.

## Ergebnisse und Diskussion

Dodecacarbonyltriruthenium reagiert mit einer äquimolaren Menge von Tetramethylthioharnstoff in siedendem THF innerhalb von 2 h zu den Komplexen  $\text{Ru}_4(\mu_2\text{-CO})_2(\text{CO})_{9-n}(\mu_4\text{-S})_2[\text{C}(\text{NMe}_2)_2]_n$  ( $n = 2$ : 5,  $n = 1$ : 6),  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-SRu}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)]$  (7),  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)$  (8) und  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)$  (9) (Fig. 2). Die

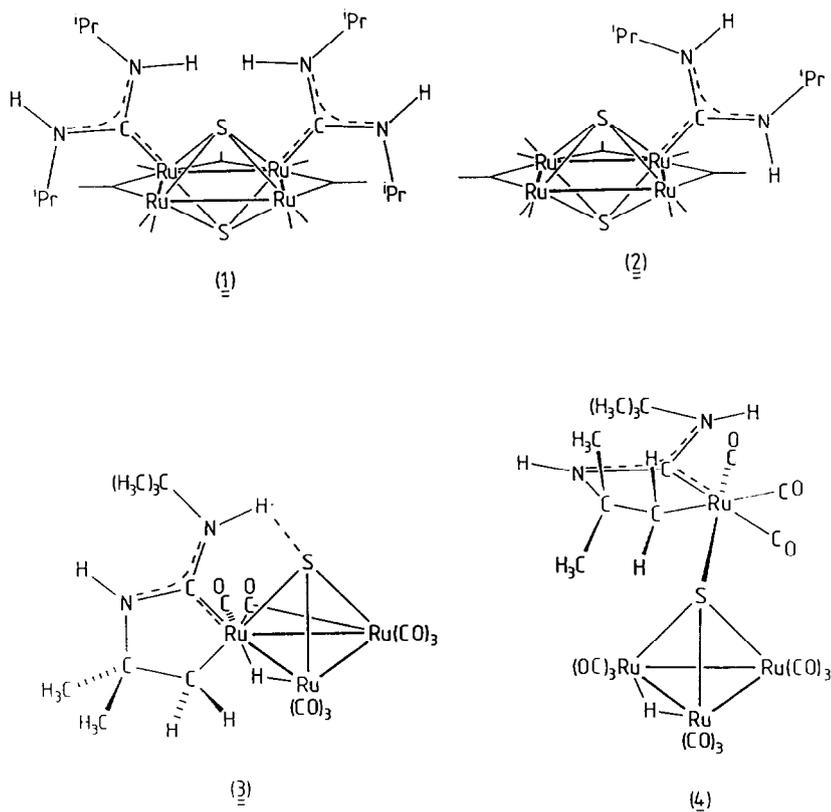


Fig. 1. Reaktionsprodukte der Reaktion von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  mit  $\text{SC}(\text{NH}^i\text{Pr})_2$  sowie mit  $\text{SC}(\text{NH}^t\text{Bu})_2$ .

Darstellung von **7** gelingt selektiv und in Ausbeuten von 52% aus  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  und Tetramethylthioharnstoff unter UV-Bestrahlung bei Raumtemperatur. Die lichtempfindliche Verbindung **8** wird nur erhalten, wenn sowohl die Reaktion als auch die dünn-schichtchromatographische Aufarbeitung unter Lichtausschluß durchgeführt werden. Die Cluster **5–7** und **9** sind dagegen bei Tageslicht stabil und fallen nach der dünn-schichtchromatographischen Reinigung als rote bis orangefarbene Kristalle an. Sie sind mäßig luftempfindlich und in organischen Lösungsmitteln gut löslich. Die spektroskopischen Daten der neuen Cluster **5–9** sind in Tabelle 1 aufgeführt; die Strukturaufklärung von **5–7** gelang durch Röntgenstrukturanalyse.

Dunkelrote blättchenförmige Kristalle von **5** wurden aus einer  $\text{CDCl}_3$ -Lösung gezogen. Das Molekül zeigt die in Fig. 3 dargestellte Struktur, die mit ORTEP II [6] erarbeitet wurde; Atomkoordinaten und  $B_{\text{iso}}$ -Werte sind in Tabelle 2, wichtige Bindungslängen und -winkel in Tabelle 3 dargestellt. Das Clustergerüst von **5** wird aus vier Rutheniumatomen gebildet, die eine planare quadratische Anordnung einnehmen. Die Kanten  $\text{Ru}(1)\text{--Ru}(2)$  und  $\text{Ru}(1)\text{--Ru}(4)$  (mittlere Bindungslänge 2.745(3) Å) sind von  $\mu_2$ -Carbonylliganden überbrückt und die entsprechenden Bindungslängen dadurch signifikant gegenüber den Bindungen  $\text{Ru}(2)\text{--Ru}(3)$  und  $\text{Ru}(3)\text{--Ru}(4)$  (mittlere Bindungslänge 2.817(3) Å) verkürzt. Beide Seiten des

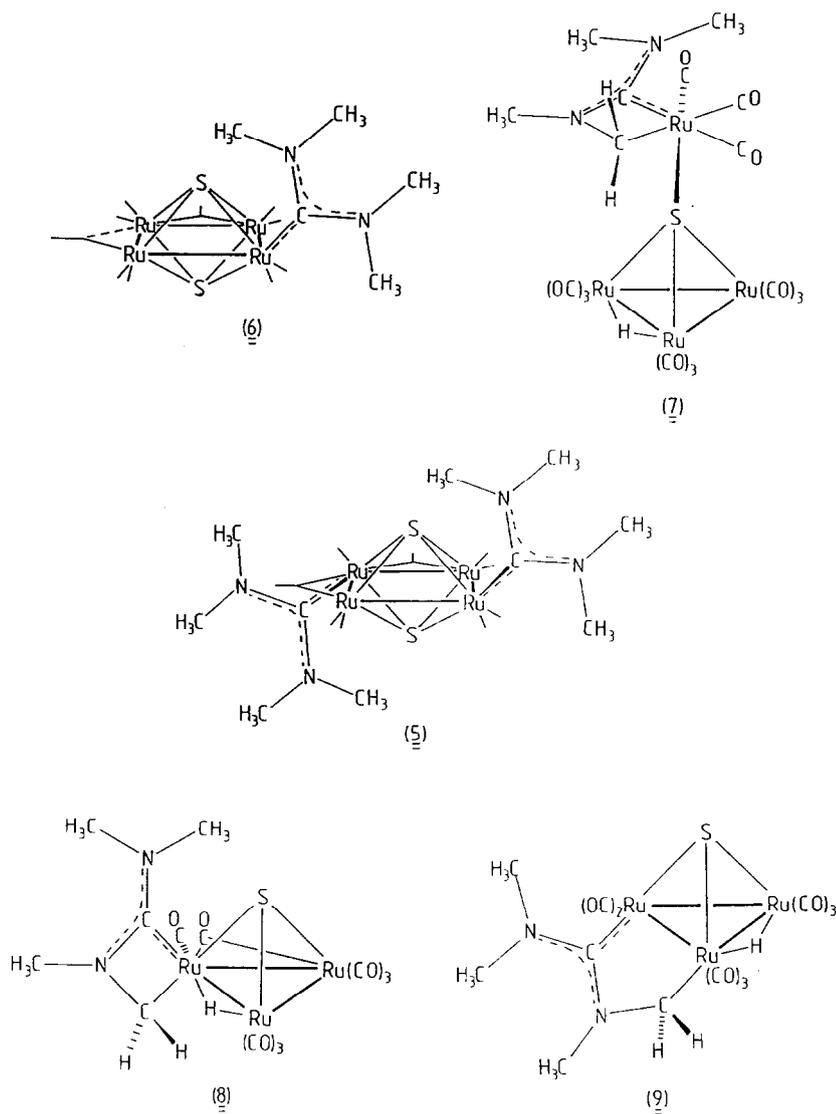


Fig. 2. Isolierte Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  mit  $\text{SC}(\text{NMe}_2)_2$  in siedendem THF.

