

Journal of Organometallic Chemistry, 433 (1992) 167–182
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22626

Rutheniuminduzierter Abbau von Tetramethylthioharnstoff zu Carbin- und Dicarbenliganden. Synthese und Molekülstruktur der Cluster $\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-CNMe}_2)(\mu_3\text{-S})[\mu_3\text{-SRu}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)]$, $\text{Ru}_5(\text{CO})_{11}(\mu_2\text{-CNMe}_2)_2(\mu_4\text{-S})_2$ und $\text{Ru}_4(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_6(\mu_4\text{-S})_2(\eta^2\text{-Me}_2\text{NCNMeCH}_2\text{CNMe}_2)$

Ulf Bodensieck, Helen Stoeckli-Evans, Gerd Rheinwald und Georg Süss-Fink
Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel (Suisse)
 (Eingegangen den 3. Januar 1992)

Abstract

The thermal reaction of $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ with $\text{SC}(\text{NMe}_2)_2$ in THF at 140°C yields, apart from $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-SRu}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)]$ (1) (cf. *J. Organomet. Chem.*, 433 (1992) 149) the carbyne- and dicarbene-containing clusters $\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-CNMe}_2)(\mu_3\text{-S})[\mu_3\text{-SRu}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)]$ (2), $\text{Ru}_5(\text{CO})_{11}(\mu_2\text{-CNMe}_2)_2(\mu_4\text{-S})_2$ (3) and $\text{Ru}_4(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_6(\mu_4\text{-S})_2(\eta^2\text{-Me}_2\text{NCNMeCH}_2\text{CNMe}_2)$ (4). The pentanuclear cluster 3 can also be obtained from the thermolysis of 1 or 2 in THF at 140°C . The structures of the new clusters 2, 3 and 4 have been solved by single crystal X-ray analyses.

Zusammenfassung

Die thermische Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit $\text{SC}(\text{NMe}_2)_2$ in THF bei 140°C liefert neben $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-SRu}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)]$ (1) (vgl. *J. Organomet. Chem.*, 433 (1992) 149) die carbin- und dicarbenhaltigen Cluster $\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-CNMe}_2)(\mu_3\text{-S})[\mu_3\text{-SRu}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)]$ (2), $\text{Ru}_5(\text{CO})_{11}(\mu_2\text{-CNMe}_2)_2(\mu_4\text{-S})_2$ (3) und $\text{Ru}_4(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_6(\mu_4\text{-S})_2(\eta^2\text{-Me}_2\text{NCNMeCH}_2\text{CNMe}_2)$ (4). Der fünfkernige Cluster 3 ist auch durch Thermolyse von 1 oder 2 bei 140°C in THF zugänglich. Die Strukturen der neuen Cluster wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gelöst.

Einleitung

Die Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit Tetramethylthioharnstoff liefert eine verwirrende Vielfalt von schwefelhaltigen Rutheniumclustern: So wird aus der Reak-

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

tion in THF unter UV-Bestrahlung der Komplex $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-SRu}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)]$ (1) in guten Ausbeuten erhalten [1]; im abgedunkelten Schlenkrohr werden nach dem Erhitzen unter Rückfluß neben 1 die Cluster $\text{Ru}_4(\mu_2\text{-CO})_2(\text{CO})_{9-n}(\mu_4\text{-S})_2[\text{C}(\text{NMe}_2)_2]_n$ ($n = 1, 2$), $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)$ und $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)$ isoliert [1, vorausgehende Arbeit]. Werden die Ausgangsstoffe jedoch 2 h lang in THF unter 65 bar Inertgasdruck (Methan oder Stickstoff) auf 140°C erhitzt, wird als einziges Produkt das Clusteranion $[\text{HRu}_6(\text{CO})_{15}\text{S}_3]^-$ als Tetramethylformamidiniumsalz gefunden [2]. Wir berichten hier über die thermische Reaktion in THF bei 140°C ohne Inertgasdruck, die zu neuen carbin- und dicarbenhaltigen Rutheniumclustern führt.

Ergebnisse und Diskussion

Eine Lösung von Dodecacarbonyltriruthenium und überschüssigem Tetramethylthioharnstoff in Tetrahydrofuran wird in einem Edelstahlautoklaven 7 h unter Eigendruck auf 140°C erhitzt. Bei der chromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches werden neben $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-SRu}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)]$ (1) [1] die neuen Cluster $\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-CNMe}_2)(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-SRu}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)]$ (2), $\text{Ru}_5(\text{CO})_{11}(\mu_2\text{-CNMe}_2)_2(\mu_4\text{-S})$ (3) und $\text{Ru}_4(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_6(\mu_4\text{-S})_2(\eta^2\text{-Me}_2\text{NCNMeCH}_2\text{CNMe}_2)$ (4) als orangerote bis braunrote Kristalle isoliert (Fig. 1). Der fünfkernige Komplex 3 ist ein thermisches Zersetzungsprodukt sowohl von 1 als auch von 2, denn er läßt sich unabhängig ausgehend entweder von 1 oder von 2 durch Termolyse bei 140°C in THF-Lösung erhalten. Bei der thermischen Zersetzung von 1 zu 3 tritt daneben noch der bekannte Cluster $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})$ (5) [3] auf.

Im Bereich der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen im IR-Spektrum von 2 (Tab. 1) erscheinen nur Absorptionen terminaler Carbonylliganden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum werden die Resonanzsignale zweier Methylgruppen bei tiefem Feld gefunden, wie sie für

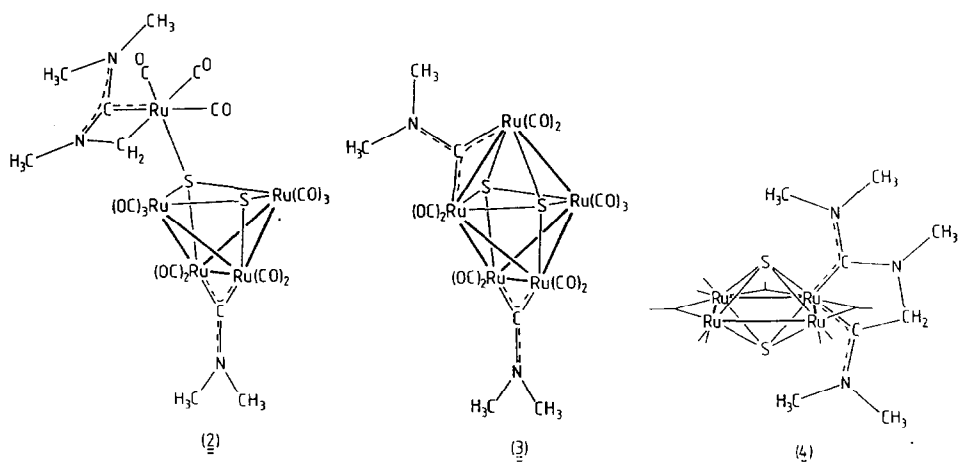


Fig. 1. Isolierte Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit SCNMe_2 in THF bei 140°C .

Tabelle 1

IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 2–4

| | IR (cm^{-1}) | | $^1\text{H-NMR}^d$ |
|------------------|---|--------------------|--|
| | $\nu(\text{CO})^a$ | $\nu(\text{CN})^b$ | |
| 2 | 2096m, 2069sh,w, 2054vs, 2038w, 2017m, 2005vs, 1988s, 1961w, 1929m, 1907w | 1606m, 1532m | 4.47 (s, 3H, CH_3); 4.44 (s, 3H, CH_3); 3.16 (s, 6H, 2 CH_3); 3.09 (s, 3H, CH_3); 2.94 (d, 1H, $J = 5.2$, CHH); 2.03 (d, 1H, $J = 5.2$, CHH) |
| 3 | 2065w, 2050vw, 2031m, 2017vs, 2006m, 1987s, 1975m, 1966vw, 1939m | 1594m, 1568m | 4.52 (s, 6H, 2 CH_3); 4.24 (s, 3H, CH_3); 3.57 (s, 3H, CH_3) |
| 4 ^{c,e} | 2054m, 2017vs, 2003s, 1994sh,s, 1994sh,m, 1927w, 1872w, 1834w, 1804w, 1779w | 1636w, 1536w | 4.79 (s, 2H, CH_2); 3.47 (s, 3H, CH_3); 3.25 (s, 3H, CH_3); 2.64 (s, 6H, 2 CH_3); 2.63 (s, 3H, CH_3) |

^a In Cyclohexan. ^b Als KBr-Preßling. ^c $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen in CH_2Cl_2 . ^d 200 MHz, δ (ppm), $J(\text{Hz})$, in CDCl_3 . ^e 400 MHz, δ (ppm), $J(\text{Hz})$, in CDCl_3 .

