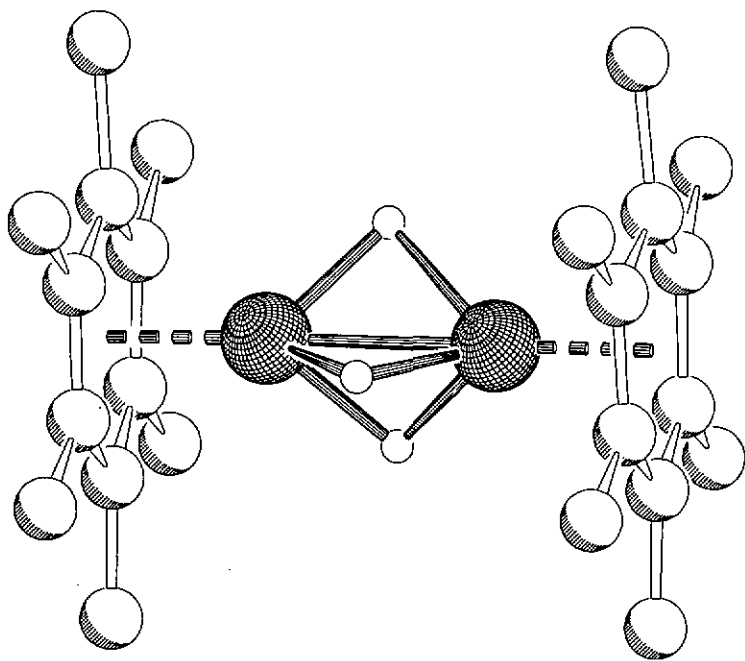


**Untersuchungen zur Reaktivität des Kations**  
 **$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$  gegenüber Nucleophilen:**  
**Metallorganische Chemie in wässriger Lösung**



**Manfred Jahncke**

Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel

**Untersuchungen zur Reaktivität des Kations  
[( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>( $\mu_2$ -H)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> gegenüber Nucleophilen:  
Metallorganische Chemie in wäßriger Lösung**

Thèse présentée à la faculté des sciences par

**Manfred Jahcke**

Chimiste diplômé de l'Universität Regensburg  
pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences

Institut de Chimie de  
l'Université de Neuchâtel

Juillet 1998

# IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

**Untersuchungen zur Reaktivität des Kations  
[[ $\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6$ ] $_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3$ ] $^+$  gegenüber Nukleophilen:  
Metallorganische Chemie in wässriger Lösung**

de M. Manfred Jahncke

---

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de  
Neuchâtel sur le rapport des membres du jury,

MM. G. Süss-Fink (directeur de thèse), R. Neier et  
A. von Zelewski (Uni. Fribourg)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 8 septembre 1998

Le doyen:

*F. Stoeckli*

F. Stoeckli

Die Experimentaluntersuchungen zur vorliegenden Arbeit wurden unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Süss-Fink in der Zeit von September 1994 bis Januar 1998 am Laboratoire de chimie des organométalliques et de catalyse homogène am Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Georg Süss-Fink

danke ich für die Betreuung und großzügige Unterstützung dieser Arbeit, die gewährte Freiheit bei der Bearbeitung des Forschungsthemas, das entgegengebrachte Vertrauen und die stete Gesprächsbereitschaft.

Prof. Dr. A. von Zelewsky und Prof. Dr. R. Neier möchte ich für die Begutachtung dieser Arbeit und ihre Mitarbeit in der Prüfungskommission danken.

Prof. Dr. Helen Stöckli-Evans, Dr. Antonia Neels und Dr. Gerd Rheinwald gebührt Dank für die Messung der Röntgenstrukturanalysen und die Anleitung bei den Strukturbestimmungen.

Dem Canton de Neuchâtel und dem Schweizer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gilt mein Dank für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Ferner danke ich:

Prof. Dr. Reinhard Neier für seine aufmunternden Kommentare sowie für fachlich-persönliche Hilfestellung.

Prof. Dr. Michael I. Bruce für anregende Gespräche wissenschaftlichen und privaten Inhalts und seine Hilfsbereitschaft.

Allen Kollegen und Mitarbeitern des Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel, die in irgendeiner Form zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Darunter namentlich meinem Apprentis Juan-Luis Naveira für seine fleißige und selbständige Arbeit im Labor, sowie den Doctores Götz Meister, Gerd Rheinwald, Corinne Rannou Renouard, Jean-Marc Soulié, Antonia Neels, Hermann-Josef 'Hajo' Hilgers, Claudia Kressl und den Doctores in spe Isabelle Godefroy, Susanne Haak, Vincent Ferrand, Sandrine Stanislas und Jörg Velker.

Meinen Eltern, meinen Schwestern und meinem 'Opa'.

Bärbel

## Abkürzungen

a, b, c,	Achsenlängen der Elementarzelle [Å]
AMP, ADP, ATP	Adenosin-mono- / -di- / -tri-phosphat
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$	Winkel der Elementarzelle [°]
c	Zentrum
DDS	2,2-Dimethyl-2-silapentan-5-sulfonsäure Natriumsalz
$\delta$	chemische Verschiebung (NMR), Valenzschwingung (IR)
e	Elektron
ES	Electrospray (MS-Spektroskopie)
FAB	Fast Atom Bombardment (MS-Spektroskopie)
h, d	Stunde, Tag
IR	Infrarot
Me, Et, <sup>i</sup> Pr, Ph	Methyl, Ethyl, Isopropyl, Phenyl
MS	Massenspektrum
$\mu$	linearer Absorptionskoeffizient
NMR	Kernresonanz
v	Valenz-, Deformationsschwingung
PPN	Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-Kation
R	Alkyl oder Aryl
RNA, DNA	Ribonukleinsäure, Desoxyribonukleinsäure
$\rho$	Dichte [g/cm]
s, d, t	Singulett, Dublett, Triplett (NMR-Spektroskopie)
s, m, w,	stark, mittel, schwach (IR-Spektroskopie)
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
$\theta$	Beugungswinkel
V	Volumen der Elementarzelle
Z	Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>Allgemeiner Teil</b>	
<b>1. Überblick über die metallorganische Chemie in wäßriger Lösung</b>	<b>3</b>
1.1 Metallorganische Verbindungen und Wasser	3
1.1.1 Beeinflussung der Reaktivität durch Wasser als Lösungsmittel oder Ligand	4
1.1.2 Homogene Katalyse in wäßrigen Systemen	7
1.1.3 Biometallorganische Chemie in wäßriger Lösung	8
1.2 Aromat-Ruthenium-Komplexe in wäßriger Lösung	13
1.2.1 Eigenschaften und Reaktivität der Triqua-Aromat-Ruthenium(II)-Dikationen	15
1.2.2 Aromat-Ruthenium-Komplexe als homogene Katalysatoren in wäßrigen Systemen	19
1.2.3 Biometallorganische Aromat-Ruthenium-Komplexe in wäßriger Lösung	21
<b>2. Der kationische Trihydrido-Komplex <math>[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+</math></b>	<b>25</b>
2.1 Beschriebene Synthesen und Umsetzungen von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ ( <b>2</b> )	25
2.2 Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ ( <b>2</b> ) in wäßriger Lösung	27
2.3 Molekülstruktur von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ ( <b>2</b> )	30
<b>3. Zweikernige Hexamethylbenzol-Ruthenium-Komplexe mit Hydrido- und Boranato-Liganden</b>	<b>34</b>
3.1 Hydrido- und Boranato-Komplexe	34

3.2	Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ (1) und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ (2) mit Natriumborant	38
3.3	Synthese und Charakterisierung von $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{H}_4$ (3)	39
3.4	Synthese und Charakterisierung von $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{H}_3(\text{BH}_4)$ (4)	44
3.5	Molekülstruktur von $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{H}_3(\text{BH}_4)$ (4)	48
3.6	Untersuchung des fluktionellen Verhaltens von $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{H}_3(\text{BH}_4)$ (4)	52
3.7	Charakterisierung von $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{H}_3(\text{BMe}_2\text{H}_2)$ (5)	56
3.8	Charakterisierung von $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuH}_4$ (6)	58
3.9	Chemische Beziehungen der Komplexe 2 bis 6	61
3.10	Weitere beobachtete Hexamethylbenzol-Ruthenium-Komplexe mit Hydrido-Liganden	63
<b>4.</b>	<b>Zweikernige Hexamethylbenzol-Ruthenium-Komplexe mit verbrückendem Hydrazin-Liganden</b>	<b>65</b>
4.1	Die Koordinationschemie des Hydrazin	65
4.2	Synthese und Charakterisierung des Hydrazinkomplexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-}\eta^1,\eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2)]^{2+}$ (7)	68
4.3	Molekülstruktur von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-}\eta^1,\eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2)]^{2+}$ (7)	71
4.4	Synthese und Charakterisierung des Amido-Hydrazin-Komplexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1,\eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2)(\mu_2\text{-NH}_2)]^{2+}$ (8)	73
4.5	Molekülstruktur von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1,\eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2)(\mu_2\text{-NH}_2)]^{2+}$ (8)	74
4.6	Untersuchungen zum Mechanismus der Bildung des Amido-Liganden in Komplex 8	75
<b>5.</b>	<b>Zweikernige Hexamethylbenzol-Ruthenium-Komplexe mit verbrückenden heterocyclischen Liganden</b>	<b>79</b>
5.1	Komplexe mit stickstoffhaltigen heteroaromatischen Fünfring-Liganden	79
5.2	Synthese und Charakterisierung des Pyrazolato-Komplexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1,\eta^1\text{-N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2]^+$ (10)	83

5.3	Molekülstruktur von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2]^+$ ( <b>10</b> )	85
5.4	Reaktivität von <b>2</b> gegenüber methylsubstituierten Pyrazolderivaten	87
5.5	Synthese und Charakterisierung des 1,2,4-Triazoloto-Komplexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2]^+$ ( <b>12</b> )	88
5.6	Molekülstruktur von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2]^+$ ( <b>12</b> )	91
5.7	Protonierung der 1,2,4-Triazoloto-Liganden in <b>12</b>	93
5.8	Synthese und Charakterisierung der 1,2,3-Triazoloto-Komplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2]^+$ (Isomere <b>15a</b> und <b>15b</b> )	96
5.9	Versuche zur Umsetzung von <b>2</b> mit weiteren heteroatomhaltigen Molekülen	98
<b>6.</b>	<b>Dreikernige Aromat-Ruthenium-Komplexe mit Oxo-Liganden</b>	<b>101</b>
6.1	Gezielter Aufbau von Übergangsmetallclustern	101
6.2	Synthese und Charakterisierung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$ ( <b>16</b> )	104
6.3	Molekülstruktur von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$ ( <b>16</b> )	109

## Experimenteller Teil

<b>1.</b>	<b>Allgemeines</b>	<b>112</b>
1.1	Arbeitstechnik	112
1.2	Ausgangsmaterialien	112
1.3	Physikalisch-chemische Messungen	113
<b>2.</b>	<b>Darstellung von <math>[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_3]^+</math> (<b>2</b>)</b>	<b>114</b>
2.1	Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ ( <b>1</b> )	114
2.2	Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ ( <b>1</b> ) mit Wasserstoff	114
2.3	Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ ( <b>2</b> )	115
<b>3.</b>	<b>Darstellung von Komplexen mit Hydrido- und Boranato-Liganden</b>	<b>116</b>
3.1	Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ ( <b>1</b> ) mit $\text{NaBH}_4$	116

3.2	Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ (2) mit $\text{NaBH}_4$	116
3.3	Synthese von $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{H}_4$ (3)	117
3.4	Synthese von $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{H}_3(\text{BH}_4)$ (4)	118
3.5	Synthese von $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{H}_3(\text{BMe}_2\text{H}_2)$ (5)	119
3.6	Umsetzung von $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{H}_4$ (3) und $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{H}_3(\text{BH}_4)$ (4) mit Schwefelsäure	119
3.7	Synthese von $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuH}_4$ (6)	120
<b>4.</b>	<b>Darstellung von Komplexen mit verbrückendem Hydrazin-Liganden</b>	120
4.1	Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2)]^{2+}$ (7)	120
4.2	Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2)(\mu_2\text{-NH}_2)]^{2+}$ (8)	121
4.3	Isolierung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2)(\mu_2\text{-N}_2\text{H}_3)]_2\text{-[SO}_4\text{] [PF}_6\text{]}_2$ (Gemischtes Sulfat- und Hexafluorophosphatsalz von 9)	122
<b>5.</b>	<b>Darstellung von Komplexen mit verbrückenden heterocyclischen Liganden</b>	123
5.1	Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2]^+$ (10)	123
5.2	Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{CH}_3)_2]^+$ (11)	124
5.3	Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ (2) mit 3-Methyl- und 3,5-Dimethylpyrazol	124
5.4	Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2]^+$ (12)	125
5.5	Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-HN}_3\text{C}_2\text{H}_2)(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_3\text{C}_2\text{H}_2)]^{2+}$ (13)	125
5.6	Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-HN}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2]^{3+}$ (14)	126
5.7	Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2]^+$ (15)	126
5.8	Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ (2) mit heteroatomhaltigen Molekülen	127
<b>6.</b>	<b>Darstellung von dreikernigen Komplexen mit verkappendem Oxo-Liganden</b>	128
6.1	Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$ (16)	128
6.2	Protonierung von 16	129

6.3	Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ (2) mit $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{MePr}^i)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$	129
7.	<b>Kristallographische und ausgewählte experimentelle Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen</b>	130
	<b>Zusammenfassung</b>	141
	<b>Summary</b>	152
	<b>Résumé</b>	163
	<b>Literaturverzeichnis</b>	174

## Einleitung

Die metallorganische Chemie in wäßriger Lösung hat lange Zeit ein Schattendasein im Niemandsland zwischen klassischer Koordinationschemie und metallorganischer Chemie gefristet. Während Wasser in der klassischen Koordinationschemie seit den Pionierarbeiten A. Werners<sup>1</sup> als das Lösungsmittel der Wahl gilt, wurde es aus der metallorganischen Chemie weitestgehend ausgeschlossen - häufig begründet durch die Hydrolyseempfindlichkeit der untersuchten Verbindungen und Reaktionen, in vielen Fällen aber wohl auch einfach aus Gewohnheit.<sup>2</sup> Erst seit ungefähr 15 Jahren findet die Verwendung des Reaktionsmediums Wasser auch in diesem Bereich zunehmend Beachtung.

Neben den augenfälligen ökonomischen und ökologischen Vorzügen, die das Lösungsmittel Wasser im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln auszeichnen, lassen sich vor allem drei Gründe für das zunehmende Interesse an seinem Einsatz in der metallorganischen Chemie benennen. Diese liegen in der möglichen Beeinflussung eines Reaktionsablaufes durch den Wechsel des Lösungsmittels, in der Etablierung der homogenen Katalyse im Zweiphasensystem, sowie in der Bedeutung des physiologischen Solvens Wasser im jungen Gebiet der biometallorganischen Chemie.

Die Experimentaluntersuchungen zur vorliegenden Arbeit haben die Chemie des Aromat-Ruthenium-Kations  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$  in wäßriger Lösung zum Gegenstand. Die Hydrolysebeständigkeit der Aromat-Ruthenium-Bindung ist zwar, ebenso wie die Neigung ihrer Verbindungen zur Bildung wasserlöslicher Aqua-Komplexe, seit 1972 bekannt,<sup>3</sup> dennoch wurde die Erforschung der wäßrigen Aromat-Ruthenium-Chemie erst vor gut zehn Jahren mit den grundlegenden Arbeiten von A. Ludi *et al.* über die Triqua-Aromat-Ruthenium-Dikationen in Gang gebracht.<sup>4,5</sup>

Die Umsetzungen von wäßrigen Lösungen der Chloro- und Aqua-Komplexe  $(\eta^6\text{-Aromat})_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$  und  $[(\eta^6\text{-Aromat})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  mit molekularem Wasserstoff wurden von G. Meister und G. Süß-Fink in systematischer Weise untersucht.<sup>6,7</sup> Sie führen

zum Aufbau kationischer Hydrido-Cluster, wobei die Größe der gebildeten Clusters in entscheidendem Maße von den sterischen Ansprüchen der koordinierten Aromaten abhängt: Mit Benzol und *p*-Cymol werden vierkernige Dikationen gefunden, während mit dem höhersubstituierten Tetramethylbenzol dreikernige chloro- und oxoverkappte Cluster entstehen. Mit Hexamethylbenzol schließlich bildet sich - wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt - in nur schlechter Ausbeute der zweikernige Titelkomplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{-Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ .

Mit einer dreifachen Hydrido-Brücke zwischen den beiden Aromat-Ruthenium-Fragmenten verfügt dieser Komplex einerseits über ein elektronenarmes und ungesättigtes reaktives Zentrum. Andererseits ist die Hexamethylbenzol-Ruthenium-Bindung aus elektronischen und sterischen Gründen im Vergleich zu den weniger substituierten Derivaten besonders stabil. Folglich stellt  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$  eine vielversprechende Ausgangsverbindung zur Synthese neuer Aromat-Ruthenium-Komplexe durch Reaktionen mit Nucleophilen dar.

Das Ziel dieser Arbeit lag darin, einen effizienten Zugang zu wasserlöslichen Salzen des Kations  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$  zu finden, um anschließend durch Umsetzung mit Nucleophilen sein synthetisches Potential in wässriger Lösung zu testen. Außerdem sollte seine Eignung als Grundbaustein für einen gezielten Clusteraufbau überprüft werden.

# 1. Überblick über die metallorganische Chemie in wässriger Lösung

## 1.1 Metallorganische Verbindungen und Wasser

Während sich die Chemie klassischer Koordinationsverbindungen im wesentlichen im Lösungsmittel Wasser abspielt, wird die Chemie metallorganischer Verbindungen *a priori* in organischen Lösungsmitteln durchgeführt.<sup>8,9</sup> Der rigorose Ausschluß von Wasser hat sich - neben dem von Sauerstoff - geradezu zu einem Merkmal metallorganischer Labortechnik entwickelt. So werden sowohl die organischen Lösungsmittel als auch die als Schutzatmosphäre dienenden Gase vor ihrem Einsatz gründlich getrocknet. Diese Arbeitsgrundlage beruht auf der starken Wasserempfindlichkeit vieler metallorganischer Substanzen und Reaktionen.<sup>8,10</sup> Ihrer in prinzipieller Weise erfolgenden Anwendung liegt aber häufig auch eine unnötige Vorsicht zugrunde,<sup>2</sup> was sich schon darin zeigt, daß die erste gut charakterisierte metallorganische Verbindung, der als Zeise-Salz bekannt gewordene Ethylen-Komplex  $K[PtCl_3(C_2H_4)]$ ,<sup>11</sup> bereits 1868 in wässriger Lösung dargestellt wurde.<sup>12,13</sup> Trotz des enormen Aufschwungs der metallorganischen Chemie seit ca. 1950<sup>14,15</sup> wurden wasserstabile und wasserlösliche metallorganische Verbindungen deshalb nur sporadisch untersucht.

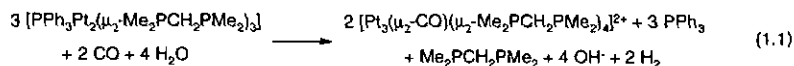
In den vergangenen 15 Jahren haben sowohl die industriellen als auch die akademischen Forschungsaktivitäten in diesem Bereich allerdings einen starken Schub erfahren. Hierfür lassen sich vornehmlich drei Gründe anführen:

- 1.) die Perspektive, durch den Einsatz von Wasser als Lösungsmittel oder gar als Ligand neue Reaktivitätsmuster zu finden,
- 2.) die Aussicht, auf dem Gebiet der homogenen Katalyse in wässriger Lösung oder im Zweiphasensystem zu weiteren industriell anwendbaren Ergebnissen zu gelangen, sowie
- 3.) die Bedeutung, die das physiologische Solvens Wasser in der biometallorganischen Chemie, einem jungen Teilgebiet der bioorganischen Chemie spielt.

### 1.1.1 Beeinflussung der Reaktivität durch Wasser als Lösungsmittel oder Ligand

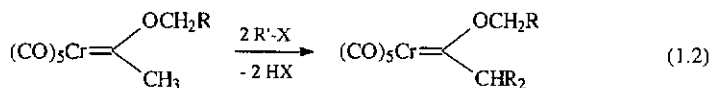
Der Einsatz des polaren Lösungsmittels Wasser anstelle eines organischen Lösungsmittels kann den Verlauf einer Reaktion hinsichtlich ihrer Produktverteilung, ihrer Selektivität oder ihrer Geschwindigkeit verändern.<sup>16</sup> Die im folgenden angeführten Beispiele sollen dieses exemplarisch für den Bereich der metallorganischen Chemie verdeutlichen.

Im Bereich des Cluster-Aufbaus wird durch die Wahl des wäßrigen Mediums die Bildung ionischer Spezies begünstigt.<sup>8</sup> Mit molekularem Wasserstoff, dessen heterolytische Spaltung durch das Lösungsmittel erleichtert wird, sind z. B. drei- und vierkernige Cluster-Dikationen der Bausteine Pentamethylcyclopentadienyl-Rhodium<sup>17,18</sup> und Aromat-Ruthenium<sup>7,19</sup> zugänglich (Kap. 1.2.1). Ein anderes Beispiel findet sich in der Bildung dreikerniger kationischer Cluster durch Carbonylierungsreaktionen in Wasser. Bei der Bildung des Platin-Clusters  $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CO})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2)_4]^{2+}$  nach Gleichung 1.1 begünstigt das Solvens nicht nur die Bildung der ionischen Spezies, sondern es wirkt auch als Oxidationsmittel.<sup>20</sup>



Ein Beispiel für die Beeinflussung einer Reaktion am koordinierten organischen Liganden findet sich mit der Alkylierung und Dialkylierung von Alkoxy-Fischer-Carben-Komplexen im wasserhaltigen Medium. Um Fischer-Carbene mit funktionellen Gruppen, die die relativ harschen Methoden der Carben-Herstellung nicht vertragen, zu synthetisieren, ist die Substitution durch Alkylierung am  $\alpha$ -C-Atom häufig die Methode der Wahl.<sup>21</sup> Während die übliche Alkylierungsmethode in THF auf die Gruppe der Alkoxy-carben-Komplexe aber nur beschränkt angewendet werden kann,<sup>22</sup> ist im wäßrigen Zweiphasensystem insbesondere die Dialkylierung (Gl. 1.2) gut durchführbar.<sup>23</sup> Die bessere Reaktivität im wasserhaltigen Reaktionsmedium läßt sich mit der

Erhöhung des  $pK_a$ -Wertes des  $\alpha$ -CH in diesem Lösungsmittel im Vergleich zum Wert im organischen Lösungsmittel THF erklären.



Auch katalytische Reaktionen können durch den Rückgriff auf wäßrige Systeme hinsichtlich ihrer Reaktivität und Selektivität beeinflusst werden. So wird die katalytische Hydrierung von Aromaten mit  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{2+}$  in Acetonitril durch die Zugabe von Wasser erheblich beschleunigt (vgl. Kap. 1.2.2).<sup>24</sup> Auch für katalytische 'lebende ROMP'-Reaktionen von funktionalisierten Norbornenen läßt sich das wäßrige Medium nutzen. Grubbs *et al.* fanden dabei, daß die resultierenden Polymere nach gleicher Reaktionszeit in Wasser ein niedrigeres Molekulargewicht aufwiesen als in wasserfreien organischen Solventien.<sup>25</sup>

Zwei weitere Beispiele für den Einfluß des Lösungsmittels auf metallorganische Reaktionen bietet die Umsetzung des Triaqua-Komplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  mit alkylierten Nucleobasen. Sowohl mit 9-Methylhypoxanthin in Methanol als auch mit 1-Methylcytosin in Aceton bilden sich einkernige Komplexe. In Wasser entstehen dagegen Produkte, die drei- bzw. zweikernig sind (vgl. Kap. 1.1.3).

Ein spezieller Aspekt metallorganischer Chemie im wäßrigen Medium wird durch Komplexe repräsentiert, die sowohl Wasser als auch ungesättigte Kohlenwasserstoffmoleküle als Liganden am selben Metallzentrum enthalten. Sie stellen einen Spezialfall solcher Übergangsmetall-Komplexe dar, in denen sowohl klassische als auch nicht-klassische Liganden<sup>26</sup> an das selbe Zentralatom koordiniert sind. Die Seltenheit derartiger Komplexe läßt sich zum Teil unter Zuhilfenahme von Pearsons Konzept harter und weicher Säuren und Basen (HSAB) erklären, nach dem ein zentrales Metallatom entweder einen harten oder aber einen weichen Charakter aufweist und dementsprechend zur Komplexbildung entweder nur von klassischen (d.h. gesättigten oder reinen  $\sigma$ -Donator-) Liganden oder aber nur von nicht-klassischen (d.h. ungesättigt-

ten oder  $\pi$ -Akzeptor-) Liganden neigt.<sup>27,28</sup> Ein zweiter Grund für das seltene Auftreten solcher hart/weich-Komplexe mag aber auch in der Tendenz sowohl klassischer Koordinationschemiker als auch metallorganischer Chemiker begründet liegen, sich bei der Suche nach neuen Verbindungen bevorzugt aus dem Fundus der in ihrer Sparte gängigen Liganden zu bedienen.<sup>9</sup>

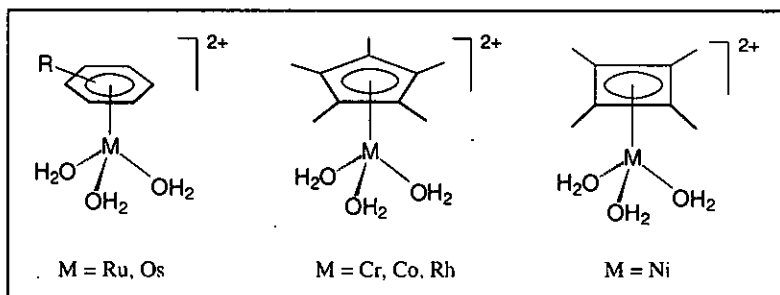


Abb. 1.1: Metallorganischer Aquakomplexe der cyclischen  $\pi$ -Perimeter  $\text{C}_n\text{R}_n$

H. Taube wies auf diese Lücke zwischen klassischer und metallorganischer Koordinationschemie hin und regte 1978 an, die Darstellung derartiger hart/weich-Komplexe gezielt anzugehen, um durch die Untersuchung der Ligandeneffekte auch in solchen gemischten Komplexen das gesamte Potential der Koordinationschemie zur Reaktivitätskontrolle erkennen zu können.<sup>9</sup> Das Teilgebiet metallorganischer Aquakomplexe von Übergangsmetallen hat seit Anfang der achtziger Jahre in der Tat einen Schub erfahren. Die mit Abstand größte und am besten untersuchte Gruppe umfaßt Metallkomplexe, die neben Wasser die pericyclischen  $\pi$ -Perimeter  $\text{C}_n\text{H}_n$  und deren Derivate als Liganden tragen. Die bekanntesten Vertreter finden sich in Abb. 1.1.<sup>2</sup> Im Einklang mit dem gleichzeitig harten und weichen Charakter dieser Komplexe stehen die mit +II und +III im mittleren Bereich anzusiedelnden Oxidationsstufen der Metallatome. Auf die Eigenschaften und Reaktivität des Triaqua-Aromat-Ruthenium-Dikations wird hinten ausführlich eingegangen (Kap. 1.2).

## 1.1.2 Homogene Katalyse in wäßrigen Systemen

Neben den enormen ökologischen und ökonomischen Vorteilen, die die Verwendung des omnipräsenten Lösungsmittels Wasser mit sich bringt, sowie der Möglichkeit, die Selektivität der katalysierten Reaktion durch die Wahl des Lösungsmittels zu beeinflussen (vgl. Kap. 1.1.1), beflügelt insbesondere der Prospekt der homogenen Katalyse im Zweiphasensystem die Forschung an wasserlöslichen Katalysatorsystemen.<sup>29-34</sup> Mit der Entwicklung dieser Technik wurde der letzte generelle Nachteil der homogenen gegenüber der heterogenen Katalyse beseitigt: die vollständige Trennung des Produktes vom Katalysator läßt sich ohne chemische Behandlung, durch einfaches Dekantieren der organischen Substrat-Phase von der wäßrigen Katalysator-Phase, erreichen. Die den Katalysator enthaltende wäßrige Phase kann direkt im Anschluß in einen neuen Katalysezyklus eingesetzt werden.<sup>30,31</sup>

Intensive akademische Forschungsarbeit auf dem Gebiet wasserlöslicher Katalysatoren und der Zweiphasenkatalyse begannen vor knapp 15 Jahren, ungewöhnlicherweise erst, nachdem mit dem Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Oxo-Prozeß entsprechende industrielle Anlagen in Betrieb gegangen waren.<sup>31,32</sup> Die Strategie der meisten Arbeiten besteht darin, durch Einführung stark polarer Funktionalitäten in neutrale Ligandensysteme wasserlösliche Liganden zu synthetisieren, deren Integration in hydrolysebeständige Komplexsysteme zu wasserlöslichen Übergangsmetall-Komplexen führt.<sup>34</sup> Solche stark polaren Substituenten sind vor allem  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$  oder  $-\text{NH}_2$  und deren Salze. Typische Beispiele für wasserlösliche Liganden sind die vom neutralen Triphenylphosphin abgeleiteten Phosphin-Liganden TPPMS (*m*-Sulfonatophenyl-diphenylphosphin)<sup>35</sup> und TPPTS (Tris(*m*-sulfonatotriphenyl)phosphin)<sup>36</sup> oder das funktionalisierte Alkyl(diphenyl)phosphin AMPHOS ( $([\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_3^+])$ ) (Abb. 1.2).<sup>37</sup> Ein Beispiel für einen wasserlöslichen Komplex ist der TPPTS-Komplex  $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{P}\{m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\}_3)_3]$ , der als Präkatalysator im Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Prozeß zur Hydroformylierung von Propen zu *n*-Butyraldehyd eingesetzt wird.<sup>32,38</sup> Metallkomplexe, deren Wasserlöslichkeit auf der ihrer Liganden basiert, und

ihr Einsatz als Katalysatoren sind in Übersichtsartikeln von Barton und Atwood sowie von Herrmann und Kohlpaintner umfassend behandelt worden.<sup>32,34</sup>

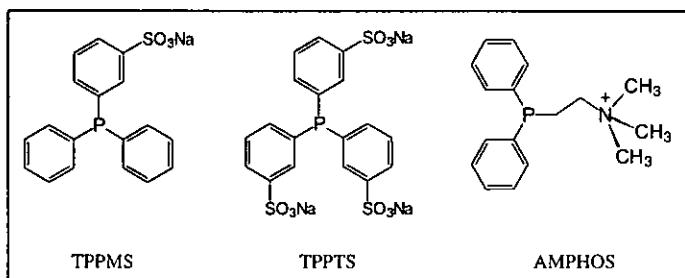


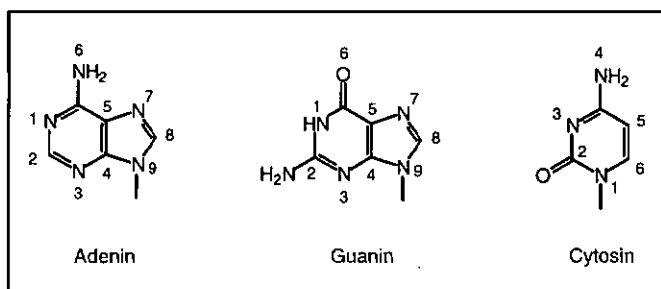
Abb. 1.2: Beispiele für wasserlösliche Liganden

Im Gegensatz zu diesen Präkatalysatoren, die durch Einführung polarer Funktionen in die Liganden wasserlöslich gemacht werden, stehen solche Komplexe, die *per se*, z. B. aufgrund ihres ionischen Charakters, wasserlöslich sind. Der Einsatz solcher Komplexe in der homogenen Katalyse ist bislang nur selten Objekt chemischer Forschung.<sup>39</sup> Mit Aromat-Ruthenium-Komplexen durchgeführte Untersuchungen (Kap. 1.2.2) sind hierunter einzuordnen.

### 1.1.3 Biometallorganische Chemie in wässriger Lösung

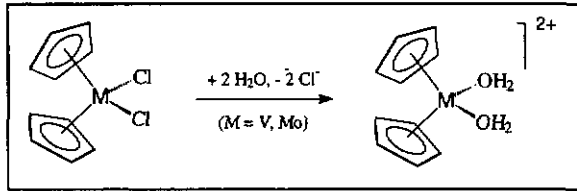
Übergangsmetallorganische Komplexe mit biologisch relevanten Liganden haben in den letzten Jahren starkes Interesse gefunden.<sup>40</sup> Um die Forschung auf diesem jungen Teilgebiet der bioanorganischen Chemie zu beschreiben, hat sich der Begriff 'biometallorganische Chemie' etabliert.<sup>41,42</sup> Die Kombination natürlich auftretender Liganden mit metallorganischen Komplexen eröffnet interessante Aussichten für biochemische und synthetische Anwendungen, wobei sich die Untersuchungen vor allem auf das Koordinationspotential von DNA- und RNA-Bausteinen sowie von Aminosäuren und Peptiden konzentrieren.

Die Hauptmotivation zur Entwicklung der Chemie von Metallkomplexen mit DNA/RNA-Bausteinen basiert auf der Suche nach Anti-Tumorreagenzien. Sie orientiert sich am klassischen Chemotherapeutikum Cisplatin ( $cis\text{-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ), von dem bekannt ist, daß es die DNA-Replikation unterbricht, indem es sich an die Basen der DNA komplexiert.<sup>43,44</sup> Da die klinische Anwendung dieses Medikaments mit dem Auftreten ernster Nebenwirkungen verbunden ist, hat die Suche nach alternativen Reagenzien große Bedeutung. Als weitere Motivation wird die Suche nach Reagenzien angeführt, die zur Sequenzierung und Kartographierung von DNA-Basen geeignet sind. Selektiv an DNA-Basen komplexierte Metalle könnten hierfür in Verbindung mit oberflächenmikroskopischen Techniken Bedeutung erlangen.<sup>45</sup>



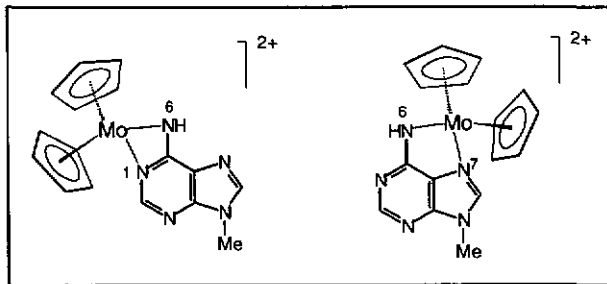
**Abb. 1.3:** Numerierung der Atome in den im Text zitierten Nucleobasen

Metallorganische Komplexe mit DNA-Bausteinen, d. h. mit Nucleobasen, Nucleosiden, Nucleotiden und Oligonucleotiden, sind sowohl in organischen Lösungsmitteln als auch in Wasser synthetisiert worden. Im wäßrigen Medium haben die Fragmente  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{IV})$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Mo}, \text{Ti}$ ),  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{III})$  und  $(\eta^6\text{-Aromat})\text{Ru}(\text{II})$  Anwendung gefunden. Die Metallocen-Komplexe des Typs  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MX}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Mo}$ ;  $\text{X} = \text{Halogenide}, \text{Pseudohalogenide}$ ) weisen eine Antitumoraktivität vergleichbar der des Cisplatin auf.<sup>46</sup> Marks *et al.* haben die Chemie dieser Metallocenchloride in wäßriger Lösung untersucht. Sie fanden, daß nur die  $\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-}$  und die  $\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-}$ Bindung stabil gegen hydrolytische Spaltung sind. Der Austausch der Chloro- gegen Aqua-Liganden erfolgt für alle analysierten Metallocendichloride innerhalb des Zeitraums von einer Stunde (Schema 1.1).<sup>47,48</sup>



**Schema 1.1:** Austausch der Chloro-Liganden der Metallocendichloride  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{VCl}_2$  und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoCl}_2$  in wässriger Lösung

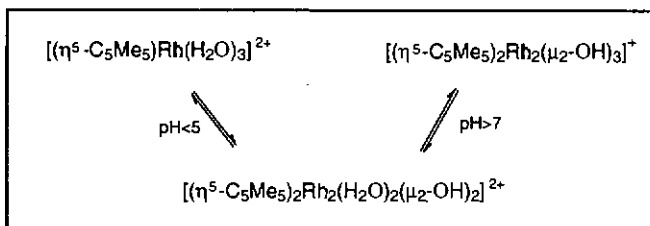
Vanadocendichlorid bildet in wässriger Lösung selektiv eine Bindung zur Phosphatgruppe von Nucleotiden aus. Diese Bindung ist kinetisch labil. Eine Röntgenstrukturanalyse der Modellverbindung  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}(\text{OH}_2)_2 \cdot 2 \text{O}_2\text{P}(\text{O}^-\text{Ph})_2$  bestätigt, daß sie über eine Wasserstoffbrückenbindung des Aqua-Liganden zum Phosphat erfolgt.<sup>49</sup> Molybdänocendichlorid bildet dagegen in wässriger Lösung zu den alkylierten Nucleobasen 9-Methyladenin und 1-Methylcytosin eine koordinative Bindung über zwei Stickstoffatome aus, wobei im Falle des 9-Methyladenin zwei isomere Produkte entstehen (Abb. 1.4). Unter Austausch beider Chloro- (bzw. Aqua-) Liganden entstehen monomere Molybdänocen-Kationen mit einem zweizählig und kinetisch stabil koordinierten Nucleobase-Liganden.<sup>48</sup>



**Abb. 1.4:** Isomere Produkte der Reaktion von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoCl}_2$  mit 9-Methyladenin

Umsetzungen von Aqua-Komplexen der Pentamethylcyclopentadienyl-Rhodium Einheit mit DNA/RNA-Basen wurden von R. H. Fish *et al.* durchgeführt. Um dem starken Einfluß des pH-Wertes auf die Strukturen der gebildeten Produkte gerecht zu werden,

studierten sie auch die Strukturen und pH-abhängigen Gleichgewichte der verschiedenen in Wasser vorliegenden Spezies.<sup>50</sup> Im pH-Bereich von 2-14 werden mit zunehmender Basizität der Lösung der Triaqua-Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  sowie die zweikernigen Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-OH})_2]^{2+}$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-OH})_3]^+$  aufgefunden (Schema 1.2).