Metallgerüsten sind symmetrisch von  $\mu_4$ -Schwefelatomen überbrückt. Die Bindungslängen der Schwefelatome zu Ru(1) (Mittelwert 2.620(3) Å) sind größer als zu den anderen drei Rutheniumatomen (2.434(4)–2.465(3) Å). An Ru(1) und an das gegenüberliegende Ru(3) sind zwei Bis(dimethylamino)carbenliganden gebunden. Die Bindungslängen der Ruthenium–Carbenkohlenstoff-Bindungen (Mittelwert 2.069(9) Å) liegen wie die Bindungsabstände innerhalb des N–C–N-Systems (Mittelwert 1.35(1) Å) zwischen denen einer Einfach- und einer Doppelbindung. Wie in kristallinem Tetramethylthioharnstoff [7] sind die  $\text{NMe}_2$ -Gruppen gegenüber dem planaren  $\text{RuCN}_2$ -System verdreht. Die Stickstoffatome der Car-

Tabelle 1

IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 5–9

	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )		$^1\text{H-NMR}^c$
	$\nu(\text{CO})^a$	$\nu(\text{CN})^b$	
5	2042w, 2003vs, 1991s, 1967s, 1947m, 1930w,br, 1844w, 1824w, 1802w	1515w	3.14 (s, 24H, $\text{CH}_3$ )
6	2086vw, 2074vw, 2065vw, 2052w, 2029vs, 2017m, 1997vs, 1976m, 1960w, 1949w, 1844m	1515w	3.27 (s, 12H, $\text{CH}_3$ )
7	2099m, 2074m, 2050vs, 2022vs, 2000vs, 1990m, 1961w, 1939w	1609m	3.23 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ); 3.19 (s, 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 2.98 (d, 2H, $J = 5.1$ , $\text{HCH}$ ); 2.03 (d, 2H, $J = 5.1$ , $\text{HCH}$ ); $-18.68$ (s, 1H, $\text{Ru}_2\text{H}$ )
8	2081s, 2047vs, 2016s, 2009vs, 1998w, 1978m, 1918w, 1830vw	1605s,	3.32 (d, 1H, $\text{CHH}$ , $J = 4.5$ ); 3.23 (d, 1H, $\text{CHH}$ , $J = 4.5$ ); 3.20 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ); 3.17 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); $-18.11$ (s, 1H, $\text{Ru}_2\text{H}$ )
9	2099w, 2076m, 2049m,sh, 2043vs, 2017vs, 2008s, 2001m, 1992w, 1980m, 1960m, 1940vw	1606m	3.29 (s, 9H, $\text{CH}_3$ ); 3.24 (s, br, 1H, $\text{CHH}$ ); 3.20 (s, br, 1H, $\text{CHH}$ ); $-18.68$ (s, 1H, $\text{Ru}_2\text{H}$ )

<sup>a</sup> In Cyclohexan. <sup>b</sup> Als KBr-Preßling. <sup>c</sup>  $\delta$  (ppm),  $J$  (Hz), in  $\text{CDCl}_3$ .

benliganden sind nicht planar, sondern leicht pyramidal koordiniert. Ihre Abstände zu den Ebenen, die durch die an sie koordinierten Kohlenstoffatome definiert werden, betragen 0.03(1) (N(1)) bis 0.13(1) Å (N(3)). Die Koordinationssphäre des Metallgerüsts in 5 wird durch sieben terminale Carbonylliganden vervollständigt: Ein Carbonyl ist an Ru(1), je zwei sind an Ru(2), Ru(3) und Ru(4) gebunden.

Formell weist Komplex 5 eine große Ähnlichkeit zu 1 auf. Beide Cluster haben dieselbe pseudo-oktaedrische  $\text{Ru}_4\text{S}_2$ -Geometrie, und die Metallgerüste beider Cluster haben die gleiche Anzahl von Carbonyl- und von Diaminocarbenliganden. In 1 sind diese Diaminocarbenliganden jedoch an zwei benachbarte Rutheniumatome koordiniert und weisen zur gleichen Seite des Clusters; in 5 hingegen sind sie an gegenüberliegende Metallatome gebunden und zu verschiedenen Seiten gerichtet. Im Gegensatz zu 1 verbrücken in 5 nicht drei, sondern nur zwei der neun Carbonylliganden Kanten des Metallgerüsts. Im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich des IR-Spektrums von 5 wird daher ein Absorptionsmuster terminaler und verbrückender  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen beobachtet (Tab. 1), das zu dem von 1 [3] unterschiedlich ist. In 1 behindern die verbrückenden Carbonyle die freie Rotation der Isopropyl- und der Methylgruppen um die entsprechenden C–N- bzw. C–C-Achsen. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1 [3] ist daher unübersichtlich. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 5 tritt aber nur ein einziges scharfes Signal bei  $\delta = 3.14$  ppm auf. Wie beim Spektrum von 1 erwartet man auch hier zumindest die Verbreiterung eines Signals durch eine Behinderung der Rotation des Diaminocarbenliganden an Ru(1) durch die verbrückenden Carbonylgruppen C(11)–O(11) und C(12)–O(12). Der zweite, an Ru(3) koordinierte Diaminocarbenligand wird nicht durch verbrückende Carbonyle beeinflusst und die chemische Verschiebung der Signale seiner Methylprotonen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sollte von denen des ersten Diaminocarbenliganden verschieden sein. Die chemische Äquivalenz und die freie Drehbarkeit der  $\text{NMe}_2$ -

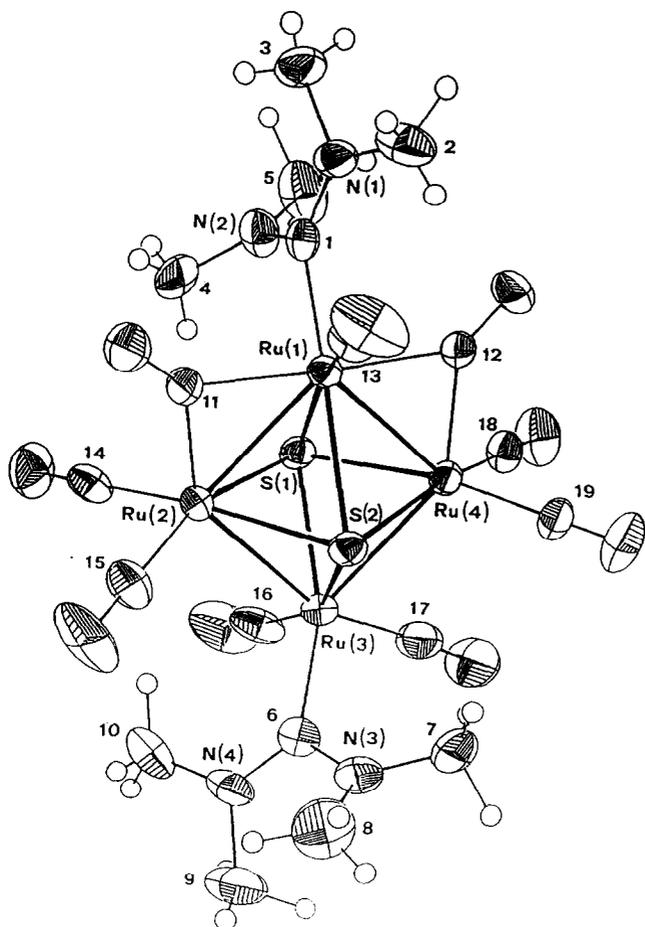


Fig. 3. ORTEP-Plot [6] (50% Wahrscheinlichkeit) von  $\text{Ru}_4(\mu_2\text{-CO})_2(\text{CO})_7(\mu_4\text{-S})_2[\text{C}(\text{NMe}_2)_2]_2$  (5).

Gruppen in Lösung wird durch die hohe Beweglichkeit der Carbonylgruppen entlang der Clusterkanten erklärt [8]. In den als Folge der karussellartigen Bewegung vorliegenden identischen Isomeren (Fig. 4) wären im Zeitmittel beide Carbenliganden chemisch äquivalent und je eine Tetramethyldiaminocarbenligandengruppe nicht durch verbrückende Carbonylliganden behindert und daher frei drehbar.

Die neue Verbindung 5 ist ein Diaminocarbenderivat des phosphansubstituierten Clusters  $\text{Ru}_4(\mu_2\text{-CO})_2(\text{CO})_7(\mu_4\text{-S})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$  [9]; sowohl die Struktur des Metallgerüsts als auch die Anordnung der Liganden entsprechen einander. Während der phosphansubstituierte Cluster durch Zugabe von Dimethylphenylphosphan zu  $\text{Ru}_4(\mu_2\text{-CO})(\text{CO})_9(\mu_4\text{-S})_2$  dargestellt werden kann [9], ist die Bildungsweise von 5 unübersichtlich. Die Ursache für die zu 1 unterschiedliche Anordnung der Liganden ist nicht bekannt.