einen Dimethylaminocarbonliganden typisch sind. Zusätzlich werden zwei Singulettsignale von einer bzw. von zwei Methylgruppen und die Dublettsignale zweier Methylenprotonen registriert. Hydridische Signale werden nicht gefunden. Die Signale der bei höherem Feld auftretenden drei Methylgruppen und die der Methylgruppe deuten auf einen Metallacyclus $\text{Ru-CH}_2\text{NMeCNMe}_2$ hin; die chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen sind identisch mit den entsprechenden Signalen in 1 [1] und lassen in Analogie dazu auf das Fragment $\mu_3\text{-SRu}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)$ in 2 schließen.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von 2 wurden aus einer Dichlormethan-Pentan-Lösung gezogen. Die Strukturuntersuchung zeigte, daß neben Molekülen von 2 auch zu einem kleinen Teil (Besetzungsfaktor 0.2) Methylenchlorid fehlgeordnet im Kristall vorhanden war. Die mit SCHA-KAL [4] erstellte Molekülstruktur von 2 ist in Fig. 2 angegeben, Atomkoordinaten und B_{iso} -Werte sind in Tab. 2, wichtige Bindungslängen und -winkel in Tab. 3 aufgeführt. Das Metallgerüst von 2 besteht aus vier Rutheniumatomen in "butterfly"-Anordnung; der Diederwinkel zwischen den beiden kantenverknüpften Rutheniumdreiecken beträgt $82.8(1)^\circ$. Die Kante $\text{Ru}(1)\text{-Ru}(2)$ wird durch einen Dimethylaminocarbonliganden überbrückt. Die Bindungslängen $\text{Ru}(1)\text{-Ru}(2)$ ($2.756(3)$ Å), $\text{Ru}(1)\text{-C}(1)$ bzw. $\text{Ru}(2)\text{-C}(2)$ (je $1.97(2)$ Å) und $\text{C}(1)\text{-N}(1)$ ($1.29(3)$ Å) liegen im Erwartungsbereich für ein solches Fragment [5]. Die Abstände von $\text{Ru}(1)$ und $\text{Ru}(2)$ zu den restlichen beiden Metallatomen sind signifikant ($2.949(3)\text{-}3.020(3)$ Å) größer. Die offenen Seiten des Metallgerüsts, $\text{Ru}(1)\text{-Ru}(2)\text{-Ru}(3)$ und $\text{Ru}(1)\text{-Ru}(2)\text{-Ru}(4)$, werden jeweils von zwei Schwefelatomen symmetrisch überkappt. $\text{Ru}(1)$ und $\text{Ru}(2)$ haben je zwei, $\text{Ru}(3)$ und $\text{Ru}(4)$ je drei terminale Carbonylliganden. An $\text{S}(1)$ ist, vergleichbar zu 1, ein weiteres Rutheniumatom mit drei Carbonylen und einem $\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2$ -Liganden koordiniert. Während $\text{Ru}(5)$ und die Carbonyle $\text{C}(51)\text{-O}(51)$ und $\text{C}(52)\text{-O}(52)$ eindeutig bestimmt werden konnten, wurde die Identifizierung der übrigen in der Nähe von $\text{Ru}(5)$ aufgefundenen Atome durch eine Fehlordnung im Kristall erschwert. Bis auf die Atome des $\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2$ -Liganden sowie $\text{C}(53)$ und $\text{O}(53)$ ist das Molekül 2 spiegelsymmetrisch in Bezug auf die durch $\text{Ru}(1)$, $\text{Ru}(2)$, $\text{S}(1)$, $\text{S}(2)$ und $\text{Ru}(5)$ definierte

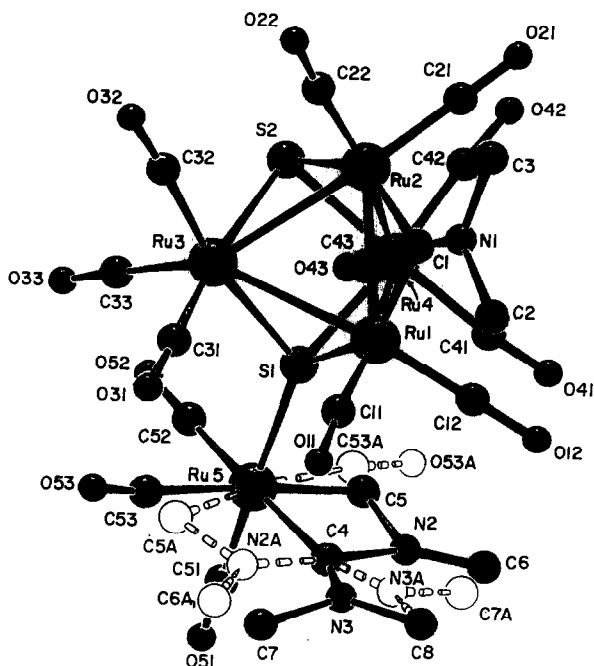


Fig. 2. SCHAKAL-Plot [4] von $\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-CNMe}_2)(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-SRu}(\text{CO})_3)(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)$ (**2** ausgezeichnet, fehlgeordnete Atome als Kreise).

Ebene. Im Kristall treten zwei Enantiomere von **2** auf; da beide Enantiomere sich nur geringfügig im Bereich $\text{Ru}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)$ unterscheiden, werden sie ungeordnet in das Kristallgitter eingebaut. Im untersuchten Kristall lag ein Enantiomergemisch von 6/4 vor; die Atomlagen der betroffenen Liganden konnten nur ungenau bestimmt werden. Die Aufsicht (Fig. 3) auf die durch die Atome $\text{Ru}(5)\text{-C}(52)\text{-N}(1)$ definierten Ebene zeigt als Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse eine Überlagerung der betreffenden Molekülteile der Enantiomere.

Im $\nu(\text{CO})$ -Bereich des IR-Spektrums von **3** (Tab. 1) treten ausschließlich Absorptionen terminaler Carbonylliganden auf. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum werden bei tiefem Feld das Singulettsignal zweier Methylgruppen (4.52 ppm) bzw. zwei Singulettsignale von Methylgruppen (4.24, 3.57 ppm) gefunden. Sie werden von zwei unterschiedlich am Clustergerüst von **3** koordinierten Dimethylaminocarbonylliganden hervorgerufen.

Die Kristallisation von **3** gelingt leicht aus Dichlormethan. Als Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse (Tab. 4, 5) ist in Fig. 4 die Molekülstruktur von **3** (ORTEP-II [6]) dargestellt. Das ebenfalls in der asymmetrischen Einheit enthaltene Dichlormethanmolekül ist nicht angegeben. In **3** nehmen fünf Rutheniumatome die Struktur eines überbrückten "butterfly"-Gerüsts [7] ein; dieser Strukturtyp wird auch als zweifach reduzierte pentagonale Bipyramide bezeichnet [8]. In **3** ergänzen zwei μ_4 -Sulfidoliganden das Metallgerüst zu einer pentagonalen Bipyramide. Zwei Kanten, $\text{Ru}(1)\text{-Ru}(2)$ und $\text{Ru}(3)\text{-Ru}(4)$, werden jeweils durch Dimethylaminocarbonylliganden verbrückt. Die korrespondierenden Metall-Metall-

Tabelle 2

Atomkoordinaten und B_{iso} -Werte der Nichtwasserstoffatome von $\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-CNMe}_2)(\mu_3\text{-S})\mu_3\text{-SRu}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)]$ (2) (B_{iso} ist der Mittelwert der Hauptachsen des thermischen Ellipsoids)