Schema 1.2: pH-abhängiges Gleichgewicht der wäßrigen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}$ -Spezies

Mit der alkylierten Nucleobase 9-Methyladenin, den Nucleosiden Adenosin und 2'-Deoxyadenosin sowie dem Phosphatmethylester des Nucleotids Adenosin-5'-monophosphat entstehen in wäßriger Lösung trimere Macrozyklen, in denen die Base an ein Metallatom über N1 und an das benachbarte Metallatom zweizählig über N6 und N7 koordiniert ist (Abb. 1.5).<sup>42,51,52</sup>

Mit anderen DNA/RNA-Bausteinen wurden monomere und dimere Komplexe gefunden. Interessant ist der Einfluß des Lösungsmittels Wasser in diesen Reaktionen (vgl. Kap. 1.1.1): Das Guanin-Derivat 9-Methylhypoxanthin bildet mit  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{MeOH})_3]^{2+}$  in Methanol einen monomeren Komplex,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(9\text{-Methylhypoxanthin})(\text{MeOH})_2]^{2+}$ , in dem die Base nur über ein Stickstoffatom (N7) koordiniert ist. Wird dieser Komplex in Wasser gelöst, so bleibt in saurem Milieu seine monomere Struktur bestehen. In neutraler Lösung entsteht aber ein trimerer Komplex, analog zum Produkt des 9-Methyladenin mit  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  (Abb. 1.5).<sup>45</sup> Die Umsetzung von 1-Methylecytosin mit  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  führt in Aceton zu einem einkernigen Komplex mit zwei unterschiedlich koordinierten Basenliganden, in Wasser aber zu

einem zweikernigen Komplex mit zwei verbrückenden Hydroxo-Liganden, in dem jedes Rhodium-Atom von einem Basen-Liganden einzähnig koordiniert wird.<sup>53</sup>

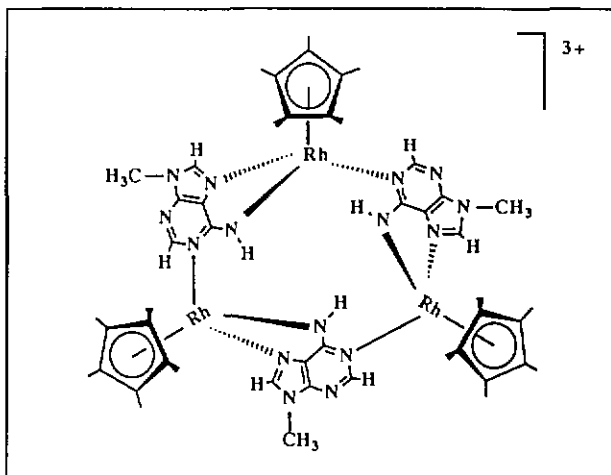


Abb. 1.5: Trimeres makrozyklisches Produkt aus der Reaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  mit 9-Methyladenin

Die biometallorganische Chemie mit Proteinsystemen ist im Vergleich zu der mit DNA- und RNA-Bausteinen weniger untersucht.<sup>41</sup> Im folgenden werden der Vollständigkeit halber einige Grundtendenzen beschrieben, auch wenn sie nicht im wässrigen Medium durchgeführt worden sind. Eine Reihe in wässriger Lösung hergestellter metallorganischer Aromat-Ruthenium-Komplexe mit koordinierten Aminosäuren oder Peptiden werden in Kap. 1.2.3 diskutiert.

G. Jaouen *et al.* setzen Carbonyl-Komplexe als Marker in den von ihnen entwickelten Carbonylmetalloimmunoassays ein und untersuchen die aktiven Zentren von Rezeptoren und Enzymen mit metallorganisch markierten Substraten. Dazu nutzen sie die selektive Komplexierung der metallorganischen Verbindungen an Antikörper, Hormone und Enzymsubstrate aus. In den Immunoassays ermöglichen diese die Detektion des Antikörpers mittels FT-IR-Spektroskopie der Carbonylschwingungen. Durch den

Einfluß der komplexierten Übergangsmetall-Verbindungen auf die Hormon-Rezeptor- oder Enzym-Substrat-Wechselwirkung lassen sich strukturelle und mechanistische Informationen gewinnen.<sup>41</sup>

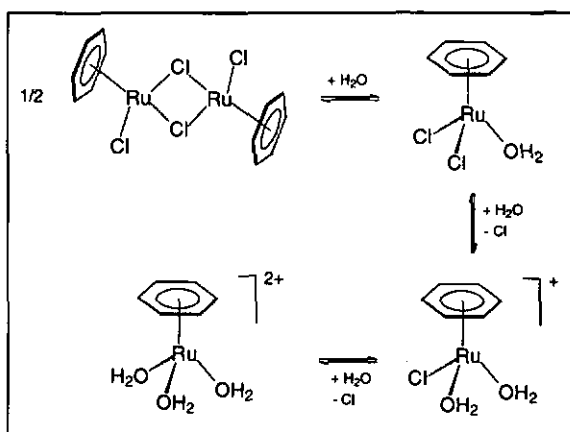
Die leichte Zugänglichkeit von Sandwich-Komplexen des  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}$ -Fragments mit Aminosäuren, die einen aromatischen Rest enthalten, ermöglicht unter Bildung von Komplexen des Typs  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{R}^1\text{R}^2)$  das Markieren von Peptiden.<sup>54,55</sup> Werden dabei radioaktive Ruthenium-Isotope eingesetzt, so können derartig markierte Peptide beispielsweise als Radiopharmazeutika von Interesse sein.<sup>56</sup> Desweiteren sind metallorganische Komplexe mit Aminosäurederivaten als enantioselektive Katalysatoren eingesetzt worden.<sup>57</sup> Dabei wird die leichte Verfügbarkeit von enantiomerenreinen chiralen Aminosäuren und deren Derivaten genutzt, um chirale Katalysatoren z.B. für Hydrosilylierungen,<sup>58</sup> Hydrierungen<sup>59</sup> und Isomerisierungen herzustellen.<sup>60</sup> Die Verwendung entsprechender wasserlöslicher Komplexe als Katalysatoren ist in Erwägung gezogen,<sup>61</sup> offensichtlich aber bisher nicht getestet worden.

## 1.2 Aromat-Ruthenium-Komplexe in wäßriger Lösung

Die Komplexe der Formel  $(\eta^6\text{-Aromat})_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$  stellen wertvolle Ausgangsmaterialien zur Darstellung einer Vielzahl von Komplexen des Halbsandwich-Fragmentes  $(\eta^6\text{-Aromat})\text{Ru}(\text{II})$  dar.<sup>62-64</sup> Ihre leichte Zugänglichkeit durch Dehydrierung von Cyclohexadien-Derivaten in einer ethanolischen Lösung des  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  wurde nahezu zeitgleich 1972 von Zelonka und Baird für den Benzol-Komplex<sup>3</sup> und 1974 von Bennett und Smith für den *p*-Cymol-Komplex und weitere Derivate<sup>65</sup> entdeckt.

Die Aromat-Ruthenium-Bindung ist stabil gegen Hydrolyse durch Wasser. Die Komplexe  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$  und  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{MePr}^i\text{-}p)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$  sind sogar wasserlöslich. Wie in Schema 1.3 für den Benzol-Komplex veranschaulicht, bilden sie in Wasser durch graduellen Austausch der Chloro- gegen Wasser-Liganden kationische Spezies aus.<sup>6</sup> Für die dimeren Chloro-Komplexe der höhersubstituierten Aromaten, wie Hexa-

methylbenzol, liegt das Gleichgewicht zwar auf der Seite des wasserunlöslichen dimeren Chloro-Komplexes. Durch Zugabe von Silber(I)-Salzen sind aber die wasserlöslichen Triaqua-Komplexe  $[(\eta^6\text{-Aromat})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  aller Aromat-Derivate zugänglich. Explizit sind die Triaqua-Komplexe mit Benzol, *p*-Cymol, Mesitylen und Hexamethylbenzol<sup>4</sup> sowie mit dem heteroaromatischen  $\eta^5$ -Liganden Tetramethylthiophen<sup>66</sup> beschrieben worden, es kann aber davon ausgegangen werden, daß sie für alle Aromat-Ruthenium-Fragmente zugänglich sind.



**Schema 1.3:** Gradueller Austausch der Chloro-Liganden des  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$  in wäßriger Lösung

Die bemerkenswerte Hydrolysestabilität der Aromat-Ruthenium-Bindung wurde bereits in den oben zitierten grundlegenden Arbeiten beschrieben. Zelonka und Baird schlossen auf der Basis von Leitfähigkeits- und NMR-Messungen der verdünnten wäßrigen Lösung des Ausgangskomplexes  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$  schon auf das Vorhandensein der Spezies  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  und  $\{(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})_2\}^+$ .<sup>3</sup> Bennett und Smith benutzten heißes Wasser als Lösungsmittel und Reagenz, um aus  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$  das Kation  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-Cl})_3]^+$  zu erhalten.<sup>65</sup>

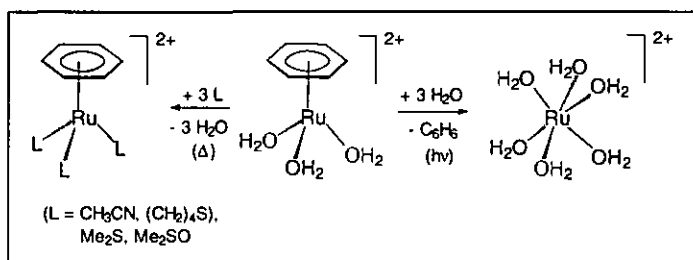
Eine systematische Untersuchung der Aromat-Ruthenium-Chemie in wäßriger Lösung setzte dennoch nur langsam ein. So wandten sich H. Taube *et al.* 1981 der Chemie der Fragmente ( $\eta^6$ -Aromat)Ru(II) und ( $\eta^6$ -Aromat)Os(II) zu. Im Rahmen ihrer Bemühungen, die Kluft zwischen metallorganischer und klassischer 'Wernerscher' Koordinationschemie durch die Synthese von Komplexen mit sowohl klassischen, harten als auch metallorganischen, weichen Liganden zu überbrücken,<sup>9</sup> erkannten sie diese Fragmente als ideale Bausteine. Sie gingen davon aus, daß sich in wäßriger Lösung die Triaqua-Dikationen als Edukte ihrer Umsetzungen bildeten. Durch Reaktion mit Isonikotinamid (isn) sowie Ethylendiamin (en) erhielten sie die einkernigen Komplexe ( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Ru(isn)Cl<sub>2</sub> und [( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Ru(en)Cl]<sup>+</sup>.<sup>67</sup>

Aber erst mit den grundlegenden Arbeiten von Ludi *et al.* wurden Struktur, Eigenschaften und Reaktivität der Aromat-Ruthenium-Dikationen endgültig etabliert.<sup>4,5</sup> Diese und die weiteren bekannten Ergebnisse der wäßrigen Aromat-Ruthenium-Chemie sollen im folgenden gemäß der in Kapitel 1.1 vorgenommenen Grundeinteilung vorgestellt werden. Zunächst wird auf die Bedeutung des wäßrigen Mediums für die Aromat-Ruthenium-Chemie anhand einer Beschreibung der Eigenschaften und Reaktivität der Triaqua-Komplexe eingegangen. Darauf folgen Überblicke über den Einsatz von Aromat-Ruthenium-Komplexen als homogene Katalysatoren in wäßrigen Systemen sowie als Komplexfragmente in der biometallorganischen Chemie im Solvens Wasser.

### 1.2.1 Eigenschaften und Reaktivität der Triaqua-Aromat-Ruthenium(II)-Dikationen

Die definitive Bestimmung der Molekülstruktur des Triaqua-Benzol-Ruthenium(II) Dikations anhand einer Einkristallröntgenstrukturanalyse des Sulfat-Salzes gelang 1988 Ludi *et al.*<sup>5</sup> Sie bestätigt die erwartete Klavierstuhlgeometrie mit angenäherter C<sub>3</sub>-Symmetrie und gestaffelter Anordnung der Wassermoleküle zu den Kohlenstoffatomen im ebenen Benzolring (Abb. 1.5). Der pK<sub>a</sub>-Wert für die Deprotonierung des ersten Wasser-Liganden in [( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Ru(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> wurde als 3.5(1) bestimmt, im

Vergleich zu 2.4 für  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  und 6-8 für  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Während das Reduktionspotential des Paares  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+/3+}$  bei 0.21 V liegt, zeigt das Cyclovoltammogramm von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  im Bereich bis 1 V (gegen NHE) kein reversibles Oxidationssignal. Diese Beobachtungen<sup>5</sup> stehen im Einklang mit dem Bindungsmodell des  $\eta^6$ -Benzol-Liganden,<sup>6,8</sup> nach dem die starke Rückbindung vom Metall zum Liganden dazu führt, daß dem zentralen Rutheniumatom *de facto* Elektronen entzogen werden. Im  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{II})$ -Fragment hat es eher den Charakter eines Ru(III)- als eines Ru(II)-Zentrums. Im Einklang damit ist die Benzol-Resonanz im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von  $\delta$  7.27 für das freie Molekül in den Bereich um  $\delta$  6 für die  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{II})$ -Komplexe hochfeldverschoben.



Schema 1.4: Thermische und photochemische Ligandenaustauschreaktionen des  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$

Durch kinetische Messungen wurde die Substitutionslabilität der Aqua-Liganden belegt. Danach ist die Austauschgeschwindigkeit der H<sub>2</sub>O-Liganden im Triaqua-Benzol-Ruthenium(II),  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ , um annähernd drei Zehnerpotenzen höher als im Hexa-aqua-ruthenium(II)-Dikation,  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Dieses Phänomen wird einem trans-labilisierenden Effekt des aromatischen Liganden im Übergangszustand der Substitutionsreaktion zugeschrieben.<sup>5</sup> Im Einklang damit steht der leichte Austausch der drei Aqua-Liganden gegen einzähnig koordinierende Moleküle bei moderaten Temperaturen von 25 bis 50 °C,<sup>4</sup> der das synthetische Potential der Triaqua-Aromat-Komplexe widerspiegelt. Im Gegensatz zu dieser thermischen Substitution der Aqua-Liganden steht die Photosubstitution des aromatischen Liganden, die als ausschließ-

liches Ergebnis der Bestrahlung von  $[(\eta^6\text{-Aromat})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  (Aromat = Benzol, Toluol, *p*-Cymol) mit ultraviolettem Licht beobachtet wird (Schema 1.4).<sup>69</sup>

Die Triaqua(aromat)-Ruthenium-Dikationen sind stabil gegen Säuren.<sup>5</sup> Ihre wäßrige Chemie in basischer Lösung ist andererseits komplex und läßt sich nicht durch ein einfaches Potonierungs-Deprotonierungs-Gleichgewicht beschreiben, da Kondensation zu zwei- und vierkernigen kationischen Komplexen stattfindet (Abb. 1.6). Mit substituierten Aromat-Liganden bilden sich dreifach hydroxo-verbrückte Kationen des Typs  $[(\eta^6\text{-Aromat})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-OH})_3]^+$ .<sup>70,71</sup> Mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Benzol-Liganden selber überwiegt dagegen die Neigung zu höherer Kondensation. Der analoge zweikernige Komplex ist deshalb nur indirekt durch Hydrolyse des dreifach phenoxy-verbrückten  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-OC}_6\text{H}_5)_3]^+$  mittels Chromatographie einer pH-neutralen wäßrigen Lösung über Alox erhalten worden.<sup>72</sup>

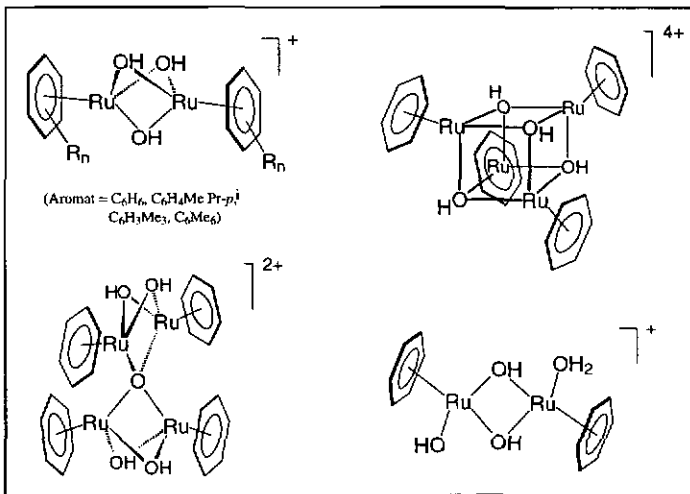
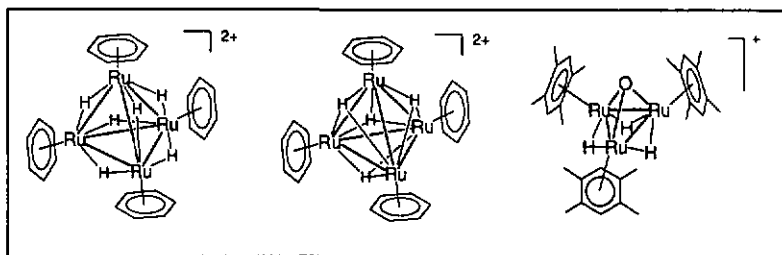


Abb. 1.6: Kondensierte Aromat-Ruthenium-Komplexe in wäßriger Lösung

In wäßriger Lösung führt die Reaktion von  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$  mit Natriumcarbonat im molaren Verhältnis von 1:2 zum tetrameren Clusterkation  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-OH})_4]^{4+}$ ,

das ein cubanähnliches Grundgerüst aus alternierenden Ruthenium- und Sauerstoffatomen aufweist.<sup>73,74</sup> Mit einem Überschuß an Natriumcarbonat oder Natriumhydroxid bildet sich dagegen der vierkernige Komplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_2\text{-OH})_4(\mu_4\text{-O})]^{2+}$ , der sich am besten als aus zwei zweikernigen  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-OH})_2]^{2+}$ -Einheiten aufgebaut beschreiben läßt, die durch ein tetraedrisch koordiniertes Oxidation verbunden sind.<sup>71</sup> Ein weiterer aus dieser Lösung isolierter Komplex wurde als der Zweikerner  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\mu_2\text{-OH})_2]^+$  formuliert.<sup>70</sup>



**Abb. 1.7:** Vertreter vier- und dreikerniger Aromat-Ruthenium-Cluster, die durch heterolytische Wasserstoffaktivierung in wäßriger Lösung zugänglich sind

Die in basischer wäßriger Lösung offenbar werdende Neigung der Aromat-Ruthenium-Komplexe, mehrkernige Spezies zu bilden, zeigt sich auch bei der Umsetzung mit Wasserstoff in wäßriger Lösung. In Abhängigkeit vom Gasdruck und vom Substitutionsgrad des verwendeten aromatischen Liganden entstehen verschiedene kationische Hydrido-Cluster (Abb. 1.7). So bilden sich aus den Benzol- und *p*-Cymolderivaten bei niedrigen Wasserstoffdrücken (1.5 atm, 20 °C) die vierkernigen Tetrahydrido-Dikationen  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$  und  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{MePr}^i\text{-}p)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$ , unter schärferen Bedingungen (60 atm, 55 °C) aber die Hexahydrido-Dikationen  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_6]^{2+}$  und  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{MePr}^i\text{-}p)_4\text{Ru}_4\text{H}_6]^{2+}$ . Letztere sind bisher nur auf diese Weise, d.h. in wäßriger Lösung, synthetisiert worden. Mit dem Chloro-Komplex des Tetramethylbenzol,  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$ , entsteht das dreikernige Trihydrido-Kation  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)_3\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-Cl})]^{2+}$ , das einen dreifach verbrückten Chloro-Liganden enthält. In heißem Wasser hydrolysiert dieses zum ebenfalls dreikernigen Komplex

$[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)_3\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$ , in dem der dreifach verbrückende Oxo-Ligand aus der Koordination und zweifachen Deprotonierung eines Wassermoleküls resultiert.<sup>7</sup>

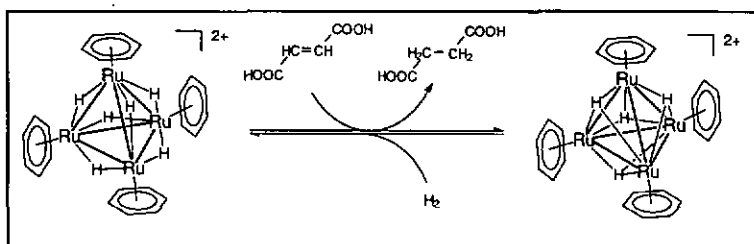
Die heterolytische Wasserstoffaktivierung durch  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  in wässriger Lösung führt in Anwesenheit von Carboxylatsalzen zu zweikernigen Komplexen des Typs  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-OH})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-O}_2\text{CR})]^+$ . Mit einer Mischung der Ruthenium- und Rhodium-Triaqua-Komplexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  kann diese Methode auch zur Darstellung gemischtmetallischer Kationen wie  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-S})\text{-O}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5]\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]^+$ , in dem beide Metallatome und das  $\alpha\text{-C}$  des Carboxylato-Liganden chiral sind, genutzt werden.<sup>19</sup>

## 1.2.2 Aromat-Ruthenium-Komplexe als homogene Katalysatoren in wässrigen Systemen

Aromat-Ruthenium(0)-Komplexe sind gute Katalysatoren für die Hydrierung,<sup>75,76</sup> Isomerisierung<sup>77</sup> und Dimerisierung<sup>78</sup> von Alkenen. Aromat-Ruthenium(II)-Komplexe sind dagegen hervorragende enantioselektive Katalysatoren für die Übertragung von Wasserstoff auf Ketone und Imine in Anwesenheit von enantiomerenreinen chiralen  $\beta$ -Aminoalkoholen oder 1,2-Diaminen.<sup>79-81</sup> Ihr katalytisches Potential zeigt sich außerdem in der Addition von Carboxylverbindungen an terminale Alkine, z. B. zur Darstellung von Enolformaten<sup>82</sup> oder Ethoxyvinylestem.<sup>83</sup> In wässriger Lösung ist bisher vor allem das Potential zur Hydrierung ungesättigter organischer Moleküle mit - teilweise *in situ* gebildeten - Hydrido-Komplexen der Aromat-Ruthenium-Einheit ausgenutzt worden. Die Disproportionierung von Aldehyden in Alkoholen und Carboxylsäuren wurde von Maitlis *et al.* ausgeführt. Sie setzten die Hydroxo-Komplexe  $[(\eta^6\text{-Aromat})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-OH})_3]^+$  (Aromat = *p*-Cymol, Hexamethylbenzol) und die isoelektronischen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}$ - und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}$ -Komplexe in wässriger Lösung ein.<sup>84</sup>

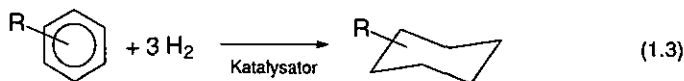
Die Hydrierung von Fumarsäure zu Bernsteinsäure mit molekularem Wasserstoff in wässriger Lösung wird nach Süß-Fink *et al.* vom vierkernigen Tetrahydrido-Cluster

$[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$  katalysiert (Schema 1.5).<sup>7</sup> Vorausgegangene stöchiometrische Experimente hatten gezeigt, daß der Tetrahydrido-Cluster  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$  mit molekularem Wasserstoff zum Hexahydrido-Cluster  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_6]^{2+}$  reagiert, dieser aber mit Luftsauerstoff unter Bildung von Wasser wiederum den Tetrahydrido-Cluster ergibt. Die katalytische Wirkung läßt sich in Analogie hierzu erklären: Zunächst bildet sich aus dem Tetrahydrido-Cluster durch Reaktion mit Wasserstoff der Hexahydrido-Cluster; die anschließende Abgabe des Wasserstoffs führt zur Hydrierung der Fumarsäure und zur Rückbildung des Tetrahydrido-Clusters.



Schema 1.5: Katalytische Hydrierung von Fumarsäure zu Bernsteinsäure mit dem Clusterpaar  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$  und  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_6]^{2+}$

Die Hydrierung von aromatischen Substraten zu Cyclohexan-Derivaten mit molekularem Wasserstoff (Gl. 1.3) wurde mit diversen Aromat-Ruthenium-Komplexen als Präkatalysatoren durchgeführt. Die Reaktion ist insbesondere aufgrund der steigenden Nachfrage nach Dieselkraftstoff mit niedrigem Aromatenanteil von industriellem Interesse.<sup>85</sup> Bisher finden sich aber nur wenige Beispiele, in denen sie mittels homogener Katalyse vonstatten geht.<sup>86-89</sup> In der mit Aromat-Ruthenium-Komplexen ausgeführten Zweiphasenkatalyse ist der kationische Katalysator in der wäßrigen Phase gelöst, während das Substrat die organische Phase bildet. Der Katalysator, der sich durch Dekantieren der organischen Phase leicht rückgewinnen läßt, weist in weiteren Durchläufen eine unveränderte Aktivität auf.



Lau *et al.* führten ihre Versuche mit  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{2+}$  bei einem Wasserstoffdruck von 40 atm und 110 °C aus. In Vorversuchen hatten sie gefunden, daß die Reaktion im Einphasensystem Acetonitril durch Zugabe von Wasser erheblich beschleunigt wurde.<sup>24</sup> Sie machten aber keine Angaben zu den nach den katalytischen Durchläufen in der wäßrigen Lösung vorhandenen Aromat-Ruthenium-Komplexen.

Süss-Fink *et al.* setzten sowohl den vierkernigen Cluster  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_6]^{2+}$ <sup>39</sup> als auch die Ausgangsverbindung  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$ <sup>90</sup> als Präkatalysatoren ein. Obwohl sie herausgefunden hatten, daß sich der vierkernige Hexahydrido-Cluster unter den Reaktionsbedingungen in wäßriger Lösung aus dem zweikernigen Ausgangskomplex bildet, und daß in der wäßrigen Phase nach dem Katalysedurchlauf das Clusterpaar  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_6]^{2+} / [(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{H}_4]^{2+}$  vorhanden ist, verläuft die katalytische Hydrierung interessanterweise im zweiten Fall, insbesondere zu Beginn, besser. Die Autoren erklären diesen Befund mit der intermediären Bildung des offensichtlich katalytisch aktiveren dreikernigen Clusters  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3\text{Ru}_3(\mu_2\text{-Cl})(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-H})_2]^+$ . Aufgrund ihrer Untersuchungen läßt sich ein Katalysezyklus entwerfen, in dem einer der Benzol-Liganden des Clusters hydriert wird, um dann von einem der aromatischen Substratmoleküle als Ligand im Cluster ersetzt zu werden. Dieses erleidet ebenfalls Hydrierung und wird wiederum ersetzt, usw. Im Einklang mit dieser Postulation nimmt die Effizienz mit der Zunahme von Substituenten am aromatischen Substrat ab.

### 1.2.3 Biometallorganische Aromat-Ruthenium-Komplexe in wäßriger Lösung

Das erste Beispiel für biometallorganische Aromat-Ruthenium-Komplexe in wäßriger Lösung lieferten 1977 Dersnah und Baird.<sup>91</sup> Sie stellten die Komplexe  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}(\eta^2\text{-H}_2\text{NCHRCOO})$  (R = H, Me) aus  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$  und den Aminosäureanionen Glycinat und Alaninat zwar im Lösungsmittel Methanol her, fanden aber, daß diese in Wasser Chlorid-Austausch zum Kation  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\eta^2\text{-H}_2\text{NCHRCOO})]^+$  ergaben. Ausgehend von der racemischen Aminosäure Alanin unterschieden sie für den

Alaninato-Komplex NMR-spektroskopisch zwei diastereomer miteinander verbundene Paare von Enantiomeren,  $R_C R_{Ru}$  und  $S_C S_{Ru}$  sowie  $S_C R_{Ru}$  und  $R_C S_{Ru}$  (Abb. 1.8). Die Epimerisierung der Chiralität am Ruthenium-Zentrum wurde in  $D_2O$  als langsam im Verhältnis zur NMR-Zeitskala erkannt.

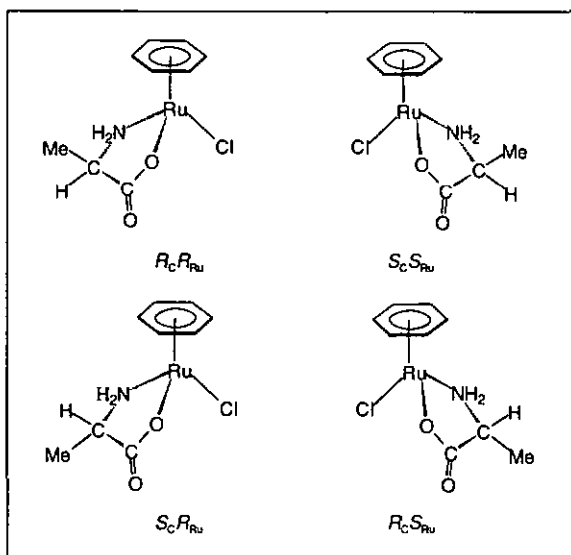


Abb. 1.8: Stereoisomere der Komplexe  $(\eta^6-C_6H_6)RuCl(H_2NCH(Me)COO)$

Wird statt der methanolischen eine wäßrige Lösung verwendet, so entsteht nach Sheldrick und Heeb mit L-Alanin der gleiche von der Aminosäure zweizählig koordinierte Chloro-Komplex  $(\eta^6-C_6H_6)RuCl(\eta^2-H_2NCH(Me)COO)$ . Da sie das L-Enantiomere der Aminosäure einsetzen, werden erwartungsgemäß nur zwei diastereomere Formen,  $S_C S_{Ru}$  und  $S_C R_{Ru}$ , gefunden. Mit dem Methyl ester des Alanin entsteht der einzählig Komplex  $(\eta^6-C_6H_6)RuCl_2(\eta^1-H_2NCH(Me)COOMe)$ .<sup>92</sup>

Die Aminosäuren L-Penicillamin und L-Histidin sowie das Peptid Triglycin koordinieren ebenfalls zweizählig, aber ohne Einbeziehung der Carboxylatgruppen.<sup>61</sup> Mit L-Penicillin bildet sich ein zweikerniges Benzol-Ruthenium-Dikation,  $(\eta^6-C_6H_6)_2Ru_2$

$(\mu_2-\eta^2, \eta^1-\text{H}_2\text{NC}(\text{COOH})\text{CMe}_2\text{S})_2]^{2+}$ , in dem die Thiolat-Schwefelatome die Rutheniumatome verbrücken, während die Amino-Stickstoffatome an je eines der Rutheniumatome gebunden sind. Mit L-Histidin und Triglycin bilden sich einkernige Kationen, in denen die Liganden über das Amino-Stickstoffatom und eines der Imidazol-Stickstoffatome bzw. das Amino-Stickstoffatom und das Amido-Stickstoffatom zweizählig koordiniert sind.

Die Reaktionen von  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$  mit verschiedenen  $\alpha$ -Aminosäuren in wässriger Lösung wurden ebenfalls von W. Beck *et al.* untersucht.<sup>93</sup> Mit L-Phenylalanin, L-*p*-Nitrophenylalanin, L-DOPA und D-Phenylglycin entstanden Produkte der Form  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}(\eta^2\text{-H}_2\text{NCHR}\text{COO})$ . Die Diastereomeren (vgl. Abb. 1.8) bilden sich für diese aromathaltigen Aminosäuren nicht im statistischen Verhältnis von 1:1. Diese Selektivität führen die Autoren auf einen Anziehungseffekt zwischen dem Benzolliganden und den Phenylgruppen der Aminosäuren zurück. Im analogen Prolinato-Komplex ist der Ligand zweizählig über das Carboxylato-Sauerstoffatom und das sekundäre Amino-Stickstoffatom koordiniert. L-Histidin koordiniert in neutraler Lösung, wie auch von Sheldrick und Heeb beobachtet, zweizählig über das Amino-Stickstoffatom und ein Imidazol-Stickstoffatom. In basischer Lösung koordiniert die gleiche Aminosäure jedoch dreizählig unter zusätzlicher Einbeziehung des Carboxylato-Sauerstoffatoms. Für die chloridhaltigen Komplexe konnte der Austausch der Chloro-Liganden gegen Wassermoleküle durch Zugabe von LiCl zurückgedrängt werden.

Reaktionen von Nucleobasen, Nucleosiden und Nucleotiden mit den Chloro-Komplexen  $(\eta^6\text{-Aromat})_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$  bzw. den Aqua-Dikationen  $[(\eta^6\text{-Aromat})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  (Aromat = Benzol, *p*-Cymol) wurden von Sheldrick *et al.* durchgeführt. Mit Adenin erhält man aus dem Chloro-Komplex das tetramere Produkt  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4\text{Cl}_4(\text{Adenin})_4]^{4+}$ ,<sup>94</sup> aus dem Aqua-Komplex das ebenfalls tetramere Produkt  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{MePr}^i\text{-}p)_4\text{Ru}_4(\text{Adenin})_4]^{4+}$  (Abb. 1.9).<sup>95</sup> Im ersten Komplex verbrückt der Adenin-Ligand die  $(\eta^6\text{-Aromat})\text{Ru}$ -Einheiten in  $\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1$ -Weise über die Stickstoffatome N7 und N9, im zweiten in  $\mu_2\text{-}\eta^2, \eta^1$ -Weise über die Stickstoffatome N6, N7 und N9. Mit

9-Ethyladenin bzw. dem Nucleosid Adenosin bilden sich aus dem Aqua-Komplex die dreikernigen Tri-kationen  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{MePr}^i\text{-p})_3\text{Ru}_3(\text{9-Ethyladeninat})_3]^{3+}$  und  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3\text{Ru}_3(\text{Adenosinat})_3]^{3+}$ . Aufgrund der Substituenten am N9 wird in diesen Komplexen eine  $\mu_2\text{-}\eta^2,\eta^1$ -Koordination über die Stickstoffatome N6, N7 und N1 erzwungen.<sup>95</sup>

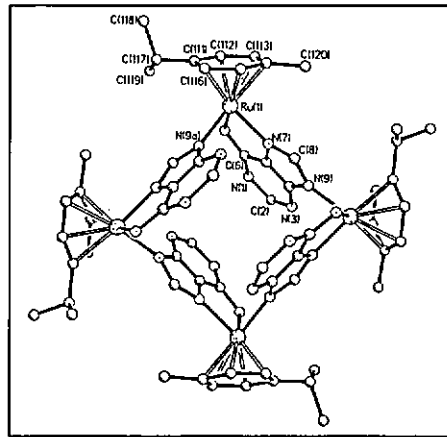


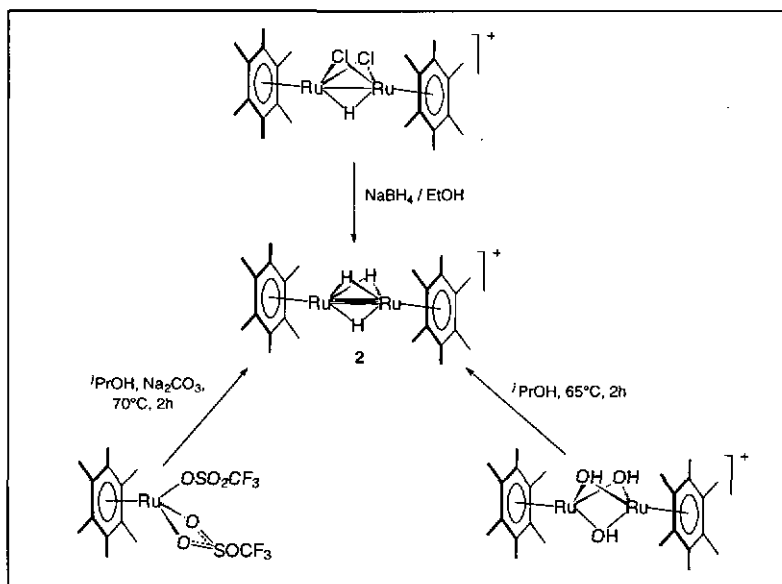
Abb.1.9: Struktur des tetrameren Kations  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{MePr}^i\text{-p})_4\text{Ru}_4(\text{Adeninat})_4]^{4+}$

Die Umsetzungen des Triqua-Benzol-Komplexes mit Adenosin-5'-phosphaten erweisen sich als pH-abhängige Reaktionen.<sup>44</sup> Mit 5'-AMP bildet sich ein trimerer Komplex analog zu dem mit Adenosin. Mit 5'-ATP entsteht in saurer Lösung ein monomerer Komplex mit dreizählig über das Stickstoffatom N7 sowie Sauerstoffatome des  $\beta$ - und  $\gamma$ -Phosphates koordinierten ATP-Liganden. In neutraler und basischer Lösung finden sich daneben aber auch die entsprechenden trimeren Produkte. Mit 5'-ADP schließlich entsteht in saurer Lösung zunächst ein monomerer Komplex, der unter Spaltung der koordinativen Bindung zwischen dem Rutheniumatom und dem Sauerstoffatom des  $\beta$ -Phosphates in das trimere Produkt übergeht. Für die Umsetzungen mit den Guanosin-5'-phosphaten berichten die Autoren ähnliche Ergebnisse.