Kristalle von 6 wurden aus Dichlormethan erhalten. Die Molekülstruktur von 6 (Fig. 5, Tab. 4, 5) ist zu der von 5 sehr ähnlich: die pseudooktaedrische Struktur und die Anordnung der Carbonylliganden entsprechen einander vollständig. Die Unterschiede der Metall-Metall-Bindungslängen sind in 6 nicht so ausgeprägt wie

Tabelle 2

Atomkoordinaten und  $B_{\text{iso}}$ -Werte der Nichtwasserstoffatome von  $\text{Ru}_4(\mu_2\text{-CO})_2(\text{CO})_7(\mu_4\text{-S})_2\text{[(NMe}_2)_2]_2$  (5) ( $B_{\text{iso}}$  ist der Mittelwert der Hauptachsen des thermischen Ellipsoids)

Atom	x	y	z	$B_{\text{iso}}$
Ru(1)	0.21286(8)	0.76226(7)	0.35780(3)	2.06(3)
Ru(2)	0.23152(8)	0.60601(7)	0.22173(3)	2.31(3)
Ru(3)	0.24597(8)	0.84620(8)	0.15799(3)	2.36(3)
Ru(4)	0.22951(8)	1.00283(7)	0.29957(3)	2.27(3)
S(1)	0.04305(24)	0.75775(23)	0.23243(11)	2.36(9)
S(2)	0.41702(24)	0.85548(23)	0.27343(11)	2.40(9)
C(1)	0.0214(11)	0.6859(9)	0.4087(5)	2.6(4)
N(1)	0.0183(10)	0.7098(8)	0.4803(4)	3.3(4)
C(2)	0.1492(17)	0.8087(16)	0.5385(6)	4.6(7)
C(3)	-0.1200(20)	0.6265(16)	0.5088(9)	5.4(8)
N(2)	-0.1302(9)	0.6168(9)	0.3648(4)	3.5(4)
C(4)	-0.1563(13)	0.4964(12)	0.3015(7)	3.9(5)
C(5)	-0.2650(16)	0.6776(16)	0.3762(10)	5.4(7)
C(6)	0.4429(11)	0.8487(10)	0.1034(5)	2.8(4)
N(3)	0.5923(9)	0.9492(10)	0.1334(4)	3.6(4)
C(7)	0.6259(13)	1.0919(12)	0.1865(6)	4.2(5)
C(8)	0.7412(15)	0.9014(21)	0.1323(11)	6.6(9)
N(4)	0.4386(10)	0.7557(9)	0.0397(4)	3.7(4)
C(9)	0.5480(19)	0.7984(17)	-0.0126(7)	6.0(8)
C(10)	0.3152(15)	0.6134(14)	0.0105(7)	4.5(6)
C(11)	0.2366(12)	0.5480(9)	0.3203(5)	2.9(4)
O(11)	0.2550(9)	0.4517(8)	0.3446(4)	4.1(4)
C(12)	0.1830(11)	0.9705(9)	0.3996(5)	2.9(4)
O(12)	0.1539(9)	1.0374(7)	0.4520(4)	3.8(3)
C(13)	0.3770(12)	0.7853(11)	0.4340(5)	3.3(5)
O(13)	0.4859(9)	0.8012(11)	0.4785(4)	5.9(5)
C(14)	0.0701(11)	0.4298(11)	0.1654(5)	3.2(4)
O(14)	-0.0312(10)	0.3293(8)	0.1327(4)	5.0(4)
C(15)	0.3975(12)	0.5290(11)	0.1902(5)	3.7(5)
O(15)	0.4980(9)	0.4815(10)	0.1706(5)	6.7(5)
C(16)	0.0830(11)	0.7552(13)	0.0751(5)	3.9(5)
O(16)	-0.0282(10)	0.7015(12)	0.0285(4)	7.0(5)
C(17)	0.2336(14)	1.0304(12)	0.1471(6)	4.2(5)
O(17)	0.2181(13)	1.1359(10)	0.1331(5)	6.3(5)
C(18)	0.0797(10)	1.1079(9)	0.2933(5)	2.8(4)
O(18)	-0.0130(9)	1.1714(8)	0.2892(4)	5.1(4)
C(19)	0.4009(10)	1.1805(9)	0.3395(5)	2.9(4)
O(19)	0.5042(9)	1.2848(8)	0.3645(5)	5.0(4)

in 5. Die Abstände der von  $\mu_2$ -Carbonylliganden verbrückten Atome Ru(2)–Ru(3) bzw. Ru(3)–Ru(4) (Mittelwert 2.7500(6) Å) sind nicht wesentlich kürzer als die Abstände Ru(1)–Ru(2) und Ru(1)–Ru(4) (Mittelwert 2.7899(6) Å). Auch die Abstände der Schwefelatome zu den Rutheniumatomen sind nicht sehr unterschiedlich (2.447(1)–2.522(1) Å). Die verbrückenden Carbonylliganden sind unsymmetrisch an die Metallatome gebunden (C(6)–O(6): Ru(2)–C(6) 1.947(5), Ru(3)–C(6) 2.4717(4) Å); C(7)–O(7): Ru(3)–C(7) 2.119(5), Ru(4)–C(7) 2.009(5) Å). An jedes der Rutheniumatome sind noch je zwei terminale Carbonylliganden gebunden. Der Bis(dimethylamino)carbenligand unterscheidet sich unwesentlich von den entsprechenden Liganden in 5.

Tabelle 3

Wichtige Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von  $\text{Ru}_4(\mu_2\text{-CO})_2(\text{CO})_7(\mu_4\text{-S})_2[\text{C}(\text{NMe}_2)_2]_2$  (5)