| Atom | x | y | z | B_{iso} |
|--------|-------------|-------------|-------------|------------------|
| Ru(1) | 0.58553(11) | 0.12575(9) | 0.30488(12) | 3.91(10) |
| Ru(2) | 0.57193(11) | 0.24976(9) | 0.29909(12) | 4.01(11) |
| Ru(3) | 0.44239(12) | 0.18128(10) | 0.32219(12) | 4.55(11) |
| Ru(4) | 0.48676(11) | 0.18474(10) | 0.15402(12) | 4.05(10) |
| Ru(5) | 0.36739(13) | 0.01979(11) | 0.17847(17) | 6.23(14) |
| S(1) | 0.4522(3) | 0.1080(3) | 0.2293(4) | 4.1(3) |
| S(2) | 0.4346(4) | 0.2549(3) | 0.2228(4) | 4.8(4) |
| C(1) | 0.6598(13) | 0.1930(11) | 0.3476(15) | 4.7(14) |
| N(1) | 0.7340(12) | 0.1977(8) | 0.3885(11) | 4.4(11) |
| C(2) | 0.7880(14) | 0.1432(11) | 0.4195(16) | 5.7(15) |
| C(3) | 0.7756(18) | 0.2565(13) | 0.4054(22) | 8.8(23) |
| C(4) | 0.4705(16) | -0.0318(12) | 0.2191(24) | 8.3(23) |
| N(2) | 0.476(3) | -0.025(3) | 0.129(3) | 10.4(15) |
| N(2A) | 0.450(3) | -0.036(3) | 0.297(4) | 6.4(14) |
| C(5) | 0.409(3) | 0.017(3) | 0.096(3) | 6.3(13) |
| C(5A) | 0.373(4) | -0.002(3) | 0.280(4) | 4.1(15) |
| N(3) | 0.522(3) | -0.0590(23) | 0.266(3) | 8.2(12) |
| N(3A) | 0.533(3) | -0.0544(22) | 0.217(3) | 4.1(10) |
| C(6) | 0.526(4) | -0.037(3) | 0.096(4) | 9.3(18) |
| C(6A) | 0.491(4) | -0.061(3) | 0.382(5) | 6.1(18) |
| C(7) | 0.503(3) | -0.078(3) | 0.343(3) | 7.0(13) |
| C(7A) | 0.540(5) | -0.055(4) | 0.141(5) | 6.7(20) |
| C(8) | 0.6094(23) | -0.0779(19) | 0.280(3) | 12.8(33) |
| C(11) | 0.6132(17) | 0.0746(14) | 0.3867(17) | 5.5(17) |
| O(11) | 0.6335(13) | 0.0383(11) | 0.4364(13) | 8.5(14) |
| C(12) | 0.6485(18) | 0.0832(13) | 0.2659(21) | 7.1(19) |
| O(12) | 0.6901(13) | 0.0547(12) | 0.2419(13) | 8.8(14) |
| C(21) | 0.6320(17) | 0.2992(12) | 0.2592(15) | 5.5(15) |
| O(21) | 0.6690(14) | 0.3298(11) | 0.2368(12) | 9.0(14) |
| C(22) | 0.5882(14) | 0.3068(12) | 0.3786(16) | 4.9(14) |
| O(22) | 0.6030(13) | 0.3404(9) | 0.4271(13) | 7.9(13) |
| C(31) | 0.4742(15) | 0.1253(13) | 0.4103(16) | 4.9(15) |
| O(31) | 0.4858(13) | 0.0911(10) | 0.4562(12) | 8.0(14) |
| C(32) | 0.4509(18) | 0.2478(17) | 0.3933(18) | 6.6(19) |
| O(32) | 0.4524(15) | 0.2853(12) | 0.4340(15) | 9.5(18) |
| C(33) | 0.3253(22) | 0.1742(14) | 0.2899(16) | 6.9(19) |
| O(33) | 0.2618(14) | 0.1680(15) | 0.2743(20) | 13.5(25) |
| C(41) | 0.5442(15) | 0.1302(14) | 0.1139(14) | 5.2(15) |
| O(41) | 0.5751(14) | 0.1019(10) | 0.0809(14) | 8.6(15) |
| C(42) | 0.5191(15) | 0.2517(14) | 0.1113(16) | 5.4(15) |
| O(42) | 0.5380(11) | 0.2908(10) | 0.0798(11) | 6.6(11) |
| C(43) | 0.3908(14) | 0.1787(13) | 0.0685(16) | 5.7(15) |
| O(43) | 0.3353(12) | 0.1779(11) | 0.0204(14) | 9.4(15) |
| C(51) | 0.3047(15) | -0.0472(15) | 0.1369(18) | 6.5(17) |
| O(51) | 0.2679(13) | -0.0878(11) | 0.1146(14) | 9.3(14) |
| C(52) | 0.2816(18) | 0.0688(14) | 0.1469(18) | 6.3(18) |
| O(52) | 0.2282(15) | 0.1009(13) | 0.1273(16) | 10.9(18) |
| C(53) | 0.344(5) | 0.017(4) | 0.279(5) | 11.4(27) |
| O(53) | 0.336(3) | 0.0192(23) | 0.333(3) | 11.9(14) |
| C(53A) | 0.377(4) | 0.034(3) | 0.067(5) | 4.9(16) |
| O(53A) | 0.393(3) | 0.037(3) | 0.015(3) | 8.6(14) |
| Cl | 0.1801(15) | 0.3574(16) | 0.0101(16) | 13.8(22) |
| C(Cl) | 1/4 | 0.328(6) | 0 | 10.7(40) |

Tabelle 3

Wichtige Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von $\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-CNMe}_2)(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-SRu}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2))$ (2)

| | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|----------|
| Ru(1)–Ru(2) | 2.756(3) | Ru(5)–C(5A) | 1.91(7) |
| Ru(1)–Ru(3) | 2.996(3) | C(1)–N(1) | 1.29(3) |
| Ru(1)–Ru(4) | 3.020(3) | N(1)–C(2) | 1.53(3) |
| Ru(1)–S(1) | 2.350(6) | N(1)–C(3) | 1.48(3) |
| Ru(1)–C(1) | 1.97(3) | C(4)–N(2) | 1.71(7) |
| Ru(2)–Ru(3) | 2.958(3) | C(4)–N(2A) | 1.61(8) |
| Ru(2)–Ru(4) | 2.949(3) | C(4)–N(3) | 1.19(6) |
| Ru(2)–S(2) | 2.383(7) | C(4)–N(3A) | 1.24(6) |
| Ru(2)–C(1) | 1.974(22) | N(2)–C(5) | 1.47(9) |
| Ru(3)–S(1) | 2.421(7) | N(2)–C(6) | 1.30(9) |
| Ru(3)–S(2) | 2.428(7) | N(2A)–C(5A) | 1.51(9) |
| Ru(4)–S(1) | 2.423(7) | N(2A)–C(6A) | 1.59(10) |
| Ru(4)–S(2) | 2.411(7) | N(3)–C(7) | 1.63(8) |
| Ru(5)–S(1) | 2.454(6) | N(3)–C(8) | 1.57(6) |
| Ru(5)–C(4) | 2.09(3) | N(3A)–C(7A) | 1.47(11) |
| Ru(5)–C(5) | 1.94(5) | N(3A)–C(8) | 1.55(6) |
| Ru(2)–Ru(1)–Ru(3) | 61.72(7) | Ru(1)–S(1)–Ru(4) | 78.5(2) |
| Ru(2)–Ru(1)–Ru(4) | 61.19(7) | Ru(1)–S(1)–Ru(5) | 136.9(3) |
| Ru(2)–Ru(1)–S(1) | 94.90(17) | Ru(3)–S(1)–Ru(4) | 92.3(2) |
| Ru(2)–Ru(1)–C(1) | 45.7(6) | Ru(3)–S(1)–Ru(5) | 127.6(3) |
| Ru(3)–Ru(1)–Ru(4) | 71.01(7) | Ru(4)–S(1)–Ru(5) | 126.5(3) |
| Ru(3)–Ru(1)–S(1) | 52.16(17) | Ru(2)–S(2)–Ru(3) | 75.9(2) |
| Ru(3)–Ru(1)–C(1) | 98.1(7) | Ru(2)–S(2)–Ru(4) | 75.9(2) |
| Ru(4)–Ru(1)–S(1) | 51.83(16) | Ru(3)–S(2)–Ru(4) | 92.46(2) |
| Ru(4)–Ru(1)–C(1) | 97.8(7) | Ru(1)–C(1)–Ru(2) | 88.6(9) |
| S(1)–Ru(1)–C(1) | 140.6(7) | Ru(1)–C(1)–N(1) | 136(2) |
| Ru(1)–Ru(2)–Ru(3) | 63.13(7) | Ru(2)–C(1)–N(1) | 136(2) |
| Ru(1)–Ru(2)–Ru(4) | 63.83(7) | C(1)–N(1)–C(2) | 123(2) |
| Ru(1)–Ru(2)–S(2) | 97.52(18) | C(1)–N(1)–C(3) | 123(2) |
| Ru(1)–Ru(2)–C(1) | 45.7(7) | C(2)–N(1)–C(3) | 114(2) |
| Ru(3)–Ru(2)–Ru(4) | 72.54(7) | Ru(5)–C(4)–N(2) | 88(3) |
| Ru(3)–Ru(2)–S(2) | 52.76(17) | Ru(5)–C(4)–N(2A) | 83(3) |
| Ru(3)–Ru(2)–C(1) | 99.3(7) | Ru(5)–C(4)–N(3) | 155(4) |
| Ru(4)–Ru(2)–S(2) | 52.48(17) | Ru(5)–C(4)–N(3A) | 155(4) |
| Ru(4)–Ru(2)–C(1) | 100.1(8) | N(2)–C(4)–N(2A) | 170(3) |
| S(2)–Ru(2)–C(1) | 143.2(7) | N(2)–C(4)–N(3) | 117(4) |
| Ru(1)–Ru(3)–Ru(2) | 55.15(7) | N(2)–C(4)–N(3A) | 68(4) |
| Ru(1)–Ru(3)–S(1) | 50.06(15) | N(2A)–C(4)–N(3) | 71(4) |
| Ru(1)–Ru(3)–S(2) | 90.47(17) | N(2A)–C(4)–N(3A) | 120(4) |
| Ru(2)–Ru(3)–S(1) | 88.48(16) | N(3)–C(4)–N(3A) | 48(4) |
| Ru(2)–Ru(3)–S(2) | 51.37(16) | C(4)–N(2)–C(5) | 97(4) |
| S(1)–Ru(3)–S(2) | 84.8(2) | C(4)–N(2)–C(6) | 137(5) |
| Ru(1)–Ru(4)–Ru(2) | 54.99(7) | C(5)–N(2)–C(6) | 123(6) |
| Ru(1)–Ru(4)–S(1) | 49.69(15) | C(4)–N(2A)–C(5A) | 106(5) |
| Ru(1)–Ru(4)–S(2) | 90.22(18) | C(4)–N(2A)–C(6A) | 137(5) |
| Ru(2)–Ru(4)–S(1) | 88.64(17) | C(5A)–N(2A)–C(6A) | 115(5) |
| Ru(2)–Ru(4)–S(2) | 51.60(17) | Ru(5)–C(5)–N(2) | 100(4) |
| S(1)–Ru(4)–S(2) | 85.1(2) | Ru(5)–C(5A)–N(2A) | 92(4) |
| S(1)–Ru(5)–C(4) | 86.6(7) | C(4)–N(3)–C(7) | 115(5) |
| S(1)–Ru(5)–C(5) | 87.7(15) | C(4)–N(3)–C(8) | 137(5) |
| S(1)–Ru(5)–C(5A) | 91(2) | C(7)–N(3)–C(8) | 107(4) |
| C(4)–Ru(5)–C(5) | 73(2) | C(4)–N(3A)–C(7A) | 115(5) |
| C(4)–Ru(5)–C(5A) | 78(2) | C(4)–N(3A)–C(8) | 133(5) |
| C(5)–Ru(5)–C(5A) | 150(3) | C(7A)–N(3A)–C(8) | 110(5) |
| Ru(1)–S(1)–Ru(3) | 77.8(2) | | |