## 2. Der kationische Trihydrido-Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$

### 2.1 Beschriebene Darstellungen und Umsetzungen von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ (2)

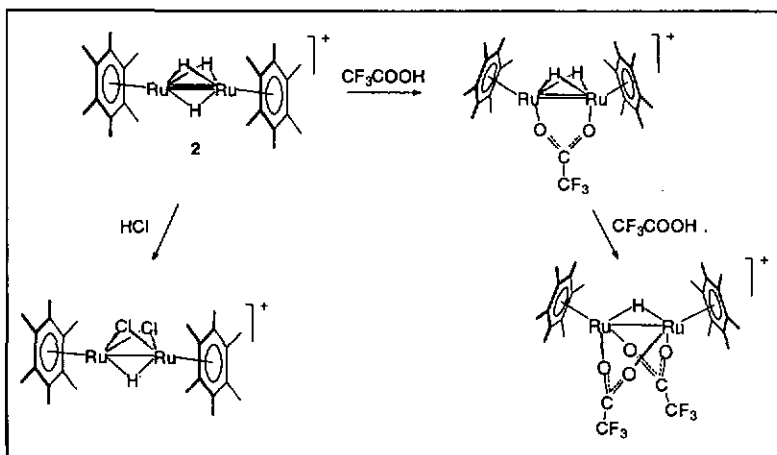
Der zweikernige Titelkomplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$  (2) ist zum ersten Mal 1982 von Bennett *et al.* beschrieben worden.<sup>96</sup> Insgesamt stammen aus dieser Arbeitsgruppe drei Synthesewege für die Verbindung (Schema 2.1). Im ersten wird der Hydriddonator Natriumboratan in ethanolischer Lösung verwendet,<sup>96</sup> in den anderen der Hydriddonator Isopropanol, welcher im basischen Milieu zu Aceton dehydriert wird, indem er Hydridionen an den Ruthenium-Komplex und Protonen an die Base abgibt.<sup>97</sup> Als



Schema 2.1: Beschriebene Synthesewege von 2

Ausgangsverbindungen werden die zweikernigen Komplexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-Cl})_2]\text{Cl}$  und  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-OH})_3]\text{Cl}$  sowie der einkernige Komplex  $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$  eingesetzt, die ihrerseits aus dem Chloro-Komplex  $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$  zugänglich sind.

Komplex 2 ist anhand von NMR- und IR-spektroskopischen sowie mikroanalytischen Daten und aufgrund seines chemischen Verhaltens charakterisiert worden. Im  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) finden sich zwei Singulett-Signale, das der äquivalenten Hexamethylbenzol-Liganden bei  $\delta$  2.30 und das der Hydrido-Liganden, das je nach Anion bei  $\delta$  -15.9 oder  $\delta$  -16.1 auftritt. In den IR-Spektren des  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  und des  $\text{PF}_6^-$ -Salzes finden die Autoren neben den charakteristischen intensiven Schwingungen der Anionen eine schwache Bande bei  $1160\text{ cm}^{-1}$ , die sie der Ru-H-Ru Valenzschwingung zuordnen.<sup>97</sup>

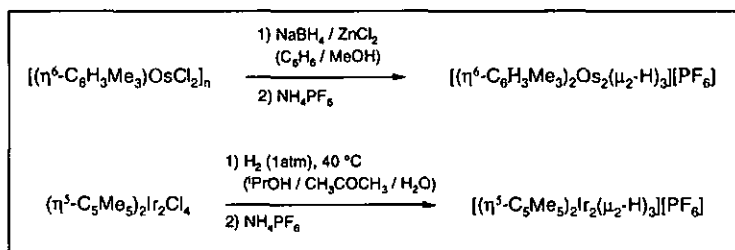


Schema 2.2: Beschriebene Reaktionen von 2

Die einzigen Umsetzungen, die mit der Titelverbindung 2 beschrieben worden sind, sind die mit Trifluoressigsäure und die mit wässriger Salzsäure. Beide sind in Aceton-Lösung durchgeführt worden (Schema 2.2).<sup>97</sup> Die Produkte sind jedoch nicht aus den Reaktionsmischungen isoliert, sondern lediglich mittels  $^1\text{H-NMR}$  nachgewiesen worden. Mit zwei

Äquivalenten an Trifluoressigsäure findet ein sukzessiver Austausch von zwei Hydrido-Liganden gegen Carboxylato-Liganden statt. Auch nach 11 Stunden unter Rückfluß tritt der monosubstituierte Dihydrido-Komplex neben etwas disubstituiertem Monohydrido-Komplex als Hauptprodukt (90 %) auf. Die Umsetzung mit Salzsäure führt dagegen direkt zum disubstituierten Monohydrido-Komplex, ein monosubstituierter Dihydrido-Komplex wird nicht beobachtet.

Das Potential des Triflat-Salzes von **2**, die Hydrierung von Cyclohexen zu Cyclohexan zu katalysieren, ist sehr gering. Der gesättigte Kohlenwasserstoff bildet sich bei 1 bar H<sub>2</sub> und 60 °C nur in Spuren.<sup>97</sup> Im Vergleich dazu ist der zweikernige Dihydrido-Komplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-Cl})]^+$  als sehr guter Katalysator für die Hydrierung diverser aromatischer Substrate beschrieben worden.<sup>89</sup> Allerdings ließ sich dessen Darstellung später nicht reproduzieren.<sup>96</sup>

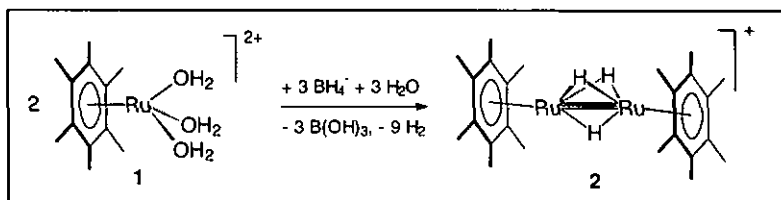


Schema 2.3: Synthese der zu **2** analogen Osmium- und Iridium-Komplexe

Zu  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$  (**2**) analoge Komplexe sind mit dem homologen  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)\text{Os(II)}$ -Fragment<sup>98</sup> und mit dem isoelektronischen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir(III)}$ -Fragment<sup>99,100</sup> hergestellt worden (Schema 2.3). Als Edukte werden das polymere Mesitylen-Osmium-Dichlorid bzw. das dimere Pentamethylcyclopentadienyl-Iridium-Dichlorid eingesetzt. Die Hydrierung erfolgt für den ersten durch Natriumborantat in Anwesenheit von Zink(II)chlorid, für den zweiten durch Wasserstoffgas (1 atm).

## 2.2 Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ (2) in wäßriger Lösung

Der Titelkomplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$  (2) ist in wäßriger Lösung durch Umsetzung des Triaqua-Hexamethylbenzol-Ruthenium-Dikations  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  (1) mit Wasserstoff zugänglich. In vorangegangenen Arbeiten war gezeigt worden, daß die in Wasser gelösten Chloro- und Aqua-Komplexe der Aromat-Ruthenium-Einheit mit Wasserstoff zum Aufbau mehrkerniger Hydrido-Komplexe führen (Kap. 1.2.1).<sup>7</sup> In Abhängigkeit vom Substitutionsgrad des aromatischen Liganden bilden sich vierkernige (Aromat = Benzol, *p*-Cymol) oder dreikernige (Aromat = Tetramethylbenzol) Cluster (Abb. 1.7). Die Erweiterung dieser Arbeiten auf das Hexamethylbenzol-Ruthenium-Fragment ergab, daß sich mit diesem peralkylierten aromatischen Liganden nurmehr das zweikernige Kation 2 bildet. Allerdings entsteht 2 nach dieser Methode auch unter harschen Bedingungen (60 bar  $\text{H}_2$ , 50 °C, 14h) nur in schlechter Ausbeute. In neutraler Reaktionslösung findet sich vor allem der unumgesetzte Triaqua-Komplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  (1), in basischer Lösung der Hydroxo-Komplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-OH})_3]^+$ .



Schema 2.4: Synthese von 2 in wäßriger Lösung

Eine weitaus günstigere Methode, um 2 in wäßriger Lösung zu synthetisieren, stellt die Umsetzung des Triaqua-Komplexes  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  (1) mit Natriumborant dar (Schema 2.4). Komplex 1 kann dafür in Form des gut wasserlöslichen Sulfat- oder Tosylatsalzes eingesetzt werden. Das Hydridonor-Reagens Natriumborant wird von Wasser aus kinetischen Gründen nur langsam hydrolysiert.<sup>101</sup> Die Zugabe der frisch bereiteten wäßrigen Natriumborant-Lösung zu 1 kann deshalb problemlos tropfenweise

vollzogen werden. Mit den ersten Tropfen färbt sich die gelbe Lösung des Triaqua-Komplexes schlagartig grün. Zusätzlich fällt ein schwarzer Niederschlag an. Während der weiteren Zugabe der insgesamt über 1.5 Äquivalente  $\text{NaBH}_4$  nimmt die Lösung dann die dunkelrote Farbe der Lösung von **2** an.

Diese wäßrige Lösung von **2** kann für Folgereaktionen nach Filtration *in situ* eingesetzt werden. Der durch die Hydrolyse des intermediär gebildeten "BH<sub>3</sub>" entstandene Boratpuffer ist dabei für Reaktionen, die unter Erhöhung des pH-Wertes vonstatten gehen, nützlich (Kap. 4.2). Durch Zugabe von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  läßt sich aber auch das Hexafluorophosphatsalz von **2** selektiv aus der wäßrigen Lösung ausfällen. Auf diese Weise kann Komplex **2** leicht isoliert werden.

**Tabelle 2.1:** <sup>1</sup>H-NMR-Daten (δ) von Komplex **2**

Anion	Lösungs- mittel	C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub> (s, 36H)	Hydrido-Liganden (s, 3H)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	D <sub>2</sub> O	2.27	-16.41
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-a</sup>	D <sub>2</sub> O	2.23	-16.45
Cl <sup>-</sup>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2.31	-16.09
PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	CD <sub>3</sub> COCD <sub>3</sub>	2.38	-15.99

<sup>a</sup> Tosylat-Anion: δ 7.62 (2H, d, J = 8 Hz), 7.30 (2H, d, J = 8 Hz), 2.33 (3H, s)

Die molekulare Zusammensetzung von **2** ergibt sich aus dem Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten mit den Literaturangaben, aus einer Elementaranalyse des Hexafluorophosphatsalzes sowie einer Röntgenstrukturanalyse. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren verschiedener Salze von **2** in Wasser-D<sub>2</sub> oder Aceton-D<sub>6</sub> enthalten ein Singulett im für Methylgruppen zu erwartenden Bereich, das dem Hexamethylbenzol-Liganden zuzuordnen ist, und ein Singulett im Hochfeldbereich des Spektrums, das den verbrückenden Hydrido-Liganden zuzuordnen ist (Tab. 2.1).

Die Hydrido-Liganden in Komplex **2** besitzen einen hydridischen Charakter.<sup>102</sup> Dieser Sachverhalt läßt sich bereits aus den Reaktionen, die zur Bildung des Komplexes führen, erkennen: Unabhängig von der Natur des Hydriddonors (Natriumborant oder Wasserstoff) reagieren zwei dikationische Triaqua-Komplexe **1** formell mit drei Hydridanionen unter Dimerisierung. Er zeigt sich umgekehrt auch darin, daß Komplex **2** in saurer Lösung seine Hydrido-Liganden unter Bildung von Wasserstoff langsam wieder verliert. So liegt in saurer wäßriger Lösung (pH 2.5) nach 17 h bei 90 °C nur noch der Triaqua-Komplex **1** als Produkt der Dehydrirung von **2** vor. Im Einklang damit läßt sich Komplex **2** durch Zugabe von Säure für Substitutionsreaktionen der Hydrido-Liganden gegen Nucleophile aktivieren (Kap. 5.2).

### 2.3 Molekülstruktur von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ (**2**)

Ein für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall konnte durch die Diffusion einer ethanolischen Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung in eine wäßrige Lösung des Sulfatsalzes von **2** gezüchtet werden. Dazu wurde letztere im Reagenzglas vorsichtig mit reinem Ethanol überschichtet, bis über der roten wäßrigen Lösung von **2** eine farblose Ethanolschicht zu erkennen war. Diese wurde anschließend ebenso vorsichtig mit einer Lösung von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in Ethanol überschichtet. In der Mitte bildeten sich im Lauf einiger Tage kleine Kristalle des in Ethanol und Wasser schwerlöslichen Hexafluorophosphatsalzes von **2**.

Die Molekülstruktur des Kations **2** ist in Abb. 2.1 wiedergegeben, wichtige Bindungslängen und Winkel finden sich in Tabelle 2.2. Das Molekül weist eine kristallographische Spiegelebene auf, die mittig durch die beiden Rutheniumatome und durch die Hexamethylbenzol-Liganden verläuft. Die Hydrido-Liganden, von denen sich einer auf der Spiegelebene befindet, konnten aus einer Elektronendichte-Differenz-Karte lokalisiert werden.

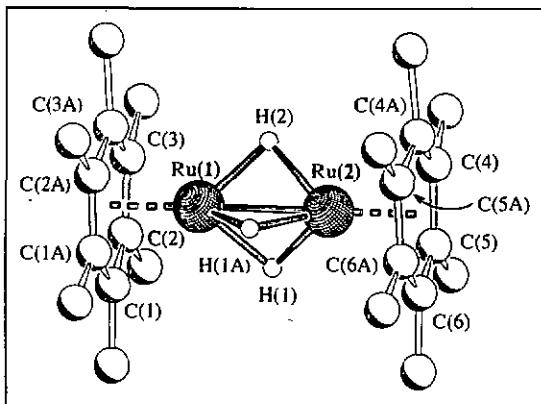


Abb. 2.1: Struktur von 2

Molekül 2 besteht aus zwei  $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}$ -Einheiten, die durch drei verbrückende Hydrido-Liganden miteinander verbunden sind. Der sehr kurze Ruthenium-Ruthenium-Abstand von 2.4681(4) Å ist mit den Metall-Metall-Abständen in analogen Komplexen gut vergleichbar. Er ist nur etwas kürzer als der Osmium-Osmium-Abstand von 2.474 Å im Mesitylen-Osmium-Komplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_2\text{Os}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$  (Röntgenstruktur)<sup>98</sup> und unwesentlich länger als der Iridium-Iridium-Abstand im Cyclopentadienyl-Iridium-Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ir}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$  (2.455 Å,  $\text{BF}_4$ -Salz; 2.465 Å,  $\text{ClO}_4$ -Salz; Neutronenbeugungsstrukturen).<sup>103,104</sup> Auch der Ruthenium-Ruthenium-Abstand im neutralen

Tabelle 2.2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für 2

*Atomabstände*

Ru(1)-Ru(2)	2.4681(4)	Ru(2)-H(1)	1.68(4)
Ru(1)-C(1)	2.23(1)	Ru(1)-H(2)	1.74(4)
Ru(1)-C(2)	2.20(1)	Ru(2)-H(2)	1.87(4)
Ru(1)-C(3)	2.18(1)		
Ru(2)-C(4)	2.18(1)	<i>Diederwinkel</i>	
Ru(2)-C(5)	2.23(1)	C(1)-C(2)-C(3) /	
Ru(2)-C(6)	2.24(1)	C(4)-C(5)-C(6)	1.3(7)
Ru(1)-H(1)	1.76(4)		

Tetrahydrido-Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_4$  ist mit 2.4630 Å nur wenig kürzer.<sup>105</sup> Wie zu erwarten, sind die Hexamethylbenzol-Ringe in **2** nahezu parallel angeordnet, der Diederwinkel beträgt nur 1.3(7)°.

Die Bindungsverhältnisse in Komplex **2** lassen sich durch zwei leicht unterschiedliche Strukturformeln darstellen. Diese sind in Abb. 2.2 wiedergegeben. In der ersten Formel wird die Ruthenium-Ruthenium-Wechselwirkung sowohl durch drei Hydrido-Brücken als auch durch eine zusätzliche Metall-Metall-Dreifachbindung beschrieben. Damit wird der 18-Valenzelektronen-Regel<sup>106</sup> Rechnung getragen, da nur unter Formulierung der Dreifachbindung die für einen stabilen zweikernigen Komplex zu erwartenden 36 Elektronen gezählt werden:  $2 \times 8e$  (Ru) +  $2 \times 6e$  ( $\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6$ ) +  $3 \times 1e$  ( $\mu_2\text{-H}$ ) +  $3 \times 2e$  (Ru=Ru) -  $1 \times 1e$  (positive Ladung) = 36e. Der sehr kurze Ruthenium-Ruthenium-Ahstand von 2.4681(4) Å steht im Einklang mit der Formulierung einer Ruthenium-Ruthenium-Dreifachbindung.

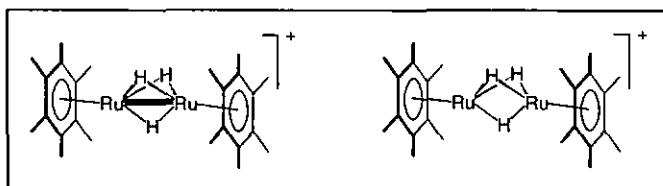


Abb. 2.2: Darstellung der Bindungsverhältnisse in Komplex **2** durch zwei unterschiedliche Strukturformeln

In der zweiten Strukturformel für Komplex **2** wird auf die Formulierung einer direkten Metall-Metall-Bindung verzichtet. Hier wird der Auffassung Rechnung getragen, daß die Ru-H-Ru-Brücken am besten als 3-Zentren-2-Elektronen- ( $3c\text{-}2e\text{-}$ ) Bindungen zu interpretieren sind.<sup>107</sup> Mit 32 statt 36 Valenzelektronen ist der Komplex dadurch zwar nach der formellen Zählweise der 18-Valenzelektronen-Regel als elektronisch stark ungesättigt dargestellt, bei genauerer Betrachtung werden jedem Ruthenium-Zentrum aber ebenso die nötigen 18 Valenzelektronen zugeordnet, wie sich im Diboran, dem klassischen Beispiel für ein Molekül mit  $3c\text{-}2e\text{-}$ -Bindungen, jedem Boratom die nötigen

8 Valenzelektronen zuordnen lassen.<sup>108</sup> Da auch diese Auffassung der Bindungsverhältnisse in **2** eine dreifache Orbitalüberlappung zwischen den beiden Rutheniumatomen impliziert, steht sie ebenfalls im Einklang mit dem sehr kurzen Ruthenium-Ruthenium-Abstand.

Welche der beiden Strukturformeln die wahren Bindungsverhältnisse im Kation **2** besser beschreibt, ließe sich nur durch theoretische Rechnungen entscheiden. In diesem Zusammenhang ist die Antwort auf die gleiche Fragestellung für den zweikernigen Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_4$ , der über vier Hydrido-Brücken verfügt, von Interesse. Zunächst formulierten H. Suzuki *et al.* auf Basis der 18-Valenzelektronen-Regel zwischen den Rutheniumatomen zusätzlich zu den vier Hydrido-Brücken eine Metall-Metall-Dreifachbindung.<sup>109</sup> *Ab initio* MO-Rechnungen zeigten dann aber, daß keine direkte Metall-Metall-Bindung vorhanden ist und der kurze Ruthenium-Ruthenium-Abstand von 2.4630 Å mit vier 2e-3c-M-H-M-Bindungen erklärt werden kann.<sup>105,110</sup> Auch wenn dieser Vergleich ebenso wie Überlegungen zur Reaktivität von **2** mit Nucleophilen für die zweite Präsentationsweise sprechen, wird in der vorliegenden Arbeit die erste verwendet. Damit soll der vorherrschenden Übereinkunft, der 18-Valenzelektronen-Regel Genüge zu tun, Rechnung getragen werden.

### 3. Zweikernige Hexamethylbenzol-Ruthenium-Komplexe mit Hydrido- und Boranato-Liganden

#### 3.1 Hydrido- und Boranato-Komplexe

Als kleinster und einfachster Ligand zeigt der Hydrido-Ligand eine beträchtliche Vielfalt an Struktur- und Reaktivitätseigenschaften.<sup>111,112</sup> Das erste Beispiel für einen gut definierten Hydrido-Komplex bildet der Eisencarbonyl-Komplex  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ , den W. Hieber *et al.* 1931 beschrieben haben.<sup>113</sup> Die von den Autoren formulierte Metall-Wasserstoff-Bindung wurde zunächst allerdings angefochten.<sup>114</sup> Erst ab 1955, mit der Synthese des ersten stabilen Hydrido-Komplexes,  $\text{HRe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ , durch Wilkinson und Birmingham<sup>115</sup> und dann mit der Neutronenbeugungsstruktur des  $[\text{ReH}_9]^{2-}$ <sup>116</sup> begann ein rascher Aufschwung dieses Forschungsbereiches.<sup>117</sup>

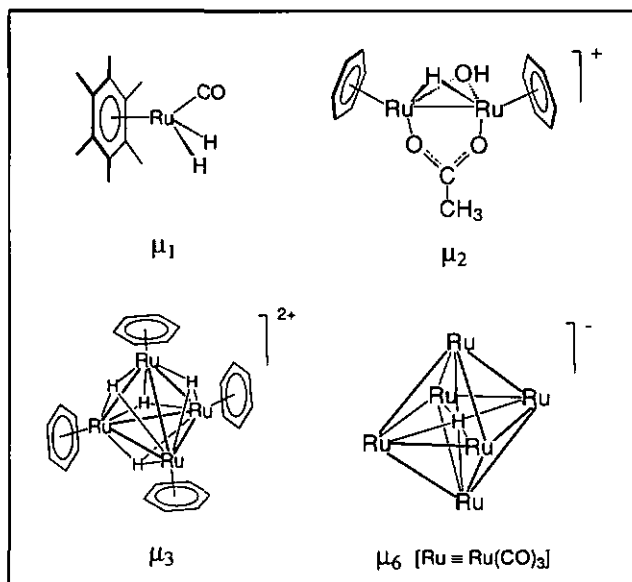


Abb. 3.1: Repräsentanten für die verschiedenen Koordinationsweisen des Hydrido-Liganden

Der Hydrido-Ligand tritt in verschiedenen Koordinationsweisen auf (Abb. 3.1). Er kann terminal an ein Metallatom gebunden sein ( $\mu_1$ ), kann zwei Metallatome verbrückend koordinieren ( $\mu_2$ ) oder als verkäppender Ligand eine Koordinationsstelle über einer von drei Metallatomen gebildeten Fläche einnehmen ( $\mu_3$ ). Schließlich ist er auch als interstitielles Hydrid im Innem von durch sechs Metallatome aufgebauten oktaedrischen Clustern, wo er an alle sechs Metallatome gleichermaßen gebunden ist, gefunden worden ( $\mu_6$ ).<sup>118</sup> In Abb. 3.1 werden diese verschiedenen Koordinationsweisen durch folgende vier Komplexe repräsentiert:  $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{CO})(\mu_1\text{-H})_2$ ,<sup>119</sup>  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-OH})(\mu_2\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-COOCH}_3)$ ,<sup>19</sup>  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4]^{2+}$ <sup>7</sup> und  $[(\mu_6\text{-H})\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}]$ .<sup>120</sup>

Einen starken Impuls für die Untersuchung von Hydrido-Komplexen gab 1984 die Entdeckung von Kubas *et al.*, daß das Wasserstoffmolekül in den Komplexen  $(\text{H}_2)\text{W}(\text{CO})_3(\text{PPr}^i_3)_2$  und  $(\text{H}_2)\text{W}(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2$  intakt als  $\eta^2$ -Diwasserstoff-Ligand auftritt.<sup>121</sup> In der Folge wurden viele neue Diwasserstoff-Komplexe gefunden, zudem mußten einige bereits bekannte Polyhydrido-Komplexe, wie z. B.  $\text{H}_4\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3$ ,<sup>122</sup> neu formuliert werden (Abb. 3.2).<sup>114</sup>

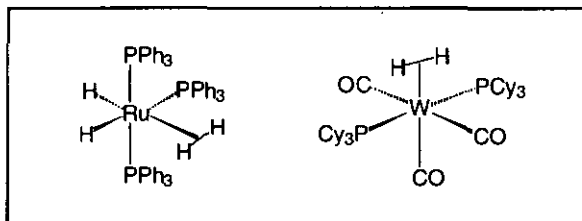
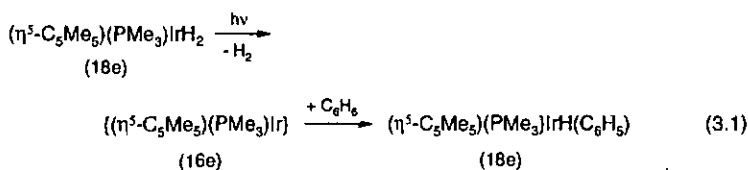


Abb. 3.2: Repräsentanten für  $\eta^2$ -Diwasserstoff-Komplexe

Den vielleicht wichtigsten Motor für die Erforschung von Übergangsmetall-Hydrido-Komplexen bildet die Erkenntnis, daß in den meisten katalytischen Prozessen Hydrido-Komplexe als Intermediate auftreten. Solche katalytischen Prozesse sind Hydrierung, Deuterierung, Olefin-Isomerisierung, Hydroformylierung, Polymerisierung und Hydrosilylierung.<sup>117,123</sup> Der wichtigste Teilschritt, der auch in stöchiometrischen Reaktionen zur Bildung von  $\sigma$ -M-C-Bindungen von Bedeutung ist, ist dabei die Insertion

eines koordinierten ungesättigten Substrates in die Metall-Wasserstoff-Bindung.<sup>111</sup> Weitere häufig auszumachende Etappen in den katalytischen Zyklen sind die oxidative Addition eines Substratmoleküls, z. B. des Wasserstoff-Moleküls, sowie die reduktive Eliminierung des Produktmoleküls.<sup>124</sup>

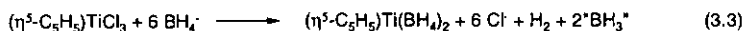
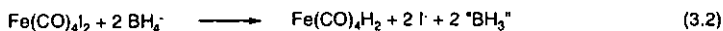
Komplexe mit mindestens zwei benachbarten Hydrido-Liganden können für die C-H-Aktivierung von organischen Molekülen wie Alkanen oder Aromaten von Bedeutung sein.<sup>125-127</sup> Die beiden Hydrido-Liganden werden dabei durch thermische oder photolytische Aktivierung in Form von Wasserstoff eliminiert. Dadurch bildet sich intermediär ein um zwei Elektronen ungesättigter Komplex, der die C-H-Bindung des organischen Substrates in der Folge oxidativ zu addieren vermag. Janowicz und Bergman haben z. B. die Dihydrido-Komplexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)$  und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{-IrH}_2(\text{PPh}_3)$  photolytisch zur Aktivierung verschiedener Alkane und Aromaten eingesetzt (Gl. 3.1), wobei das 16e-Intermediat allerdings nicht nachgewiesen werden konnte.<sup>128,129</sup>



H. Suzuki *et al.* verweisen in diesem Zusammenhang auf das besondere Potential verbrückender Polyhydrido-Komplexe.<sup>105</sup> Durch Aktivierung ist in solchem Fall ein Komplex mit ungesättigten Plätzen an zwei benachbarten Metallatomen zugänglich, dessen zwei Metallzentren dann bei der Aktivierung des Substrates kooperieren können. Für die Ethylen-Aktivierung durch den Tetrahydrido-Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_4$ , die zum Divinyl-Ethylen-Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\eta^2, \eta^1\text{-C}_2\text{H}_3)_2$  führt, entwerfen und begründen die Autoren in der Tat einen Mechanismus, in dem die  $\text{H}_2$ -Abstraktion vom Ausgangskomplex ebenso wie die anschließende C-H-Aktivierung des Ethylen unter kooperierender Wirkung der beiden Ruthenium-Zentren ablaufen.<sup>105</sup>

Ein Charakteristikum vieler Hydrido-Komplexe besteht in ihrem fluxionellen Verhalten in Lösung.<sup>130</sup> Die Geschwindigkeit dieser fluxionellen Prozesse liegt oft im Bereich der NMR-Zeitskala, wodurch ihre Untersuchung durch temperaturabhängige <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ermöglicht wird.<sup>131</sup> In zweikernigen Komplexen ist häufig ein Austausch zwischen terminalen und verbrückenden Hydrido-Liganden zu beobachten, wie z. B. im Oktahydrido-Komplex H<sub>8</sub>Re<sub>2</sub>(PEt<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub>.<sup>103</sup>

Natriumborant ist in der organischen Synthese ein viel verwendetes selektives Reduktionsmittel.<sup>132</sup> In der anorganischen Chemie führen Boranat-Anionen sowohl zur Bildung von Hydrido-Komplexen (Gl. 3.2) als auch zur Bildung von Boranato-Komplexen (Gl. 3.3).<sup>133</sup> In Abhängigkeit vom Redoxpotential des Metallzentrums kann es parallel zu einer Reduktion desselben kommen (Gl. 3.3). Die Koordination des BH<sub>4</sub>-Liganden tritt mit Übergangsmetallen, Actiniden und Lanthaniden auf.<sup>134</sup>



In einkernigen Komplexen kann der Boranato-Ligand einzähnig ( $\eta^1$ , 2e-Donator), zweizähnig ( $\eta^2$ , 4e-Donator) oder dreizähnig ( $\eta^3$ , 6e-Donator) koordinieren (Abb. 3.3).<sup>133,135</sup> Beispiele sind die Komplexe (Me<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>V( $\eta^1$ -BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,<sup>136</sup> ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ti( $\eta^2$ -BH<sub>4</sub>)<sup>137</sup> und Zr( $\eta^3$ -BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.<sup>138</sup> Darüberhinaus kann der Ligand auch verbrückend auftreten, wie in den Komplexen ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>H<sub>3</sub>( $\mu_2$ - $\eta^1$ , $\eta^1$ -BH<sub>4</sub>)<sup>139</sup> und [(MeC(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>( $\mu_2$ - $\eta^2$ , $\eta^2$ -BH<sub>4</sub>)]<sup>+</sup>.<sup>140</sup> Die Interpretation der B-H-M Brücke als 3c-2e-Bindung ist allgemein akzeptiert.<sup>141</sup>

In Lösung besitzen die Boranato-Komplexe in der Regel eine fluktuierende Struktur, die auf der NMR-Zeitskala zur Äquivalenz der terminalen und der verbrückenden Wasserstoffatome führt. Deshalb ist in <sup>1</sup>H- und <sup>11</sup>B-NMR-Spektren meistens bis zu tiefen Temperaturen nur ein Signal zu erkennen. Erklärungen des zugrundeliegenden Austauschprozesses beruhen auf Gleichgewichten zwischen den verschiedenen Bindungsformen des Liganden ( $\eta^1$  und  $\eta^2$  bzw.  $\eta^2$  und  $\eta^3$ ).<sup>134,142</sup>

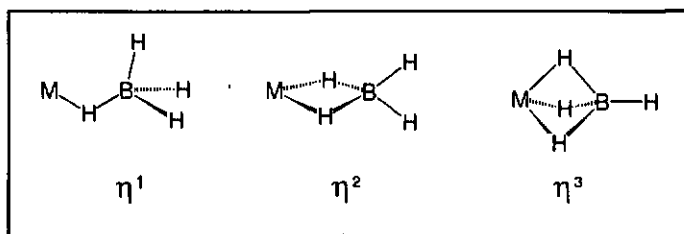


Abb. 3.3: Koordinationsweisen des Boranato-Liganden in einkernigen Komplexen

Viele Boranato-Komplexe sind sowohl luft- und wasserempfindlich als auch thermisch instabil. In Gegenwart von Donormolekülen findet häufig Zersetzung zu den entsprechenden Hydrido-Komplexen unter Übertragung der  $BH_3$ -Einheit auf das Donormolekül statt.<sup>143</sup> Angesichts der Wasserempfindlichkeit der meisten dieser Verbindungen ist es nicht verwunderlich, daß Natriumborantat in der metallorganischen Chemie bisher - im Gegensatz zur Anwendung in organischen Synthesen - kaum im wäßrigen Medium eingesetzt worden ist.

### 3.2 Umsetzung von $[(\eta^6-C_6Me_6)Ru(H_2O)_3]^{2+}$ (1) und $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-H)_3]^+$ (2) mit Natriumborantat

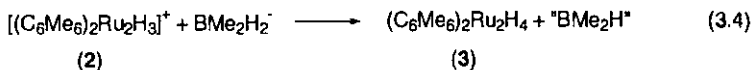
Die Reaktion von  $[(\eta^6-C_6Me_6)Ru(H_2O)_3]^{2+}$  (1) mit Natriumborantat führt zu einer Vielzahl von Hydrido-Komplexen. Mit einer wäßrigen Lösung von  $NaBH_4$  (>1.5 Äquivalente) entsteht, wie im vorangegangenen Kapitel dargestellt, der zweikernige Trihydrido-Komplex  $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-H)_3]^+$  (2) (Schema 2.4). Wird 1 dagegen mit einem stärkeren Überschuß an  $NaBH_4$  (über vier Äquivalente) versetzt, bildet sich eine Reihe von neutralen Hydrido-Komplexen, die alle das  $(\eta^6-C_6Me_6)Ru$ -Fragment als Grundbaustein enthalten. Diese neutralen Verbindungen finden sich in der organischen Phase wieder, wenn die Reaktion in einem Zweiphasensystem aus Wasser und Diethylether oder Wasser und Hexan durchgeführt wird.

Die Reaktion läuft selektiver ab, wenn anstelle von **1** der kationische Komplex **2**, d. h. das erste Produkt der Umsetzung von **1** mit  $\text{NaBH}_4$ , im Zweiphasensystem mit  $\text{NaBH}_4$  umgesetzt wird. In der organischen Phase finden sich dann direkt nach der Zugabe des Natriumborans nur drei der neutralen Hydrido-Komplexe wieder; nach einer Stunde intensiven Rührens des Zweiphasensystems verbleiben davon zwei Produkte, die Komplexe  $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{H}_4$  (**3**) und  $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{H}_3(\text{BH}_4)$  (**4**).

Es ist nicht gelungen, **3** und **4** voneinander zu separieren. Wie alle in der Reaktion mit  $\text{NaBH}_4$  auftretenden neutralen Hydrido-Komplexe der Aromat-Ruthenium-Einheit sind beide Verbindungen sehr luftempfindlich und thermisch instabil. Darüberhinaus sind sie einander hinsichtlich ihrer Löslichkeit und ihres Kristallisationsverhaltens sehr ähnlich. Um sie zu isolieren und zu charakterisieren galt es deshalb, selektivere Syntheserouten zu finden. Diese werden in den folgenden Abschnitten behandelt. Auf die übrigen beobachteten neutralen Hydrido-Komplexe wird in den Kapiteln 3.8 und 3.10 eingegangen.