Ru(1)–Ru(2)	2.738(3)	Ru(4)–S(2)	2.454(3)
Ru(1)–Ru(4)	2.7524(18)	Ru(4)–C(12)	2.043(8)
Ru(1)–S(1)	2.621(3)	C(1)–N(1)	1.327(11)
Ru(1)–S(2)	2.619(3)	C(1)–N(2)	1.377(12)
Ru(1)–C(1)	2.053(9)	N(1)–C(2)	1.447(16)
Ru(1)–C(11)	2.117(8)	N(1)–C(3)	1.477(14)
Ru(1)–C(12)	2.098(9)	N(2)–C(4)	1.430(13)
Ru(2)–Ru(3)	2.8132(19)	N(2)–C(5)	1.456(13)
Ru(2)–S(1)	2.465(3)	C(6)–N(3)	1.364(12)
Ru(2)–S(2)	2.434(4)	C(6)–N(4)	1.332(11)
Ru(2)–C(11)	2.051(8)	N(3)–C(7)	1.459(14)
Ru(3)–Ru(4)	2.820(3)	N(3)–C(8)	1.480(16)
Ru(3)–S(1)	2.459(3)	N(4)–C(9)	1.488(14)
Ru(3)–S(2)	2.457(3)	N(4)–C(10)	1.447(16)
Ru(3)–C(6)	2.085(9)	C(11)–O(11)	1.160(10)
Ru(4)–S(1)	2.458(4)	C(12)–O(12)	1.157(11)
Ru(2)–Ru(1)–Ru(4)	88.06(6)	Ru(1)–Ru(4)–C(12)	49.2(3)
Ru(2)–Ru(1)–S(1)	54.70(7)	Ru(3)–Ru(4)–S(1)	55.03(10)
Ru(2)–Ru(1)–S(2)	53.98(9)	Ru(3)–Ru(4)–S(2)	55.01(9)
Ru(2)–Ru(1)–C(1)	120.5(3)	Ru(3)–Ru(4)–C(12)	141.41(24)
Ru(2)–Ru(1)–C(11)	47.89(23)	S(1)–Ru(4)–S(2)	77.27(9)
Ru(2)–Ru(1)–C(12)	134.88(24)	S(1)–Ru(4)–C(12)	92.8(3)
Ru(4)–Ru(1)–S(1)	54.38(10)	S(2)–Ru(4)–C(12)	101.5(3)
Ru(4)–Ru(1)–S(2)	54.30(8)	Ru(1)–S(1)–Ru(2)	65.07(9)
Ru(4)–Ru(1)–C(1)	119.95(22)	Ru(1)–S(1)–Ru(3)	105.52(9)
Ru(4)–Ru(1)–C(11)	135.51(22)	Ru(1)–S(1)–Ru(4)	65.54(11)
Ru(4)–Ru(1)–C(12)	47.50(23)	Ru(2)–S(1)–Ru(3)	69.68(8)
S(1)–Ru(1)–S(2)	71.65(8)	Ru(2)–S(1)–Ru(4)	101.65(9)
S(1)–Ru(1)–C(1)	98.3(3)	Ru(3)–S(1)–Ru(4)	69.99(10)
S(1)–Ru(1)–C(11)	94.6(3)	Ru(1)–S(2)–Ru(2)	65.51(10)
S(1)–Ru(1)–C(12)	87.0(3)	Ru(1)–S(2)–Ru(3)	105.64(9)
S(2)–Ru(1)–C(1)	169.90(25)	Ru(1)–S(2)–Ru(4)	65.62(7)
S(2)–Ru(1)–C(11)	88.23(25)	Ru(2)–S(2)–Ru(3)	70.22(12)
S(2)–Ru(1)–C(12)	94.8(3)	Ru(2)–S(2)–Ru(4)	102.66(9)
C(1)–Ru(1)–C(11)	92.8(3)	Ru(3)–S(2)–Ru(4)	70.10(9)
C(1)–Ru(1)–C(12)	84.3(3)	Ru(1)–C(1)–N(1)	128.5(7)
C(11)–Ru(1)–C(12)	176.9(3)	Ru(1)–C(1)–N(2)	117.4(6)
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	93.56(6)	N(1)–C(1)–N(2)	113.5(8)
Ru(1)–Ru(2)–S(1)	60.22(9)	C(1)–N(1)–C(2)	125.4(8)
Ru(1)–Ru(2)–S(2)	60.51(11)	C(1)–N(1)–C(3)	121.8(10)
Ru(1)–Ru(2)–C(11)	49.99(23)	C(2)–N(1)–C(3)	112.7(10)
Ru(3)–Ru(2)–S(1)	55.07(7)	C(1)–N(2)–C(4)	121.9(8)
Ru(3)–Ru(2)–S(2)	55.28(8)	C(1)–N(2)–C(5)	120.1(9)
Ru(3)–Ru(2)–C(11)	143.09(24)	C(4)–N(2)–C(5)	117.5(9)
S(1)–Ru(2)–S(2)	77.53(8)	Ru(3)–C(6)–N(3)	120.3(6)
S(1)–Ru(2)–C(11)	101.2(3)	Ru(3)–C(6)–N(4)	125.3(7)
S(2)–Ru(2)–C(11)	95.0(3)	N(3)–C(6)–N(4)	114.4(8)
Ru(2)–Ru(3)–Ru(4)	85.28(6)	C(6)–N(3)–C(7)	126.9(8)
Ru(2)–Ru(3)–S(1)	55.24(8)	C(6)–N(3)–C(8)	119.7(10)
Ru(2)–Ru(3)–S(2)	54.50(10)	C(7)–N(3)–C(8)	110.9(10)
Ru(2)–Ru(3)–C(6)	101.9(3)	C(6)–N(4)–C(9)	122.2(9)
Ru(4)–Ru(3)–S(1)	54.98(10)	C(6)–N(4)–C(10)	123.7(8)
Ru(4)–Ru(3)–S(2)	54.90(7)	C(9)–N(4)–C(10)	113.7(9)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Ru(4)–Ru(3)–C(6)	131.2(3)	Ru(1)–C(11)–Ru(2)	82.1(3)
S(1)–Ru(3)–S(2)	77.19(8)	Ru(1)–C(11)–O(11)	138.5(7)
S(1)–Ru(3)–C(6)	157.12(25)	Ru(2)–C(11)–O(11)	139.2(7)
S(2)–Ru(3)–C(6)	90.25(24)	Ru(1)–C(12)–Ru(4)	83.3(3)
Ru(1)–Ru(4)–Ru(3)	93.09(6)	Ru(1)–C(12)–O(12)	139.8(7)
Ru(1)–Ru(4)–S(1)	60.08(7)	Ru(4)–C(12)–O(12)	136.9(7)
Ru(1)–Ru(4)–S(2)	60.08(8)		

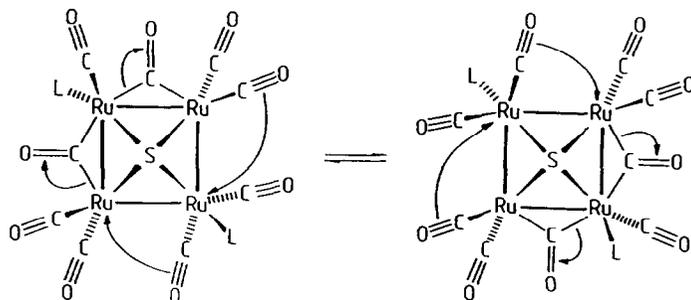
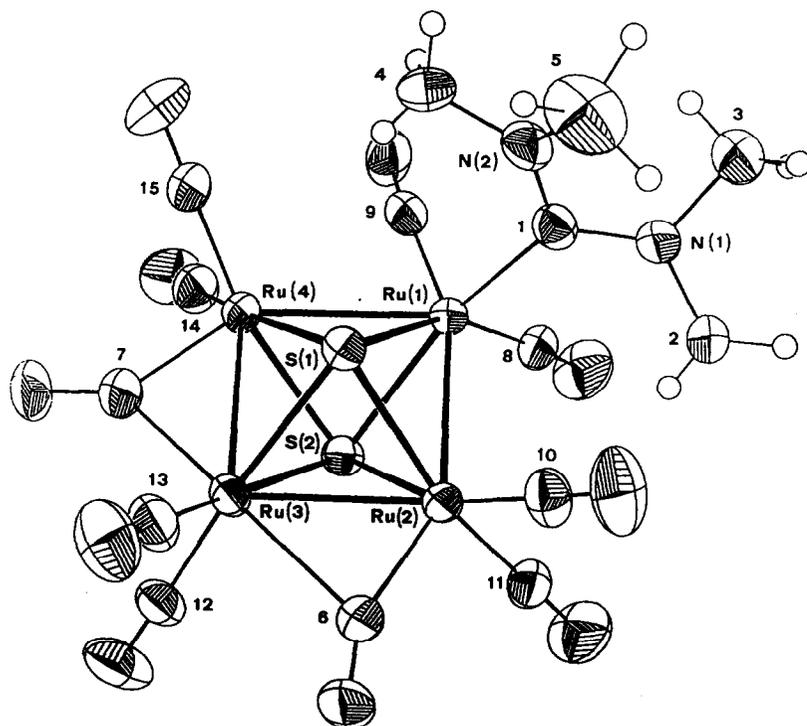
Fig. 4. Intramolekularer Carbonylaustausch in  $\text{Ru}_4(\mu_2\text{-CO})_2(\text{CO})_7(\mu_4\text{-S})_2[\text{C}(\text{NMe}_2)_2]_2$  (5) in Lösung.Fig. 5. ORTEP-Plot [6] (50% Wahrscheinlichkeit) von  $\text{Ru}_4(\mu_2\text{-CO})_2(\text{CO})_8(\mu_4\text{-S})_2[\text{C}(\text{NMe}_2)_2]_2$  (6).