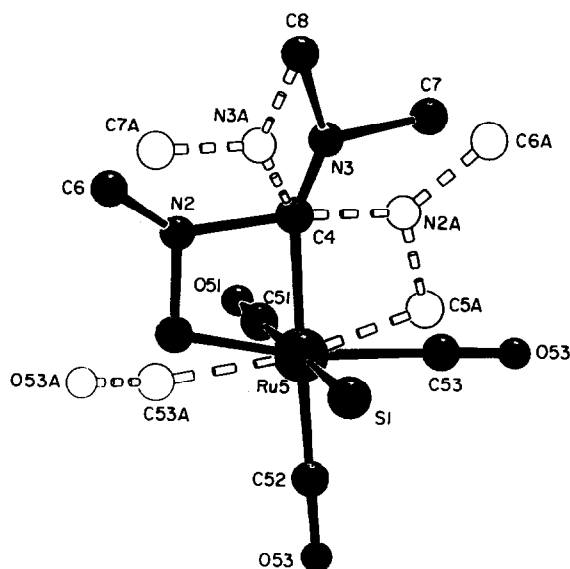


Fig. 3. Aufsicht (SCHAKAL-Plot [4]) auf den fehlgeordneten Teil von $\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-CNMe}_2)(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-SRu}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2))$ (2) (2 ausgezeichnet, fehlgeordnete Atome als Kreise).

bindungen (2.757(1) und 2.689(1) Å) sind gegenüber den nichtverbrückten Metall–Metallbindungen (2.886(1)–2.970(1) Å) deutlich verkürzt. Darüberhinaus wird das Rutheniumgerüst durch elf terminale Carbonyle abgesättigt: Ru(1) bis Ru(4) haben je zwei, Ru(5) drei Carbonylliganden. Das Molekül ist annähernd spiegelsymmetrisch in Bezug auf die durch die Atome Ru(1)–Ru(3)–Ru(4)–S(1)–S(2) aufgespannte Ebene. Die Nichtwasserstoffatome der beiden Diaminocarbinylliganden liegen in einer Ebene mit den an sie koordinierten Rutheniumatomen. Die Bindungsabstände Ru–CN (1.984(9)–2.048(8) Å) weisen wie die Abstände $\text{Ru}_2\text{C–N}$ ($\text{C}(1)\text{–N}(1)$, 1.285(11), $\text{C}(4)\text{–N}(2)$, 1.271(12) Å) auf eine Delokalisierung der π -Elektronen auf alle vier Atome hin.

Bei Kenntnis der Molekülstrukturen läßt sich 2 leicht als Vorstufe zu 3 verstehen: formal geht 3 aus 2 durch Abspaltung von drei Carbonylliganden und durch Eliminierung eines Methyliminmoleküles hervor (Fig. 5). Neue Bindungen werden zwischen dem freien Elektronenpaar des zweiten Schwefelatoms und dem fünften Rutheniumatom und von diesem zu den benachbarten Metallatomen ausgebildet. Der durch Eliminierung des Methylimins entstandene Diaminocarbinylligand greift unter Verbrückung ein zweites Rutheniumatom an. Die Thermolyse von 1 zu 3 verläuft vermutlich über die intermediäre Bildung von 2, welches unter den Reaktionsbedingungen schnell zu 3 abreagiert und daher nicht aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden kann. Das gleiche Ru_5S_2 -Metallgerüst wie in 3 wurde kürzlich in einem sechskernigen Rutheniumcluster gefunden: Bei der Umsetzung von $\text{Ru}_5(\text{CO})_{14}(\mu_4\text{-S})_2$ mit $\text{Ru}(\text{CO})_5$ unter UV-Bestrahlung wurde der Cluster $\text{Ru}_6(\text{CO})_{17}(\mu_4\text{-S})_2$ isoliert, der ebenfalls eine pentagonale-pyramidale Anordnung des Ru_5S_2 -Kerns enthält, zusätzlich überbrückt eine $\text{Ru}(\text{CO})_4$ -Einheit eine Kante des Metallgerüsts [9].

Komplex 4 löst sich nur in polaren Lösungsmitteln. Das in Dichlormethan aufgenommene IR-Spektrum (Tab. 1) zeigt neben den $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen termi-

Tabelle 4

Atomkoordinaten und B_{iso} -Werte der Nichtwasserstoffatome von $\text{Ru}_5(\text{CO})_{11}(\mu_2\text{-CNMe}_2)_2(\mu_4\text{-S})_2$ (3) (B_{iso} ist der Mittelwert der Hauptachsen des thermischen Ellipsoids)

| Atom | x | y | z | B_{iso} |
|-------|-------------|-------------|-------------|------------------|
| Ru(1) | 0.31854(6) | 0.37679(6) | 0.22999(6) | 2.28(3) |
| Ru(2) | 0.15148(6) | 0.25710(6) | 0.36827(6) | 2.00(3) |
| Ru(3) | 0.18969(6) | 0.06088(6) | 0.20763(6) | 2.18(3) |
| Ru(4) | 0.00464(6) | 0.25051(6) | 0.20211(6) | 2.16(3) |
| Ru(5) | 0.25433(6) | 0.26350(6) | 0.05626(6) | 2.20(3) |
| S(1) | 0.34429(18) | 0.16321(18) | 0.21603(20) | 2.37(9) |
| S(2) | 0.11023(18) | 0.40306(18) | 0.20796(19) | 2.21(8) |
| C(1) | 0.2521(7) | 0.3644(7) | 0.4033(7) | 2.1(3) |
| N(1) | 0.2693(7) | 0.4055(7) | 0.4931(7) | 2.9(4) |
| C(2) | 0.3561(11) | 0.4820(10) | 0.4817(11) | 4.2(5) |
| C(3) | 0.2019(10) | 0.3823(11) | 0.6136(9) | 3.9(5) |
| C(4) | 0.0266(8) | 0.0797(8) | 0.1751(9) | 2.8(4) |
| N(2) | -0.0369(8) | 0.0122(8) | 0.1572(7) | 3.4(4) |
| C(5) | 0.0062(11) | -0.1184(10) | 0.1514(11) | 4.2(5) |
| C(6) | -0.1638(10) | 0.0530(10) | 0.1500(11) | 4.0(5) |
| C(11) | 0.4849(10) | 0.3522(9) | 0.2208(10) | 3.6(5) |
| O(11) | 0.5879(7) | 0.3360(10) | 0.2147(10) | 6.2(5) |
| C(12) | 0.2958(9) | 0.5421(8) | 0.2159(9) | 3.2(4) |
| O(12) | 0.2750(8) | 0.6433(6) | 0.2087(8) | 5.0(4) |
| C(21) | 0.1763(9) | 0.1414(8) | 0.4839(8) | 2.8(4) |
| O(21) | 0.1944(8) | 0.0727(7) | 0.5531(7) | 4.8(4) |
| C(22) | 0.0025(9) | 0.3264(8) | 0.4740(9) | 3.1(4) |
| O(22) | -0.0833(7) | 0.3701(7) | 0.5395(7) | 4.6(4) |
| C(31) | 0.2951(9) | -0.0684(8) | 0.1184(9) | 2.9(4) |
| O(31) | 0.3583(8) | -0.1497(7) | 0.0620(8) | 5.1(4) |
| C(32) | 0.1476(9) | -0.0412(8) | 0.3322(9) | 2.9(4) |
| O(32) | 0.1191(9) | -0.1046(8) | 0.4065(8) | 5.3(5) |
| C(41) | -0.0956(9) | 0.3330(9) | 0.1053(9) | 3.3(4) |
| O(41) | -0.1610(8) | 0.3782(8) | 0.0506(8) | 5.5(4) |
| C(42) | -0.1350(9) | 0.2518(10) | 0.3238(9) | 3.3(5) |
| O(42) | -0.2232(7) | 0.2495(8) | 0.3973(7) | 4.7(4) |
| C(51) | 0.3454(9) | 0.1364(8) | -0.0452(10) | 3.4(5) |
| O(51) | 0.4014(9) | 0.0619(7) | -0.1121(7) | 5.0(4) |
| C(52) | 0.1553(9) | 0.3247(9) | -0.0500(8) | 3.2(5) |
| O(52) | 0.1056(8) | 0.3576(9) | -0.1171(7) | 5.1(5) |
| C(53) | 0.3721(9) | 0.3615(8) | -0.0130(9) | 3.4(4) |
| O(53) | 0.4363(8) | 0.4112(7) | -0.0754(8) | 4.9(4) |
| C(7) | 0.5616(14) | 0.1347(14) | 0.5900(13) | 6.3(8) |
| Cl(1) | 0.5218(4) | 0.2530(4) | 0.6792(4) | 6.50(20) |
| Cl(2) | 0.4982(4) | 0.1560(3) | 0.4697(4) | 6.43(20) |

naler Carbonylliganden auch vier Absorptionen verbrückender Carbonylgruppen. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **4** werden für die Protonen der fünf *N*-ständigen Methylgruppen vier Singulettsignale im Verhältnis 2/1/1/1 gefunden. Zwei chemisch äquivalente Methylenprotonen geben Anlaß zu einem scharfen Singulett bei tiefem Feld (4.79 ppm). Im Hydridbereich des Spektrums treten keine Signale auf. Zur Röntgenstrukturuntersuchung von **4** geeignete Kristalle wurden aus einer Dichlormethanolösung erhalten. Das Metallgerüst von **4** (Fig. 6, Tab. 6 und 7) wird aus einem annähernd quadratischen Verband von vier Rutheniumatomen gebildet.