### 3.3 Synthese und Charakterisierung von $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{H}_4$ (**3**)

Die Darstellung von  $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{H}_4$  (**3**) unter Vermeidung nicht abtrennbarer Nebenprodukte läßt sich mit Hilfe des Hydridondonors  $\text{LiBMe}_2\text{H}_2$  erreichen. Dazu wird **2** in Form des Hexafluorophosphatsalzes als Suspension in Hexan eingesetzt. Die Addition des Reagenzes führt zur Bildung eines kaum hexanlöslichen gelben Intermediates (Komplex **5**, s. Kap. 3.7), das durch anschließende Zugabe von Wasser Hydrolyse zu **3** erleidet (Gl. 3.4). Der  $\text{LiBMe}_2\text{H}_2$ -Überschuß wird dabei ebenso wie die bei der Reaktion mit Wasser anfallenden Nebenprodukte zu wasserlöslichen Verbindungen hydrolysiert. Das violette Produkt **3** ist nicht in Wasser und nur wenig in Hexan löslich. Es wird durch Filtration, Extraktion mit Benzol und anschließendes Verdampfen des Lösungsmittels isoliert. Durch Austausch des Hydridondonors  $\text{NaBH}_4$  gegen  $\text{LiBMe}_2\text{H}_2$  und eine geeignete Wahl der Lösungsmittel ist somit die selektive Darstellung von **3** möglich.



Im Rahmen der Suche nach einem geeigneten Hydridonor-Reagenz haben wir auch den Einsatz von  $LiAlH_4$ ,  $KB[CH(CH_3)C_2H_5]_3H$ ,  $NaB(O_2CCH_3)_3H$ ,  $NaBH_3CN$  sowie Isopropanol in Anwesenheit von Base getestet. Bemerkenswert ist, daß keines dieser Reagenzien die gewünschte Reaktion nach Gleichung 3.4 ergibt, obwohl diese formal lediglich die Addition eines Hydrido-Liganden an **2** beinhaltet und obwohl all diese Reagenzien bereits zur Darstellung von Hydrido-Komplexen eingesetzt worden sind.<sup>117,144</sup>

Tabelle 3.1: <sup>1</sup>H-NMR-Daten (δ) der Komplexe **3**, **4**, **5** und **6**

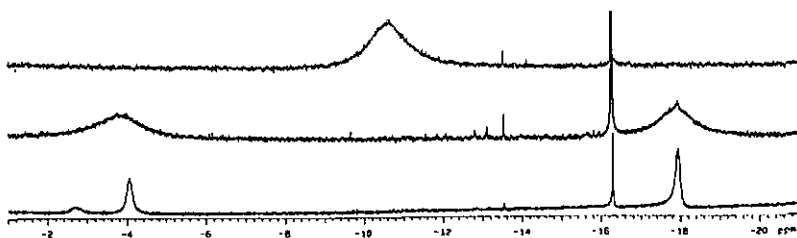
Komplex	Lösungsmittel	C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub>	Hydridbereich	
			Raumtemp.	Tieftemp.
3	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> / CD <sub>3</sub> C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> <sup>a</sup>	2.08	-9.2 (br)	-1.52 (t, J = 7.4Hz, 2H, H <sub>b</sub> ) -17.18 (t, J = 7.4Hz, 2H, H <sub>a</sub> ) <sup>d,f</sup>
				-2.7 (br) / -4.0 (br) -17.9 (br) <sup>c</sup>
3	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2.11	-10.23 (s)	
4	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> / CD <sub>3</sub> C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> <sup>a</sup>	2.05	-12.4 (br, 4H) -18.4 (br, 1H)	+3.2 (br, 2H, H <sub>d</sub> ) -11.74 (s, 2H, H <sub>b</sub> ) -13.4 (br, 2H, H <sub>c</sub> ) -18.36 (s, 1H, H <sub>a</sub> ) <sup>b,g</sup>
				-12.67 (s, 2§H, H <sub>d</sub> ) -14.47 (br, 2H, H <sub>c</sub> ) -18.52 (s, 1H, H <sub>a</sub> ) <sup>c,g</sup>
4	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2.09	-13.3 (br, 4H) -18.4 (br, 1H)	
5	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> / CD <sub>3</sub> C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> <sup>a</sup>	2.07	-11.37 (s)	-10.14 (s, 1H, H <sub>w</sub> ) -11.88 (s, 2H, H <sub>i</sub> ) <sup>c</sup>
6	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> / CD <sub>3</sub> C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> <sup>a</sup>	2.05	-10.52 (s)	-10.59 (s) <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Raumtemperatur-Spektren in Benzol-D<sub>6</sub>, Tieftemperatur-Spektrum in Toluol-D<sub>6</sub>;

<sup>b</sup> -60 °C; <sup>c</sup> -70 °C; <sup>d</sup> -80 °C; <sup>e</sup> -95 °C; <sup>f</sup> Zuordnung s. Schema 3.1; <sup>g</sup> Zuordnung s. Abb. 3.6

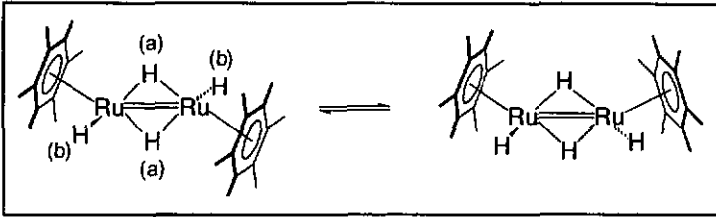
Die molekulare Zusammensetzung von **3** ergibt sich aus den  $^1\text{H-NMR}$ - (Tab. 3.1) und IR-spektroskopischen Daten, der Elementaranalyse und einer Röntgenstrukturanalyse. Komplex **3** ist der erste neutrale Hydrido-Komplex des Aromat-Ruthenium-Fragmentes, der keine zusätzlichen stabilisierenden Liganden enthält. Er ist ein niederes Homolog des von Werner *et al.* dargestellten Mesitylen-Osium-Komplexes ( $\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_3\text{H}_3$ )<sub>2</sub>-Os<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.<sup>98</sup> Das Festkörper IR-Spektrum (KBr-Preßling) zeigt eine Bande bei 1875 cm<sup>-1</sup>, die der Valenzschwingung der terminalen Ru-H-Bindung zugeordnet wird, während die Absorption der Ru-H-Ru-Brücke bei 1185 cm<sup>-1</sup> erscheint.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Benzol-D<sub>6</sub> bei Raumtemperatur enthält, abgesehen vom intensiven Singulett des Hexamethylbenzol-Liganden bei  $\delta$  2.08, ein breites Signal im Hydridbereich ( $\delta$  -9.2). Wird die Temperatur schrittweise verringert (Toluol-D<sub>8</sub>), so verbreitet sich dieses Signal bis in die Grundlinie, um dann zum Erscheinen von zwei neuen, zunächst breiten Signalen zu führen (Koaleszenz bei -25°C). Bei -80°C läßt sich schließlich für diese Signale gleicher Intensität eine Triplet-Struktur erkennen. Das den terminalen Hydrido-Liganden (b, Schema 3.1) zuzuordnende Signal findet sich bei  $\delta$  -1.52, das den verbrückenden Hydrido-Liganden (a) zuzuordnende bei  $\delta$  -17.18 ( $J = 7.4$  Hz). Diese Daten lassen sich mit einem schnellen Austausch der terminalen und verbrückenden Hydrido-Liganden bei Raumtemperatur erklären. Bei tiefen Temperaturen ist dieser dynamische Prozeß in Hinblick auf die NMR-Zeitskala eingefroren. Dann treten zwei unterschiedliche Resonanzen auf, die das zu erwartende  $^1\text{H-}^1\text{H}$  Kopplungsmuster aufweisen. Die ungewöhnlich starke Tieffeldverschiebung des Signals der terminalen Hydrido-Liganden findet sich auch im Spektrum des analogen Mesitylen-Osmium-Komplexes ( $\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_3\text{H}_3$ )<sub>2</sub>Os<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Die Autoren schlagen zur Begründung den Anisotropieeffekt der Metall-Metall-Bindung oder den Einfluss der aromatischen Liganden vor.<sup>98</sup> Aufgrund des Befundes, daß in Komplex **4** die terminalen Hydrido-Liganden in ähnlicher Weise zum aromatischen Liganden angeordnet sind, ihre Resonanz aber im normalen Hochfeldbereich ( $\delta$  -11.7) zu finden ist, schließen wir, daß es der Anisotropieeffekt der Metall-Metall-Doppelbindung ist, der für diese ungewöhnlich starke Tieffeldverschiebung verantwortlich ist.



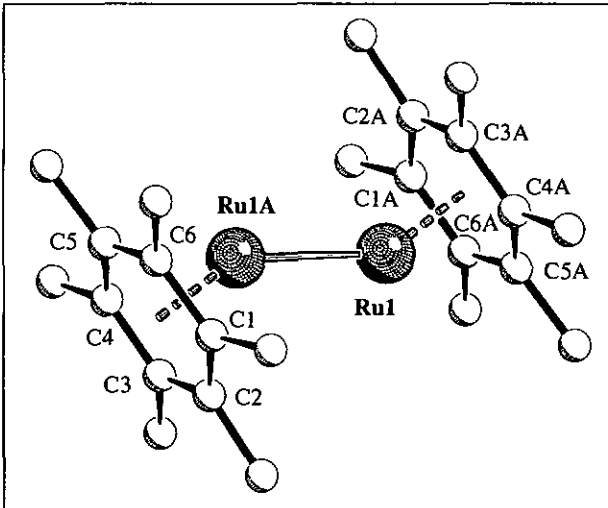
**Abb. 3.4:** Hydridbereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **3** bei  $-40$ ,  $-80$  und  $-95$  °C (von oben nach unten) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; das Singulett bei  $\delta$  -16.1 ist dem Komplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]\text{Cl}$  (Chloridsalz von **2**) zuzuordnen, der aus **3** in Dichlormethan entsteht

In Dichloromethan- $\text{D}_2$  sinkt die Koaleszenztemperatur für den Austauschprozeß der Hydrido-Liganden auf  $-60$  °C. Dementsprechend sind die Signale auch bei  $-95$  °C, der tiefsten meßbaren Temperatur, noch relativ breit. Dennoch läßt sich erkennen, daß im Hydridbereich zwei Signalsätze koexistieren (Abb. 3.4). Die beiden Hochfeldsignale überlagern sich zwar noch zu einem breiten Peak ( $\delta$  -17.9), die Tieffeldsignale separieren sich aber stärker voneinander und sind klar zu unterscheiden ( $\delta$  -2.7 und  $\delta$  -4.0). Dieser Befund läßt sich mit dem Auftreten zweier Isomere, die miteinander im Gleichgewicht stehen, erklären. Im einen der Isomere nehmen die Hexamethylbenzol-Liganden zueinander eine *trans*-Konfiguration ein, im anderen eine *cis*-Konfiguration (Schema 3.1). Während dieses Gleichgewicht im unpolaren Lösungsmittel Toluol ganz auf der Seite des *trans*-Isomers liegt, sind im polareren Lösungsmittel Dichloromethan beide Formen präsent. Ein derartiges lösungsmittelabhängiges Gleichgewicht zwischen *cis*- und *trans*-Isomeren wurde schon für den Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$  gefunden,<sup>145</sup> und ist auch für den zu **3** homologen Mesitylen-Osmium-Komplex berichtet worden.<sup>98</sup>



**Schema 3.1:** Gleichgewicht von *trans*- und *cis*-3 in Lösung  
sowie Bezeichnung der Hydrido-Liganden in 3

Die Molekülstruktur von 3 konnte durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bekräftigt werden. Ein Einkristall wurde durch Diffusion von Hexan in eine THF-Lösung von 3 bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gezüchtet. Die Struktur ist in Abb. 3.5 wiedergegeben, wichtige Bindungslängen finden sich in Tabelle 3.2.



**Abb. 3.5:** Struktur von 3

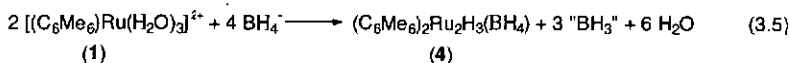
Tabelle 3.2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **3**

Atomabstände		Diederwinkel	
Ru(1)-Ru(1A)	2.679(2)	C(1)-C(6) /	180.0
Ru(1)-C(1)	2.19(1)	C(1A)-C(6A)	
Ru(1)-C(2)	2.29(1)		
Ru(1)-C(3)	2.24(1)		
Ru(1)-C(4)	2.20(1)		
Ru(1)-C(5)	2.20(1)		
Ru(1)-C(6)	2.19(1)		

Das Molekül besitzt  $C_1$ -Symmetrie, wobei sich das Inversionszentrum in der Mitte zwischen den beiden Rutheniumatomen befindet. Die ungenügende Kristallqualität und die Instabilität der Kristalle machten eine eindeutige Lokalisierung der Hydrido-Liganden unmöglich. Die Struktur bestätigt deshalb nur den dimeren Aufbau des Moleküls aus zwei Hexamethylbenzol-Ruthenium-Fragmenten. Der Abstand von 2.679(2) Å zwischen den Rutheniumatomen ist im Einklang mit einer Ru-Ru-Doppelbindung oder  $Ru_2H_2-4c-4e$ -Wechselwirkung. Komplex **3** kristallisiert in der stabileren *trans*-Konfiguration, wobei sich der Diederwinkel von 180 °C daraus ergibt, daß das zweite Hexamethylbenzol aus dem ersten durch die Inversionsoperation gebildet wird.

### 3.4 Synthese und Charakterisierung von $(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2H_3(BH_4)$ (**4**)

Komplex **4** läßt sich am besten darstellen, indem eine wäßrige Lösung des Triaquakomplexes  $[(\eta^6-C_6Me_6)Ru(H_2O)_3]^{2+}$  (I. als Sulfatsalz) mit einem starken Überschuß an festem Natriumborant (ca. 20 Äquivalente) versetzt wird (Gl. 3.5). Der während der heftigen Reaktion anfallende braune Niederschlag wird filtriert, mit Methanol gewaschen, und mit Tetrahydrofuran extrahiert. Verdampfen des Lösungsmittels gibt die reine, orangefarbene Verbindung **4**.



Es zeigte sich im Laufe unserer Untersuchungen, daß das Waschen mit Methanol für die Isolierung von **4** essentiell ist. Das Produkt **4** ist in dem polaren Lösungsmittel unlöslich und ihm gegenüber inert. Die in der Reaktion mit NaBH<sub>4</sub> anfallenden neutralen Verunreinigungen sind dagegen entweder methanollöslich oder gehen, wie z. B. Komplex **3**, durch Reaktion mit dem Lösungsmittel in methanollösliche Verbindungen über.

Komplex **4** ist auch durch Reaktion von **2** mit Boranatosalzen in organischen Lösungsmitteln oder durch Reaktion von **3** mit BH<sub>3</sub>·THF zugänglich. Beide Reaktionen sind von Bedeutung, um einen Einblick in die chemischen Beziehungen zwischen den verschiedenen Hydrido-Spezies des Aromat-Ruthenium-Fragmentes zu gewinnen. Vom synthetischen Standpunkt aus sind sie weniger wichtig, da die direkte Darstellung ausgehend von  $[(\eta^6-C_6Me_6)Ru(H_2O)_3]^{2+}$  (**1**) in der Durchführung wesentlich praktischer ist.

Der Boranato-Komplex **4** wurde durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (Tab. 3.1), eine Mikroanalyse und eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Er ist nach unserem Wissen erst der zweite Komplex, der den Boranato-Liganden in der verbrückenden  $\mu_2-\eta^1, \eta^1$ -Koordinationsform enthält. Der erste Vertreter ist der von Bergman *et al.* hergestellte, mit Komplex **4** isoelektronische Iridium-Komplex  $(\eta^5-C_5Me_5)_2Ir_2H_3(BH_4)$ .<sup>139</sup>

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Benzol-D<sub>6</sub>, Tab. 3.1, Abb. 3.6) zeigt bei Raumtemperatur neben dem Singulett der beiden chemisch äquivalenten Hexamethylbenzol-Ringe ( $\delta$  2.05) zwei breite Hydridsignale im Intensitätsverhältnis von 4:1 ( $\delta$  -12.4, 4H und  $\delta$  -18.4, 1H). Im Tieftemperaturspektrum (-60°C, Toluol-D<sub>8</sub>) ist das Tieffeld-Signal in ein scharfes Singulett ( $\delta$  -11.74, 2H) für die beiden terminalen Hydrido-Liganden (b. Zuordnung Abb. 3.6) und ein noch immer breites Signal ( $\delta$  -13.4, 2H) für die Wasserstoffatome zwischen den Rutheniumatomen und dem Boratom (c) separiert. Das

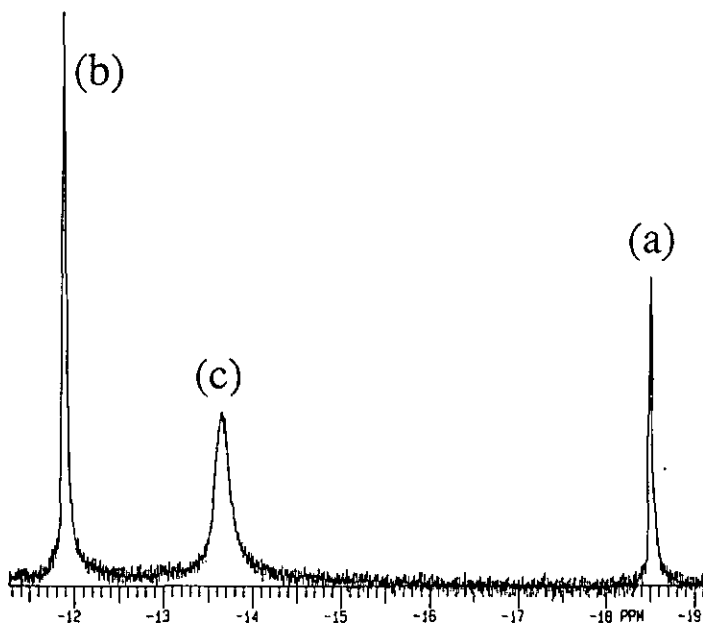
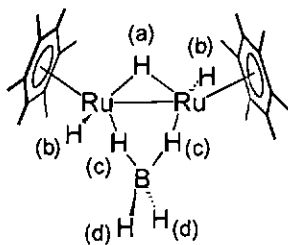
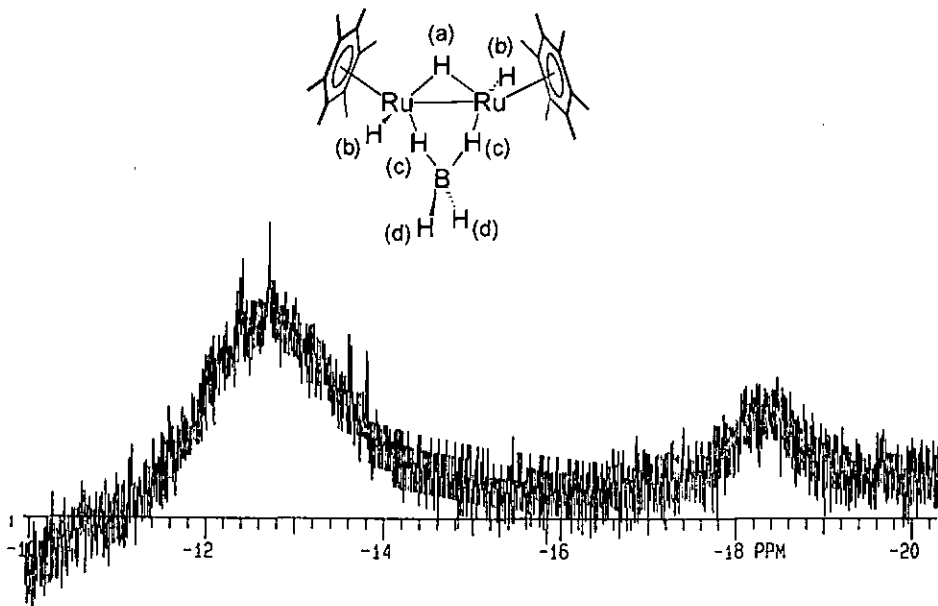


Abb. 3.6: Hydridbereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von 4 bei 21 °C (Benzol- $\text{D}_6$ , oben) und -60 °C (Toluol- $\text{D}_8$ , unten) sowie Zuordnung der Hydride a-d in 4

Hochfeldsignal ( $\delta$ -18.36) ist zu einem Singulett verengt, das dem verbrückenden Hydridoliganden (a) zuzuordnen ist. Die Resonanz der terminalen Wasserstoffatome des Boranato-Liganden (d) kann im 600 MHz-Spektrum auf der Tieffeldseite von TMS lokalisiert werden ( $\delta$ +3.2). Selbst bei  $-60^\circ\text{C}$  erscheint sie als sehr breites Signal. Die Entkopplung der  $^{11}\text{B}$ -Frequenz führt zu einer beträchtlichen Verschärfung der beiden Hydridresonanzen c und d, womit deren Zuordnung zu den Wasserstoffatomen des Boranato-Liganden bestätigt wird. Außerdem wird dadurch offenbar, daß die Breite dieser Signale zu großen Teilen aus der schnellen Relaxation der  $^1\text{H}$ -Kerne resultiert, die auf das Quadrupolmoment des benachbarten  $^{11}\text{B}$ -Kernes zurückzuführen ist. Die  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -Kopplung zwischen den terminalen und verbrückenden Hydrido-Liganden a und b konnte nicht aufgelöst werden, offensichtlich sind diese Kopplungskonstanten sehr klein. Das fluktionelle Verhalten der Liganden in **4** wird in Kapitel 3.6 analysiert.

Ein Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **4** und dem isoelektronischen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ir}_2\text{H}_3(\text{BH}_4)$  weist bei tiefen Temperaturen einen korrespondierenden Signalsatz für beide Verbindungen auf. Der wesentliche Unterschied besteht darin, daß für den Iridium-Komplex im beobachteten Temperaturbereich von  $-80$  bis  $25^\circ\text{C}$  keine Anzeichen für einen fluktionellen Prozeß der Liganden anzutreffen sind.<sup>139</sup>

Als schwierig erwies sich die Interpretation des IR-Spektrums (KBr-Preßling) von **4**. Neben den für die Hexamethylbenzol-Liganden charakteristischen Absorptionen treten fünf Banden auf. Eine starke Absorption bei  $1935\text{ cm}^{-1}$  ist auf die Ru-H<sub>1</sub> Valenzschwingung zurückzuführen. Eine starke Bande bei  $2355\text{ cm}^{-1}$  und eine schwache bei  $2250\text{ cm}^{-1}$  fallen in den Bereich von B-H Valenzschwingungen, zwei mittlere Banden bei  $1130$  und  $945\text{ cm}^{-1}$  lassen sich als BH<sub>2</sub>-Deformationsschwingungen erklären. Für den strukturell am nächsten gelegenen Fall des nichtverbrückenden, zweizählig an ein Metallatom koordinierenden Boranato-Liganden sind laut Literatur freilich für die B-H Valenz ein starkes Dublett mit  $50\text{-}80\text{ cm}^{-1}$  Aufspaltung im Bereich zwischen  $2400$  und  $2600\text{ cm}^{-1}$  sowie eine weitere starke Bande zwischen  $2400$  und  $2150\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten.<sup>134</sup> Für den analogen Iridium-Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ir}_2\text{H}_3(\text{BH}_4)$  finden Bergman *et al.* in der Tat drei starke Banden, wengleich die langwelligste dieser

Absorptionen mit  $2290\text{ cm}^{-1}$  bei einer merklich höheren Wellenzahl auftritt, als dieses in den einkernigen Komplexen der Fall ist. Andererseits ordnen die Autoren der Ir-H<sub>1</sub> Valenzschwingung zwei Absorptionen zu, was angesichts der symmetrischen Anordnung der beiden terminalen Hydrido-Liganden unverständlich ist, und unseren Befunden für **4** und **3** mit jeweils nur einer Ru-H<sub>1</sub>-Valenzbande für zwei terminale Liganden widerspricht.<sup>139</sup>

### 3.5 Molekülstruktur von $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{H}_3(\text{BH}_4)$ (**4**)

An einem Einkristall von **6** wurde eine Röntgenstrukturanalyse vorgenommen. Geeignete Kristalle bilden sich in einer Lösung des Komplexes in THF/Hexan (3:1) bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  als orange dünne Plättchen. Die Molekülstruktur von **4** beinhaltet erst die zweite strukturelle Beschreibung eines Boranato-Liganden, der die verbrückende  $\mu_2\text{-}\eta^1\text{,}\eta^1$ -Koordinationsform einnimmt. Das erste Beispiel findet sich im 1986 von R. Bergman *et al.* beschriebenen, strukturanalogen Iridiumkomplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ir}_2\text{H}_3(\text{BH}_4)$ .<sup>139</sup>

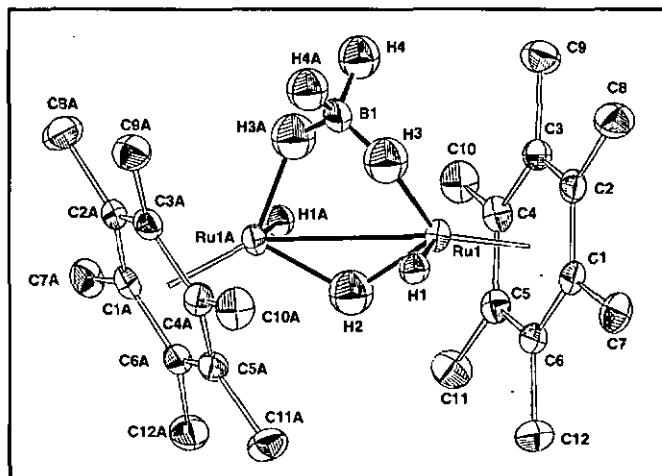


Abb. 3.7: Struktur von **4**

Die Molekülstruktur des neutralen Komplexes **4** ist in Abbildung 3.7 wiedergegeben, wichtige Bindungslängen und Winkel finden sich in Tabelle 3.3. Das Molekül besitzt eine C<sub>2</sub>-Drehachse, die durch B(1)-H(2) verläuft. Alle Wasserstoffatome wurden aus Elektronendichtedifferenzkarten entnommen; die Hydride am Ruthenium und am Bor konnten vollkommen verfeinert werden.

**Tabelle 3.3:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **4**

<i>Atomabstände</i>			
Ru(1)-Ru(1A)	2.895(1)	Ru(1)-H(1)	1.46(3)
Ru(1)-C(1-6)	1.72(1)	Ru(1)-H(2)	1.68(3)
Ru(1)-C(1)	2.202(3)	Ru(1)-H(3)	1.69(3)
Ru(1)-C(2)	2.220(3)	B(1)-H(3)	1.24(4)
Ru(1)-C(3)	2.284(3)	B(1)-H(4)	1.13(4)
Ru(1)-C(4)	2.294(3)	H(4)-H(9B)	2.74(8)
Ru(1)-C(5)	2.224(3)	H(4)-H(9C)	2.75(8)
Ru(1)-C(6)	2.202(3)	H(4)-H(9F)	2.19(3)
Ru(1)-B(1)	2.406(4)		
<i>Bindungswinkel</i>			
Ru(1A)-Ru(1)-H(1)	86(1)	B(1)-Ru(1)-H(3)	29(1)
Ru(1A)-Ru(1)-H(2)	31(2)	Ru(1A)-Ru(1)-H(3)	70(1)
H(4)-B(1)-H(3)	124(2)	Ru(1)-B(1)-H(3)	41(2)
B(1)-Ru(1)-H(1)	91(1)	Ru(1)-B(1)-Ru(1A)	74.0(2)
B(1)-Ru(1)-Ru(1A)	53.02(8)		
<i>Torsionswinkel</i>			
H(1)-Ru(1)-Ru(1A)-H(1A)			-172(2)
H(3)-Ru(1)-Ru(1A)-H(3A)			55(3)
<i>Diederwinkel</i>			
H(3)-B(1)-H(3A)/Ru(1)-Ru(1A)-H(2)			40(2)
H(3)-B(1)-H(3A)/H(4)-B(1)-H(4A)			65(3)
C(1-6)/C(1A-6A)			35.6(1)

Das Molekül ist aus zwei ( $\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6$ )Ru-Einheiten aufgebaut, die je einen terminalen Hydrido-Liganden enthalten und durch einen  $\mu_2$ -Hydrido-Liganden, einen  $\mu_2\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$ -

BH<sub>4</sub>-Liganden sowie eine Ruthenium-Ruthenium-Bindung verbunden sind. Der Ru-Ru-Abstand von 2.895(1) Å entspricht dem einer Einfachbindung bzw. einer Ru<sub>2</sub>H<sub>3c-2e</sub>-Bindung.

Die planaren Hexamethylbenzol-Ringe sind nicht symmetrisch an die Rutheniumatome gebunden. So erhöht sich der Abstand paarweise von Ru(1)-C(1) [2.202(3) Å] und Ru(1)-C(6) [2.202(3) Å] über Ru(1)-C(2) [2.220(3) Å] und Ru(1)-C(5) [2.224(3) Å] auf Ru(1)-C(3) [2.284(3) Å] und Ru(1)-C(4) [2.294(3) Å]. Diese zunehmende Aufweitung der Bindungslänge läßt sich durch die sterische Wechselwirkung des im Vergleich zum Hydrido-Liganden voluminösen Boranato-Liganden mit den Methylgruppen des Hexamethylbenzol-Liganden erklären. Dieser sterische Zwang ist zudem an der Nähe der terminalen Wasserstoffatome des Boranato-Liganden zu einigen der Wasserstoffatome der fehlgeordneten Methylgruppe an C(9) zu sehen: H(4)-H(9B): 2.738(79) Å, H(4)-H(9C): 2.745(79) Å, H(4)-H(9F): 2.193(34) Å. Diese Werte liegen nur knapp außerhalb bzw. innerhalb der Summe der van-der-Waals Kontakt-Radien für zwei Wasserstoffatome (2.4 Å).<sup>146</sup>

Das Boranat verliert im koordinierten Zustand seine tetraedrische Struktur. Der Winkel H(4)-B(1)-H(3) [124(2)°] ist zum Beispiel wesentlich größer als der im regelmäßigen Tetraeder anzutreffende [109.5°] und die von den terminalen Wasserstoffatomen H(4) und H(4A) mit B(1) aufgespannte Ebene nimmt zu der von den koordinierenden Wasserstoffatomen H(3) und H(3A) mit B(1) aufgespannten Ebene einen Winkel von 65(3)° anstelle eines rechten Winkels ein. Darüberhinaus ist der BH<sub>4</sub>-Ligand gegen das Ru-Ru-Gerüst verdrillt, der Diederwinkel zwischen den Ebenen, die durch Ru(1), Ru(1A) und H(2) sowie B(1), H(3) und H(3A) beschrieben werden, beträgt 40(2)°.

In 4 liegen alle B-H-Abstände klar innerhalb des Bereichs für kovalente Bindungen, wengleich sie für die verbrückenden Wasserstoffatome länger sind als für die terminalen. Im Gegensatz dazu fanden Bergman *et al.* für ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(BH<sub>4</sub>), daß die B-H-Abstände der die Iridium-Bor-Bindung verbrückenden Wasserstoffatome mit 1.77 Å länger waren, als für eine kovalente Bindung [1.27 Å] zu erwarten. Sie führten

diesen weitgehenden Transfer der Wasserstoffatome vom Bor- zu den Metallatomen als Hauptgrund für die starke Verzerrung des koordinierten Boranato-Liganden an.<sup>139</sup> Im analogen Ruthenium-Komplex **4** liegt dieser B-H-Abstand mit 1,24(4) Å innerhalb des kovalenten Bereichs, der Boranato-Ligand ist dennoch, wie oben ausgeführt, ebenfalls stark verzerrt. Dies führt uns zu der Schlußfolgerung, daß die Verzerrung des koordinierten BH<sub>4</sub> in beiden Komplexen auf die ungewöhnliche, verbrückende Koordinationsweise des Liganden und zudem auf die sterischen Anforderungen der (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)- bzw. der (η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)-Liganden zurückzuführen ist.

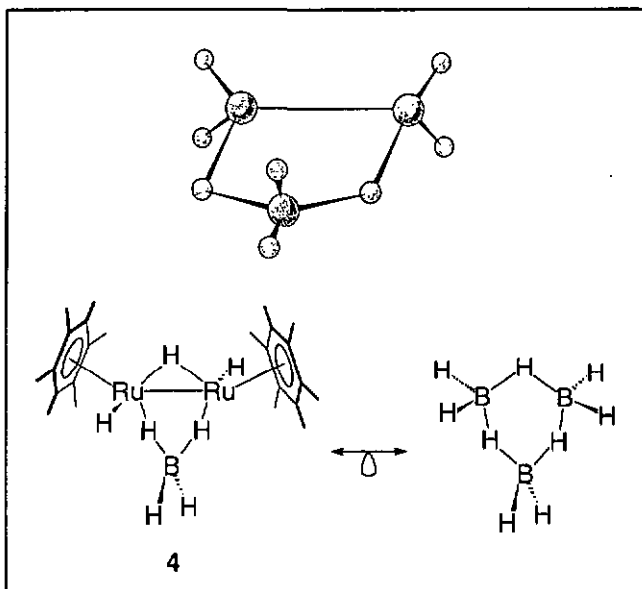


Abb. 3.8: Struktur von [B<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sup>147</sup> und Isolobalbeziehung zwischen **4** und dem hypothetischen Boran-Molekül B<sub>3</sub>H<sub>9</sub>

Ein interessanter Aspekt der Struktur von **4** ist die Analogie des Boranato-Komplexes zum hypothetischen  $B_3H_9$ -Molekül. Während das Anion  $[B_3H_8]^-$  kristallographisch<sup>148</sup> und spektroskopisch<sup>149</sup> gut charakterisiert worden ist, konnte das neutrale  $B_3H_9$  erstaunlicherweise bisher nicht isoliert werden.<sup>150</sup> Da sich das ( $\eta^6$ -Aromat)Ru-Fragment als isolobal zu einem BH-Fragment ansehen läßt,<sup>151</sup> kann **4** als zum Boran  $B_3H_9$  isolobales Metallboran interpretiert werden (Abb. 3.8). Diese Analogie zwischen Boran und Ruthenaboran zeigt sich auch im dynamischen Verhalten der Verbindungen in Lösung. Die Raumtemperatur  $^1H$ -NMR- und  $^{11}B$ -NMR-Spektren von  $[B_3H_8]^-$  zeigen, daß die terminalen und verbrückenden Wasserstoffatome fluxional sind. Alle Wasserstoffkerne und alle Borkerne sind äquivalent.<sup>149,152</sup> In Kap. 3.6 wird gezeigt, daß auch in **4** ein Austausch aller Hydride stattfindet.

### 3.6 Untersuchung des fluxionellen Verhaltens von



Die  $^1H$ -NMR-Daten von **4** bei 21°C und -60°C sind in Kapitel 3.4 interpretiert worden (Tab. 3.1). Bei tiefer Temperatur können den vier verschiedenartigen an das Ruthenium und das Bor gebundenen Hydriden vier Signale zugeordnet werden. Bei Raumtemperatur werden diese breiter und überlagern sich teilweise. Um die dahinterstehenden Austauschprozesse zu verstehen, wurde eine Benzol- $D_6$ -Lösung von **4** in Schritten von 10°C auf 60°C erhitzt. Aufgrund der thermischen Instabilität der Verbindung war die Auswertung dieser Aufnahmen schwierig. Die Zersetzung führt zwar nicht zur Ausbildung zusätzlicher Signale im Hydridbereich, erschwert aber die Analyse der im Koaleszenzbereich ohnehin nicht gut von der Grundlinie zu unterscheidenden Signale. Als wichtige Hilfe für die Untersuchung erwiesen sich die Integrationskurven, die eine problemlose Ortung der breiten Signale auch dann noch ermöglichten, als diese den Spektren nur noch unter Schwierigkeiten zu entnehmen waren. Die nur im 600 MHz Spektrum bei -60°C aufgefundene Resonanz der terminalen Wasserstoffatome des Boranato-Liganden (d) konnte für diese Untersuchungen nicht zu Hilfe genommen werden.