Tabelle 4

Atomkoordinaten und  $B_{\text{iso}}$ -Werte der Nichtwasserstoffatome von  $\text{Ru}_4(\mu_2\text{-CO})_2(\text{CO})_8(\mu_4\text{-S})_2[\text{CNMe}_2]_2$  (**6**) ( $B_{\text{iso}}$  ist der Mittelwert der Hauptachsen des thermischen Ellipsoids)

Atom	x	y	z	$B_{\text{iso}}$
Ru(1)	0.15348(4)	0.40405(3)	0.15455(3)	2.381(24)
Ru(2)	0.33720(4)	0.31830(3)	0.24745(3)	2.450(25)
Ru(3)	0.10279(4)	0.13365(4)	0.28663(3)	2.75(3)
Ru(4)	-0.08171(4)	0.21330(4)	0.19292(3)	2.84(3)
S(1)	0.14990(11)	0.37740(10)	0.34581(9)	2.69(5)
S(2)	0.11054(11)	0.16339(10)	0.09349(9)	2.69(5)
C(1)	0.2507(5)	0.6148(4)	0.2482(4)	2.96(20)
C(2)	0.4866(6)	0.6577(6)	0.1804(6)	4.3(3)
C(3)	0.4048(7)	0.8363(6)	0.2465(7)	5.1(4)
C(4)	0.0444(8)	0.6267(7)	0.3455(8)	5.7(4)
C(5)	0.2925(10)	0.8013(7)	0.4473(5)	6.9(5)
C(6)	0.3642(5)	0.2007(5)	0.3156(4)	3.52(24)
C(7)	-0.1269(5)	0.0725(5)	0.2580(5)	3.92(25)
C(8)	0.2264(5)	0.4078(4)	0.0179(4)	3.15(22)
C(9)	-0.0193(5)	0.3980(5)	0.0835(4)	3.40(24)
C(10)	0.4956(5)	0.4803(5)	0.3536(4)	3.69(23)
C(11)	0.4579(5)	0.2913(5)	0.1376(4)	3.64(24)
C(12)	0.0746(5)	-0.0484(5)	0.2242(4)	3.67(24)
C(13)	0.1177(6)	0.1386(5)	0.4417(5)	4.0(3)
C(14)	-0.2374(5)	0.1027(5)	0.0564(5)	4.1(3)
C(15)	-0.1996(5)	0.2913(5)	0.2743(5)	3.63(25)
N(1)	0.3747(4)	0.6980(4)	0.2314(4)	3.29(19)
N(2)	0.1978(5)	0.6807(4)	0.3368(4)	3.75(20)
O(6)	0.4283(4)	0.1530(4)	0.3501(4)	5.38(25)
O(7)	-0.2250(4)	-0.0043(4)	0.2775(4)	5.9(3)
O(8)	0.2643(5)	0.3985(5)	-0.0694(3)	5.6(3)
O(9)	-0.1176(4)	0.3928(4)	0.0275(4)	5.06(25)
O(10)	0.5327(5)	0.2755(5)	0.0730(4)	6.0(3)
O(11)	0.5888(4)	0.5799(4)	0.4155(4)	6.10(22)
O(12)	0.0553(5)	-0.1591(4)	0.1871(4)	5.91(24)
O(13)	0.1310(5)	0.1453(4)	0.5364(3)	6.1(3)
O(14)	-0.3306(4)	0.0361(4)	-0.0281(4)	5.75(22)
O(15)	-0.2714(4)	0.3414(5)	0.3244(4)	6.0(3)

Zwischen den Verbindungen **2** und **6** besteht dieselbe strukturelle Beziehung wie zwischen **1** und **5**. Die Unterschiede in der Geometrie von **2** und **6** sind wahrscheinlich auf Unterschiede der elektronischen und sterischen Eigenschaften der verschieden substituierten Diaminocarbenliganden zurückzuführen. Dementsprechend unterscheiden sich im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich der IR-Spektren von **6** (Tab. 1) und **2** [3] die durch die  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der terminalen und  $\mu_2$ -verbrückenden Carbonylgruppen hervorgerufenen Absorptionmuster. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6** wird für alle Methylprotonen ein scharfes Signal bei  $\delta = 3.27$  ppm beobachtet. Formal kann **6** von **5** durch den Ersatz eines Bis(dimethylamino)carbenliganden durch eine Carbonylgruppe abgeleitet werden. Die Umwandlung von **5** in **6** in Gegenwart von Kohlenmonoxid gelang aber bisher nicht.

Im IR-Spektrum von **7** (Tab. 1) treten nur  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen terminaler Carbonyle auf. Das Absorptionmuster weist große Ähnlichkeiten zu dem von **4** [4]

Tabelle 5

Wichtige Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von  $\text{Ru}_4(\mu_2\text{-CO})_2(\text{CO})_8(\mu_4\text{-S})_2[\text{C}(\text{NMe}_2)_2]_2$  (6)

Ru(1)–Ru(2)	2.7878(5)	Ru(3)–C(7)	2.119(5)
Ru(1)–Ru(4)	2.7919(6)	Ru(4)–S(1)	2.4861(12)
Ru(1)–S(1)	2.4804(11)	Ru(4)–S(2)	2.4796(11)
Ru(1)–S(2)	2.4901(11)	Ru(4)–C(7)	2.009(5)
Ru(1)–C(1)	2.086(4)	C(1)–N(1)	1.351(6)
Ru(2)–Ru(3)	2.7540(6)	C(1)–N(2)	1.344(6)
Ru(2)–S(1)	2.4685(11)	C(2)–N(1)	1.464(6)
Ru(2)–S(2)	2.4476(11)	C(3)–N(1)	1.470(7)
Ru(2)–C(6)	1.947(5)	C(4)–N(2)	1.463(8)
Ru(3)–Ru(4)	2.7450(6)	C(5)–N(2)	1.476(8)
Ru(3)–S(1)	2.5171(11)	C(6)–O(6)	1.153(6)
Ru(3)–S(2)	2.5215(11)	C(7)–O(7)	1.170(6)
Ru(3)–C(6)	2.417(4)		
Ru(2)–Ru(1)–Ru(4)	87.986(16)	Ru(1)–Ru(4)–S(1)	55.70(3)
Ru(2)–Ru(1)–S(1)	55.51(3)	Ru(1)–Ru(4)–S(2)	56.00(3)
Ru(2)–Ru(1)–S(2)	54.91(3)	Ru(1)–Ru(4)–C(7)	141.30(13)
Ru(2)–Ru(1)–C(1)	104.85(11)	Ru(3)–Ru(4)–S(1)	57.27(3)
Ru(4)–Ru(1)–S(1)	55.89(3)	Ru(3)–Ru(4)–S(2)	57.44(3)
Ru(4)–Ru(1)–S(2)	55.64(3)	Ru(3)–Ru(4)–C(7)	50.06(13)
Ru(4)–Ru(1)–C(1)	129.06(12)	S(1)–Ru(4)–S(2)	76.17(3)
S(1)–Ru(1)–S(2)	76.08(4)	S(1)–Ru(4)–C(7)	95.19(14)
S(1)–Ru(1)–C(1)	91.22(12)	S(2)–Ru(4)–C(7)	95.51(14)
S(2)–Ru(1)–C(1)	159.70(11)	Ru(1)–S(1)–Ru(2)	68.57(3)
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	91.141(16)	Ru(1)–S(1)–Ru(3)	104.72(4)
Ru(1)–Ru(2)–S(1)	55.92(3)	Ru(1)–S(1)–Ru(4)	68.41(3)
Ru(1)–Ru(2)–S(2)	56.35(3)	Ru(2)–S(1)–Ru(3)	67.05(3)
Ru(1)–Ru(2)–C(6)	150.07(13)	Ru(2)–S(1)–Ru(4)	102.93(4)
Ru(3)–Ru(2)–S(1)	57.32(3)	Ru(3)–S(1)–Ru(4)	66.54(3)
Ru(3)–Ru(2)–S(2)	57.63(3)	Ru(1)–S(2)–Ru(2)	68.74(3)
Ru(3)–Ru(2)–C(6)	58.93(13)	Ru(1)–S(2)–Ru(3)	104.31(4)
S(1)–Ru(2)–S(2)	77.08(4)	Ru(1)–S(2)–Ru(4)	68.36(3)
S(1)–Ru(2)–C(6)	102.45(14)	Ru(2)–S(2)–Ru(3)	67.29(3)
S(2)–Ru(2)–C(6)	101.68(13)	Ru(2)–S(2)–Ru(4)	103.73(4)
Ru(2)–Ru(3)–Ru(4)	89.623(17)	Ru(3)–S(2)–Ru(4)	66.57(3)
Ru(2)–Ru(3)–S(1)	55.63(3)	Ru(1)–C(1)–N(1)	124.6(3)
Ru(2)–Ru(3)–S(2)	55.07(3)	Ru(1)–C(1)–N(2)	122.1(3)
Ru(2)–Ru(3)–C(6)	43.64(11)	N(1)–C(1)–N(2)	113.2(4)
Ru(2)–Ru(3)–C(7)	136.24(14)	Ru(2)–C(6)–Ru(3)	77.43(15)
Ru(4)–Ru(3)–S(1)	56.19(3)	Ru(2)–C(6)–O(6)	155.9(4)
Ru(4)–Ru(3)–S(2)	55.98(3)	Ru(3)–C(6)–O(6)	126.4(4)
Ru(4)–Ru(3)–C(6)	133.25(11)	Ru(3)–C(7)–Ru(4)	83.32(17)
Ru(4)–Ru(3)–C(7)	46.61(14)	Ru(3)–C(7)–O(7)	135.5(4)
S(1)–Ru(3)–S(2)	74.88(4)	Ru(4)–C(7)–O(7)	141.2(4)
S(1)–Ru(3)–C(6)	88.97(11)	C(1)–N(1)–C(2)	124.9(4)
S(1)–Ru(3)–C(7)	91.56(14)	C(1)–N(1)–C(3)	123.9(4)
S(2)–Ru(3)–C(6)	87.71(12)	C(2)–N(1)–C(3)	110.7(4)
S(2)–Ru(3)–C(7)	91.56(14)	C(1)–N(2)–C(4)	123.6(4)
C(6)–Ru(3)–C(7)	178.96(18)	C(1)–N(2)–C(5)	123.1(5)
Ru(1)–Ru(4)–Ru(3)	91.241(17)	C(4)–N(2)–C(5)	112.3(5)