Tabelle 5

Wichtige Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von $\text{Ru}_5(\text{CO})_{11}(\mu_2\text{-CNMe}_2)_2(\mu_4\text{-S})_2$ (3)

| | | | |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| Ru(1)–Ru(2) | 2.7569(10) | Ru(3)–C(4) | 1.999(9) |
| Ru(1)–Ru(5) | 2.8860(11) | Ru(4)–Ru(5) | 2.9700(11) |
| Ru(1)–S(1) | 2.4466(22) | Ru(4)–S(2) | 2.4149(22) |
| Ru(1)–S(2) | 2.4541(22) | Ru(4)–C(4) | 1.984(9) |
| Ru(1)–C(1) | 1.986(8) | Ru(5)–S(1) | 2.4874(23) |
| Ru(2)–Ru(3) | 2.9626(11) | Ru(5)–S(2) | 2.4740(22) |
| Ru(2)–Ru(4) | 2.9627(11) | C(1)–N(1) | 1.285(11) |
| Ru(2)–S(1) | 2.5144(22) | N(1)–C(2) | 1.479(13) |
| Ru(2)–S(2) | 2.5118(22) | N(1)–C(3) | 1.462(13) |
| Ru(2)–C(1) | 2.048(8) | C(4)–N(2) | 1.271(12) |
| Ru(3)–Ru(4) | 2.6890(10) | N(2)–C(5) | 1.481(14) |
| Ru(3)–Ru(5) | 2.9654(11) | N(2)–C(6) | 1.461(14) |
| Ru(3)–S(1) | 2.4208(22) | | |
| Ru(2)–Ru(1)–Ru(5) | 77.93(3) | Ru(3)–Ru(4)–S(2) | 98.31(6) |
| Ru(2)–Ru(1)–S(1) | 57.42(5) | Ru(3)–Ru(4)–C(4) | 47.8(3) |
| Ru(2)–Ru(1)–S(2) | 57.28(5) | Ru(5)–Ru(4)–S(2) | 53.50(5) |
| Ru(2)–Ru(1)–C(1) | 47.84(23) | Ru(5)–Ru(4)–C(4) | 95.3(3) |
| Ru(5)–Ru(1)–S(1) | 54.86(6) | S(2)–Ru(4)–C(4) | 144.6(3) |
| Ru(5)–Ru(1)–S(2) | 54.48(5) | Ru(1)–Ru(5)–Ru(3) | 96.32(3) |
| Ru(5)–Ru(1)–C(1) | 125.77(24) | Ru(1)–Ru(5)–Ru(4) | 96.42(3) |
| S(1)–Ru(1)–S(2) | 87.98(7) | Ru(1)–Ru(5)–S(1) | 53.55(5) |
| S(1)–Ru(1)–C(1) | 89.41(24) | Ru(1)–Ru(5)–S(2) | 53.83(5) |
| S(2)–Ru(1)–C(1) | 89.53(23) | Ru(3)–Ru(5)–Ru(4) | 53.878(23) |
| Ru(1)–Ru(2)–Ru(3) | 99.27(3) | Ru(3)–Ru(5)–S(1) | 51.81(5) |
| Ru(1)–Ru(2)–Ru(4) | 99.48(3) | Ru(3)–Ru(5)–S(2) | 90.10(5) |
| Ru(1)–Ru(2)–S(1) | 55.08(5) | Ru(4)–Ru(5)–S(1) | 90.18(6) |
| Ru(1)–Ru(2)–S(2) | 55.29(5) | Ru(4)–Ru(5)–S(2) | 51.69(5) |
| Ru(1)–Ru(2)–C(1) | 45.96(23) | S(1)–Ru(5)–S(2) | 86.63(7) |
| Ru(3)–Ru(2)–Ru(4) | 53.978(24) | Ru(1)–S(1)–Ru(2) | 67.50(6) |
| Ru(3)–Ru(2)–S(1) | 51.67(5) | Ru(1)–S(1)–Ru(3) | 127.20(9) |
| Ru(3)–Ru(2)–S(2) | 89.44(6) | Ru(1)–S(1)–Ru(5) | 71.59(6) |
| Ru(3)–Ru(2)–C(1) | 137.86(23) | Ru(2)–S(1)–Ru(3) | 73.75(6) |
| Ru(4)–Ru(2)–S(1) | 89.83(6) | Ru(2)–S(1)–Ru(5) | 90.43(7) |
| Ru(4)–Ru(2)–S(2) | 51.55(5) | Ru(3)–S(1)–Ru(5) | 74.33(7) |
| Ru(4)–Ru(2)–C(1) | 138.11(22) | Ru(1)–S(2)–Ru(2) | 67.43(6) |
| S(1)–Ru(2)–S(2) | 85.24(7) | Ru(1)–S(2)–Ru(4) | 127.48(9) |
| S(1)–Ru(2)–C(1) | 86.19(24) | Ru(1)–S(2)–Ru(5) | 71.69(6) |
| S(2)–Ru(2)–C(1) | 86.56(23) | Ru(2)–S(2)–Ru(4) | 73.90(6) |
| Ru(2)–Ru(3)–Ru(4) | 63.01(3) | Ru(2)–S(2)–Ru(5) | 90.80(7) |
| Ru(2)–Ru(3)–Ru(5) | 73.58(3) | Ru(4)–S(2)–Ru(5) | 74.80(6) |
| Ru(2)–Ru(3)–S(1) | 54.57(5) | Ru(1)–C(1)–Ru(2) | 86.2(3) |
| Ru(2)–Ru(3)–C(4) | 104.6(3) | Ru(1)–C(1)–N(1) | 135.2(6) |
| Ru(4)–Ru(3)–Ru(5) | 63.15(3) | Ru(2)–C(1)–N(1) | 138.6(7) |
| Ru(4)–Ru(3)–S(1) | 98.68(6) | C(1)–N(1)–C(2) | 122.3(8) |
| Ru(4)–Ru(3)–C(4) | 47.3(3) | C(1)–N(1)–C(3) | 122.3(8) |
| Ru(5)–Ru(3)–S(1) | 53.86(6) | C(2)–N(1)–C(3) | 115.4(8) |
| Ru(5)–Ru(3)–C(4) | 95.1(3) | Ru(3)–C(4)–Ru(4) | 84.9(3) |
| S(1)–Ru(3)–C(4) | 144.6(3) | Ru(3)–C(4)–N(2) | 137.0(8) |
| Ru(2)–Ru(4)–Ru(3) | 63.01(3) | Ru(4)–C(4)–N(2) | 137.8(8) |
| Ru(2)–Ru(4)–Ru(5) | 73.51(3) | C(4)–N(2)–C(5) | 123.5(9) |
| Ru(2)–Ru(4)–S(2) | 54.55(5) | C(4)–N(2)–C(6) | 124.1(9) |
| Ru(2)–Ru(4)–C(4) | 105.0(3) | C(5)–N(2)–C(6) | 112.2(8) |
| Ru(3)–Ru(4)–Ru(5) | 62.97(3) | | |

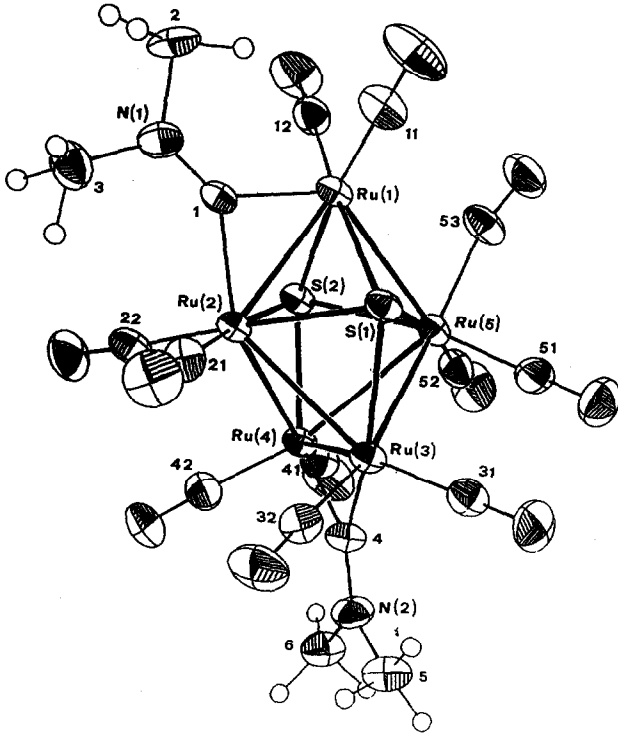


Fig. 4. ORTEP-Plot [6] (50% Wahrscheinlichkeit) von $\text{Ru}_5(\text{CO})_{11}(\mu_2\text{-CNMe}_2)_2(\mu_4\text{-S})_2$ (3).