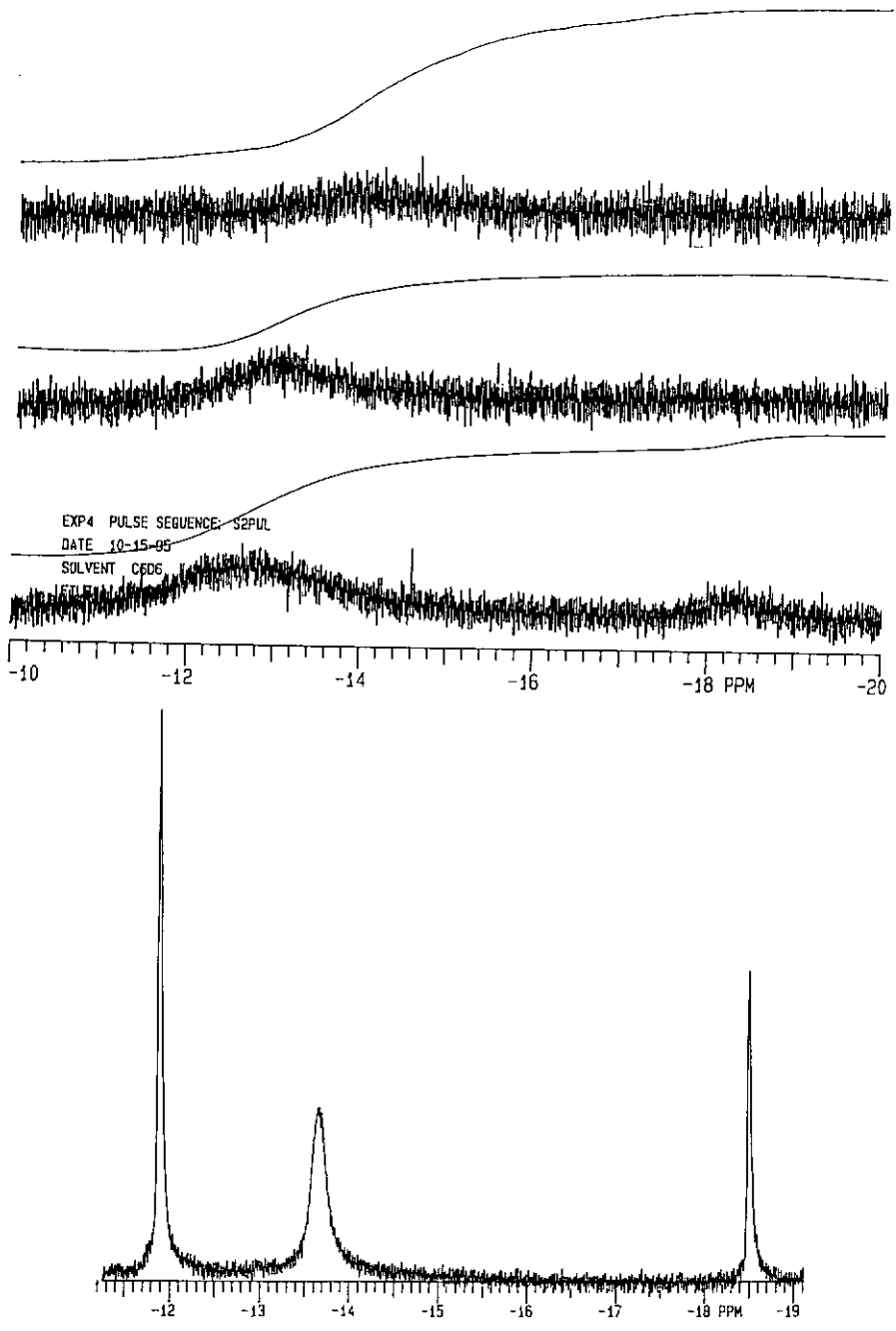


Abb. 3.9: Hydridbereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **4** bei 60, 40, 21 (Benzol- $\text{D}_6$ ) und  $-60^\circ\text{C}$  (Toluol- $\text{D}_8$ ) (von oben nach unten)

Die Ergebnisse der Hochtemperatur- $^1\text{H}$ -NMR-Messungen von **4** lassen zwei unabhängige fluktionelle Prozesse erkennen (Abb. 3.9). Einer betrifft die terminalen (b) und den verbrückenden (a) Hydrido-Liganden, der andere die verbrückenden (c) und die terminalen (d) Wasserstoffatome des Boranato-Liganden. So koaleszieren die Resonanzen für die Hydrido-Liganden a und b bereits bei  $40^\circ\text{C}$ , während die Resonanz der Wasserstoffatome c noch als sehr breites Signal ( $\delta$ -13.4) detektiert wird. Bei  $60^\circ\text{C}$  ergeben die Hydrido-Liganden a und b dann ein einziges sehr breites Signal ( $\delta$ -14.0), während das Signal der Wasserstoffatome c jetzt gänzlich verschwunden ist, d. h. daß für den den Boranato-Liganden betreffenden dynamischen Prozeß die Koaleszenztemperatur erreicht ist.

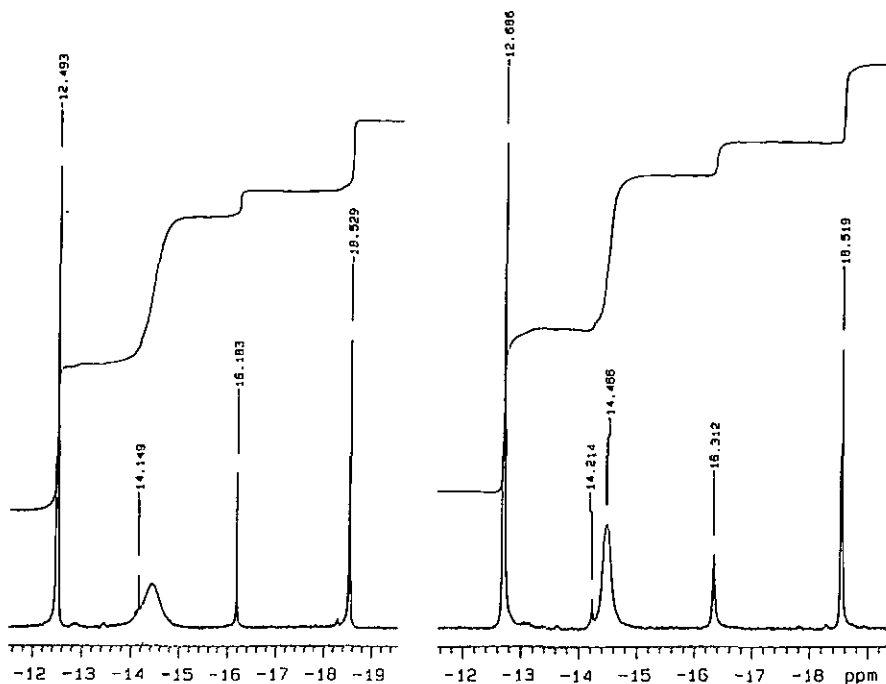


Abb. 3.10: Hydridbereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **4** bei  $-40$  (links) und  $-95^\circ\text{C}$  (rechts) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

Diese Interpretation wird durch die temperaturabhängigen Spektren von **4** in Dichlormethan- $D_2$  bestätigt, die trotz partieller Zersetzung zu  $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-H)_3]Cl$  (Chloridsalz von **2**) ( $\delta$  2.31, -16.10) und  $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-H)_2(\mu_2-Cl)]Cl^{89}$  ( $\delta$  2.21, -14.05) aufgenommen werden konnten (Abb. 3.10). Bei  $-40^\circ C$  wird das gleiche Bild erhalten wie in Toluol- $D_8$  bei  $-60^\circ C$  (Tab. 3.1). Ein Vergleich der Linienbreiten im Laufe des weitergehenden schrittweisen Herunterkühlens auf  $-95^\circ C$  ergab, daß die Singulets der Hydrido-Liganden b ( $\delta$  -12.67) und a ( $\delta$  -18.52) sich nicht mehr änderten, während das Signal der Wasserstoffatome c ( $\delta$  -14.5) sich weiterhin verengte. Diese Verengung kann nur durch eine anhaltende Verlangsamung des fluktionellen Prozesses des Boranato-Liganden erklärt werden, da der Einfluß des Quadrupolmomentes des  $^{11}B$ -Kernes (der in Toluol bei  $-60^\circ C$  klar zu sehen ist) beim Herunterkühlen zum gegenteiligen Effekt, einer Verbreiterung des Signals, führen sollte. Im Rahmen der NMR-Zeitskala ist der Austausch der Hydrido-Liganden also in  $CD_2Cl_2$  bei  $-60^\circ C$  bereits eingefroren, der dynamische Prozeß des Boranato-Liganden aber noch nicht.

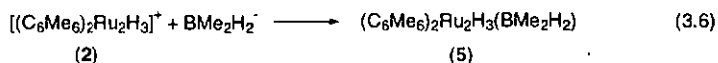
Die beiden unabhängigen dynamischen Prozesse, die sich für **4** aus den temperaturabhängigen  $^1H$ -NMR-Messungen ergeben, sind jeder für sich in anderen Komplexen beobachtet worden. So findet sich ein Austausch der verbrückenden und der terminalen Wasserstoffatome von Boranato-Liganden für viele  $\eta^1$ -,  $\eta^2$ - und  $\eta^3$ -koordinierende  $BH_4$ -Liganden (Kap. 3.1). Ein Ligandenplatztausch zwischen terminalen und verbrückenden Hydrido-Liganden wird z. B. für  $[(\eta^5-C_5Me_5)_2Ir_2(PMe_3)_2H_2(\mu_2-H)]PF_6^{100}$  und für  $(\eta^5-C_5Me_5)Ru(\mu_2-SiEt_2H)_2(\mu_2-H)RuH(\eta^5-C_5Me_5)^{153}$  berichtet; das letztere Phänomen liegt außerdem auch der Fluxionalität von  $(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2H_4$  (**3**) zugrunde (Kap. 3.3).

Diese beiden dynamischen Prozesse für **4** werden allerdings von einem Gesamtaustausch aller Hydride a-d überlagert, der relativ zur NMR-Zeitskala langsam ist, aber chemisch nachgewiesen werden kann. Dafür wurde zum in Aceton- $D_6$  gelösten Hexafluorophosphatsalz des deuterierten Komplexes **2**,  $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-D)_3][PF_6]$ , bei  $-80^\circ C$   $[PPN][BH_4]$  zugegeben. Da die Bildung von **4** bei tiefen Temperaturen nicht vonstatten ging, wurde die Lösung für 5 min auf Raumtemperatur erwärmt. Das direkt

im Anschluß bei  $-80^{\circ}\text{C}$  aufgenommene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum enthüllt für die Hydridsignale a-c die auch in den anderen Spektren gefundenen Integrationsverhältnisse (1:2:2). Anstelle eines erhöhten Deuterierungsgrades der Hydrido-Positionen am Boranato-Liganden findet sich also ein gleichstarker Deuterierungsgrad für alle Hydrido-Positionen. Dieses kann nur mit einem Gesamtaustausch aller Hydride a-d erklärt werden.

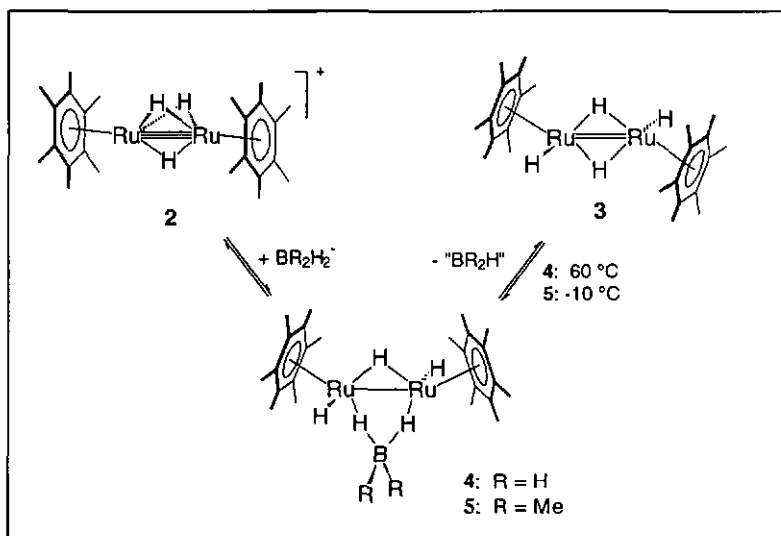
### 3.7 Charakterisierung von $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{H}_3(\text{BMe}_2\text{H}_2)$ (5)

Die Darstellung von  $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{H}_4$  (3) in reiner Form ist uns nur unter Verwendung des Hydridondonors  $\text{LiBMe}_2\text{H}_2$  gelungen (Kap. 3.3). Die Zugabe einer Hexanlösung des Reagenzes zu einer Suspension von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3][\text{PF}_6]$  (Hexafluorophosphatsalz von 2) in Hexan führt zur Bildung eines kaum hexanlöslichen, hellgelben Produktes, das mit Wasser zu 3 weiterreagiert. Gestützt auf seine temperaturabhängigen  $^1\text{H-NMR}$ -Daten (Tab. 3.1) und sein chemisches Verhalten haben wir dieses Zwischenprodukt als den neutralen Dimethylboranato-Komplex  $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{H}_3(\text{BMe}_2\text{H}_2)$  (5) identifiziert (Gl. 3.6). Seine sehr ausgeprägte Tendenz, sich auch ohne Zugabe von Wasser zu 3 sowie einer weiteren nicht identifizierten Hexamethylbenzol-Ruthenium Hydrido-Spezies [ $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  2.26 (s, 18H,  $\text{C}_6\text{Me}_6$ ),  $\delta$  -15.41 (s, 3 oder 4H, Hydrido-Liganden)] zu zersetzen, erschwerte die Untersuchungen. Die Verbindung ist nur unterhalb von  $-10^{\circ}\text{C}$  oder in Anwesenheit von überschüssigem  $\text{LiBMe}_2\text{H}_2$  ausreichend stabil.



Für eine kernresonanzmagnetische Charakterisierung (Tab. 3.1) wurde der gelbe Feststoff bei  $-40^{\circ}\text{C}$  von der Hexansuspension abfiltriert, hexangewaschen, getrocknet und anschließend in Toluol- $\text{D}_8$  aufgenommen. Das Tieftemperaturspektrum bei  $-70^{\circ}\text{C}$  zeigt zwei Hydridsingulets im Integrationsverhältnis 1:2 ( $\delta$  -10.14 und  $\delta$  -11.88), sowie

ein Singulett für die Hexamethylbenzol-Liganden bei  $\delta$  2.07. Bei 0°C existiert dagegen im Hydridbereich nur ein scharfes Singulett ( $\delta$  -11.37) als gemittelttes Signal der beiden Tieftemperaturresonanzen. Die Koaleszenztemperatur des zugehörigen fluktionellen Prozesses liegt bei ca. -40°C. Dieser Befund entspricht dem Vorhandensein von zwei terminalen und einem verbrückenden Hydrido-Liganden, die untereinander in schnellem Austausch stehen. Die verbrückenden Wasserstoffatome des  $\text{BMe}_2\text{H}_2$ -Liganden konnten allerdings nicht aufgefunden werden, vermutlich aufgrund zu schneller Relaxation infolge des Quadrupolmomentes des benachbarten  $^{11}\text{B}$ -Kernes. Die Signale der zwei Methylgruppen erscheinen zudem als nur schlecht aufgelöst und schwer zu interpretieren bei  $\delta$  1.



Schema 3.2: Analoge Bildung und thermische Zersetzung von 4 und 5

Das überzeugendste Argument für die vorgeschlagene Struktur von 5 als Dimethylboranato-Komplex besteht in der Analogie seines chemischen Verhaltens im Vergleich zu dem des Boranato-Komplexes 4 (Schema 3.2): Beide Komplexe entstehen bei der Umsetzung des Hexafluorophosphatsalzes von 2 mit dem entsprechenden

Boranat-Anion, und beide verlieren beim Erwärmen "BR<sub>2</sub>H" unter Ausbildung von **3**. Während dieser Zersetzungsprozeß für **4** nur bei 60°C vonstatten geht, wie mit Hilfe von <sup>1</sup>H-NMR-Messungen ermittelt, ist er für **5** bereits binnen einer Stunde bei Raumtemperatur komplett. Die Molekülstruktur von **4** enthüllt sterische Zwänge zwischen den terminalen Wasserstoffatomen des Boranato-Liganden und den Methylgruppen der Hexamethylbenzol-Liganden (Kap. 3.5). Es ist ersichtlich, daß diese im analogen **5**, der am Boratom über voluminöse Methylgruppen anstelle der terminalen Wasserstoffatome verfügt, beträchtlich stärker sind, womit die höhere Instabilität von **5** verständlich wird.

### 3.8 Charakterisierung von (η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)RuH<sub>4</sub> (**6**)

Bei der Umsetzung des Trihydrido-Komplexes [(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-H)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (**2**) mit NaBH<sub>4</sub> im Zweiphasensystem entsteht neben den Komplexen (η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (**3**) und (η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>H<sub>3</sub>(BH<sub>4</sub>) (**4**) eine weitere Hydrido-Spezies, die sich im Verlaufe von einer Stunde unter Bildung von **3** zersetzt. Diese sehr instabile Verbindung identifizieren wir, gestützt auf ihre IR- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten (Tab. 3.1) sowie auf ihr chemisches Verhalten, als den einkernigen Polyhydrido-Komplex<sup>154</sup> (η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)RuH<sub>4</sub> (**6**).

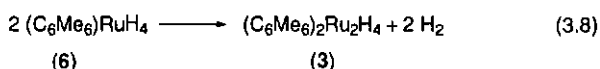
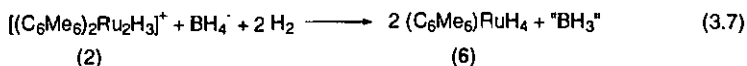
Im Festkörper IR-Spektrum findet sich neben den für Hexamethylbenzol-Liganden typischen Absorptionen nur eine starke Bande bei 2000 cm<sup>-1</sup>, die der Ru-H<sub>1</sub>-Valenzschwingung. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Benzol-D<sub>6</sub>, Tab. 3.1) weist die Resonanz des aromatischen Liganden (δ 2.05) und ein scharfes Singulett im Hochfeldbereich des Spektrums (δ -10.52) auf. Die Integration der beiden Signale ergibt einen Wert von vier oder fünf Hydrido-Liganden pro aromatischem Liganden. Für das Hydridsignal findet sich in dem in Toluol-D<sub>8</sub> beobachtbaren Temperaturbereich kein Anzeichen für das Vorhandensein eines dynamischen Austauschprozesses zwischen verbrückenden und terminalen Hydrido-Liganden. Komplex **6** sublimiert im Gegensatz zu den ebenfalls neutralen Zweikernern **3** und **4** (10<sup>-3</sup> mbar, 120 °C). Anhand dieser Daten läßt sich

postulieren, daß **6** ein neutraler einkerniger Komplex ist, in dem neben dem Hexamethylbenzol-Liganden nur terminale Hydrido-Liganden an das Rutheniumatom koordiniert sind.

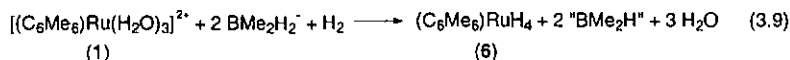
Derartige einkernige Polyhydrido-Komplexe sind für späte Übergangsmetallkomplexe beschrieben worden, z. B. mit dem Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrH}_4,^{155} (\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{OsH}_5,^{156} (\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReH}_6^{157}]$ , dem isoelektronischen Hydrotrispyrazolylborato-Liganden  $[\text{HB}(3,5\text{-MeN}_2\text{C}_3\text{H})_3\text{RhH}_4,^{158} \text{HB}(3,5\text{-MeN}_2\text{C}_3\text{H})_3\text{-IrH}_4,^{159} \text{HB}(3,5\text{-MeN}_2\text{C}_3\text{H})_3\text{RuH}_5^{160}]$ , oder auch mit Triphenylphosphan  $[(\text{PPh}_3)_3\text{RuH}_4]^{161,162}$ . Unseres Wissens ist **6** der erste Vertreter, der einen Aromaten als Liganden enthält; Werner *et al.* versuchten vergeblich, den homologen Mesitylen-Osmium-Komplex herzustellen.<sup>98</sup> Alle genannten Polyhydrido-Komplexe stellen elektronisch gesättigte Systeme mit 18 Valenzelektronen dar. Es ist zu erwarten, daß auch **6** dieser Regel entspricht. Obwohl die <sup>1</sup>H-NMR-Integration eher auf fünf als auf vier Hydrido-Liganden pro Hexamethylbenzol deutet, formulieren wir die Verbindung deshalb als Tetrahydrido-Komplex.

Der Polyhydrido-Komplex **6** entsteht wahrscheinlich aus **2** unter Aufnahme eines Hydrides und zweier Moleküle Wasserstoff (Gl. 3.7). Wird die Umsetzung mit NaBH<sub>4</sub> direkt vom Triaqua-Komplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  (**1**) ausgehend durchgeführt, so entstehen, wie in der Reaktion ausgehend von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$  (**2**), ebenfalls die drei Komplexe **3**, **4** und **6** (neben minoritären Produkten). In diesem Fall ist der Anteil am Polyhydrido-Komplex **6** aber zuungunsten des dimeren Hydrido-Komplexes **3** wesentlich höher; letzterer bildet sich erst im Laufe einiger Stunden durch Zerfall von **6**. Dieser höhere Anteil an **6** läßt sich auf die erhöhte Wasserstoffproduktion im Laufe der Reaktion zurückführen: Während der zunächst stattfindenden Bildung von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$  (**2**) werden drei Äquivalente "BH<sub>3</sub>" freigesetzt (Schema 2.4), welche Hydrolyse zu Borsäure und neun Äquivalenten Wasserstoff erleiden. Wenn **2** dann *in situ* mit den weiteren NaBH<sub>4</sub>-Äquivalenten zu den neutralen Folgeprodukten reagiert, führt die hohe H<sub>2</sub>-Konzentration in höherem Maße zur Bildung des Polyhydrido-Komplexes **6** (Gl. 3.7). In der Folge nimmt die H<sub>2</sub>-Konzentration in der

Lösung wieder ab, **6** verliert ein Molekül Wasserstoff und dimerisiert zu **2** (Gl. 3.8). Im Einklang damit bildet sich **2** in Aceton-Lösung sehr schnell aus **6**, da Aceton unter Bildung von Isopropanol als Wasserstoffakzeptor wirkt. Die Umkehrung dieser Reaktion, d. h. die Spaltung von **3** mit Wasserstoff konnte mit einem H<sub>2</sub>-Druck von 2 bar nicht erreicht werden.



Die Isolierung der reinen Substanz **6** läßt sich erreichen, indem seine im Vergleich zu **3** höhere Säurestabilität ausgenutzt wird. Während **3** in einem Zweiphasensystem, dessen wäßrige Phase auf pH 3 eingestellt ist, unter Verlust eines Hydrido-Liganden zum wasserlöslichen Kation **2** reagiert (Schema 3.3), ist **6** bei diesem pH Wert stabil. Um die Bildung des nicht abtrennbaren Boranato-Komplexes **4** zu vermeiden, wird anstelle von NaBH<sub>4</sub> das Reagenz LiBMe<sub>2</sub>H<sub>2</sub> verwendet. Dessen Zugabe zu einer Suspension des Sulfatsalzes von **1** ( $[(\eta^6-C_6Me_6)Ru(H_2O)_3][SO_4]$ ) in Hexan / Benzol ergibt einen braunen Niederschlag in oranger Lösung. Die Hydrolyse mit einer übersättigten wäßrigen KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Lösung führt zu einer heftigen Reaktion, wobei das KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> als nichtkoordinierender Puffer zum Aufrechterhalten des gewünschten pH-Bereiches (pH 3-4) dient. Nach 15-minütigem Rühren des Zweiphasensystems findet sich in der organischen Phase gemäss <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur noch der Polyhydrido-Komplex **6** (Gl. 3.9).



Die oben angeführte Sublimationsfähigkeit des Komplexes **6** läßt sich leider nicht zur Isolierung der Verbindung nutzen. Das bei der nötigen Temperatur von 120 °C infolge

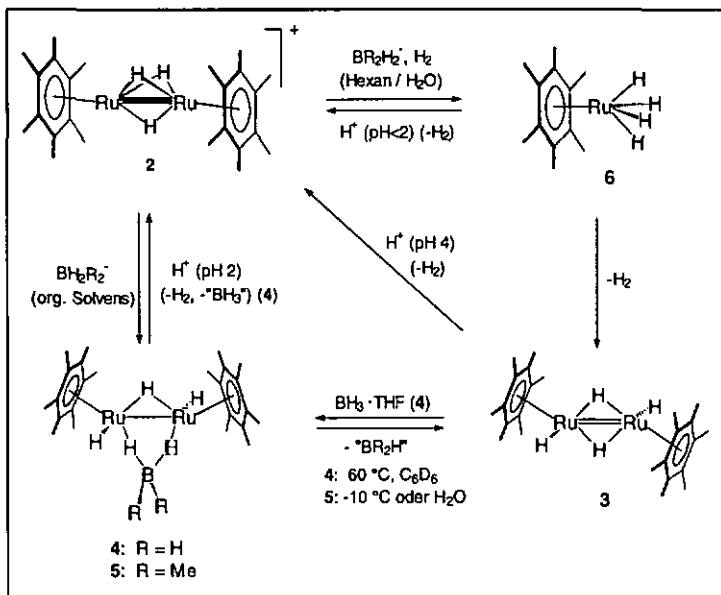
thermischer Zersetzung in hohem Masse anfallende freie Hexamethylbenzol sublimiert ebenfalls und findet sich im Überschuss am Sublimationsfinger wieder.

Die Lösung von **6** sowie deren Rückstand nach dem Abziehen des Lösungsmittels haben eine schwach rote Farbe. Nachdem der isoelektronische Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrH}_4$ <sup>155</sup> aber als farblos beschrieben wurde, nehmen wir an, daß **6** ebenfalls farblos ist und die Farbtonung nur von äußerst geringen Verunreinigungen des intensiv violetten Komplexes **3** herrühren.

### 3.9 Chemische Beziehungen der Komplexe **2** bis **6**

Die Möglichkeiten, die Komplexe **2** bis **6** chemisch ineinander zu überführen, werden in Schema 3.3 gezeigt. Die Darstellung von **4** durch Addition von  $\text{BH}_4^-$  zu **2** erfolgt durch Zugabe von  $\text{NaBH}_4$  oder  $[\text{PPN}]\text{BH}_4$  zum Hexafluorophosphatsalz von **2** in THF oder Aceton. Die sofortige Bildung des Produktes kann durch den raschen Farbwechsel der Lösung von rot nach orange verfolgt werden. Gemäß <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wird **2** vollständig in **4** überführt, ohne daß Nebenprodukte anfallen. Interessant ist hier der Einfluß des Lösungsmittels (vgl. Kap. 1.1.1): während die Umsetzung von **2** mit  $\text{BH}_4^-$  im polaren und protischen Lösungsmittel Wasser zum Gemisch der Komplexe **3** und **4** führt (Kap. 3.2), ergibt sie in aprotischen organischen Lösungsmitteln ausschließlich **4**. Die Addition von  $\text{BMe}_2\text{H}_2^-$  an **2**, um zum Dimethylboranato-Komplex **5** zu gelangen, erfolgt in analoger Weise durch Zugabe von  $\text{LiBMe}_2\text{H}_2$  zum Hexafluorophosphatsalz von **2** in Hexansuspension.

Die formale Addition eines Hydrid-Anions an **2**, um zu **3** zu gelangen, ist nicht direkt möglich. Diese Umsetzung kann nur indirekt durch die intermediäre Bildung des Dimethylboranato-Komplexes **5** und dessen thermische Zersetzung oder Hydrolyse erreicht werden.



Schema 3.3: Chemische Beziehungen der Komplexe 2 bis 6.

Komplex 4 ist aus 3 durch Reaktion mit  $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$  zugänglich. Die Umsetzung erfolgt sofort und ist vollständig. Die Abstraktion von "BH<sub>3</sub>" andererseits, um von 4 zu 3 zu gelangen, ist schwierig. Übliche BH<sub>3</sub>-Abstraktoren<sup>143</sup> wie Triethylamin oder Dimethylsulfid zeigten keine Wirkung. Die Reaktion kann aber thermisch durchgeführt werden, indem eine Benzol-D<sub>6</sub>-Lösung von 4 auf 60 °C erhitzt wird. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt nach 10 min, daß sich bereits ca. 20% des Boranatokomplexes 4 zu 3 zersetzt haben. Nach 1 Stunde ist das Hexamethylbenzol-Signal von 3 bereits stärker als das von 4. Allerdings weist das noch stärkere Signal für unkoordiniertes Hexamethylbenzol darauf hin, daß die Grenze für diese thermische Umwandlung in der thermischen Instabilität der neutralen Aromat-Ruthenium-Hydrido-Komplexe liegt.

Der hydridische Charakter der Hydrido-Liganden in 3 und 4 führt dazu, daß beide Komplexe unter Einwirkung von Brønstedt-Säuren Hydridabstraktion unter Entwicklung von Wasserstoff geben. Im Zweiphasensystem aus Hexan und Wasser, das

mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert ist, bildet sich so das Sulfatsalz von **2** zurück. Dabei ist der Boranato-Komplex **4** säureresistenter als der Hydrido-Komplex **3**: während **3** bereits bei pH 4 reagiert, setzt sich **4** erst bei pH 2 um.

Der Polyhydrido-Komplex **6** bildet sich unter Einwirkung von Boranato-Reagenzien auf **2**. Zu seiner Bildung scheint *in situ* gebildeter Wasserstoff nötig zu sein. Unter Wasserstoffverlust dimerisiert er leicht zu **3**. Wie die Komplexe **3** und **4** reagiert **6** unter Einwirkung von Säure und Entwicklung von H<sub>2</sub> zu **2** zurück. Allerdings ist dafür ein pH < 2 nötig. Der Unterschied in der Säurestabilität von **3** und **6** wird zur Darstellung einer reinen Lösung von **6** unter Einstellung eines pH 3 ausgenutzt (Kap. 3.8).

### 3.10 Weitere beobachtete Hexamethylbenzol-Ruthenium-Komplexe mit Hydrido-Liganden

Bei der Umsetzung von **1** mit NaBH<sub>4</sub> im Zweiphasensystem Wasser / Hexan entstehen neben den beschriebenen Komplexen **3**, **4** und **6** zwei weitere Hydrido-Komplexe der Hexamethylbenzol-Ruthenium-Einheit. Es ist uns nicht gelungen, diese Verbindungen (**A** und **B**) zu isolieren und zu charakterisieren. Im folgenden sollen die Erkenntnisse über diese beiden Komplexe dennoch zusammengestellt werden.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in Benzol-D<sub>6</sub> treten das Hexamethylbenzol-Signal von **A** bei δ 2.17 und sein Hydridsignal als Singulett bei δ -13.79 auf. Für **B** erscheinen die Hexamethylbenzol-Resonanz bei δ 2.03 und das Hydridsignal ebenfalls als Singulett bei δ -12.66. Während das Hydridsignal von **A** bis -80 °C (Toluol-D<sub>8</sub>) unverändert bleibt, zeigt das von **B** fluxionelles Verhalten. Bei -80 °C ist es in die Basislinie eingegangen, die Koaleszenztemperatur also erreicht. **A** kann sublimiert werden, **B** aber nicht (10<sup>-3</sup> mbar, 110 °C). Außerdem erhöht sich in Lösung die Menge von **B** langsam zuungunsten der Menge von **A**. Auf der Grundlage dieser Beobachtungen läßt sich postulieren, daß **B** ein zweikerniger Komplex mit terminalen und verbrückenden Hydrido-Liganden ist, der sich aus dem einkernigen Hydrido-Komplex **A** bildet.

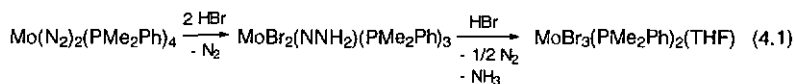
Die beiden Komplexe **A** und **B** sind auch als Hauptprodukte aus der Reaktion von  $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{H}_4$  (**3**) mit Alkoholen (MeOH, EtOH, <sup>1</sup>PrOH) zugänglich, wobei die Zugabe von Base (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder KOMe) die Umsetzung beschleunigt. Da Alkohole in basischem Milieu als Hydridüberträger bekannt sind, läßt sich vermuten, daß es sich bei **A** und **B** um Hexamethylbenzol-Hydrido-Komplexe des Ruthenium mit einem Aromat : Hydrido-Verhältnis handelt, das über dem von Komplex **3** liegt, d. h. höher als **2** ist. Leider ist diese Reaktion von **3** mit Alkoholen stets von Zersetzung begleitet. Diese führt zur Bildung von freiem Hexamethylbenzol, d.h. zur Spaltung der Aromat-Ruthenium-Bindung, und zur Bildung einer Vielzahl von Nebenprodukten. Eine verlässliche Integration der Hydrido-Liganden im Verhältnis zu den aromatischen Liganden konnte deshalb nicht durchgeführt werden.

Wird die Umsetzung von **1** oder **2** mit LiBMe<sub>2</sub>H<sub>2</sub> oder auch LiBEt<sub>3</sub>H ('Superhydrid') in Anwesenheit von THF durchgeführt, so entsteht ein weiterer Aromat-Ruthenium-Hydrido-Komplex. Selbst Spuren von THF führen dazu, daß die Reaktion nach Gl. 3.4 nicht klar zu **3**, sondern vor allem zu diesem Produkt führt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Benzol-D<sub>6</sub>) zeigt die Verbindung eine Hexamethylbenzol-Resonanz bei δ 2.08 und ein Hydrid-Singulett bei δ -13.59. Für das isoelektronische  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}$ -System fanden Bergman *et al.* ebenfalls, daß die Anwesenheit von THF den üblichen Verlauf ihrer Reaktion mit Boranato-Reagenzien verändert. Sie identifizierten das gebildete Produkt als  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrH}_3[\text{Li}(\text{THF})_x]$ .<sup>139</sup> Eine analoge Formulierung unseres mit THF entstehenden Produktes als  $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuH}_3[\text{Li}(\text{THF})_x]$  bietet sich deshalb an, auch wenn seine Isolierung und Charakterisierung nicht gelungen ist.