auf. Die Unterschiede zwischen beiden Spektren sind so geringfügig, daß dem carbonylhaltigen Clustergerüst von **7** dieselbe Geometrie wie dem von **4** zugeordnet werden muß. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tab. 1) zeigt neben den Signalen von

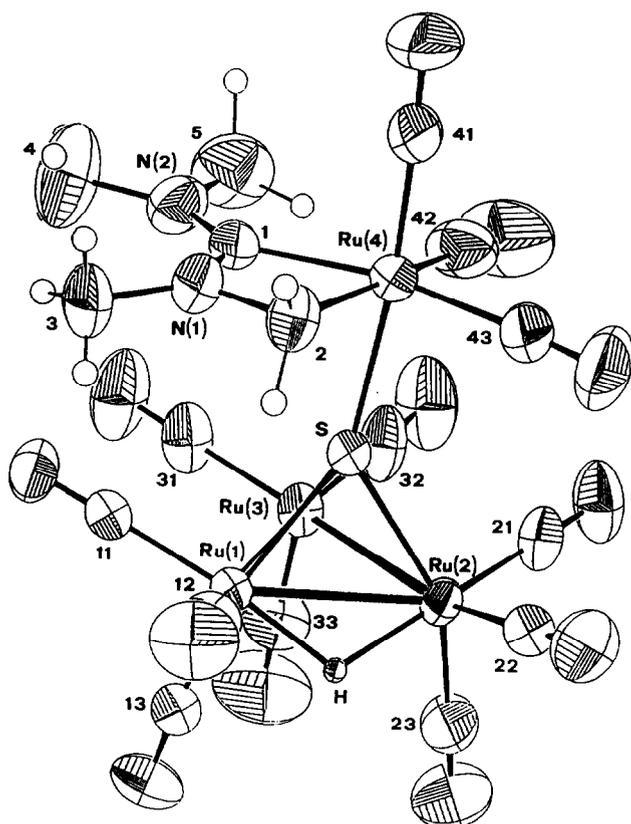


Fig. 6. ORTEP-Plot [6] (50% Wahrscheinlichkeit) von  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-SRu}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)]$  (7).

drei Methylgruppen Resonanzsignale einer Methylengruppe und eines metallgebundenen Hydrids. Das Hydridsignal von 7 wird bei  $-18.68$  ppm, das von 4 zum Vergleich bei  $-18.69$  ppm gefunden [4]. Die spektroskopischen Befunde deuten auf die Bildung eines formal von 4 abzuleitenden Clusters  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-SRu}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)]$  mit einem viergliedrigen Metallacyclus  $\text{Ru-CH}_2\text{NMe-CNMe}_2$  hin. Da bis zum Zeitpunkt dieser Untersuchungen solche Metallacyklen nicht publiziert worden waren, wurde an einem Kristall von 7 eine Röntgenstrukturuntersuchung durchgeführt. Die Molekülstruktur von 7 ist in Fig. 6 dargestellt. Tabelle 6 enthält die Atomkoordinaten und die  $B_{\text{iso}}$ -Werte, Tabelle 7 wichtige Bindungsabstände und -winkel. Cluster 7 enthält eine dreieckige  $\text{Ru}_3(\text{CO})_9$ -Einheit, die von einem Schwefelliganden übercappt wird. Zwischen Ru(1) und Ru(2) wurde ein Hydridligand lokalisiert, der eine Aufweitung der Bindung Ru(1)–Ru(2) ( $2.885(1)$  Å) im Vergleich zu den anderen beiden Metall–Metallbindungen (Mittelwert  $2.751(1)$  Å) zur Folge hat. Am Schwefelatom ist ein viertes Rutheniumatom koordiniert, das neben drei CO-Gruppen noch einen Diaminocarbenliganden trägt. Dieser ist durch drei Methylgruppen substituiert. Eine Methylengruppe ist sowohl an N(1) als auch Ru(4) koordiniert, wodurch ein viergliedriger Metallacyclus gebildet wird. Innerhalb dieses Ringes weichen die

Tabelle 6

Atomkoordinaten und  $B_{\text{iso}}$ -Werte der Nichtwasserstoffatome von  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-SRu}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)]$  (7) ( $B_{\text{iso}}$  ist der Mittelwert der Hauptsachen des thermischen Ellipsoids)

Atom	x	y	z	$B_{\text{iso}}$
Ru(1)	0.11106(5)	0.78351(3)	0.10716(3)	2.814(19)
Ru(2)	-0.16402(5)	0.78827(3)	0.16861(4)	3.187(24)
Ru(3)	0.06084(6)	0.76488(3)	0.29434(4)	3.385(23)
Ru(4)	0.03132(5)	0.98713(3)	0.23948(4)	3.534(24)
S	0.01771(15)	0.86493(8)	0.20727(10)	2.78(6)
N(1)	0.2670(6)	0.9793(3)	0.1611(5)	4.6(3)
N(2)	0.3379(7)	0.9588(3)	0.3222(5)	5.2(3)
C(1)	0.2441(7)	0.9720(3)	0.2542(6)	4.1(3)
C(2)	0.1333(7)	0.9974(4)	0.1114(5)	4.3(3)
C(3)	0.3883(9)	0.9716(6)	0.1053(7)	5.9(5)
C(4)	0.4861(13)	0.9591(11)	0.3187(13)	9.1(9)
C(5)	0.2896(14)	0.9504(7)	0.4224(8)	8.3(7)
C(11)	0.3000(7)	0.7957(3)	0.1446(5)	3.6(3)
O(11)	0.4144(5)	0.8026(3)	0.1669(4)	5.2(3)
C(12)	0.1168(8)	0.8242(4)	-0.0180(5)	4.4(3)
O(12)	0.1256(7)	0.8456(3)	-0.0913(4)	7.1(3)
C(13)	0.1345(7)	0.6904(4)	0.0769(5)	4.1(3)
O(13)	0.1432(6)	0.6332(3)	0.0590(4)	6.7(3)
C(21)	-0.2676(7)	0.8061(4)	0.2735(5)	4.6(4)
O(21)	-0.3296(6)	0.8163(3)	0.3376(4)	6.8(3)
C(22)	-0.2821(7)	0.8356(4)	0.0724(5)	4.2(3)
O(22)	-0.3524(6)	0.8636(3)	0.0195(4)	6.6(3)
C(23)	-0.2307(8)	0.6979(4)	0.1553(6)	5.6(4)
O(23)	-0.2686(7)	0.6423(3)	0.1468(6)	9.3(5)
C(31)	0.2458(8)	0.7697(4)	0.3481(5)	5.0(4)
O(31)	0.3559(6)	0.7724(4)	0.3812(4)	8.1(4)
C(32)	-0.0196(7)	0.7780(5)	0.4122(5)	5.3(4)
O(32)	-0.0604(6)	0.7853(4)	0.4847(4)	8.4(4)
C(33)	0.0466(9)	0.6701(4)	0.2888(6)	5.9(4)
O(33)	0.0369(9)	0.6111(3)	0.2829(6)	10.8(6)
C(41)	0.0619(7)	1.0808(4)	0.2638(6)	4.9(4)
O(41)	0.0841(6)	1.1373(3)	0.2784(5)	7.4(4)
C(42)	-0.1527(7)	1.0011(4)	0.1814(6)	4.7(4)
O(42)	-0.2591(6)	1.0079(3)	0.1443(5)	7.6(4)
C(43)	-0.0399(10)	0.9667(5)	0.3623(6)	6.2(4)
O(43)	-0.0902(9)	0.9532(4)	0.4311(5)	10.5(5)