Drei der vier Kanten des Quadrates sind von μ_2 -Carbonylliganden verbrückt. Die korrespondierenden Ruthenium-Rutheniumabstände (2.759(1)–2.778(2) Å) sind signifikant gegenüber der vierten Kante (Ru(3)–Ru(4) 2.849(2) Å) verkürzt. Beide

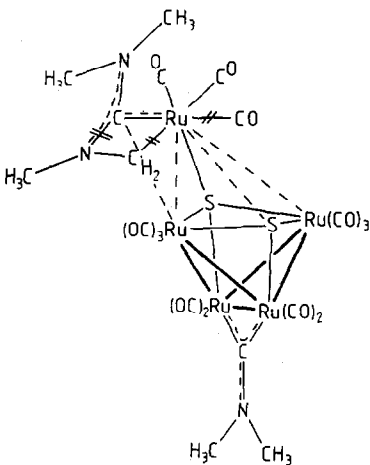


Fig. 5. Umwandlung von $\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-CNMe}_2)(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-SRu}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2))$ (2) in $\text{Ru}_5(\text{CO})_{11}(\mu_2\text{-CNMe}_2)_2(\mu_4\text{-S})_2$ (3) (Bindungsbruch //, Bindungsbildung ---).

Seiten des Metallgerüsts sind symmetrisch von μ_4 -Schwefelliganden verkappt. Die Abstände von Ru(1) zu den Schwefelatomen (2.671(3), 2.695(3) Å) sind deutlich länger als die der anderen drei Metallatome zu den Schwefelatomen (2.421(3)–2.475(4) Å). Dieser Unterschied wird durch einen an Ru(1) koordinierten Dicarbenliganden hervorgerufen. Der Dicarbenligand besitzt bessere σ -Donor- und schlechtere π -Akzeptoreigenschaften als Carbonylliganden. Durch die höhere Elektronendichte an Ru(1) sind die Bindungen zu den Schwefelatomen im Vergleich zu denen der anderen Rutheniumatome, die jeweils noch zwei terminale Carbonyle binden, verlängert. Der Dicarbenligand bildet mit Ru(1) einen fünfgliedrigen Metallacyclus. Der Abstand von Ru(1) zu den Carbenkohlenstoffatomen C(1) und C(6) liegt mit 2.059(14) bzw. 2.008(12) Å wie die Abstände

Tabelle 6

Atomkoordinaten und B_{iso} -Werte der Nichtwasserstoffatome von $\text{Ru}_4(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_6(\mu_4\text{-S})_2(\eta^2\text{-Me}_2\text{NCNMeCH}_2\text{CNMe}_2)$ (4) (B_{iso} ist der Mittelwert der Hauptachsen des thermischen Ellipsoids)

| Atom | x | y | z | B_{iso} |
|-------|-------------|-------------|-------------|------------------|
| Ru(1) | 0.55611(9) | 0.10821(5) | 0.90367(11) | 2.74(4) |
| Ru(2) | 0.42742(10) | 0.15294(5) | 1.06858(12) | 3.06(4) |
| Ru(3) | 0.16313(10) | 0.13751(6) | 1.00000 | 3.31(4) |
| Ru(4) | 0.29290(10) | 0.09009(5) | 0.83058(11) | 3.09(4) |
| S(1) | 0.3452(3) | 0.19824(15) | 0.9142(3) | 3.39(12) |
| S(2) | 0.3390(3) | 0.04625(15) | 0.9885(3) | 3.06(11) |
| C(1) | 0.7000(14) | 0.1594(8) | 0.8215(12) | 4.2(6) |
| N(1) | 0.7320(14) | 0.2259(8) | 0.8221(13) | 6.4(8) |
| C(2) | 0.6535(16) | 0.2756(9) | 0.8701(24) | 8.6(16) |
| C(3) | 0.853(3) | 0.2544(15) | 0.7721(16) | 8.5(12) |
| N(2) | 0.7823(16) | 0.1101(9) | 0.7669(11) | 5.6(7) |
| C(4) | 0.824(3) | 0.1178(16) | 0.6631(22) | 10.1(17) |
| C(5) | 0.7793(13) | 0.0398(8) | 0.7973(11) | 4.1(6) |
| C(6) | 0.6933(14) | 0.0309(6) | 0.8803(10) | 3.5(5) |
| N(3) | 0.7117(12) | -0.0299(5) | 0.9276(9) | 3.9(5) |
| C(7) | 0.8229(24) | -0.0798(13) | 0.9131(20) | 7.9(11) |
| C(8) | 0.6281(23) | -0.0461(9) | 1.0089(18) | 7.0(10) |
| C(9) | 0.4757(14) | 0.0747(7) | 0.7695(12) | 3.8(6) |
| O(9) | 0.5213(10) | 0.0555(5) | 0.6970(7) | 3.8(4) |
| C(10) | 0.6568(14) | 0.1348(7) | 1.0194(13) | 4.0(7) |
| O(10) | 0.7533(12) | 0.1482(7) | 1.0604(10) | 5.7(5) |
| C(11) | 0.2236(14) | 0.1666(6) | 1.1297(9) | 2.9(5) |
| O(11) | 0.1804(13) | 0.1799(7) | 1.2032(10) | 5.6(5) |
| C(12) | 0.4825(15) | 0.1104(6) | 1.1865(12) | 3.6(6) |
| O(12) | 0.5108(16) | 0.0911(6) | 1.2584(9) | 6.1(6) |
| C(13) | 0.4819(16) | 0.2422(9) | 1.1152(14) | 5.0(7) |
| O(13) | 0.5200(15) | 0.2976(6) | 1.1380(11) | 6.7(7) |
| C(14) | 0.0305(15) | 0.0719(9) | 1.0394(14) | 5.1(7) |
| O(14) | -0.0450(13) | 0.0282(6) | 1.0651(15) | 7.7(8) |
| C(15) | 0.0356(15) | 0.2129(10) | 0.9899(13) | 5.0(7) |
| O(15) | -0.0337(11) | 0.2602(7) | 0.9898(13) | 6.4(6) |
| C(16) | 0.2142(14) | 0.0038(10) | 0.7972(12) | 4.5(7) |
| O(16) | 0.1631(16) | -0.0468(7) | 0.7759(13) | 8.1(8) |
| C(17) | 0.2141(18) | 0.1324(11) | 0.7258(11) | 5.2(7) |
| O(17) | 0.1680(15) | 0.1606(8) | 0.6585(11) | 7.0(7) |

Tabelle 7

Wichtige Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von $\text{Ru}_4(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_6(\mu_4\text{-S})_2(\eta^2\text{-Me}_2\text{NCNMeCH}_2\text{-CNMe}_2)$ (4)