## 4. Zweikernige Hexamethylbenzol-Ruthenium-Komplexe mit verbrückendem Hydrazin-Liganden

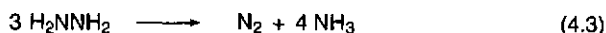
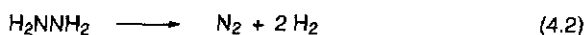
### 4.1 Die Koordinationschemie des Hydrazin

Die Motivation für die Erforschung der Koordinationschemie des Hydrazin ist hauptsächlich darauf gegründet, daß Hydrazido-Komplexe als Intermediate in der natürlichen Stickstoff-Fixierung, d. h. in der Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak unter katalytischer Wirkung des Enzyms Nitrogenase, angesehen werden. Zum Beispiel konnte Hydrazin nachgewiesen werden, nachdem Nitrogenase, während sie sich aktiv im Prozeß der Stickstoff-Reduktion befand, mit Säure oder Base gequenchet worden war<sup>163</sup>. Einblicke in die Koordinationschemie des Hydrazin könnten somit von Bedeutung auf der Suche nach katalytischen Systemen sein, die die künstliche Stickstoff-Reduzierung mit weitaus geringerem Energieaufwand ermöglichen würden, als dies mit der gängigen Methode des Haber-Bosch-Prozesses der Fall ist.<sup>164</sup> Folgende Ergebnisse sind in dieser Hinsicht von exemplarischer Bedeutung: Dilworth *et al.* wiesen Hydrazido(2-)-Komplexe als Intermediate in der stöchiometrischen Reduzierung koordinierten Stickstoffs zu Ammoniak nach (Gl. 4.1)<sup>165</sup> und Schrauzer *et al.* fanden, daß die *in situ*-Reduktion von Stickstoff mit Vanadium(II)-Pyrocatechol-Komplexen schrittweise über Diazen und Hydrazin zu Ammoniak verläuft,<sup>166</sup> während sie mit einer  $V(OH)_2/Mg(OH)_2$ -Suspension auf der Stufe des Hydrazins endet.<sup>167</sup>

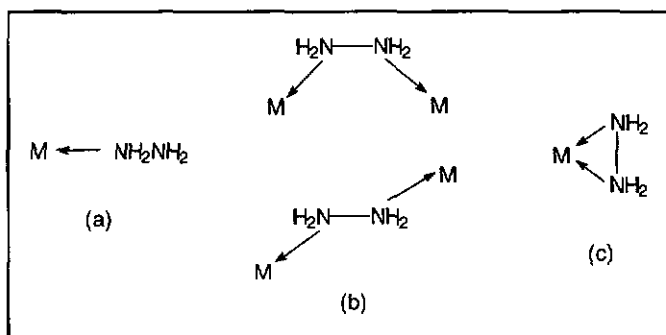


Ein weiterer Impetus für die Erforschung der Chemie des Hydrazins ergab sich aus der Verwendung des Moleküls als Treibstoff in der Raumfahrt.<sup>168</sup> Der Einsatz von Übergangsmetallen ist hierfür von Bedeutung, weil diese unter geeigneten Bedingungen die Zersetzung von reinem Hydrazin durch den blossen Kontakt mit der Verbindung zu katalysieren vermögen, d.h. die Zersetzung ohne eine pyrotechnische oder elektrische

Zündung von außen ermöglichen.<sup>169</sup> Mit fixiertem Ruthenium ist z. B. die Zersetzung bei 60-160 °C gründlich untersucht worden. Sie führt zur Bildung von Stickstoff und Wasserstoff (Gl. 4.2) sowie in einer gleichzeitig ablaufenden Konkurrenzreaktion zur Bildung von Stickstoff und Ammoniak (Gl. 4.3).<sup>170</sup>



Hydrazin verfügt über zwei Stickstoffatome, die beide über ihr freies Elektronenpaar in der Lage sind, an ein Übergangsmetallatom zu koordinieren. Hydrazinhaltige Übergangsmetall-Komplexe sind erst 1996 in einem Übersichtsartikel zusammengestellt worden.<sup>171</sup> Für den Hydrazin-Liganden sind drei Koordinationsformen bekannt: einzähnig an ein Metallzentrum ( $\mu_1\text{-}\eta^1$ ), zweizähnig an ein Metallzentrum ( $\mu_1\text{-}\eta^2$ ), und zweizähnig an zwei Metallzentren ( $\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1$ , *biseinzähnig*) (Abb. 4.1).<sup>171</sup>



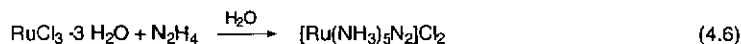
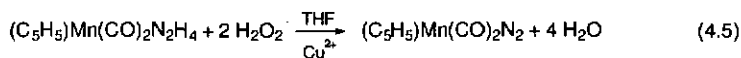
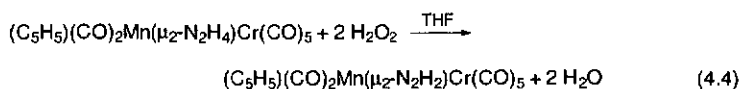
**Abb. 4.1:** Koordinationsformen des Hydrazin-Liganden: (a) einzähnig ( $\mu_1\text{-}\eta^1$ ); (b) zweizähnig an zwei Metallzentren ( $\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1$ , *cis* und *trans*); (c) zweizähnig an ein Metallzentrum ( $\mu_1\text{-}\eta^2$ )

Typische Vertreter für diese Koordinationsformen sind die Komplexe ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )V(CO)<sub>3</sub>( $\eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2$ ) (einzähnig),<sup>172</sup> [ $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{WMe}_3(\eta^2\text{-H}_2\text{NNH}_2)$ ]<sup>+</sup> (zweizähnig),<sup>173</sup> [Mo(CO)<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>( $\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2$ ) (*trans-biseinzähnig*),<sup>174</sup> und [P(MeO)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>Ru<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>S<sub>2</sub>( $\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2$ ) (*cis-biseinzähnig*).<sup>175</sup> Die einzigen bisher

gefundenen Aromat-Ruthenium-Komplexe mit Hydrazin als Liganden repräsentieren die zuerstbeschriebene, einzählige  $\mu_1\text{-}\eta^1$ -Koordinationsform. Es sind die Komplexe  $\{(\text{Aromat})\text{Ru}(\text{H}_2\text{NNH}_2)_3\}^{2+}$  (Aromat = Benzol, *p*-Cymol).<sup>176</sup>

Komplexe mit paralleler  $\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1$ -Koordinierung des Hydrazin-Liganden an ein zweikerniges Clusterfragment, in dem die beiden Metallatome gleichzeitig direkt über eine Metall-Metall-Bindung verknüpft sind, sind bisher nicht bekannt.<sup>171</sup> Eine solche Verbindung ist bislang nur mit einem Derivat des Hydrazins hergestellt worden:  $(\text{cod})_2\text{Ru}_2\text{Cl}_2\text{H}_2(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-H}_2\text{NNMe}_2)$  (cod = 1,5-Cyclooctadien), in dem eine  $\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1$ -Koordinierung des 1,1-Dimethylhydrazin-Liganden an die Metall-Metall-Einheit beobachtet wurde und in dem der Ruthenium-Ruthenium-Abstand von 2.91 Å einer Einfachbindung entspricht.<sup>177</sup>

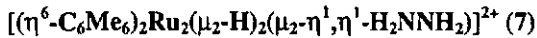
Die Reaktivität von koordiniertem Hydrazin ist von seinem Reduktions- und Oxidationsvermögen geprägt. Wie bereits erwähnt, läßt sich die Disproportionierung von Hydrazin durch Übergangsmetalle katalysieren<sup>170</sup> (Gl. 4.2, 4.3). Die gezielte Oxidation koordinierten Hydrazins mit Wasserstoffperoxid oder Sauerstoff ist in einzelnen Fällen gelungen. Sie führt zu Diazen- (Gl. 4.4)<sup>178</sup> bzw. Distickstoff-Komplexen (Gl. 4.5).<sup>179, 180</sup>



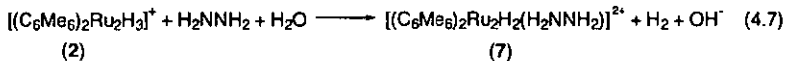
Die in der Disproportionierung von Hydrazin enthaltene Reduktion ist bereits von Allen und Senoff als synthetische Methode zur Ausbildung von Übergangsmetall-Amino-Komplexen genutzt worden.<sup>181</sup> Diese Arbeiten führten 1965 zur Entdeckung des ersten Distickstoff-Komplexes nach Gl. 4.6.<sup>182</sup> Ein weiteres Beispiel für einen Komplex, in

dem ein Hydrazido-Ligand zu Ammoniak reduziert wird, ist oben bereits angeführt worden (Gl. 4.1).<sup>165</sup>

## 4.2 Synthese und Charakterisierung des Hydrazinkomplexes



Die Umsetzung einer wäßrigen Lösung von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$  (**2**) mit Hydrazin führt binnen zwei Tagen bei Raumtemperatur zur Bildung des zweikernigen Komplexes  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2)]^{2+}$  (**7**) (Gl. 4.7). Aus dem Austausch eines formal anionischen Hydrido-Liganden in Komplex **2** gegen einen neutralen Hydrazin-Liganden resultiert eine Erhöhung der kationischen Ladung von +1 auf +2. Da der Hydrazin-Ligand zwei Elektronen mehr zur Koordination einbringt als der Hydrido-Ligand, ist für Komplex **7** eine Ru-Ru-Doppelbindung zu erwarten.



Dikation **7** kann in Anwesenheit von voluminösen Anionen durch Ausfällen aus der wäßrigen Lösung von Reaktionsnebenprodukten und unumgesetztem Hydrazin getrennt werden. Wird die Reaktion mit dem Tosylatsalz von **2** in konzentrierter wäßriger Lösung durchgeführt, so fällt das in Wasser schwerer lösliche Tosylatsalz von **7** im Verlauf der Reaktion aus. Wird dagegen das Sulfatsalz von **2** eingesetzt, so entsteht das gut wasserlösliche Sulfatsalz von **7**. Durch Zugabe von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  zur stark eingeeengten Lösung kann **7** dann als Hexafluorophosphatsalz ausgefällt und somit isoliert werden.

In der Reaktion nach Gl. 4.7 wird ein Hydrido-Ligand freigesetzt, welcher mit dem Lösungsmittel Wasser unter Bildung von Wasserstoff und Hydroxid-Ionen reagiert. Der pH-Wert der Reaktionslösung steigt dementsprechend im Laufe der Reaktion an. Im Einklang damit ist eine Beschleunigung der Reaktion zu beobachten, wenn die Lösung vor der Zugabe des Hydrazins mit verdünnter Schwefelsäure auf pH 3 angesäuert wird.

Auch läßt sich verstehen, warum die Reaktion nach Gl. 4.7 nicht in Aceton abläuft: Das aprotische Lösungsmittel Aceton vermag die vom Hydrido-Komplex freizusetzenden Hydridanionen nicht aufzunehmen, die Substitution eines Hydrido-Liganden gegen Hydrazin kann deshalb nicht stattfinden.

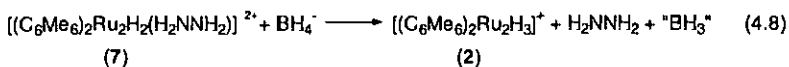
Im Laufe unserer Untersuchungen stellte sich heraus, daß es von großem Vorteil ist, Ausgangskomplex **2** nach seiner Darstellung gemäß der Umsetzung von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{D})_3]^{2+}$  (**1**) mit  $\text{NaBH}_4$  (Schema 2.4) *in situ* einzusetzen. Im Verlauf dieser Umsetzung werden durch die Hydrolyse des überschüssigen Boranat-Reagenzes und des intermediär gebildeten "BH<sub>3</sub>" Natriumborat und Borsäure gebildet. Der dadurch entstandene Boratpuffer bewirkt, daß der pH-Wert der Reaktionslösung trotz der Bildung der Hydroxidionen nicht über die Grenze von pH 10 ansteigt. Er verhindert damit die Zersetzung von Komplex **7**, die in stärker basischem Milieu beobachtet wird.

Die molekulare Zusammensetzung von **7** ergibt sich aus den spektroskopischen Daten und einer Elementaranalyse des Hexafluorophosphatsalzes. Sie ist durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in D<sub>2</sub>O und Aceton-D<sub>6</sub> enthalten das Signal des Hexamethylbenzol-Liganden bei  $\delta$  2.24 bzw.  $\delta$  2.41 sowie ein Hochfeldsignal bei  $\delta$  -15.74 bzw.  $\delta$  -15.49, welches auf verbrückende Hydridoliganden schließen läßt (Tab. 4.1). Mit T<sub>1</sub>-Relaxationszeiten von über 10 Sekunden ergibt die Integration über beide Signale ein Verhältnis von 18:1 oder 36:2. Damit läßt sich ein zweikerniger Hexamethylbenzol-Ruthenium-Komplex mit zwei äquivalenten verbrückenden Hydrido-Liganden postulieren. Ein Signal für die Protonen des Hydrazin-Liganden kann weder in D<sub>2</sub>O noch in Aceton-D<sub>6</sub> gefunden werden. Die Valenzschwingungen der N-H-Bindungen bei 3315 und 3260 cm<sup>-1</sup> und die asymmetrische Deformationschwingung bei 1565 cm<sup>-1</sup> im IR-Spektrum des Hexafluorophosphates von **2** weisen aber auf das Vorhandensein des Liganden hin. Darüberhinaus steht die Elementaranalyse des Hexafluorophosphatsalzes im Einklang mit der Ladung +2 des Komplexes.

**Tabelle 4.1:**  $^1\text{H-NMR}$ -Daten ( $\delta$ ) der Komplexe **7**, **8** und **9**

Komplex	Anion	Lösungs- mittel	$\text{C}_6\text{Me}_6$ (alle s, 36H)	Hydrido- Liganden	N-Liganden
<b>7</b>	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ oder $\text{SO}_4^{2-}$	$\text{D}_2\text{O}$	2.24	-15.74 (2H)	-
<b>7</b>	$\text{PF}_6^-$	$\text{CD}_3\text{COCD}_3$	2.41	-15.49 (2H)	-
<b>8</b>	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{D}_2\text{O}$	2.17	-12.97 (1H)	-
<b>8</b>	$\text{BF}_4^-$	$\text{CD}_3\text{COCD}_3$	2.32	-12.72 (1H)	5.5 (br)
<b>9</b>	$\text{SO}_4^{2-}$ und $\text{PF}_6^-$	$\text{D}_2\text{O}$	2.19	-12.38 (1H)	-

Die Umkehrung der Reaktion von Komplex **2** zu **7** wird durch Umsetzung von **7** mit Natriumborant in wäßriger Lösung bei Raumtemperatur erreicht (Gl. 4.8). Der Verlauf der Reaktion wurde per  $^1\text{H-NMR}$  in  $\text{D}_2\text{O}$  beobachtet. Die Messungen zeigen, daß die Umsetzung zwar langsam (mehrere Stunden) aber ohne Ausbildung von Nebenprodukten oder im NMR-Experiment sichtbaren Intermediaten, die nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus zu erwarten wären, verläuft. Die NMR-Spektren zeigen ausschließlich die Signale der Komplexe **7** und **2** sowie bei  $\delta$  -0.16 das 1:1:1:1 Quadruplet des Boranato-Reagenzes.



Die Reaktion von **7** zu **2** nach Gl. 4.8 findet nicht statt, wenn statt  $\text{NaBH}_4$  Wasserstoffgas eingesetzt wird. Auch unter scharfen Reaktionsbedingungen (60 bar  $\text{H}_2$ , 90 °C, 20 h) läßt sich nur eine verschwindend geringe Menge von Komplex **2** mittels  $^1\text{H-NMR}$  detektieren. Die heterolytische Spaltung von Wasserstoff unter Ausbildung von Hydrido-Liganden ist z. B. in Reaktionen von Benzol-Ruthenium-Komplexen in wäßriger Lösung als synthetische Methode eingesetzt worden (Kap. 1.2.1).<sup>7,19</sup>

### 4.3 Molekülstruktur von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-}\eta^1,\eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2)]^{2+}$ (7)

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Tosylates von **7** wurden erhalten, indem das Tosylat von **2** in wässriger Lösung mit Hydrazin umgesetzt wurde, ohne die Reaktionsmischung zu rühren. Das in Wasser schwerer lösliche Tosylat von **7** kristallisierte im Lauf der Reaktion in Form von schwarz-grünlichen Blocks, obgleich der nichtkristalline Niederschlag und die Lösung des Tosylatsalzes von **7** rot sind. Die Molekülstruktur zeigt, daß **7** das erste Beispiel eines zweikernigen Komplexes darstellt, in dem ein zur Metall-Metall-Achse parallel koordinierter  $\mu_2\text{-}\eta^1,\eta^1$ -Hydrazin-Ligand zwei Metallatome verbrückt, die gleichzeitig durch eine direkte Metall-Metall-Bindung verbunden sind.

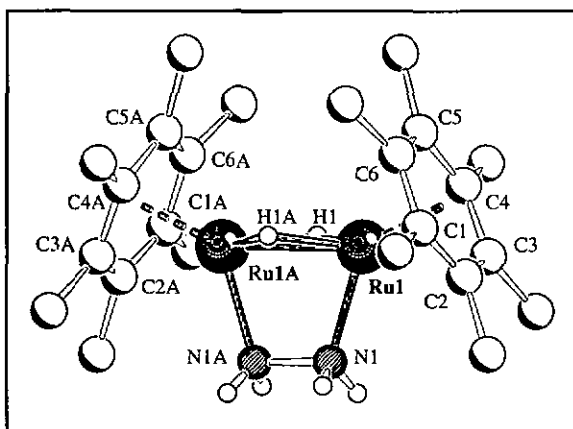


Abb. 4.2: Struktur von **7**

Die Molekülstruktur des Dikations **7** ist in Abb. 4.2 wiedergegeben, wichtige Bindungslängen und Winkel finden sich in Tabelle 4.2. Das Molekül besitzt kristallographische  $C_2$ -Symmetrie, die  $C_2$ -Achse verläuft mittig durch die Ruthenium-Ruthenium-Bindung und die Stickstoff-Stickstoff-Bindung. Die Hydrido-Liganden konnten lokalisiert werden. Der Komplex besteht aus zwei  $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}$ -

Halbsandwich-Einheiten, die durch den  $\mu_2\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$ -koordinierten Hydrazin-Liganden und zwei verbrückende Hydrido-Liganden verknüpft sind. Der Ru-Ru-Abstand von 2.6925(7) Å steht in Einklang mit einer Ru-Ru-Doppelbindung oder einer  $\text{Ru}_2\text{H}_2\text{-4c-4e}$ -Bindung.

**Tabelle 4.2:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **7**

<i>Atomabstände</i>		<i>Bindungswinkel</i>	
Ru(1)-Ru(1A)	2.6925 (7)	N(1)-Ru(1)-Ru(1A)	84(2)
Ru(1)-C(1)	2.203(5)	N(1A)-N(1)-Ru(1)	107.2(1)
Ru(1)-C(2)	2.200(5)	Ru(1)-H(1)-Ru(1A)	94.388(6)
Ru(1)-C(3)	2.212(5)	H(1)-Ru(1)-H(1A)	84.024(5)
Ru(1)-C(4)	2.181(5)		
Ru(1)-C(5)	2.234(5)	<i>Diederwinkel</i>	
Ru(1)-C(6)	2.202(5)	N(1)-Ru(1)-Ru(1A)-N(1A)	0.4(3)
Ru(1)-N(1)	2.103(4)		
Ru(1)-H(1)	1.80(5)		
N(1)-N(1A)	1.447(7)		

Im Hydrazin-Liganden bleibt die tetraedrische Geometrie der Stickstoffatome im koordinierten Zustand erhalten [ $\text{Ru}(1)\text{-N}(1)\text{-N}(1\text{A}) = 107.22(10)^\circ$ ]. Durch die Koordination an das  $\text{Ru}_2$ -Gerüst nimmt der Hydrazin-Ligand eine *cis*-Konformation ein, welche im freien Hydrazin-Molekül aufgrund der gegenseitigen Abstoßung der ekliptisch angeordneten Wasserstoffatome und der freien Elektronenpaare energetisch sehr ungünstig ist.<sup>183</sup> Der N-N-Bindungsabstand von 1.44(7) Å in **7** entspricht dem für eine N-N-Einfachbindung zu erwartenden Wert und ist im Vergleich zu dem des freien Hydrazin-Moleküls [1.45 Å] unverändert.<sup>184,185</sup>

#### 4.4 Synthese und Charakterisierung des Amido-Hydrazin-Komplexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2)(\mu_2\text{-NH}_2)]^{2+}$ (**8**)

Wird eine wäßrige Lösung des Sulfatsalzes von **7** *in situ* für einige Stunden auf 100 °C erhitzt, so entsteht der ebenfalls zweikernige und dikationische Komplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2)(\mu_2\text{-NH}_2)]^{2+}$  (**8**) (Schema 4.1). Das gleiche Produkt bildet sich, wenn  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$  (**2**) direkt mit einem Überschuß an Hydrazin auf 100 °C erhitzt wird. Komplex **8** wird durch Ausfällen aus der wäßrigen Reaktionslösung als Hexafluorophosphat- oder als Tetrafluoroboratsalz isoliert. Da das Tetrafluoroborat dennoch wasserlöslich ist, eignet es sich gut für weitere Reaktionen von **8** in wäßriger Lösung.

Die dikationische Ladung wird durch den Austausch eines verbrückenden Hydrido-Liganden gegen einen verbrückenden Amido-Liganden nicht beeinflusst, weil beide Liganden formal anionisch sind. Da der Amido-Ligand (4 Elektronen) jedoch zwei Elektronen mehr einbringt als der Hydrido-Ligand (2 Elektronen), ist eine formale Reduzierung der Ru-Ru-Doppelbindung zu einer Ru-Ru-Einfachbindung zu erwarten. Diese Erwartung konnte durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **8** bestätigt werden (Kap. 4.4).

Die Charakterisierung von **8** basiert auf den spektroskopischen und elementaranalytischen Daten, sowie der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Triflatsalzes. Die Integration der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale des Hexamethylbenzol-Liganden bei  $\delta$  2.17 ( $\text{D}_2\text{O}$ ) bzw.  $\delta$  2.32 ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ) und des Hydrido-Liganden bei  $\delta$  -12.97 bzw.  $\delta$  -12.72 zeigt das Vorhandensein nur eines Hydrido-Liganden pro zweikernigem Hexamethylbenzol-Ruthenium-Komplex auf. Ein breites Signal im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Aceton- $\text{D}_6$  bei  $\delta$  5.5 ( $\text{BF}_4$ -Salz) bzw.  $\delta$  5.7 ( $\text{PF}_6$ -Salz) ist vermutlich dem Amido-Liganden zuzuordnen.

Der Amido-Hydrazin-Komplex **8** ist stabiler als der Hydrazin-Komplex **7**. Im Gegensatz zu **7** (s. Gl. 4.8) reagiert er nicht mit  $\text{NaBH}_4$  unter Austausch des Hydrazin- gegen einen

Hydrido-Liganden. Auch ist er stabil gegen Ammoniak, während aus **7** in ammoniakalischer wässriger Lösung der Triammin-Komplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$  ( $\delta$  2.09,  $\text{D}_2\text{O}$ ) entsteht.<sup>186</sup>

#### 4.5 Molekülstruktur von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2)(\mu_2\text{-NH}_2)]^{2+}$ (**8**)

Kristalle des Triflatsalzes von **8** wurden aus der Reaktionslösung des Sulfatsalzes durch Zugabe von  $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$  erhalten. Die molekulare Struktur des Dikations ist in Abb. 4.3 gezeigt, wichtige Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 4.3 zusammengestellt. Die beiden  $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}$ -Halbsandwich-Fragmente des zweikernigen Komplexes sind durch einen  $\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1$ -Hydrazin-Liganden, einen Amido-Liganden und einen Hydrido-Liganden verknüpft. Das Molekül besitzt kristallographische  $\text{C}_2$ -Symmetrie, die  $\text{C}_2$ -Achse verläuft mittig durch die Ru-Ru-Bindung und durch die N-N-Bindung des Hydrazin-Liganden. Der Amido- und der Hydrido-Ligand sind mit einer Besetzung von je 0.5 fehlgeordnet; beide Liganden besetzen im Raum nahezu die gleichen Positionen.

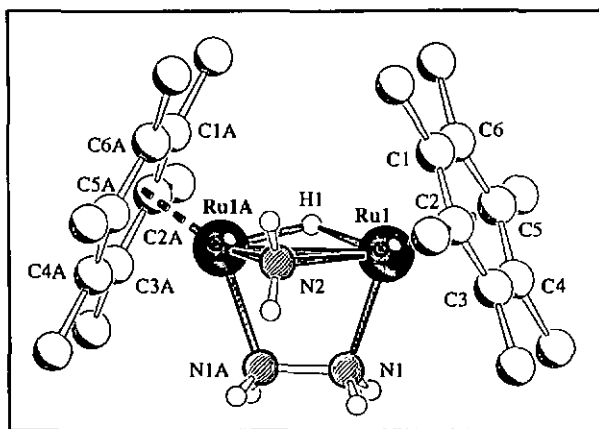


Abb. 4.3: Struktur von **8**

---

**Tabelle 4.3:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **8**

<i>Atomabstände</i>		<i>Bindungswinkel</i>	
Ru(1)-Ru(1A)	2.8555(8)	N(1)-Ru(1)-Ru(1A)	70.5(1)
Ru(1)-C(1)	2.190(5)	N(1A)-N(1)-Ru(1)	109.3(1)
Ru(1)-C(2)	2.189(6)	Ru(1)-N(2)-Ru(1A)	80.3(3)
Ru(1)-C(3)	2.200(5)	Ru(1)-H(1)-Ru(1A)	123.22(1)
Ru(1)-C(4)	2.204(5)		
Ru(1)-C(5)	2.213(7)	<i>Diederwinkel</i>	
Ru(1)-C(6)	2.192(5)	Ru(1)-N(1)-N(1A)-Ru(1A) /	
Ru(1)-N(1)	2.100(4)	Ru(1)-N(2)-Ru(1A)	89.8(3)
Ru(1)-N(2)	2.180(8)		
Ru(1A)-N(2)	2.249(8)		
Ru(1)-H(1)	1.64(7)		
N(1)-N(1A)	1.457(9)		

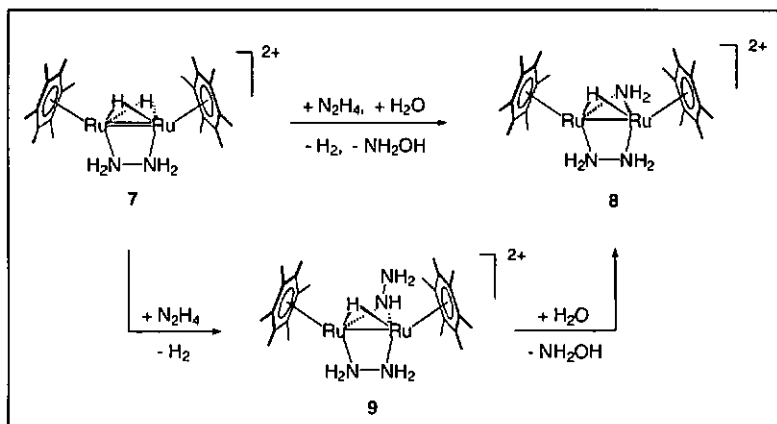
---

Im Vergleich zur Struktur von Komplex **7** ist der Ru-Ru-Abstand in **8** länger [2.8555(8) Å in **8**, 2.6925(7) Å in **7**]. Er steht in Einklang mit einer Ru-Ru-Einfachbindung oder 3e-2e-Bindung. Sowohl die N-N-Bindungslänge im Hydrazin-Liganden [1.457(9) Å] als auch der Abstand Ru(1)-N(1) [2.100(4) Å] in **8** sind fast gleichlang wie die entsprechenden Abstände in **7**, trotz der Reduktion der Ru-Ru-Doppelbindung zu einer Ru-Ru-Einfachbindung. Der Winkel zwischen der Ebene, die von den Rutheniumatomen und den Stickstoffatomen des Hydrazin-Liganden gebildet wird, und der Ebene, die von den Rutheniumatomen und dem Stickstoffatom des Amido-Liganden gebildet wird, beträgt beinahe 90°.

#### 4.6 Untersuchungen zum Mechanismus der Bildung des Amido-Liganden in Komplex **8**

In der Reaktion von **2** mit einem Überschuß von Hydrazin, die zu Komplex **3** führt, wird ein Hydrido-Ligand durch einen Amido-Liganden substituirt. Hydrazin ist das einzige stickstoffhaltige Reagenz, das in der Lösung präsent ist. Die Disproportionierung von Hydrazin zu Ammoniak und Stickstoff (Gl. 4.3) ist eine bekannte exotherme Reaktion,

die bei hoher Temperatur stattfindet,<sup>187</sup> aber in Anwesenheit von Übergangsmetallen auch bei Raumtemperatur erfolgen kann (Gl. 4.2, 4.3 und 4.6). Eine Testreaktion in Abwesenheit von Ruthenium zeigte, daß unter den Bedingungen, die für die Reaktion angewendet werden (100 °C, wäßrige Lösung), in der Tat binnen zwei Tagen alles Hydrazin<sup>188</sup> unter Bildung von Ammoniak<sup>189</sup> gespalten worden ist.



Schema 4.1: Mechanismus für die Bildung des Amido-Liganden in Komplex 8 aus Hydrazin

Wir konnten allerdings zeigen, daß im Falle der hier behandelten Reaktion der Amido-Ligand in 8 *nicht* durch einfache Koordinierung freien Ammoniaks, das aus der thermischen Spaltung des Hydrazins resultiert, gebildet wird. Diese Möglichkeit kann aufgrund der Beobachtung ausgeschlossen werden, daß in der Umsetzung von 7 mit Ammoniak in wäßriger Lösung die Bildung von 8 nicht beobachtet wird, sondern der einkernige Triammin-Komplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$  entsteht<sup>186</sup> (vgl. Kap. 4.4). Dagegen läßt die Isolierung von Einkristallen des gemischten Sulfat- und Hexafluorophosphatsalzes von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2)(\mu_2\text{-NHNH}_2)]^{2+}$  (9) aus der Mutterlösung von 7 darauf schließen, daß die Reaktion von 7 zu 8 mit einem Überschuß an Hydrazin über diesen Hydrazido-Komplex als Intermediat verläuft (Schema 4.1). Demgemäß wird einer der Hydrido-Liganden in 7 zunächst unter Freisetzung von Wasserstoff durch den Hydrazido-Liganden substituiert, um das

Intermediat **9** zu geben. Anschließend wird die N-N-Bindung des verbrückenden Hydrazido-Liganden gebrochen, es entstehen der Amido-Ligand und wahrscheinlich Hydroxylamin.

Die Versuche, die Kristallisation von **9** zu reproduzieren, sind leider ohne Erfolg geblieben. Aus der Lösung fiel lediglich das Primärprodukt **7** aus. Eine Röntgenstrukturanalyse des gemischten Sulfat- und Hexafluorophosphatsalzes von **9** bestätigt die zweikernige Struktur des Komplexes. Pro asymmetrischer Einheit werden zwei hinsichtlich der Parameter leicht unterschiedliche unabhängige Moleküle gefunden. In einem der Moleküle (2) ist der Hydrazido-Ligand mit einem Besetzungsverhältnis von 1:1 fehlgeordnet, wobei der zweite Hydrazido-Ligand durch eine Symmetrieoperation aus dem ersten erzeugt wird. Abb. 4.4 gibt die Struktur eines der Dikationen **9** (Molekül 1) wieder, in Tab. 4.2 finden sich wichtige Bindungslängen und Winkel. Das Ru-Ru-Gerüst [2.814(3) Å und 2.823(3) Å] wird durch einen  $\mu_2\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2\text{H}_4$ -Liganden, dessen Achse [1.46(2) Å und 1.46(2) Å] parallel zur Metall-Metall-Bindung ausgerichtet ist, und durch einen  $\mu_2\text{-N}_2\text{H}_3$ -Liganden, dessen N-N-Achse [1.44(3) Å und 1.45(5) Å] senkrecht zum Ruthenium-Ruthenium-Vektor liegt, verbrückt. Aufgrund der schlechten Kristallqualität ergab die Kristallstrukturanalyse einen endgültigen R-Faktor von nur 0.1180. Der verbrückende Hydrido-Ligand konnte nicht lokalisiert werden.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Kristalle von **9** in  $\text{D}_2\text{O}$  stimmen mit den kristallographischen Ergebnissen überein. Das Signal der Hexamethylbenzol-Liganden befindet sich bei  $\delta$  2.19, das des verbrückenden Hydrido-Liganden, der kristallographisch nicht lokalisiert werden konnte, bei  $\delta$  -12.38. Die Protonen des Hydrazin- und des Hydrazido-Liganden konnten nicht detektiert werden.

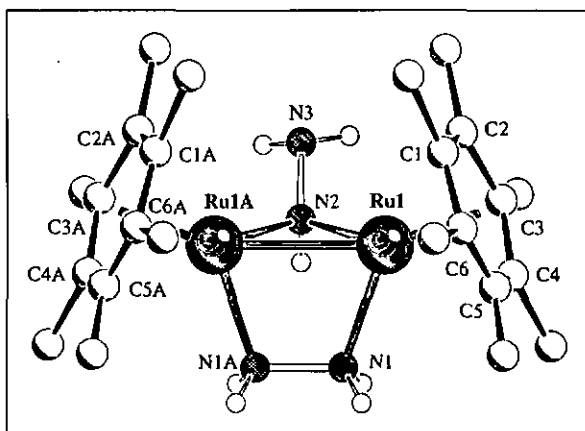


Abb. 4.4: Struktur von 9 (Molekül 1)

Tabelle 4.4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für 9

<i>Molekül 1</i>		<i>Molekül 2</i>	
<i>Atomabstände</i>		<i>Atomabstände</i>	
Ru(1)-Ru(1A)	2.814(3)	Ru(2)-Ru(2A)	2.823(3)
Ru(1)-N(1)	2.13(1)	Ru(2)-N(4)	2.08(1)
Ru(1)-N(2)	2.06(1)	Ru(2)-N(5)	2.10(3)
Ru(1A)-N(2)	2.06(1)	Ru(2A)-N(5)	2.30(2)
N(1)-N(1A)	1.46(2)	N(4)-N(4A)	1.46(2)
N(2)-N(3)	1.44(3)	N(5)-N(6)	1.45(5)
Ru(1)-C(1)	2.16(2)	Ru(2)-C(13)	2.18(2)
Ru(1)-C(2)	2.21(2)	Ru(2)-C(14)	2.20(2)
Ru(1)-C(3)	2.23(2)	Ru(2)-C(15)	2.19(2)
Ru(1)-C(4)	2.18(2)	Ru(2)-C(16)	2.16(2)
Ru(1)-C(5)	2.22(3)	Ru(2)-C(17)	2.18(2)
Ru(1)-C(6)	2.24(2)	Ru(2)-C(18)	2.22(2)
<i>Bindungswinkel</i>		<i>Bindungswinkel</i>	
N(1)-Ru(1)-Ru(1A)	71.5(3)	N(4)-Ru(2)-Ru(2A)	70.6(3)
N(2)-Ru(1)-Ru(1A)	46.8(4)	N(5)-Ru(2)-Ru(2A)	53.3(7)
N(1A)-N(1)-Ru(1)	108.5(3)	N(4A)-N(4)-Ru(2)	108.5(3)
Ru(1)-N(2)-Ru(1A)	86.3(7)	Ru(2)-N(5)-Ru(2A)	79.8(8)
N(3)-N(2)-Ru(1)	122(1)	N(6)-N(5)-Ru(2)	127(3)

## 5. Zweikernige Hexamethylbenzol-Ruthenium-Komplexe mit verbrückenden heterocyclischen Liganden

### 5.1 Komplexe mit stickstoffhaltigen heteroaromatischen Fünfring-Liganden

Von den beiden isomeren heteroaromatischen Fünfringen mit zwei Stickstoffatomen (Imidazol und Pyrazol) enthält nur Pyrazol die beiden Heteroatome in benacharter 1,2-Stellung. Dagegen verfügen die beiden isomeren heteroaromatischen Fünfringe mit drei Stickstoffatomen (1,2,4-Triazol und 1,2,3-Triazol) beide über zwei Stickstoffatome in unmittelbarer Nachbarschaft. Für beide Triazol-Isomere existieren zwei Tautomere: *1H*- und *4H*-1,2,4-Triazol sowie *1H*- und *2H*-1,2,3-Triazol. In Lösung liegen Gleichgewichte zwischen diesen Tautomeren vor, wobei für das 1,2,4-Triazol die *1H*-Form und für das 1,2,3-Triazol die *2H*-Form überwiegt.<sup>190</sup>

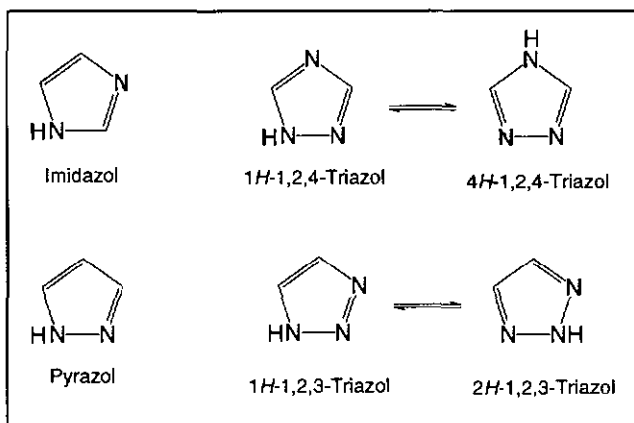


Abb. 5.1: heteroaromatische Fünfringe mit zwei und mit drei Stickstoffatomen

Das Pyrazol-Molekül ist über das freie Elektronenpaar am N2 zur Koordination an Metallzentren befähigt. Wird es zuvor mit Base behandelt, so verfügt es als Pyrazolat-

Anion über zwei koordinationsfähige Stickstoffatome und kann somit als zweizähliger Ligand auftreten. Die zweizählige Koordination an nur ein Metallzentrum wird nur in Komplexen der f-Block-Metalle beobachtet, wie z. B. in  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{U}(\eta^2\text{-N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2$ .<sup>191</sup> Mit Übergangsmetallen ist dagegen die verbrückende  $\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1$ -Koordinationsweise die am häufigsten anzutreffende. So sind zahlreiche Komplexe mit zwei Metallzentren, die von einem, zwei oder drei Pyrazolato-Liganden verbrückt werden, beschrieben worden.<sup>192</sup> Darüberhinaus treten polymere Strukturen auf, wie in dem linearen dreikernigen Pyrazolato-Komplex  $(\text{CO})_2\text{Rh}(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2\text{Pd}(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2\text{-Rh}(\text{CO})_2$ <sup>193</sup> oder den makrozyklischen 3,5-Diphenylpyrazolato-Komplexen  $\text{Ag}_3\{\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-3,5-N}_2\text{C}_3\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_3$  und  $\text{Au}_6\{\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-3,5-N}_2\text{C}_3\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_6$ .<sup>194,195</sup>