Bindungswinkel wie zu erwarten von den Idealwinkeln ab. Die Winkel C(2)–N(1)–C(1) (106.3(5), ideal 120°), Ru(4)–C(2)–N(1) (91.5(4), ideal 109.28°), N(1)–C(1)–Ru(4) (97.2(5), ideal 120°) und C(1)–Ru(4)–C(2) (64.8(3), normal 90°) sind in der angegebenen Reihenfolge zunehmend zu kleineren Werten verzerrt. Während in Tetramethylthioharnstoff aus sterischen Gründen die NMe<sub>2</sub>-Gruppen in Bezug auf die Ebene SCN<sub>2</sub> verdreht sind [7], liegen im Diaminocarbenliganden von 7 alle Kohlenstoff- und Stickstoffatome in einer Ebene. Die Bindungslängen N(1)–C(1) (1.358(19) Å), N(2)–C(1) (1.301(10) Å) und Ru(4)–C(1) (2.091(7) Å) belegen die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen dieses Fragments über alle vier Atome. Damit ist aus Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> und Tetramethylthioharnstoff mit 7 ein Derivat des aus der analogen Reaktion mit Di-*t*-butylthioharnstoff gewonnenen Clusters 4 gefunden.

Tabelle 7

Wichtige Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-SRu}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)]$  (7)

Ru(1)–Ru(2)	2.8849(8)	Ru(4)–C(1)	2.091(7)
Ru(1)–Ru(3)	2.7511(7)	Ru(4)–C(2)	2.141(7)
Ru(1)–S	2.3560(16)	N(1)–C(1)	1.358(10)
Ru(1)–H(Ru)	1.73(6)	N(1)–C(2)	1.476(9)
Ru(2)–Ru(3)	2.7522(8)	N(1)–C(3)	1.480(10)
Ru(2)–S	2.3510(16)	N(2)–C(1)	1.301(10)
Ru(2)–H(Ru)	1.78(6)	N(2)–C(4)	1.451(15)
Ru(3)–S	2.3279(16)	N(2)–C(5)	1.535(14)
Ru(4)–S	2.4283(16)		
Ru(2)–Ru(1)–Ru(3)	58.403(20)	Ru(1)–S–Ru(2)	75.60(5)
Ru(2)–Ru(1)–S	52.12(4)	Ru(1)–S–Ru(3)	71.94(5)
Ru(2)–Ru(1)–H(Ru)	35.5(19)	Ru(1)–S–Ru(4)	139.12(7)
Ru(3)–Ru(1)–S	53.56(4)	Ru(2)–S–Ru(3)	72.06(5)
Ru(3)–Ru(1)–H(Ru)	85.6(19)	Ru(2)–S–Ru(4)	134.20(7)
S–Ru(1)–H(Ru)	85.9(19)	Ru(3)–S–Ru(4)	135.95(7)
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	58.365(19)	C(1)–N(1)–C(2)	106.3(5)
Ru(1)–Ru(2)–S	52.28(4)	C(1)–N(1)–C(3)	134.7(7)
Ru(1)–Ru(2)–H(Ru)	34.4(19)	C(2)–N(1)–C(3)	118.9(7)
Ru(3)–Ru(2)–S	53.58(4)	C(1)–N(2)–C(4)	128.3(9)
Ru(3)–Ru(2)–H(Ru)	84.6(19)	C(1)–N(2)–C(5)	117.0(8)
S–Ru(2)–H(Ru)	84.9(19)	C(4)–N(2)–C(5)	114.2(10)
Ru(1)–Ru(3)–Ru(2)	63.232(20)	Ru(4)–C(1)–N(1)	97.2(5)
Ru(1)–Ru(3)–S	54.51(4)	Ru(4)–C(1)–N(2)	137.5(6)
Ru(2)–Ru(3)–S	54.36(4)	N(1)–C(1)–N(2)	125.3(6)
S–Ru(4)–C(1)	85.38(18)	Ru(4)–C(2)–N(1)	91.5(4)
S–Ru(4)–C(2)	87.43(22)	Ru(1)–H(Ru)–Ru(2)	110(3)
C(1)–Ru(4)–C(2)	64.8(3)		

In jüngster Zeit ist von Adams *et al.* auch an einem Osmiumcluster ein ähnlicher Metallacyclus gefunden worden: Der Cluster  $(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_8(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNEt})$  wird neben anderen Produkten durch Thermolyse unter Wasserstoffdruck aus  $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-MeCCNMe}_2)$  erhalten [10]. Die Bildung des viergliedrigen Metallacyclus sowohl in diesem Komplex als auch in 7 geht offensichtlich auf die Cyclometallierung einer NMe<sub>2</sub>-Gruppe der Carbenliganden zurück.

Der Carbonylbereich im IR-Spektrum von 8 (Tab. 1) zeigt das selbe Absorptionsmuster von  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen wie 3 und läßt damit auf ein dreieckiges Rutheniumgerüst mit acht Carbonylliganden schließen, wie es in 3 gefunden wurde [4]. Die sehr schwache  $\nu(\text{CO})$ -Absorption der halbverbrückenden Carbonylgruppe wird bei  $1830\text{ cm}^{-1}$  nur im Feststoffspektrum beobachtet. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 8 werden Resonanzsignale von drei Methyl- und einer Methylengruppe registriert. Wie in 7 ist der Unterschied der chemischen Verschiebung zwischen den Methylenprotonen mit 0.9 ppm sehr groß. Schließlich tritt bei  $-18.11\text{ ppm}$  das Singulettsignal eines hydridischen Wasserstoffs auf (vgl. 3:  $-18.18\text{ ppm}$ ). Durch die spektroskopischen Befunde wird 8 als  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)$  identifiziert und ist damit ein Derivat von 3. Der Kristallisation widersetzt sich Cluster 8 vollständig. Auch aus einer konzentrierten, auf  $-30^\circ\text{C}$

gekühlten Pentanlösung konnte die Verbindung nicht ausgefällt werden; auf die elementaranalytische Charakterisierung von **8** mußte daher verzichtet werden.

Das IR-Spektrum von **9** zeigt  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen nur im Bereich terminaler Carbonyle (Tab. 1). Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird für drei Methylgruppen ein Singulett-Signal registriert; wie in **8** treten die Signale zweier Methylenprotonen auf, die durch ihre  $^2J$ -Kopplung verbreitert sind. Ein metallständiges Hydrid gibt Anlaß zu einem Singulett-Signal bei  $-18.68$  ppm; wie in **8** ist demnach durch C-H-Aktivierung ein Wasserstoffatom auf das Clustergerüst übertragen worden. Die Elementaranalyse von **9** steht in Einklang mit der Beschreibung von **9** als  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)$ . Die höhere Stabilität von **9** im Vergleich zu seinem Isomer **8** läßt sich durch die Koordination des Trimethylmethylen-diaminocarbenliganden an zwei Rutheniumatome erklären: der so gebildete Fünfring ist stabiler als der in **8** realisierte Metallacyclus mit vier Ringatomen.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter  $\text{N}_2$ -Schutzgas in gut getrockneten und mit stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Tetramethylthioharnstoff war kommerziell erhältlich,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  wurde nach der Literaturvorschrift [11] hergestellt. Für die photochemische Reaktion wurde ein Hg-Hochdruckstrahler (Heraeus, Typ TQ 150) eingesetzt. 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,  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit einem Bruker WP 200 gemessen. Die Mikroanalysen wurden an den mikroanalytischen Laboratorien der RWTH Aachen und der ETH Zürich durchgeführt.