| | | | |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| Ru(1)–Ru(2) | 2.7747(20) | Ru(4)–S(1) | 2.421(3) |
| Ru(1)–Ru(4) | 2.7777(15) | Ru(4)–S(2) | 2.421(4) |
| Ru(1)–S(1) | 2.671(3) | Ru(4)–C(9) | 1.995(15) |
| Ru(1)–S(2) | 2.695(3) | C(1)–N(1) | 1.298(21) |
| Ru(1)–C(1) | 2.059(14) | C(1)–N(2) | 1.452(23) |
| Ru(1)–C(6) | 2.008(12) | N(1)–C(2) | 1.39(3) |
| Ru(1)–C(9) | 2.145(17) | N(1)–C(3) | 1.475(23) |
| Ru(1)–C(10) | 1.969(17) | N(2)–C(4) | 1.53(3) |
| Ru(2)–Ru(3) | 2.7585(14) | N(2)–C(5) | 1.402(22) |
| Ru(2)–S(1) | 2.475(4) | C(5)–C(6) | 1.448(21) |
| Ru(2)–S(2) | 2.472(3) | C(6)–N(3) | 1.346(17) |
| Ru(2)–C(10) | 2.358(14) | N(3)–C(7) | 1.450(20) |
| Ru(2)–C(11) | 2.174(13) | N(3)–C(8) | 1.439(24) |
| Ru(3)–Ru(4) | 2.8487(15) | C(9)–O(9) | 1.173(20) |
| Ru(3)–S(1) | 2.433(3) | C(10)–O(10) | 1.130(18) |
| Ru(3)–S(2) | 2.437(3) | C(11)–O(11) | 1.148(18) |
| Ru(3)–C(11) | 2.000(12) | | |
| Ru(2)–Ru(1)–Ru(4) | 86.27(5) | S(1)–Ru(3)–S(2) | 78.11(10) |
| Ru(2)–Ru(1)–S(1) | 54.02(9) | S(1)–Ru(3)–C(11) | 96.4(4) |
| Ru(2)–Ru(1)–S(2) | 53.72(8) | S(2)–Ru(3)–C(11) | 92.9(3) |
| Ru(2)–Ru(1)–C(1) | 129.3(5) | Ru(1)–Ru(4)–Ru(3) | 93.22(6) |
| Ru(2)–Ru(1)–C(6) | 131.3(4) | Ru(1)–Ru(4)–S(1) | 61.37(8) |
| Ru(2)–Ru(1)–C(9) | 131.9(4) | Ru(1)–Ru(4)–S(2) | 62.00(8) |
| Ru(2)–Ru(1)–C(10) | 56.6(4) | Ru(1)–Ru(4)–C(9) | 50.2(5) |
| Ru(4)–Ru(1)–S(1) | 52.71(7) | Ru(3)–Ru(4)–S(1) | 53.27(9) |
| Ru(4)–Ru(1)–S(2) | 52.48(8) | Ru(3)–Ru(4)–S(2) | 54.36(8) |
| Ru(4)–Ru(1)–C(1) | 118.3(4) | Ru(3)–Ru(4)–C(9) | 143.4(5) |
| Ru(4)–Ru(1)–C(6) | 117.3(4) | S(1)–Ru(4)–S(2) | 78.67(12) |
| Ru(4)–Ru(1)–C(9) | 45.6(4) | S(1)–Ru(4)–C(9) | 98.5(4) |
| Ru(4)–Ru(1)–C(10) | 142.8(4) | S(2)–Ru(4)–C(9) | 100.6(5) |
| S(1)–Ru(1)–S(2) | 69.77(10) | Ru(1)–S(1)–Ru(2) | 65.14(8) |
| S(1)–Ru(1)–C(1) | 104.5(4) | Ru(1)–S(1)–Ru(3) | 106.39(11) |
| S(1)–Ru(1)–C(6) | 169.9(4) | Ru(1)–S(1)–Ru(4) | 65.92(8) |
| S(1)–Ru(1)–C(9) | 87.7(4) | Ru(2)–S(1)–Ru(3) | 68.39(10) |
| S(1)–Ru(1)–C(10) | 99.8(4) | Ru(2)–S(1)–Ru(4) | 101.70(12) |
| S(2)–Ru(1)–C(1) | 170.7(4) | Ru(3)–S(1)–Ru(4) | 71.88(9) |
| S(2)–Ru(1)–C(6) | 105.9(4) | Ru(1)–S(2)–Ru(2) | 64.79(8) |
| S(2)–Ru(1)–C(9) | 88.7(4) | Ru(1)–S(2)–Ru(3) | 105.54(11) |
| S(2)–Ru(1)–C(10) | 97.6(4) | Ru(1)–S(2)–Ru(4) | 65.52(9) |
| C(1)–Ru(1)–C(6) | 78.6(6) | Ru(2)–S(2)–Ru(3) | 68.37(8) |
| C(1)–Ru(1)–C(9) | 83.7(6) | Ru(2)–S(2)–Ru(4) | 101.76(12) |
| C(1)–Ru(1)–C(10) | 90.5(6) | Ru(3)–S(2)–Ru(4) | 71.81(9) |
| C(6)–Ru(1)–C(9) | 83.1(5) | Ru(1)–C(1)–N(1) | 128.1(14) |
| C(6)–Ru(1)–C(10) | 89.7(6) | Ru(1)–C(1)–N(2) | 111.6(10) |
| C(9)–Ru(1)–C(10) | 171.5(6) | N(1)–C(1)–N(2) | 119.8(14) |
| Ru(1)–Ru(2)–Ru(3) | 95.29(5) | C(1)–N(1)–C(2) | 122.1(14) |
| Ru(1)–Ru(2)–S(1) | 60.84(9) | C(1)–N(1)–C(3) | 123.0(20) |
| Ru(1)–Ru(2)–S(2) | 61.49(9) | C(2)–N(1)–C(3) | 114.9(17) |
| Ru(1)–Ru(2)–C(10) | 44.2(4) | C(1)–N(2)–C(4) | 126.3(17) |
| Ru(1)–Ru(2)–C(11) | 141.2(3) | C(1)–N(2)–C(5) | 116.1(12) |
| Ru(3)–Ru(2)–S(1) | 55.09(8) | C(4)–N(2)–C(5) | 113.0(17) |
| Ru(3)–Ru(2)–S(2) | 55.21(7) | N(2)–C(5)–C(6) | 111.7(13) |
| Ru(3)–Ru(2)–C(10) | 139.5(4) | Ru(1)–C(6)–C(5) | 115.5(9) |

Tabelle 7 (Fortsetzung)

| | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| Ru(3)–Ru(2)–C(11) | 46.0(3) | Ru(1)–C(6)–N(3) | 129.3(11) |
| S(1)–Ru(2)–S(2) | 76.68(11) | C(5)–C(6)–N(3) | 115.1(12) |
| S(1)–Ru(2)–C(10) | 95.5(4) | C(6)–N(3)–C(7) | 126.1(16) |
| S(1)–Ru(2)–C(11) | 90.8(3) | C(6)–N(3)–C(8) | 120.3(12) |
| S(2)–Ru(2)–C(10) | 94.3(4) | C(7)–N(3)–C(8) | 113.2(15) |
| S(2)–Ru(2)–C(11) | 87.9(3) | Ru(1)–C(9)–Ru(4) | 84.2(6) |
| C(10)–Ru(2)–C(11) | 173.6(5) | Ru(1)–C(9)–O(9) | 136.4(11) |
| Ru(2)–Ru(3)–Ru(4) | 85.21(5) | Ru(4)–C(9)–O(9) | 139.3(12) |
| Ru(2)–Ru(3)–S(1) | 56.52(9) | Ru(1)–C(10)–Ru(2) | 79.2(5) |
| Ru(2)–Ru(3)–S(2) | 56.42(8) | Ru(1)–C(10)–O(10) | 153.3(14) |
| Ru(2)–Ru(3)–C(11) | 51.4(4) | Ru(2)–C(10)–O(10) | 126.9(13) |
| Ru(4)–Ru(3)–S(1) | 53.86(9) | Ru(2)–C(11)–Ru(3) | 82.6(4) |
| Ru(4)–Ru(3)–S(2) | 53.83(9) | Ru(2)–C(11)–O(11) | 135.9(11) |
| Ru(4)–Ru(3)–C(11) | 136.5(4) | Ru(3)–C(11)–O(11) | 141.3(12) |

C(1)–N(1) (1.30(2) Å) und C(6)–N(3) (1.35(2) Å) zwischen denen von Einfach- und von Doppelbindungen. Das Stickstoffatom N(2) ist nicht in das delokalisierte π -Elektronensystem von Ru(1)–C(1)–N(1) einbezogen; die Bindungslänge C(1)–N(2) entspricht mit 1.45(2) Å einer C–N-Einfachbindung. Neben den geo-

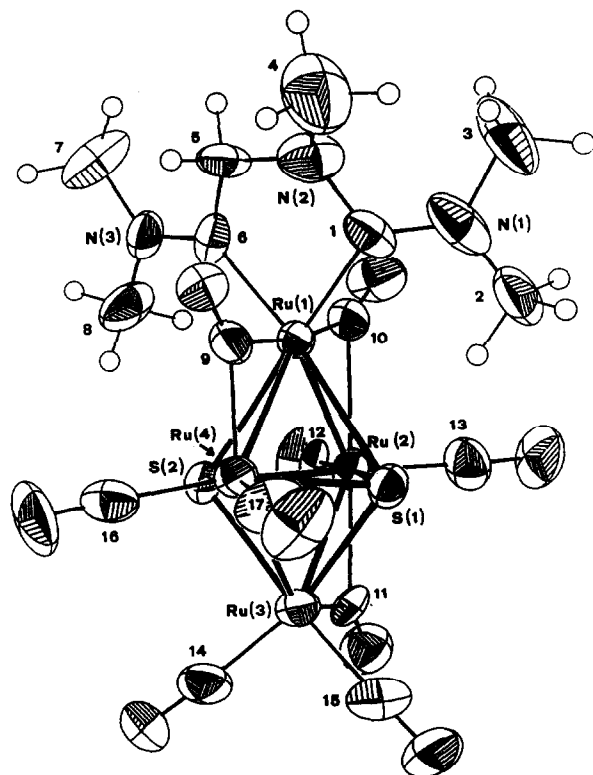


Fig. 6. ORTEP-Plot [6] (50% Wahrscheinlichkeit) von $\text{Ru}_4(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_6(\mu_4\text{-S})_2(\eta^2\text{-Me}_2\text{NCNMeCH}_2\text{-CNMe}_2)$ (4).

metrischen Anforderungen des Fünfrings können auch durch die zweite Carbenfunktion hervorgerufene elektronische Effekte für die Nichteinbeziehung von N(2) in das delokalisierte Elektronensystem verantwortlich sein. Die Methylenprotonen von C(5) stehen annähernd senkrecht zum Rutheniumverband und sind daher chemisch äquivalent.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutzgas in gut getrockneten und mit Stickstoff gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Tetramethylthioharnstoff war kommerziell erhältlich, $Ru_3(CO)_{12}$ wurde nach Literaturvorschrift [10] hergestellt. Für die photochemische Reaktion wurde ein Hg-Hochdruckstrahler (Heraeus, Typ TQ 150) eingesetzt. Zur Dünnschichtchromatographie wurden 20×20 cm große Glasplatten verwendet, die mit Aluminiumoxid (Macherey-Nagel, G/UV₂₅₄) beschichtet waren. IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 1720X, 1H -NMR-Spektren mit einem Bruker WP 200 und einem Bruker AMX 400 gemessen. Die Mikroanalysen wurden an den mikroanalytischen Laboratorien der RWTH Aachen und der ETH Zürich durchgeführt.