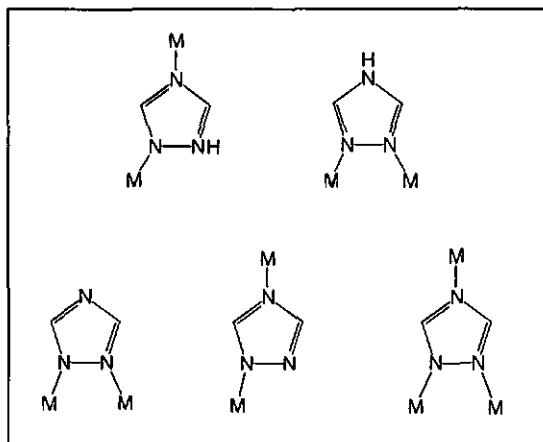


Abb. 5.2: verbrückende Koordinationsweisen des 1,2,4-Triazols und des 1,2,4-Triazolats<sup>192</sup>

Im Gegensatz zu Pyrazol verfügen die Triazol-Isomere bereits in der neutralen protonierten Form über zwei Stickstoffatome mit freien Elektronenpaaren. Sie können also sowohl als neutrale als auch als deprotonierte anionische Liganden zwei Metallzentren verbrücken. Außerdem tritt der anionische Triazolato-Ligand auch in dreizähliger Koordination auf. Die möglichen verbrückenden Koordinationsweisen des 1,2,4-Triazols und des 1,2,4-Triazolats sind in Abb. 5.2 wiedergegeben. Im polymeren Komplex  $[\text{Fe}(\text{HN}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2)]_n^+$  finden sich beispielsweise der neutrale  $\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1$ -

verbrückende Triazol-Ligand und der anionische  $\mu_2\text{-}\eta^1,\eta^1$ -verbrückende Triazolato-Ligand.<sup>196</sup> Wenn alle drei Stickstoffatome des Triazolato-Liganden komplexiert sind, kann dies eine zweidimensionale Struktur wie im polymeren  $[\text{Zn}(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2)\text{Cl}]_n$  zur Folge haben.<sup>197</sup>

Insbesondere Komplexe des Pyrazolato-Liganden sind eingehend untersucht worden.<sup>192,198,199</sup> Die meisten Vertreter enthalten zwei Metallatome, die von zwei Pyrazolato-Liganden verbrückt werden. Der dabei aus den Metallatomen und den Stickstoffatomen der Pyrazolato-Liganden gebildete Sechsring liegt in der Bootkoordination vor, wobei sich die Metallatome in der Bug- und der Heckposition befinden.<sup>192</sup> Der Pyrazolato-Ligand ist insofern sehr vielseitig, als er einen ungewöhnlich großen Bereich zwischenmetallischer Distanzen zu überbrücken vermag. So gibt es Bispyrazolato-Brücken über Metall-Metall-Bindungen, in denen ein Metall-Metall-Abstand von unter 2,6 Å vorliegt ( $d[\text{Rh-Rh}] = 2,581 \text{ \AA}$ ),<sup>200</sup> aber auch über Metallzentren, die mit einem Abstand von über 3,5 Å nicht in direkter Wechselwirkung miteinander stehen ( $d[\text{Ru-Ru}] = 3,636 \text{ \AA}$ ).<sup>201</sup>

Als Grund für die Untersuchung von Komplexen mit verbrückenden heteroaromatischen Liganden wird vor allem genannt, daß die koordinierten Metallatome durch die Liganden in unmittelbare Nachbarschaft zueinander gezwungen werden.<sup>202</sup> Diese geometrische Nähe führt häufig zu einer direkten Wechselwirkung der Metallzentren. Zusätzlich können die heterocyclischen Liganden aber über ihr aromatisches  $\pi$ -System zur Metall-Metall-Wechselwirkung beitragen. Diese Wechselwirkung läßt sich z. B. in Form von Energie- oder Elektronentransfer oder magnetischer Kopplung zwischen den Metallatomen messen.<sup>192</sup>

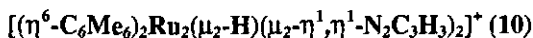
In Hinblick auf katalytische Anwendungen sind zweikernige Bispyrazolato-Komplexe, in denen die Metallatome einerseits in unmittelbarer Nähe zueinander gehalten werden, in denen sie andererseits aber hinsichtlich der Bildung oder des Aufbrechens einer direkten Metall-Metall-Bindung flexibel sind, von Interesse.<sup>203</sup> Hierbei ist der Gedanke,

daß die benachbarten Metallatome in der katalytischen Reaktion in kooperativer Weise wirken (vgl. Kap. 3.1), von Bedeutung.<sup>204,205</sup>

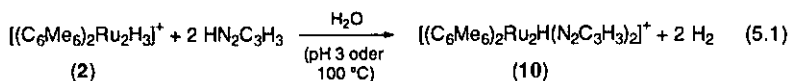
Aromat-Ruthenium-Komplexe mit den hier vorgestellten heteroaromatischen Fünfring-Liganden sind vor allem vom zweikernigen  $\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1$ -Pyrazolato-Typ. Es sind auch einige einkernige Komplexe mit Pyrazol- und Pyrazolato-Liganden beschrieben worden. Komplexe mit Triazol- oder Triazolato-Liganden sind dagegen nicht bekannt. Als zweikernige Pyrazolato-Komplexe mit zusätzlichem verbrückenden Chloro-Liganden sind  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-Cl})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_2\text{C}_3\text{H}_3)]^+$  und  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-Cl})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2]^+$  beschrieben worden. Mit 4-Methylpyrazol entstehen die analogen Verbindungen, während sich mit 3-Methylpyrazol aufgrund sterischer Abstoßung nur der einkernige Komplex  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2(\eta^1\text{-N}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{CH}_3)$  bildet.<sup>206</sup> Mit zusätzlichem verbrückendem Hydroxo- bzw. Methoxy-Liganden sind die Kationen  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_2\text{C}_3\text{H}_3)]^+$ ,<sup>206</sup>  $[(\eta^6\text{-Aromat})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2]^+$  (Aromat =  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,<sup>206</sup>  $\text{C}_6\text{H}_4\text{MePr}^i\text{-}p$  und  $\text{C}_6\text{Me}_6$ <sup>207,208</sup>) und  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-OMe})_2(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_2\text{C}_3\text{H}_3)]^+$  (Aromat =  $\text{C}_6\text{H}_4\text{MePr}^i\text{-}p$  und  $\text{C}_6\text{Me}_6$ )<sup>207,208</sup> synthetisiert worden. Während mit dem 3,5-Dimethylpyrazolato-Liganden kein zweikerniger Chloro-Benzol-Ruthenium-Komplex zugänglich ist, konnte der entsprechende Hydroxo-*p*-Cymol-Ruthenium-Komplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{MePr}^i\text{-}p)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_2\text{C}_3\text{H}(\text{CH}_3)_2)]^+$  dargestellt werden.<sup>208</sup>

Der einkernige Komplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}(\eta^1\text{-HN}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2]^+$  enthält zwei einzählige Pyrazol-Liganden,<sup>206</sup> während  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{MePr}^i\text{-}p)\text{Ru}(\eta^1\text{-HN}_2\text{C}_3\text{H}_3)(\eta^1\text{-N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2]$  sowohl einen neutralen Pyrazol- als auch zwei anionische Pyrazolato-Liganden in einzähliger Koordinationsweise aufweist.<sup>209</sup> Letzterer reagiert mit entsprechenden Komplexen und Base zu den heterometallischen zweikernigen Komplexen  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{MePr}^i\text{-}p)\text{Ru}(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_3\text{M}(\text{PPh}_3)]$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ ) und  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{MePr}^i\text{-}p)\text{Ru}(\eta^1\text{-HN}_2\text{C}_3\text{H}_3)(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2\text{ML}_2]$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}, \text{L} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$ ).<sup>210</sup>

## 5.2 Synthese und Charakterisierung des Pyrazolato-Komplexes



Durch die Reaktion einer wäßrigen Lösung von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$  (2) mit Pyrazol wird der Pyrazolato-Komplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2]^+$  (10) gebildet (Gl. 5.1, Schema 5.1). Dafür muß die Reaktionslösung entweder erhitzt (100 °C) oder auf pH 3 angesäuert werden. Im ersten Fall erfolgt die Umsetzung binnen zwei Stunden, im zweiten binnen zwei Tagen.



Die Tatsache, daß die Reaktion in angesäuerter Lösung, nicht aber in basischem Milieu abläuft, zeigt, daß eine Aktivierung des Ausgangskomplexes 2 wichtiger ist als eine Aktivierung des Liganden: Ausgangskomplex 2 setzt im Lauf der Reaktion formal zwei Hydrido-Liganden frei, die mit im Lösungsmittel enthaltenen Protonen Wasserstoffgas bilden. Dieser Prozeß wird durch Ansäuern aktiviert. Das Pyrazolmolekül wird dagegen im Lauf der Reaktion zum Pyrazolato-Liganden deprotoniert. Dieser Prozeß würde durch Zugabe von Base aktiviert, während das Pyrazolmolekül im sauren Milieu sogar zum Kation protoniert und damit zusätzlich inaktiviert wird. Dennoch findet die Reaktion bei Raumtemperatur nur in saurem Milieu statt.

Komplex 10 ist durch NMR-Spektroskopie (Tab. 5.1), Massenspektrometrie, Elementaranalyse und eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert worden. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren in  $\text{D}_2\text{O}$  (Sulfatsalz) bzw. Aceton- $\text{D}_6$  (Hexafluorophosphatsalz) zeigen bei  $\delta$  2.25 bzw.  $\delta$  2.38 ein starkes Singulettsignal für die Methylgruppen der beiden aromatischen Hexamethylbenzol-Liganden und bei  $\delta$  -15.64 bzw.  $\delta$  -15.71 das Singulett eines verbrückenden Hydrido-Liganden. Die Integration weist auf das Vorhandensein nur eines Hydrido-Liganden pro  $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2$ -Einheit hin. Die Pyrazolato-Liganden

Tabelle 5.1: <sup>1</sup>H-NMR-Daten (δ) der Komplexe 10 bis 15

Komplex	Anion	Lösungsmittel	C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub> (alle s, 36H)	Hydrido- Liganden	Heterocyclische Liganden
10	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	D <sub>2</sub> O	2.25	-15.64 (1H)	7.44 (d, J=2.0 Hz, 2H, H-3&H-5); 6.00 (t, J=2.0 Hz, 1H, H-4)
10	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	CD <sub>3</sub> COCD <sub>3</sub>	2.38	-15.71 (1H)	7.46 (d, J=2.2 Hz, 1H, H-3&H-5); 5.92 (t, J=2.2 Hz, 2H, H-4)
11	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	D <sub>2</sub> O	2.23	-15.73 (1H)	2.09 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 7.20 (s, 2H, H-3&H-5)
11	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	CD <sub>3</sub> COCD <sub>3</sub>	2.36	-15.83 (1H)	1.92 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 7.19 (s, 2H, H-3&H-5)
12	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	D <sub>2</sub> O	2.26	-15.65 (1H)	8.00 (s, 4H)
12	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	CD <sub>3</sub> COCD <sub>3</sub>	2.44	-15.66 (1H)	7.96 (s, 4H)
13	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	D <sub>2</sub> O	2.31	-15.53 (1H)	8.53 (s, 4H)
13	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	CD <sub>3</sub> COCD <sub>3</sub>	2.49	-15.50 (1H)	bei 21°C: 8.55 (s, 4H) bei -90°C: 8.2 (br, 2H, C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> ), 9.3 (br, 2H, HC <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> )
14	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	CD <sub>3</sub> COCD <sub>3</sub>	2.54	-15.43 (1H)	9.14 (s, 4H)
15 <sup>a</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	D <sub>2</sub> O	2.28/2.29 (7a) 2.285 (7b)	-15.37 & -15.38 (jeweils 1H) <sup>b</sup>	— <sup>c</sup>
15 <sup>c</sup>	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	CD <sub>3</sub> COCD <sub>3</sub>	2.41/2.42 (7a) 2.415 (7b)	-15.44 & -15.46 (jeweils 1H) <sup>b</sup>	7.45 (d, 0.8 Hz, 1H) & 7.46 (d, 0.8 Hz, 1H) <sup>b</sup> 7.72 (d, 0.8 Hz, 1H) & 7.73 (d, 0.8 Hz, 1H) <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Die Integration ergibt, daß 15a und 15b im Verhältnis 1:1 gebildet werden

<sup>b</sup> Zuordnung der Signalleistungen zu 15a und 15b nicht möglich

<sup>c</sup> Den koordinierten Liganden kann kein Signal zugeordnet werden, da die verschiedenen unkoordinierten Formen des Liganden, die in der wäßrigen Reaktionslösung vorhanden sind, im gleichen Bereich zur Resonanz führen.

sind erwartungsgemäß im Tieffeldbereich des Spektrums durch ein Dublett für die Protonen in 3- und 5-Position ( $\delta$  7.44 bzw.  $\delta$  7.38) und durch ein Triplet für die Protonen in 4-Position ( $\delta$  6.00 bzw.  $\delta$  5.92) vertreten. Das FAB-Massenspektrum enthält ein bei  $m/z$  663 zentriertes Signal, dessen Muster mit der Isotopenverteilung von Kation **2** übereinstimmt.

### 5.3 Molekülstruktur von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2]^+$ (10)

Eine Röntgenstrukturanalyse wurde an einem Einkristall des Hexafluorophosphatsalzes von **10** durchgeführt. Geeignete Kristalle wurden aus einer Dichlormethan-Hexan-Lösung durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels gezüchtet. Die Molekülstruktur von Kation **10** ist in Abb. 5.1 wiedergegeben, wichtige Bindungslängen und Winkel finden sich in Tab. 5.2.

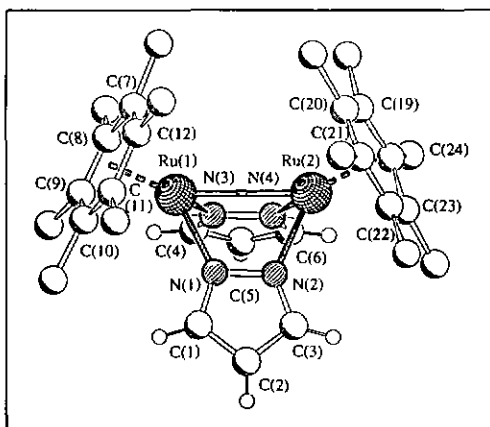


Abb. 5.1: Struktur von **10**

Das zweikernige Kation ist aus zwei  $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}$ -Fragmenten aufgebaut, die durch zwei verbrückende  $\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1$ -Pyrazolato-Liganden verbunden sind. Der verbrückende

Hydrido-Ligand konnte in den Elektronendichtedifferenzkarten nicht lokalisiert werden. Seine Anwesenheit geht aber aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 5.1) eindeutig hervor und kann darüberhinaus in der Erwartung, daß es sich bei **10** um einen elektronisch gesättigten Komplex handelt, mit Hilfe der 18-Elektronen-Regel abgeleitet werden. Der Metall-Metall-Abstand von 3.090(2) Å steht im Einklang mit einer  $\text{Ru}_2\text{H-3c-2e-}$  Wechselwirkung oder Ru-Ru-Einfachbindung.

Aufgrund der unterschiedlichen sterischen Ansprüche der Pyrazolato-Liganden und des Hydrido-Liganden sind die Hexamethylbenzol-Ringe zueinander geneigt, sie bilden einen Diederwinkel von 58.8(4)° aus. Die Geometrie der Pyrazolato-Liganden sowie die Ru-N-Abstände entsprechen den für Pyrazolato-Komplexe zu erwartenden Werten.<sup>206,211</sup>

**Tabelle 5.2:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **10**

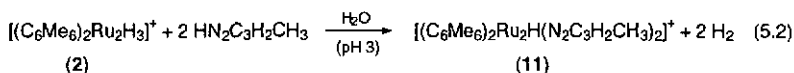
<i>Atomabstände</i>		Ru(2)-C(20)	2.23(2)
Ru(1)-Ru(2)	3.090(2)	Ru(2)-C(21)	2.219(13)
Ru(1)-N(1)	2.071(10)	Ru(2)-C(22)	2.228(13)
Ru(2)-N(2)	2.098(11)	Ru(2)-C(23)	2.199(13)
N(1)-N(2)	1.368(14)	Ru(2)-C(24)	2.211(14)
Ru(1)-N(3)	2.090(11)		
Ru(2)-N(4)	2.056(9)	<i>Bindungswinkel</i>	
N(3)-N(4)	1.366(13)	N(1)-Ru(1)-Ru(2)	65.4(3)
		N(2)-Ru(2)-Ru(1)	65.8(3)
Ru(1)-C(7)	2.190(14)	N(3)-Ru(1)-Ru(2)	65.4(3)
Ru(1)-C(8)	2.20(2)	N(4)-Ru(2)-Ru(1)	65.5(2)
Ru(1)-C(9)	2.25(2)		
Ru(1)-C(10)	2.238(14)	<i>Diederwinkel</i>	
Ru(1)-C(11)	2.22(2)	C(7)-C(12) / C(19)-C(24)	58.8(4)
Ru(1)-C(12)	2.235(14)	N(1)-N(2)-C(1)-C(2)-C(3) /	
Ru(2)-C(19)	2.243(13)	N(3)-N(4)-C(4)-C(5)-C(6)	86.9(4)

Die Abstände zwischen den C-3 und C-5 Atomen der Pyrazolato-Liganden und den nächstgelegenen C-Atomen der Hexamethylbenzol-Liganden [C(4)-C(17): 3.542(2) Å, C(4)-C(18): 3.461(1) Å, C(6)-C(30): 3.308(1) Å] sowie die Abstände der einander

nächstgelegenen C-Atome der geeigneten Hexamethylbenzol-Liganden [C(13)-C(26): 3.845(2) Å, C(14)-C(26): 3.803(2) Å] liegen innerhalb bzw. knapp außerhalb des van-der-Waals-Kontaktabstandes von 3,4 Å.<sup>146</sup> Dadurch kann veranschaulicht werden, warum 3- oder 3,5-substituierte Pyrazole nicht zu analogen zweikernigen Bispyrazolato-Komplexen reagieren (Kap. 5.4).

## 5.4 Reaktivität von **2** gegenüber methylsubstituierten Pyrazol-derivaten

Die Umsetzung von **2** in wäßriger Lösung mit methylsubstituierten Pyrazolderivaten ist ebenfalls untersucht worden. Die Reaktion mit 4-Methylpyrazol verläuft analog zur Reaktion mit unsubstituiertem Pyrazol; es wird nur das zweifach substituierte Produkt  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{CH}_3)_2]^+$  (**11**) gebildet (Gl. 5.2, Schema 5.1). Kation **11** kann durch Ausfällen als Hexafluorophosphatsalz aus der wäßrigen Lösung isoliert werden.



Die molekulare Zusammensetzung von **11** ist durch NMR-Spektroskopie (Tab. 5.1), Massenspektrometrie und Elementaranalyse gesichert. Im <sup>1</sup>H-NMR erscheinen das Signal der Hexamethylbenzol-Liganden bei δ 2.23 (D<sub>2</sub>O, SO<sub>4</sub>-Salz) bzw. δ 2.36 (Aceton-D<sub>6</sub>, PF<sub>6</sub>-Salz) und das Signal des Hydrido-Liganden bei δ -15.71 bzw. δ -15.83 im Integrationsverhältnis von 36:1. Für den 4-Methylpyrazolato-Liganden findet sich das Singulett der Methylprotonen bei δ 2.09 bzw. δ 1.92 und das Singulett der chemisch äquivalenten Protonen in 3- und 5-Position im Tieffeldbereich bei δ 7.20 bzw. δ 7.19.

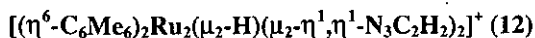
Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum in Aceton-D<sub>6</sub> zeigt die C-Atome der Methylgruppen des Hexamethylbenzols bei δ 16.87 und die aromatischen C-Atome des Liganden bei δ 94.42. Die Ringatome des heterocyclischen Liganden führen zur Resonanz bei

$\delta$  115.50 (C-4) und  $\delta$  136.45 (C-3 und C-5), das C-Atom der Methylgruppe in 4-Position bei  $\delta$  8.54. Im Elektrospray-Massenspektrum erscheint der molekulare Peak von Kation **11** bei  $m/z$  691 mit der zu erwartenden Isotopenverteilung.

Mit den Umsetzungsversuchen von wäßrigen Lösungen von **2** mit 3-Methyl- und 3,5-Dimethylpyrazol wird dagegen die Grenze für die Bildung zweikerniger Hexamethylbenzol-Ruthenium-Komplexe analog zu **10** erreicht. Mittels  $^1\text{H-NMR}$  kann lediglich die langsame Entstehung des Triaqua-Komplexes  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  (**1**), die aus der Reaktion von **2** mit den in der sauren Lösung vorhandenen Protonen resultiert, sowie weiterer einkerniger Komplexe, die ihrerseits aus der Reaktion von **1** mit den in der Lösung anwesenden Pyrazolderivaten resultieren, konstatiert werden.

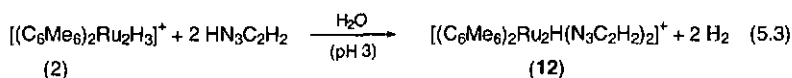
Dieser Reaktivitätsunterschied läßt sich durch die sterischen Faktoren erklären, die bereits in der Diskussion der Molekülstruktur von **10** behandelt worden sind: Die durch die beiden geeigneten Hexamethylbenzol-Ringe gebildete Lücke ist gerade groß genug, um Pyrazol oder nur in 4-Position substituierte Pyrazolderivate aufzunehmen, aber zu klein für in 3-Position oder in 3- und 5-Position substituierte Pyrazolato-Liganden. Ein Spielraum für eine weitere Öffnung dieser Lücke ist andererseits nicht vorhanden, da die Methylgruppen der Hexamethylbenzol-Ringe auf der den Pyrazolato-Liganden gegenüberliegenden Seite des  $\text{Ru}_2$ -Gerüsts einander bereits beinahe bis auf den Kontaktabstand angenähert sind.

## 5.5 Synthese und Charakterisierung des 1,2,4-Triazoloto-Komplexes



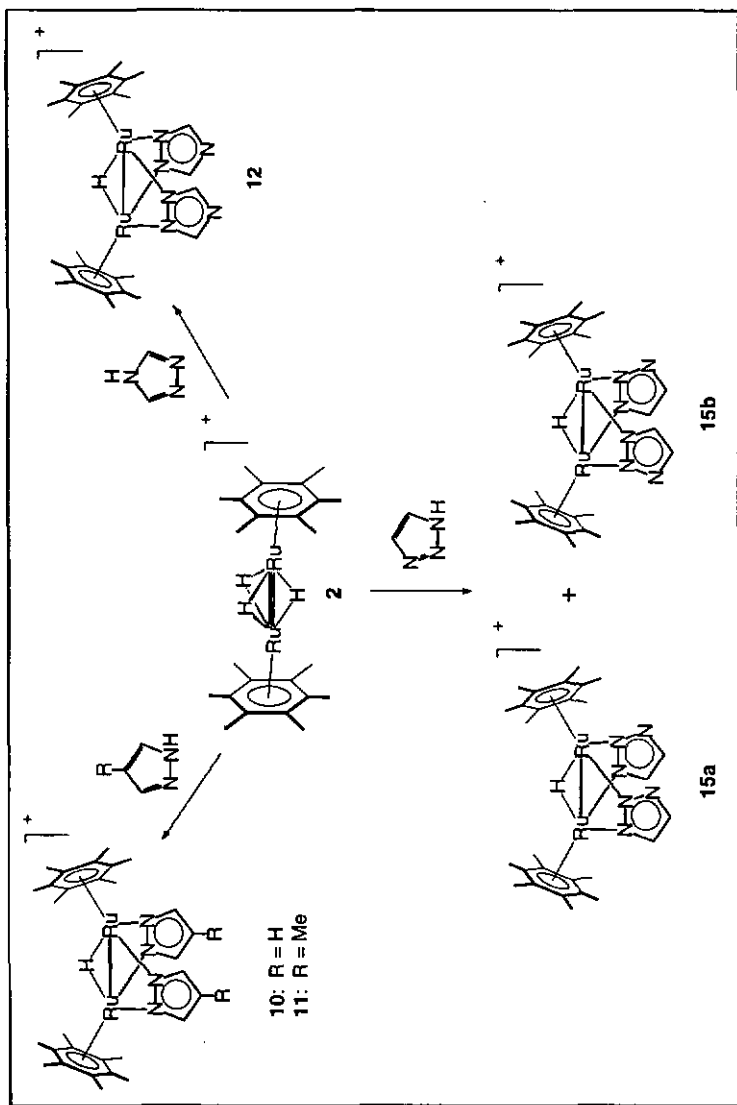
Die Reaktion von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$  (**2**) mit 1,2,4-Triazol führt zum disubstituierten Bistriazoloto-Produkt  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2]^+$  (**12**) (Gl. 5.3, Schema 5.1). Die Isolierung des Produktes als Hexafluorophosphatsalz ist möglich, wenn die Umsetzung in saurem Milieu (pH 3) bei Raumtemperatur durchgeführt und das anschließend mit  $\text{KPF}_6$  gefällte Salz mit Natronlauge (pH 11)

gewaschen wird. Geschieht die Umsetzung dagegen in neutralem oder basischem Milieu, so bildet sich gemäß  $^1\text{H-NMR}$  als Nebenprodukt ein nicht näher charakterisierter Hexamethylbenzol-Ruthenium-Komplex, der ebenfalls mit  $\text{KPF}_6$  ausfällt, und somit die Isolierung von **12** durch selektives Ausfällen aus der wäßrigen Lösung unmöglich macht. Eine Verlängerung der Reaktionszeit ( $> 1\text{d}$ ) oder eine Erhöhung der Reaktionstemperatur haben ebenfalls den Verlust der Selektivität zur Folge.



Der Einfluß des pH-Wertes auf die Selektivität bei der Bildung von **12** läßt sich folgendermaßen erklären: Das neutrale Triazol-Molekül wird in Form des am Stickstoffatom protonierten 4H-1,2,4-Triazols eingesetzt. In wäßriger Lösung stellt sich ein Gleichgewicht zwischen diesem neutralen Molekül und dem konjugierten deprotonierten Anion ein. Die Menge an deprotonierter Form ist im saurem Milieu aber verschwindend gering; das prinzipiell ebenfalls zur Koordination befähigte Stickstoffatom in 4-Position ist also durch Protonierung desaktiviert.

Aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Sulfatsalzes von **12** in  $\text{D}_2\text{O}$  sowie des Hexafluorosphatsalzes in Aceton- $\text{D}_6$  (Tab. 5.1) geht die Präsenz eines verbrückenden Hydrido-Liganden ( $\delta -15.65$  in  $\text{D}_2\text{O}$  bzw.  $\delta -15.66$  in Aceton- $\text{D}_6$ ) und von zwei Triazolato-Liganden mit insgesamt vier chemisch äquivalenten Protonen ( $\delta 8.00$ , s bzw.  $\delta 7.96$ , s) pro zweikernigem Hexamethylbenzol-Ruthenium-Komplex ( $\delta 2.26$  bzw.  $\delta 2.44$ ) hervor. Das Elektrospray-Massenspektrum ergibt den unfragmentierten Molekülpeak der für Kation **12** zu erwarteten Isotopenverteilung bei  $m/z$  665.



Schema 5.1: Synthese der Komplexe 10, 11, 12, 15a und 15b

## 5.6 Molekülstruktur von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2]^+$ (12)

Große Einkristalle des Tosylates von **12** entstanden aus der wäßrigen Reaktionlösung durch das langsame Verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur. Aus einem solchen Kristall konnte ein für eine Röntgenstrukturanalyse taugliches Teil herausgeschnitten werden. Die Kristallstruktur enthält Elementarzellen mit zwei unabhängigen Kation-Anion-Paaren. Die Parameter der beiden kationischen Moleküle **12** und der beiden Tosylatanionen sind beinahe identisch (Tab. 5.3). Die aromatischen Ringe der Tosylatanionen sind jeweils parallel zu einem der Hexamethylbenzol-Ringe des zugehörigen kationischen Komplexes angeordnet. Der entscheidende Unterschied zwischen den beiden Kation-Anion-Paaren besteht darin, daß die beiden Anionen im Vergleich zur Orientierung der Kationen gegensätzlich ausgerichtet sind: In einem Kation-Anion-Paar zeigt die Sulfonylat-Gruppe, im anderen die Methyl-Gruppe in die gleiche Richtung wie die Triazolato-Liganden.

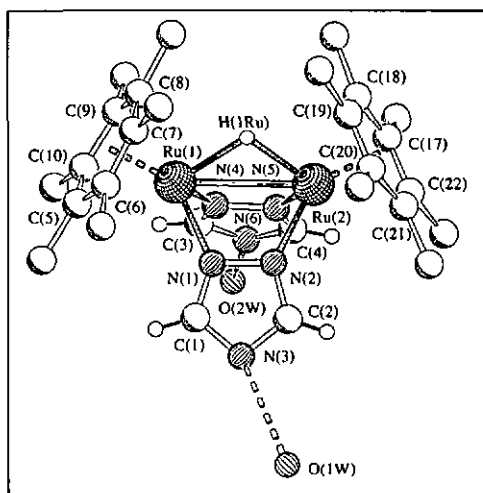


Abb. 5.2: Struktur von **12**

**Tabelle 5.2:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für 12

<i>Molekül 1</i>		<i>Molekül 2</i>	
<i>Atomabstände</i>		<i>Atomabstände</i>	
Ru(1)-Ru(2)	3.1020(14)	Ru(3)-Ru(4)	3.0983(14)
Ru(1)-H(1Ru)	2.01(14)	Ru(3)-H(2Ru)	1.67(8)
Ru(2)-H(1Ru)	1.94(13)	Ru(4)-H(2Ru)	1.72(8)
Ru(1)-N(1)	2.075(12)	Ru(3)-N(7)	2.106(12)
Ru(2)-N(2)	2.053(13)	Ru(4)-N(8)	2.057(13)
N(1)-N(2)	1.38(2)	N(7)-N(8)	1.35(2)
Ru(1)-N(4)	2.123(12)	Ru(3)-N(10)	2.128(12)
Ru(2)-N(5)	2.075(12)	Ru(4)-N(11)	2.085(12)
N(4)-N(5)	1.38(2)	N(10)-N(11)	1.37(2)
Ru(1)-C(5)	2.27(5)	Ru(3)-C(33)	2.20(2)
Ru(1)-C(6)	2.20(2)	Ru(3)-C(34)	2.24(2)
Ru(1)-C(7)	2.20(2)	Ru(3)-C(35)	2.21(2)
Ru(1)-C(8)	2.18(2)	Ru(3)-C(36)	2.20(2)
Ru(1)-C(9)	2.197(14)	Ru(3)-C(37)	2.18(2)
Ru(1)-C(10)	2.24(2)	Ru(3)-C(38)	2.20(2)
Ru(2)-C(17)	2.19(5)	Ru(4)-C(45)	2.20(2)
Ru(2)-C(18)	2.21(2)	Ru(4)-C(46)	2.25(2)
Ru(2)-C(19)	2.21(2)	Ru(4)-C(47)	2.20(2)
Ru(2)-C(20)	2.19(2)	Ru(4)-C(48)	2.23(2)
Ru(2)-C(21)	2.25(2)	Ru(4)-C(49)	2.21(2)
Ru(2)-C(22)	2.23(2)	Ru(4)-C(50)	2.18(2)
<i>Wasserstoffbrücken</i>		<i>Wasserstoffbrücken</i>	
N(3)...O(1W)	2.86(2)	N(9)...O(3W)	2.84(2)
N(6)...O(2W)	2.901(18)	N(12)...O(4W)	2.878(19)
<i>Winkel</i>		<i>Winkel</i>	
N(1)-Ru(1)-Ru(2)	65.4(4)	N(7)-Ru(3)-Ru(4)	64.6(3)
N(2)-Ru(2)-Ru(1)	65.2(4)	N(8)-Ru(4)-Ru(3)	65.6(3)
N(4)-Ru(1)-Ru(2)	65.4(4)	N(10)-Ru(3)-Ru(4)	65.7(3)
N(5)-Ru(2)-Ru(1)	66.1(3)	N(11)-Ru(4)-Ru(3)	65.9(3)
<i>Diederwinkel</i>		<i>Diederwinkel</i>	
C(5)-C(10) / C(17)-C(22)	61.9(5)	C(33)-C(38) / C(45)-C(50)	61.0(5)
N(1)-N(2)-C(1)-N(3)-C(2) /		N(7)-N(8)-C(29)-N(9)-C(30) /	
N(4)-N(5)-C(3)-N(6)-C(4)	80.4(6)	N(10)-N(11)-C(31)-N(12)-C(32)	83.6(6)

Die Molekülstruktur eines der Kationen ist in Abb. 2 wiedergegeben. Wie aus Tab. 5.3 zu entnehmen ist, weisen beide Moleküle die gleiche Koordinationsgeometrie mit sehr ähnlichen Bindungslängen und Winkeln auf. In Kation **12** sind die beiden ( $\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6$ )Ru-Fragmente durch zwei  $\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1$ -verbrückende Triazoloto-Liganden verknüpft. Die Analogie zwischen der Konstitution des 1,2,4-Triazoloto-Komplexes **12** und des Pyrazoloto-Komplexes **10** spiegelt sich in der Ähnlichkeit der strukturellen Parameter wider (vgl. Tab. 5.3 und Tab. 5.2). So ist der Ru-Ru-Abstand von 3.1020(14) Å (Molekül 1) bzw. 3.0983(14) Å (Molekül 2), der im Bereich einer hydridoverbrückten Ru-Ru-3c-2e-Wechselwirkung oder Ru-Ru-Einfachbindung liegt, nur unwesentlich länger als der in **10** [3.090(2) Å]. Die Neigung der beiden Hexamethylbenzol-Ringe in Hinblick aufeinander von 61.9(5)° bzw. 61.0(5)° in **12**, deren Ursache in den unterschiedlichen sterischen Ansprüchen der verbrückenden Liganden zu suchen ist, sowie der Diederwinkel zwischen den koordinierten heterocyclischen Liganden von 80.4(6)° bzw. 83.6(6)° lassen sich gut mit den Parametern in **10** vergleichen [58.8(4)° und 86.9(4)°].

In der Elementarzelle kristallisieren neben den zwei Kationen **12** und den beiden Tosylatanionen auch neun Wassermoleküle aus. Diese sind über Wasserstoffbrücken mit den freien Stickstoffatomen N3, N6, N9 und N12, mit den Sauerstoffatomen der Tosylatanionen O1-O6 und untereinander verbunden. Die Präsenz von über Wasserstoffbrücken gebundenen Wassermolekülen an den nicht-koordinierenden Stickstoffatomen in 4-Position der Triazoloto-Liganden weist auf die Möglichkeit hin, diese zu protonieren. In saurem Milieu findet eine solche Protonierung in der Tat statt, sie führt sukzessive zu den Komplexen **13** und **14**.