#### Synthese der Komplexe 5–9

In 30 ml THF wurden 320 mg (0.5 mmol)  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  und 66 mg (0.5 mmol)  $\text{SC}(\text{NMe}_2)_2$  2 h lang in einem abgedunkelten Schlenkrohr unter Rückfluß gerührt. Nach Reaktionsende wurde das Lösungsmittel abgezogen und der in 5 ml aufgenommene Rückstand im Dunkeln dünn-schichtchromatographisch getrennt (Laufmittel Dichlormethan/Cyclohexan 1/1). Aus den ersten drei gelben Zonen wurden **8**, **7** und **9**, aus den nachfolgenden zwei orangefarbenen Zonen **6** und **5** mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eluiert. Beim Trocknen im Hochvakuum erstarrte das nach dem Abziehen des Lösungsmittels ölig vorliegende **8** zu einem gelben Feststoff, der sich bei Lichtzutritt rasch dunkelbraun färbte und sich nicht kristallisieren ließ. Die übrigen Komplexe ließen sich aus den Dichlormethanlösungen auskristallisieren und wurden im Hochvakuum getrocknet.

Bei der Reaktionsdurchführung unter Tageslicht konnte bei sonst gleichen Bedingungen **8** nicht isoliert werden.

**5**  $\text{Ru}_4(\mu_2\text{-CO})_2(\text{CO})_7(\mu_4\text{-S})_2[\text{C}(\text{NMe}_2)_2]_2$ , dunkelrote Kristalle, Ausbeute 28 mg (12%). Gef.: C, 25.40; H, 2.70; N, 5.96.  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_9\text{Ru}_4\text{S}_2$  (920.8) ber.: C, 24.78; H, 2.63; N, 6.08%.

**6**  $\text{Ru}_4(\mu_2\text{-CO})_2(\text{CO})_8(\mu_4\text{-S})_2[\text{C}(\text{NMe}_2)_2]$ , dunkelrote Kristalle, Ausbeute 22 mg (10%). Gef.: C, 21.05; H, 1.50; N, 3.29.  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ru}_4\text{S}_2$  (848.7) ber.: C, 21.23; H, 1.43; N, 3.30%.

7 ( $\mu_2$ -H)Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>[( $\mu_3$ -SRu(CO)<sub>3</sub>( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>NMeCNMe<sub>2</sub>))], gelbe Kristalle, Ausbeute 23 mg (7%). Gef.: C, 29.93; H, 2.69; N, 2.67; C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>12</sub>Ru<sub>4</sub>S (872.7) · 1.2 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> ber.: C, 29.85; H, 2.73; N, 2.88%.

8 ( $\mu_2$ -H)Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>8</sub>( $\mu_3$ -S)( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>NMeCNMe<sub>2</sub>), gelber Feststoff, Ausbeute 20 mg (6%), C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Ru<sub>3</sub>S (659.5).

9 ( $\mu_2$ -H)Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>8</sub>( $\mu_3$ -S)( $\mu_2$ - $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>NMeCNMe<sub>2</sub>), gelbe Kristalle, Ausbeute 36 mg (11%). Gef.: C, 23.72; H, 2.09; N, 4.38. C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Ru<sub>3</sub>S (659.5) ber.: C, 23.67; H, 1.83; N, 4.25%.

#### Gezielte photochemische Synthese von 7

In 30 ml THF wurden unter Rühren 320 mg (0.5 mmol) Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> und 66 mg (0.5 mmol) SC(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> bestrahlt. Die Reaktion wurde IR-spektroskopisch

Tabelle 8

Daten zu den Röntgenstrukturuntersuchungen von 5–7

Komplex	5	6	7
Bruttoformel	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>9</sub> RuS <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> Ru <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub> Ru <sub>4</sub> S
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> (Å)	8.637(1)	10.084(1)	9.755(1)
<i>b</i> (Å)	9.673(1)	11.734(1)	19.504(2)
<i>c</i> (Å)	18.870(1)	12.269(1)	14.131(1)
$\alpha$ (°)	102.13(1)	111.88(1)	90
$\beta$ (°)	96.64(1)	92.96(1)	94.43(1)
$\gamma$ (°)	105.51(1)	111.91(1)	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1460.3	1218.8	2680.6
<i>M<sub>r</sub></i>	920.8	848.7	872.7
<i>Z</i>	2	2	4
$\sigma$ (ber.) (g cm <sup>-3</sup> )	2.094	2.313	2.162
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	2.28	2.61	1.74
Kristallabmessungen (mm)	0.27 · 0.15 · 0.10	0.38 · 0.38 · 0.19	0.46 · 0.23 · 0.11
Reflexe zur Zellparameterbestimmung	32	26	28
2 $\theta$ -Bereich dieser Reflexe (°)	28–37	30–35	25–35
Anzahl gemessener Reflexe	5139	3952	4722
unabhängige Reflexe	5139	3952	4722
verwendete Reflexe mit ( <i>I</i> <sub>net</sub> > 2.5 $\sigma$ <i>I</i> <sub>net</sub> )	3321	3951	3800
Absorptionskorrektur	entfällt	SHELXS [12]	entfällt
maximaler Transmissionsfaktor (cm <sup>-1</sup> )		0.637	
minimaler Transmissionsfaktor (cm <sup>-1</sup> )		0.417	
verfeinerte Parameter	423	330	365
<i>k</i>	0.0005	0.0013	0
<i>R<sub>F</sub></i>	0.036	0.029	0.030
<i>R<sub>w</sub></i>	0.056	0.073	0.033
Restelektronendichte			
min (e Å <sup>-3</sup> )	-0.90	-1.70	-1.08
Restelektronendichte			
max (e Å <sup>-3</sup> )	0.87	0.41	0.89

überwacht. Nach sieben Tagen wurde das Lösungsmittel vom Reaktionsgemisch abgezogen, der Rückstand in 5 ml Dichlormethan gelöst und dünnenschichtchromatographisch aufgearbeitet (Laufmittel Dichlormethan/Cyclohexan 6/5). Aus der gelben Hauptbande wurde 7 mit Dichlormethan eluiert und nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 169 mg (52%).

### *Röntgenstrukturanalysen*

Die Vermessung der Kristalle erfolgte auf einem Stoe-Siemens AED 2 Vierkreisdiffraktometer mit Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) und einem Graphit-Monochromator bei Raumtemperatur ( $\omega/\theta$  Aufnahmetechnik,  $2\theta_{\max} = 50^{\circ}$ ). Die Elementarzellenparameter wurden durch Messung von  $\pm\omega$  einiger Reflexionen im Bereich von  $2\theta = 30^{\circ}$  (Tab. 8) bestimmt. Die Strukturen wurden mit Hilfe direkter Methoden (SHELXS [12]) gelöst; alle weiteren Berechnungen wurden mit dem NRCVAX-Programmpaket [13] durchgeführt. Nichtwasserstoffatome wurden aus Differenzdichtekarten entnommen und zuletzt anisotrop verfeinert. Die meisten Wasserstoffatome der Alkylgruppen konnten aus Differenzdichtekarten lokalisiert werden, wurden in der Regel aber in berechnete Positionen eingesetzt. Kristalldaten, Einzelheiten zur Datensammlung, der Strukturlösung und -verfeinerung sind in Tabelle 8 aufgeführt. Weitere Einzelheiten zu den Röntgenstrukturuntersuchungen können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe der Autoren und des vollständigen Literaturzitates 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 U. Bodensieck, Dissertation, Université de Neuchâtel, 1992.
- 2 U. Bodensieck, H. Stoeckli-Evans und G. Süss-Fink, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1603.
- 3 U. Bodensieck, J. Santiago, H. Stoeckli-Evans und G. Süss-Fink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1992) 1.
- 4 U. Bodensieck, H. Stoeckli-Evans und G. Süss-Fink, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990) 267.
- 5 U. Bodensieck, H. Stoeckli-Evans und G. Süss-Fink, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 1147; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 1126.
- 6 C.K. Johnson, ORTEP-II, Report 5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, USA, 1976.
- 7 Z.V. Zvonkova, L.I. Astakhova und V.P. Glushkova, *Kristallografiya*, 5 (1960) 547.
- 8 B.F.G. Johnson und R.E. Benfield in B.F.G. Johnson, *Transition Metal Clusters*, Wiley, Chichester, 1980, S. 471.
- 9 R.D. Adams, J.E. Babin und M. Tasi, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 4514.
- 10 R.D. Adams, G. Chen, J.T. Tanner und J. Yin, *Organometallics*, 9 (1990) 1523.
- 11 M.I. Bruce, C.M. Jensen und N.L. Jones, *Inorg. Synth.*, 26 (1989) 259.
- 12 G.M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Determination, University of Göttingen, Germany, 1986.
- 13 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.