Darstellung der Komplexe 1–4

In einem Edeldahlautoklaven wurden in 30 ml THF 320 mg (0.5 mmol) $Ru_3(CO)_{12}$ und 80 mg (0.6 mmol) $SC(NMe_2)$ 7 h lang bei $140^\circ C$ gerührt. Nach dem Ende der Reaktion wurde das Lösungsmittel abgezogen und der in 5 ml Dichlormethan aufgenommene Reaktionsrückstand einer dünn-schichtchromatographischen Trennung unterworfen (Laufmittel CH_2Cl_2 /Cyclohexan 6/5). Aus der gelben ersten Zone wurde 1, aus der roten Zone 3, aus der orangenen dritten Zone 2 und aus der roten vierten Zone 4 jeweils mit Dichlormethan eluiert. Die Verbindungen wurden vom Lösungsmittel befreit und im Hochvakuum getrocknet. 1 (μ_2 -H) $Ru_3(CO)_9[\mu_3$ -SRu(CO) $_3(\eta^2$ -CH $_2$ NMeCNMe $_2)$], gelbe Kristalle, Ausbeute 15 mg [vgl. 1].

2 $Ru_4(CO)_{10}(\mu_2$ -CNMe $_2)(\mu_3$ -S)[μ_3 -SRu(CO) $_3(\eta^2$ -CH $_2$ NMeCNMe $_2)$], orangefarbener Feststoff. Ausbeute 56 mg (17%). Gef.: C, 24.12; H, 1.76; N, 3.95. $C_{21}H_{17}N_3O_{13}Ru_5S_2$ (1089.9) $\cdot 0.2C_6H_{12}$ ber.: C, 24.11; H, 1.77; N, 3.80%.

3 $Ru_5(CO)_{11}(\mu_2$ -CNMe $_2)_2(\mu_4$ -S) $_2$, dunkelrote Kristalle. Ausbeute 31 mg (10%). Gef.: C, 21.34; H, 1.26; N, 3.06. $C_{17}H_{12}N_2O_{11}Ru_5S_2$ (989.8) $\cdot 0.1C_6H_{12}$ ber.: C, 21.18; H, 1.33; N, 2.81%.

4 $Ru_4(CO)_9(\mu_4$ -S) $_2(\eta^2$ -Me $_2$ NCNMeCH $_2$ CNMe $_2)$, rotbraune Kristalle. Ausbeute 19 mg (7%). Gef.: C, 24.22; H, 2.24; N, 4.61. $C_{17}H_{17}N_3O_9Ru_4S_2$ (875.8) $\cdot 0.15C_6H_{12}$ ber.: C, 24.20; H, 2.13; N, 4.73%.

Thermolyse von 1

In einem Edeldahlautoklaven wurden 170 mg (0.19 mmol) (μ_2 -H) $Ru_3(CO)_9[\mu_3$ -SRu(CO) $_3(\eta^2$ -CH $_2$ NMeCNMe $_2)$] in 30 ml Cyclohexan gelöst und 14 h lang bei $140^\circ C$ gerührt. Nach dem Abkühlen und dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand dünn-schichtchromatographisch getrennt (Laufmittel CH_2Cl_2 /Cyclohexan 1/1). Aus den ersten drei Hauptzonen wurden 5 (22 mg, 20%), 1 (79 mg, 46%) und 3 (28 mg, 18%) isoliert.

Thermolyse von 2

Im einem Druckschlenkrohr wurden 4 mg (0.004 mmol) $\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-CNMe}_2)(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-SRu}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2))$ (2) in 12 ml THF gelöst 30 min lang bei 140°C gerührt. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels in wenig Dichlormethan aufgenommene Rückstand wurde einer Dünnschichtchromatogra-

Tabelle 8

Daten zu den Röntgenstrukturanalysen von 2–4

| Verbindung | 2 | 3 | 4 |
|---|--|---|---|
| Bruttoformel | $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_{13}\text{Ru}_5\text{S}_2 \cdot 0.2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_{11}\text{Ru}_5\text{S}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ | $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_9\text{Ru}_4\text{S}_2$ |
| Kristallsystem | monoklin | triklin | orthorhombisch |
| Raumgruppe | $I2/a$ | $P\bar{1}$ | $Pbc2_1$ |
| a (Å) | 18.159(5) | 11.647(2) | 9.711(1) |
| b (Å) | 22.150(7) | 11.658(2) | 18.970(2) |
| c (Å) | 18.554(3) | 11.839(3) | 14.114(2) |
| α (°) | 90 | 85.33(1) | 90 |
| β (°) | 111.23(2) | 73.71(1) | 90 |
| γ (°) | 90 | 75.65(1) | 90 |
| V (Å ³) | 6956.0 | 1494.7 | 2600.1 |
| M_r | 1088.9 | 989.8 | 875.7 |
| Z | 8 | 2 | 4 |
| σ (ber.) (g cm ⁻³) | 2.111 | 2.392 | 2.237 |
| μ (mm ⁻¹) | 2.73 | 1.57 | 2.44 |
| Kristallabmessungen (mm) | 0.46 · 0.23 · 0.04 | 0.30 · 0.30 · 0.27 | 0.50 · 0.30 · 0.15 |
| Aufnahmetechnik | $2\theta/\omega$ | $2\theta/\omega$ | ω/θ |
| Reflexe zur Zellparameterbestimmung | 17 | 18 | 19 |
| 2θ -Bereich dieser Reflexe (°) | 25–31 | 30–35 | 28–36 |
| Anzahl gemessener Reflexe | 3646 | 5248 | 2402 |
| unabhängige Reflexe | 3646 | 5248 | 2402 |
| verwendete Reflexe mit ($I_{\text{net}} > 2.0 \sigma I_{\text{net}}$) | 2208 | | |
| verwendete Reflexe mit ($I_{\text{net}} > 2.5 \sigma I_{\text{net}}$) | | 3954 | 2169 |
| Absorptionskorrektur | SHELXS [11] | entfällt | entfällt |
| maximaler Transmissionsfaktor (cm ⁻¹) | 0.922 | | |
| minimaler Transmissionsfaktor (cm ⁻¹) | 0.640 | | |
| verfeinerte Parameter | 401 | 361 | 315 |
| k | 0.0015 | 0.004 | 0.001 |
| R_F | 0.076 | 0.047 | 0.041 |
| R_w | 0.079 | 0.070 | 0.057 |
| Restelektronendichte min (e Å ⁻³) | -0.99 | -0.97 | -1.13 |
| Restelektronendichte max (e Å ⁻³) | 1.29 | 2.33 | 1.00 |

phie (Laufmittel $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Cyclohexan}$ 11/9) unterworfen. Aus der einzigen Zone wurde **3** (2 mg, 40%) isoliert.

Röntgenstrukturanalysen

Die Vermessung der Kristalle erfolgte auf einem Stoe-Siemens AED 2 Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) und einem Graphit-Monochromator bei Raumtemperatur ($2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$). Im Verlauf der Vermessung von **2** erfuhren die Standardreflexionen einen Intensitätsverlust von 10%; der Datensatz wurde nur bis $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ aufgenommen. Die Elementarzellenparameter wurden durch Messung von $\pm\omega$ einiger Reflektionen im Bereich von $2\theta = 30^\circ$ (Tab. 8) bestimmt. Die Strukturen wurden mit Hilfe direkter Methoden (SHELXS [11]) gelöst; alle weiteren Berechnungen wurden mit dem NRCVAX-Programmpaket [12] 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, H. Stoeckli-Evans und G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 433 (1992) 149.
- 2 U. Bodensieck, H. Stoeckli-Evans und G. Süss-Fink, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 1147; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 1126.
- 3 A.J. Deeming, R. Ettore, B.F.G. Johnson und J. Lewis, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1797; B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.G. Lodge und P.R. Raithby, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 719.
- 4 SCHAKAL 88, A Fortran Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, E. Keller, Universität Freiburg/Deutschland, 1988.
- 5 R.D. Adams, J.E. Babin und J. Tanner, *Organometallics*, 7 (1988) 765.
- 6 C.K. Johnson, ORTEP-II, Report 5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, USA, 1976.
- 7 K.H. Whitmire, *J. Coord. Chem.*, 17 (1988) 95.
- 8 D.M.P. Mingos und A. May, in D.F. Shriver, H.D. Kaesz und R.D. Adams (Hrsg.), *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, VCH Publishers, New York, 1990, S. 38.
- 9 R.D. Adams, J.E. Babin und J. Tasi, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 2807.
- 10 M.I. Bruce, C.M. Jensen und N.L. Jones, *Inorg. Synth.*, 26 (1989) 259.
- 11 G.M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Determination. University of Göttingen, Germany, 1986.
- 12 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.