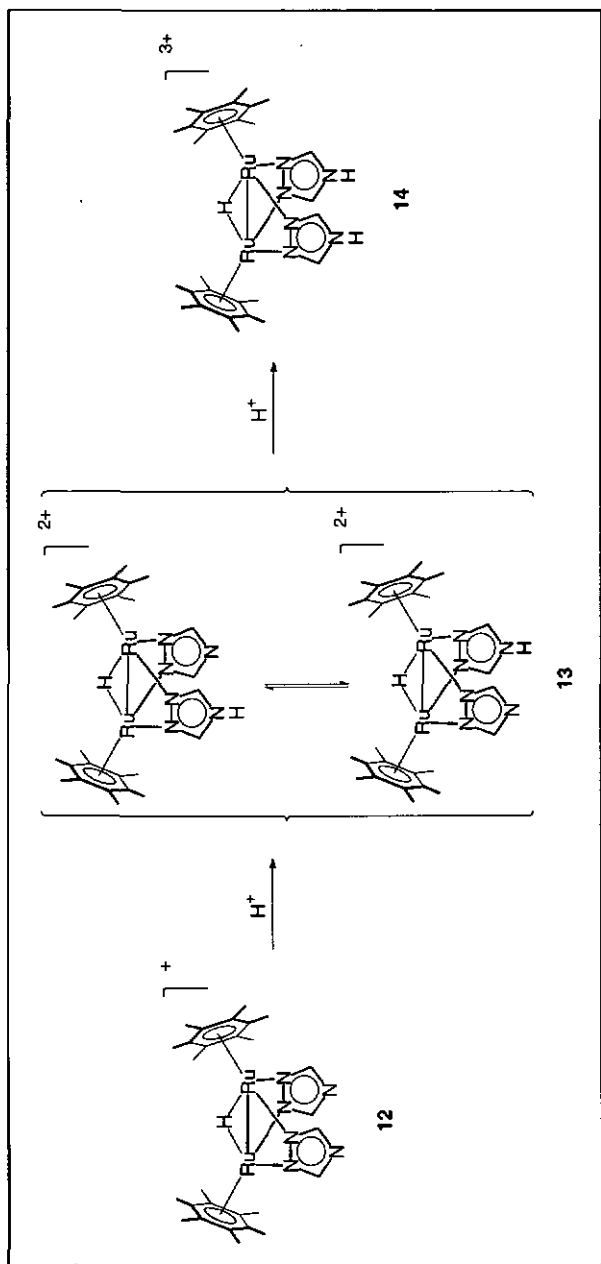
## 5.7 Protonierung der 1,2,4-Triazoloto-Liganden in **12**

In Komplex **12** sind die 1,2,4-Triazoloto-Liganden als formal negative Liganden anzusehen, die Stickstoffatome in 4-Position verfügen beide über ein freies Elektronenpaar. Die Protonierung beider Liganden ist möglich, sie führt sukzessive zum

dikationischen Komplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-HN}_3\text{C}_2\text{H}_2)(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_3\text{C}_2\text{H}_2)]^{2+}$  (13) und zum trikationischen Komplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-HN}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2]^{3+}$  (14) (Schema 5.2). Die Hexafluorophosphate von 13 und 14 können durch Zugabe von  $\text{HPF}_6$  zu einer Lösung des  $\text{PF}_6$ -Salzes von 12 in Aceton oder durch Waschen des ausgefüllten  $\text{PF}_6$ -Salzes von 12 mit wäßrigen  $\text{HPF}_6$ -Lösungen (pH 2 für 13, pH 0 für 14) erhalten werden. Das Sulfat- oder Tosylatsalz des monoprotonierten Dikations 13 liegt in saurer wäßriger Lösung (pH 3) vor, während in neutraler oder basischer wäßriger Lösung das deprotonierte Monokation 12 vorgefunden wird. Das zweifach protonierte Trikation 14 wurde in wäßriger Lösung nicht beobachtet. Die Protonierungsschritte sind reversibel, sie können durch Behandeln mit Natronlauge rückgängig gemacht werden.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Kationen 12, 13 und 14 zeigen in der angegebenen Reihenfolge eine schrittweise Tieffeld-Verlagerung aller Signale auf (Tab. 5.1). Diese Beobachtung steht im Einklang mit der Erhöhung der positiven Ladung von +1 nach +3. Der Effekt findet sich am stärksten ausgeprägt in den Resonanzen der Triazolato-Liganden, d.h. an den Orten der Protonierung, wieder. Die chemische Verschiebung der Protonen dieser Liganden steigt von  $\delta$  7.96 (12,  $\text{PF}_6$ -Salz, Aceton- $\text{D}_6$ ) über  $\delta$  8.55 (13) auf  $\delta$  9.14 (14) an.

Bei Raumtemperatur sind die Signale der heterocyclischen Liganden in allen drei Komplexen durch ein Singulett repräsentiert, sowohl in Aceton- $\text{D}_6$  als auch in  $\text{D}_2\text{O}$ . Bei  $-90^\circ\text{C}$  weist das Aceton-Spektrum des monoprotonierten Komplexes 13 allerdings zwei Signale für die beiden Liganden auf, wofür die unterschiedliche elektronische Situation des nichtprotonierten und des protonierten Liganden verantwortlich zu machen sind. Das Signal des nichtprotonierten Liganden ( $\delta$  8.2) liegt folgerichtig in der Nähe der Ligandensignale im nichtprotonierten Komplex 12 ( $\delta$  7.96), und das Signal des protonierten Liganden ( $\delta$  9.3) in der Nähe der Ligandensignale im diprotonierten Komplex 14 ( $\delta$  9.14). Das Auftreten nur eines gemittelten Signales für den



**Schema 5.2:** Bildung der Komplexe 13 und 14 durch sukzessive Protonierung von 12

nichtprotonierten und den protonierten Liganden bei Raumtemperatur legt offen, daß bei dieser Temperatur sowohl in Wasser als auch in Aceton ein schneller tautomerer Austausch zwischen beiden Liganden stattfindet (Schema 5.2).

## 5.8 Synthese und Charakterisierung der 1,2,3-Triazoloto-Komplexe

### $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2]^+$ (Isomere 15a und 15b)

Die Reaktion von **1** mit 1,2,3-Triazol führt in wäßriger Lösung ebenfalls zum disubstituierten Produkt. Die anschließende Fällung mit  $\text{KPF}_6$  führt zur Isolierung einer 1:1 Mischung der beiden Isomere von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2]^+$  (**15a** und **15b**). Im Isomer **15a** sind die beiden 1,2,3-Triazoloto-Liganden in Hinsicht auf das nichtkoordinierende Stickstoffatom in paralleler Orientierung koordiniert, im Isomer **15b** in antiparalleler Orientierung (Schema 5.1). Wie schon in der Reaktion mit 1,2,4-Triazol läßt sich das Produkt nur dann durch selektives Fällern in reiner Form aus der Reaktionslösung isolieren, wenn die Umsetzung in saurem Milieu (pH 3) durchgeführt wird. Bei der Umsetzung in neutraler oder basischer Lösung entsteht ein Nebenprodukt, dessen Salze mit großen Anionen, wie z.B.  $\text{PF}_6^-$  oder  $\text{BF}_4^-$ , ebenfalls aus der wäßrigen Lösung ausfallen.

Die Reaktion von **1** mit 1,2,3-Triazol läuft in basischer Lösung wesentlich schneller als in saurer Lösung ab (2 h statt 2 d) - wenngleich unter Verlust der Selektivität. Diese Beobachtung findet sich weniger ausgeprägt auch für die Reaktion von **1** mit 1,2,4-Triazol, steht aber im Gegensatz zur Reaktivität von **1** gegenüber Pyrazol (Kap. 5.2), die bei Raumtemperatur nur in saurer Lösung ausreichend schnell ist. Die Überlegung, daß in saurer Lösung der Ausgangskomplex **1** hinsichtlich der Substitution der Hydrido-Liganden und in basischer Lösung die respektiven heterocyclischen Liganden hinsichtlich ihres Koordinationsvermögens aktiviert werden, gilt gleichermaßen für die Umsetzung mit Triazol wie mit Pyrazol. Interessanterweise ist aber für die Umsetzung mit Pyrazol die Aktivierung des Hydrido-Komplexes entscheidend, während für die

Umsetzung mit Triazol offensichtlich die Aktivierung der Liganden einen größeren Einfluß hat.

Die Präsenz zweier Isomere **15a** und **15b** wurde aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Daten entnommen, Die Elementaranalyse bestätigte die atomare Zusammensetzung des Hexafluorophosphates von **15**, das Elektrospray-Massenspektrum ergab einen unfragmentierten Peak um  $m/z$  665, der sich im Einklang mit der atomaren Zusammensetzung der Kationen **15a** und **15b** befindet.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in  $\text{D}_2\text{O}$  und Aceton- $\text{D}_6$  (Tab. 5.1) enthüllen zwei dicht beieinander liegende Signalsätze für die beiden Isomere. Die Signale der verbrückenden Hydridoliganden liegen in  $\text{D}_2\text{O}$  bei  $\delta$  -15.37 und  $\delta$  -15.38, in Aceton- $\text{D}_6$  bei  $\delta$  -15.44 und  $\delta$  -15.46. Die Signale für die Wasserstoffatome der Triazolato-Liganden, die in beiden Isomeren chemisch äquivalent sind, finden sich in Aceton- $\text{D}_6$  bei  $\delta$  7.45 und  $\delta$  7.46 sowie  $\delta$  7.72 und  $\delta$  7.73 in Form von Dubletts. Für die Hexamethylbenzol-Liganden ist im Isomer mit antiparalleler Orientierung der 1,2,3-Triazolato-Liganden (**15b**) chemische Äquivalenz zu erwarten, während dieses im Isomer mit paralleler Orientierung (**15a**) nicht der Fall sein dürfte. In der Tat finden sich in den Spektren ein starkes Singulett bei  $\delta$  2.285 ( $\text{D}_2\text{O}$ ) bzw.  $\delta$  2.415 (Aceton- $\text{D}_6$ ) das dem Isomer **15b** zuzuordnen ist, und darum herum angeordnet zwei gleichstarke Signale der halben Intensität bei  $\delta$  2.28 und  $\delta$  2.29 ( $\text{D}_2\text{O}$ ) bzw.  $\delta$  2.41 und  $\delta$  2.42 (Aceton- $\text{D}_6$ ), die dem Isomer **15a** zuzuordnen sind. Die Integration der Signalsätze offenbart, daß die Isomere **15a** und **15b** im Verhältnis 1:1 gebildet werden. Die Orientierung der 1,2,3-Triazolato-Liganden bei der Bildung der Komplexe erfolgt also auf rein statistischer Basis.

Eine Protonierung der nichtkoordinierenden Stickstoffatome der 1,2,3-Triazolato-Liganden von Komplex **15**, wie sie am 1,2,4-Triazolato-Komplex **12** stattfindet, wird nicht beobachtet. Das Stickstoffatom in 3-Position ist durch die Hexamethylbenzol-Liganden vermutlich sterisch zu stark abgeschirmt.

## 5.9 Versuche zur Umsetzung von 2 mit weiteren heteroatomhaltigen Molekülen

Hinsichtlich der Untersuchung der Reaktivität von 2 in wässriger Lösung gegenüber weiteren heteroatomhaltigen Molekülen mit nucleophilem Potential lassen sich die untersuchten Substanzen in zwei Gruppen einteilen:

- 1) Moleküle, die zwei Heteroatome in unmittelbarer oder naher Nachbarschaft enthalten, und somit für eine verbrückende  $\mu_2\text{-}\eta^1,\eta^1$ -Koordinierung analog zu der von Hydrazin, Pyrazol oder Triazol in Frage kommen.
- 2) Heterocyclen, die ihre Heteroatome nicht in unmittelbarer Nachbarschaft, sondern in 1,3-Stellung enthalten. Für diese ist eine verbrückende Koordinierung über nur eines der Heteroatome denkbar, aber auch eine verbrückende  $\mu_2\text{-}\eta^1,\eta^1$ -Koordinierung über eines der Heteroatome und das zwischen den Heteroatomen gelegene, acide Kohlenstoffatom. Ein Beispiel für eine Verbindung, die die zuletztbeschriebene Koordinationsform enthält, ist der in Abb. 5.3 dargestellte Thiazolato-Komplex  $(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-}\eta^1,\eta^1\text{-NCSC}_2\text{HCH}_3)$ .<sup>212</sup>

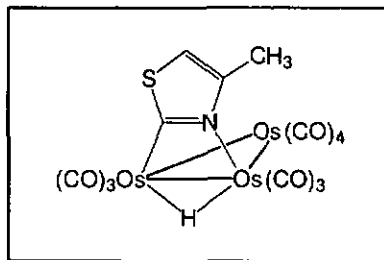


Abb. 5.3: Beispiel für einen  $\mu_2\text{-}\eta^1,\eta^1$ -Thiazolato-Komplex<sup>212</sup>

Wichtige Kriterien bei der Auswahl der getesteten Moleküle waren ihre Wasserlöslichkeit und ihre sterische Anspruchlosigkeit. Die der ersten Gruppe zuzählenden Moleküle sind Pyridazin, Carbohydrazid und Harnstoff, die der zweiten Gruppe zuzuordnenden Imidazol und Thiazol (Abb. 5.4).

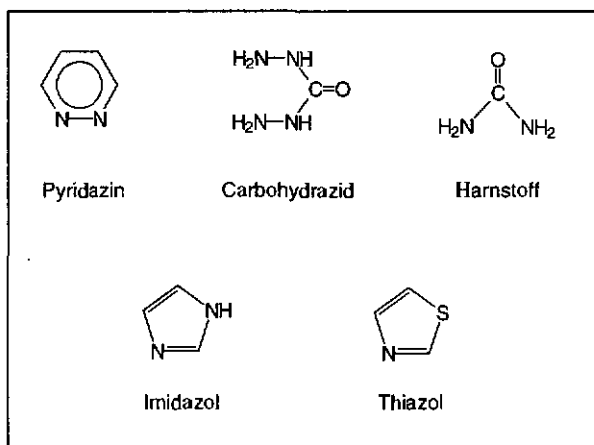


Abb. 5.4: Heteroatomhaltige Moleküle, deren Reaktion mit **2** getestet wurde

Die Reaktion mit Pyridazin bei Raumtemperatur führt zu einem Gemisch verschiedener Hexamethylbenzol-Ruthenium-Komplexe, die an den Signalen der Methylgruppen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ausgemacht werden. Das Erhitzen der Lösung ergibt eine andere Produktverteilung, erhöht die Selektivität der Umsetzung aber nicht. Mit Harnstoff und Carbohydrazid wird keine Umsetzung verzeichnet. Weder Erhitzen noch Variieren des pH-Wertes führen zu einer Reaktion.

Die Reaktion mit Imidazol in saurer und in neutraler Lösung ist auch bei erhöhter Temperatur ( $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) nur langsam und führt zu einem Produktgemisch. In basischer Lösung (pH 10) ist nach 2 Tagen bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  zwar der gesamte Ausgangskomplex **2** umgesetzt, neben der Bildung eines hydridhaltigen Hauptproduktes entstehen aber eine Reihe von Nebenprodukten. Die Isolierung des Hauptproduktes aus diesem Gemisch ist nicht gelungen. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in  $\text{D}_2\text{O}$  weist das Hauptprodukt ein breites Signal für die Hexamethylbenzol-Liganden ( $\delta$  2.22) und ein Singulett im Hydridbereich ( $\delta$  -12.79) im Integrationsverhältnis von 36:1 auf. Eine Zuordnung der Imidazol-Signale im Tieffeld ist nicht möglich. Da das Hexamethylbenzol-Signal breit ist, im Hydrid-

Bereich andererseits nur ein scharfes Signal erscheint, läßt sich ein kationischer Zweikerner mit zwei verbrückenden Imidazolato-Liganden und einem verbrückenden Hydrido-Liganden postulieren, in dem die parallele Orientierung der Imidazolato-Liganden zur Inäquivalenz der beiden Hexamethylbenzol-Liganden führt.

Ausgangskomplex **2** und Thiazol reagieren in saurer wäßriger Lösung (pH 3) bei Raumtemperatur zu einem Gemisch von Hexamethylbenzol-Ruthenium-Komplexen. Nach 4 Stunden bei 90 °C bilden sich daraus zwei Hauptprodukte, von denen sich eines bei Luftkontakt sofort zersetzt. Diese Zersetzung ist am schnellen Farbumschlag der Lösung von orange nach grün sowie am Verschwinden der entsprechenden <sup>1</sup>H-NMR-Signale zu beobachten. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (D<sub>2</sub>O) ist dieses Produkt durch zwei scharfe Singuletts für die Hexamethylbenzol-Liganden ( $\delta$  2.25 und  $\delta$  2.23) im Verhältnis 1:1 und ein Singulett im Hochfeldbereich ( $\delta$  -18.34) repräsentiert. Im Tieffeldbereich lassen sich diesem Komplex zwei Dubletts ( $\delta$  7.68 und  $\delta$  6.91, 3.7 Hz) gleicher Intensität zuordnen. Aus der Abwesenheit eines dritten Signals und einer zusätzlichen Kopplung läßt sich ableiten, daß das Kohlenstoffatom zwischen den beiden Heteroatomen des Thiazol deprotoniert und an ein Rutheniumatom koordiniert ist. Damit läßt sich - in Analogie zu den <sup>1</sup>H-NMR-Daten des 1,2,3-Triazolato-Komplexes **15a** - ein zweikerniger Komplex mit zwei in paralleler Orientierung verbrückenden  $\mu_2$ - $\eta^1, \eta^1$ -Thiazolato-Liganden und einem verbrückenden Hydrido-Liganden postulieren.

Für die weiteren Produkte, die aus der Umsetzung mit Thiazol in saurer Lösung resultieren, finden sich in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren nur die Singuletts der Hexamethylbenzol-Liganden; strukturelle Überlegungen erübrigen sich deshalb. Bei höheren pH-Werten ist **2** gegenüber Thiazol weniger reaktiv. Bei Raumtemperatur findet sich im anfallenden Produktgemisch vor allem der Ausgangskomplex wieder. Erhitzen erhöht zwar die Umsetzung, nicht aber die Selektivität.

## 6. Dreikernige Aromat-Ruthenium-Komplexe mit Oxo-Liganden

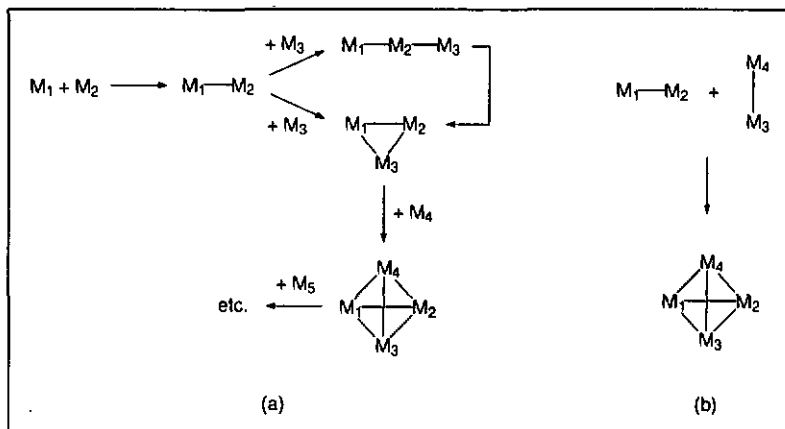
### 6.1 Gezielter Aufbau von Übergangsmetallclustern

Übergangsmetallcluster wurden 1966 von F. A. Cotton als endliche Gruppen von Metallatomen, die hauptsächlich oder zumindest in hohem Ausmaß von Bindungen zwischen den Metallen zusammengehalten werden, definiert.<sup>213</sup> Die Clusterforschung hat zwei grundsätzlich verschiedene Wege genommen. Ligandstabilisierte Cluster einerseits sind Objekt chemischer Forschung. Sie werden in der Regel in Lösung untersucht. Je nach Ligandentyp fallen sie in den Bereich der metallorganischen oder der Koordinationschemie. Sogenannte 'nackte Cluster', d. h. niedrig aggregierte Einheiten von ligandfreien Metallatomen, sind dagegen nur in inerten Matrizen bei tiefer Temperatur erhältlich. Sie werden vor allem von Physikern und Physikochemikern untersucht und fallen somit nicht in den Bereich dieser Arbeit.<sup>214,215</sup>

Die eingangs zitierte Clusterdefinition umschließt auch zweikernige Komplexe mit direkter Metall-Metall-Wechselwirkung. Die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten zweikernigen hydridoverbrückten Komplexe, wie z. B. der Titelkomplex 2, wären demnach auch als Cluster anzusehen. Es hat sich aber weitgehend durchgesetzt, erst Einheiten, die drei oder mehr Metallatome mit direkter Metall-Metall-Wechselwirkung besitzen, als Cluster zu bezeichnen.<sup>216-218</sup>

Die Synthese von Übergangsmetallclustern erfolgt in der Regel auf nicht-systematische Weise. Durch thermische oder photolytische Aktivierung werden Metall-Ligand-Bindungen gebrochen und somit ungesättigte Komplexfragmente erzeugt, die sich in der Folge zu höher aggregierten Clustern zusammenfinden. Naturgemäß sind die Produkte kaum vorhersehbar und werden häufig Mischungen verschiedener Cluster gebildet.<sup>219,220</sup> Dieser Praxis, die auch wenig schmeichelhaft durch die Begriffe 'black art'<sup>220</sup> oder 'shake and bake'<sup>221</sup> beschrieben wurde, läßt sich gedanklich das Ideal einer Synthese-

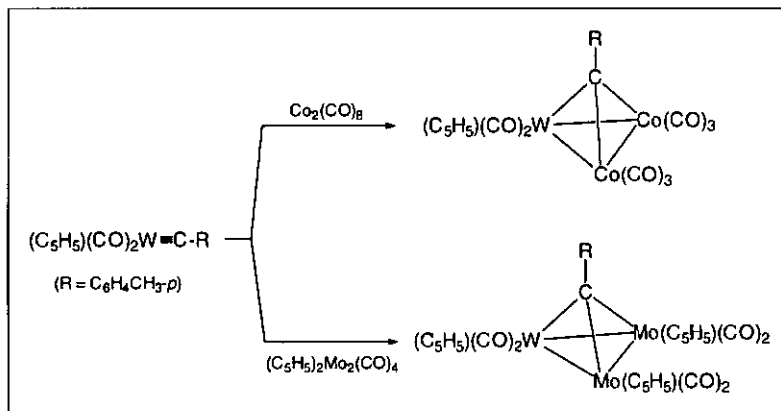
strategie entgegensetzen, in der ein Metallcluster Schritt für Schritt durch jeweils gezielte Additionen eines Metallfragmentes aufgebaut wird (Schema 6.1a) oder zumindest durch die Addition zweier zwei- oder mehrkerniger Komplexe gebildet wird (Schema 6.1b).<sup>220</sup>



**Schema 6.1:** a: Cluster-Aufbau durch schrittweise Addition von Metallfragmenten  
 b: Cluster-Aufbau durch Addition zweier zweikerniger Komplexe<sup>220</sup>

Die Addition zweier zweikerniger Verbindungen nach Schema 6.1b ist zwar weniger elegant als der schrittweise Clusteraufbau nach Schema 6.1a, dafür aber praxisnäher. Sie läßt sich auch unter Ersatz eines der Metallatome durch ein Hauptgruppenelement formulieren, wodurch ein vierkerniger Cluster mit drei Metallatomen und einem Hauptgruppenelement entsteht. Für einen derartigen gezielten Clusteraufbau ist insbesondere die Umsetzung von ungesättigten Verbindungen, die über Metall-Metall-Mehrfachbindungen oder Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen verfügen oder aber elektronisch ungesättigt sind, ein erfolgreicher Ansatz.<sup>222</sup> Ein Beispiel ist die Umsetzung des Carbin-Komplexes  $(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2W=C(C_6H_4CH_3-p)$ , die mit zweikernigen Metallkomplexen zu tetraedrischen Clustern führt, die eine CR-Gruppe enthalten (Schema 6.2).<sup>223,224</sup> Es ist augenfällig, daß der Titelkomplex  $[(\eta^6-C_6Me_6)_2-$

$Ru_2(\mu_2-H)_3]^+$  (1) - unabhängig davon, ob er mit einer Metall-Metall-Dreifachbindung oder als elektronendefizitär interpretiert wird (vgl. Kap. 2.3) - über ein Potential für derartige Clusteraufbauadditionen verfügt.



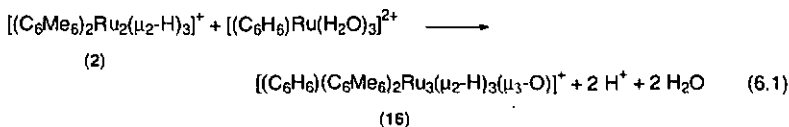
Schema 6.2: Cluster-Aufbau durch Umsetzung des ungesättigten Carbin-Komplexes  $(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2W \equiv C(C_6H_4CH_3-p)$  mit zweikernigen Carbonyl-Verbindungen

Der gezielte Aufbau von Übergangsmetallclustern ist insbesondere für die Synthese von gemischtmetallischen Clustern von Bedeutung.<sup>225</sup> In Schema 6.2 wird ein Beispiel angeführt, in dem das Verhältnis der unterschiedlichen Metallatome im Produkt bereits durch die Auswahl der Reaktanden festgelegt ist. Ein Hauptgrund für das Interesse an gemischtmetallischen Clustern liegt in der Erwartung eines synergistischen Effektes der verschiedenen Metallatome in der homogenen Katalyse. Bereits dem Konzept, homonukleare Übergangsmetallcluster als homogene Katalysatoren einzusetzen, liegt die Idee zugrunde, daß die benachbarten Metallatome in kooperativer Weise Einfluß nehmen können. Zum einen kann die gleichzeitige oder sukzessive Aktivierung und anschließende Transformation der Substratmoleküle leichter zu erzielen sein, wenn diese mit zwei oder mehr benachbarten Metallatomen wechselwirken. Zweitens kann die hohe Mobilität der Liganden in vielen Übergangsmetallclustern Reaktionen zwischen Molekülen, die an das Clustergerüst koordiniert sind, fördern.<sup>218</sup> Für

heteronukleare Cluster kommt hinzu, daß ein zusätzlicher Synergismus in Hinblick auf die Aktivierung und / oder Selektivität der Reaktion denkbar ist, der auf den metallspezifischen elektronischen und sterischen Eigenschaften der mehr oder weniger polar aneinander gebundenen unterschiedlichen Metallatome beruht.<sup>226</sup>

## 6.2 Synthese und Charakterisierung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$ (16)

Die Umsetzung einer wäßrigen Lösung von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$  (2) mit  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  führt zum Aufbau des Clusters  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (16) (Gl. 6.1). Verbindung 16 läßt sich als dreikerniger Ruthenium-Cluster mit einem verkappenden Oxo-Liganden oder als tetraedrischer Cluster mit drei Metallatomen und einem Sauerstoffatom ansehen. Die drei Aromat-Ruthenium-Fragmente sind untereinander durch drei  $\mu_2$ -Hydrido-Brücken verbunden (Abb. 6.1). Zwei zu 16 analoge Verbindungen sind beschrieben worden, der isoelektronische Pentamethylcyclopentadienyl-Rhodium-Komplex  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Rh}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})\}^+$ <sup>18</sup> und der analoge Tetramethylbenzol-Ruthenium-Komplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)_3\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$ .<sup>7</sup> Komplex 16 ist in dieser Reihe der erste Vertreter, der über unterschiedliche aromatische Liganden verfügt.



Die Reaktion nach Gl. 6.1 wird am besten mit einem Überschuß an  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$ , aus dem sich in wäßriger Lösung *in situ* der Triaqua-Komplex bildet, in neutralem Milieu (pH 6-7) bei 50°C über mehrere Tage durchgeführt. Unter diesen Bedingungen wird der Anteil an Nebenprodukten gering gehalten. Im Gegensatz zu diesen Nebenprodukten und den aus dem  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$ -Überschuß gebildeten kationischen

Aqua- und Chloro-Komplexen fällt Produkt **16** bei Zugabe von NaBF<sub>4</sub> aus der wäßrigen Lösung aus. Es läßt sich somit in Form des Tetrafluoroboratsalzes leicht isolieren.

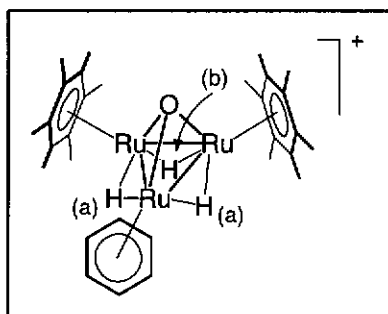


Abb. 6.1: Bezeichnung der Hydrido-Liganden in **16**

Die Charakterisierung von **16** erfolgte anhand von NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalyse und einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tabelle 6.1) in D<sub>2</sub>O (Sulfat und Chlorid als Gegenionen) bzw. Aceton-D<sub>6</sub> (Tetrafluoroboratsalz) enthalten die Singulets des Benzol-Liganden (δ 5.55 bzw. δ 5.70) und der Hexamethylbenzol-Liganden (δ 2.20 bzw. δ 2.30). Die Hydrido-Liganden erscheinen als Dublett bei δ -19.3 bzw. δ -19.08 und als Triplett bei δ -20.0 bzw. δ -19.94. Die Integrationsverhältnisse für die aromatischen Liganden und die Hydrido-Liganden (Tab. 6.1) sowie die Kopplungsmuster für die Hydrido-Liganden lassen bereits die [(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Ru<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-H)<sub>3</sub>]-Grundstruktur des Komplexes erkennen. Die Anwesenheit des Oxo-Liganden und die monokationische Ladung gehen aus dem Elektrospray Massenspektrum (m/z 726) und der Elementaranalyse des BF<sub>4</sub>-Salzes hervor.

Die aus den Hochfeldsignalen der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ersichtliche Steifheit des Moleküls in Hinsicht auf eine denkbare Fluxionalität der drei Hydrido-Liganden steht im Einklang mit den Befunden von P. M. Maitlis *et al.* für den analogen Rhodium-Komplex [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Rh<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-H)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)]<sup>+</sup>.<sup>18</sup> Sehr interessant sind die Ergebnisse der Integra-

tionen in Abhängigkeit von der Relaxationszeit für **16**. Es ist ein bekanntes Phänomen für Übergangsmetall-Hydrido-Komplexe, daß die Hydridkerne langsam relaxieren und deshalb bei Routinemessungen die Integrale über den Hydridsignalen zu klein ausfallen können.<sup>118</sup> Im vorliegenden Fall sind es aber überraschenderweise die aromatischen Protonen des  $\eta^6$ -Benzol-Liganden, die offensichtlich langsam relaxieren. So finden sich mit einem Relaxationsdelay für  $T_1$  von 0 Sekunden in  $D_2O$  die Integrationsverhältnisse 36 (2 x  $C_6Me_6$ ) : 4.5 (1 x  $C_6H_6$ ) : 2 (2 x  $\mu_2-H$ ) : 1 (1 x  $\mu_2-H$ ). Mit einem Relaxationsdelay für  $T_1$  von 7 Sekunden werden dagegen die zu erwartenden Werte von 36 : 6 : 2 : 1 erhalten. In Aceton- $D_6$  ist das gleiche Phänomen zu beobachten.

**Tabelle 6.1:**  $^1H$ -NMR-Daten ( $\delta$ ) von Komplex **16** und seinen protonierten Formen

Lösungs- mittel	Anion	pH- Wert <sup>a</sup>	$C_6H_6$ (s, 6H)	$C_6Me_6$ (s, 36H)	H(a) (d, 2H) <sup>c</sup>	H(b) (t, 1H) <sup>c</sup>
$D_2O$	$SO_4^{2-} / Cl^-$	6	5.55	2.20	-19.3	-20.0
$D_2O$	$SO_4^{2-} / Cl^-$	4	5.57	2.22	-19.2	-19.9
$D_2O$	$SO_4^{2-} / Cl^-$	2	5.75	2.26	-18.4	-18.8
$CD_3COCD_3$	$BF_4^-$	3-10	5.70	2.30	-19.08	-19.94
$CD_3COCD_3$	$BF_4^-$	2	5.88	2.38	-18.19	-18.92
$CD_3COCD_3$	$BF_4^-$	0 <sup>b</sup>	6.09	2.43	-17.61	-18.19

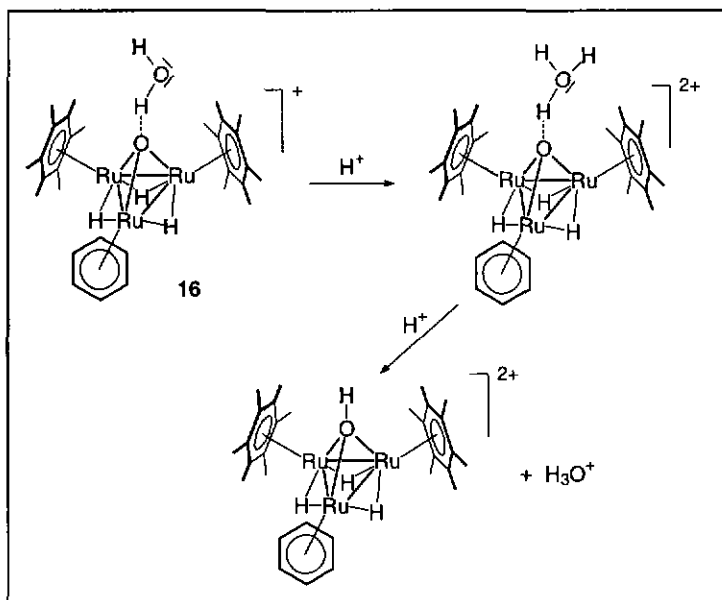
<sup>a</sup> für die Aceton- $D_6$ -Lösungen ist der pH-Wert der wäßrigen Lösung, mit der das  $BF_4^-$ -Salz von **16** gewaschen wurde, angegeben;

<sup>b</sup> Zugabe eines Tropfens  $HBf_4 \cdot Et_2O$  zur Aceton- $D_6$ -Lösung;

<sup>c</sup>  $J = 3.5$  Hz in  $D_2O$  und 3.7 Hz in Aceton- $D_6$

Aus den  $^1H$ -NMR-Daten (Tab. 6.1) ist ersichtlich, daß **16** protoniert werden kann. In Aceton- $D_6$  sind sogar zwei aufeinanderfolgende Protonierungsstufen zu unterscheiden. Die erste Protonierung erfolgt zwischen den pH-Werten 4-2, die zweite zwischen den pH-Werten 1-0. Die zweite Stufe konnte in Wasser nicht beobachtet werden. In diesem protischen Lösungsmittel ändern sich die chemischen Verschiebungen aller Signale konstant in Abhängigkeit vom pH-Wert, wie der Vergleich der Daten für pH 6 und pH 4 in Tabelle 6.1 erkennen läßt. Die einzelnen Protonierungsstufen sind dennoch klar zu unterscheiden. Im dazwischen liegenden pH-Bereich (pH 3) sind die Hydridsignale

aufgrund des schnellen Gleichgewichtes der protonierten und der unprotonierten Form sehr breit. Im aprotischen Aceton-D<sub>6</sub> können bei entsprechenden pH-Werten dagegen beide Formen nebeneinander beobachtet werden.



Schema 6.3: Zwei mögliche Protonierungsstufen von 16

Die Kopplungsmuster der vier Ligand-Signale sind für alle Protonierungsstufen gleich. Daraus kann geschlossen werden, daß die Protonierungen nicht am  $\{(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{-}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3\}$ -Gerüst erfolgen. Der  $\mu_3$ -Oxo-Ligand verfügt über ein freies Elektronenpaar, dessen Protonierung mit diesem Befund im Einklang stünde. Die Beobachtung einer zweiten Protonierungsstufe läßt sich damit aber nicht erklären. Deshalb schlagen wir vor, daß die Protonierungen nicht direkt am Oxo-Liganden, sondern an einem mit diesem verbundenen Wassermolekül stattfinden. Laut IR-Spektrum und Elementaranalyse ist selbst in der scharf getrockneten Substanz ein zusätzliches Wassermolekül vorhanden. Die Röntgenstrukturanalyse (Kap. 6.3) deckt

auf, daß dieses Wassermolekül über eine Wasserstoffbrücke an den Oxo-Liganden gebunden ist. Durch die erste Protonierung würde dieses zum weiterhin mit dem Oxo-Liganden verbundenen Hydronium-Ion protoniert. In sehr saurer Lösung (pH 0) würde dann ein weiteres Proton am Wassermolekül angreifen. Die Folge wäre ein Bruch der Wasserstoffbrücke, wodurch der  $\mu_3$ -Oxo-Ligand schließlich zum  $\mu_3$ -Hydroxo-Liganden protoniert sowie ein Hydronium-Kation freigesetzt würde (Schema 6.3).

Testversuche haben gezeigt, daß durch Verwendung des *p*-Cymol-Komplexes  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{MePr}^i\text{-}p)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$  anstelle der entsprechenden Benzol-Verbindung der zu **16** analoge *p*-Cymol-Cluster  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{MePr}^i\text{-}p)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_3\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  entsteht. Da *p*-Cymol einerseits voluminöser als Benzol ist und die *p*-Cymol-Ruthenium-Bindung sich außerdem durch eine vergleichsweise thermische Instabilität auszeichnet,<sup>65</sup> verläuft die Umsetzung allerdings weniger glatt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (D<sub>2</sub>O) erscheinen das Hexamethylbenzol-Singulett bei  $\delta$  2.27 und die Hydrido-Signale als Dublett bei  $\delta$  -19.3 und als Triplett bei  $\delta$  -19.7. Die Signale für den *p*-Cymol-Liganden konnten im Reaktionsgemisch nicht eindeutig zugeordnet werden.

Es ist interessant, den Benzol-Komplex **16** und den analogen *p*-Cymol-Komplex mit den anderen bekannten Hydrido-Komplexen der Aromat-Ruthenium-Einheit aus dem Blickwinkel des sterischen Anspruchs der aromatischen Liganden zu vergleichen. Wie in Kapitel 1.2 erwähnt, hängt die Größe der zugänglichen Hydrido-Cluster vom Substitutionsgrad der Aromaten ab. Mit Benzol und *p*-Cymol entstehen vierkernige und mit Tetramethylbenzol dreikernige Cluster. Mit Hexamethylbenzol bildet sich nur noch der zweikernige Komplex **2**. Ein dreikerniger Ruthenium-Komplex mit drei Hexamethylbenzol-Liganden ist nicht zugänglich, da die von zwei geneigten Hexamethylbenzol-Liganden geformte Lücke zu klein ist, als daß ein weiteres Hexamethylbenzol-Ruthenium-Fragment integriert werden könnte. Sie ist aber, wie durch die Bildung von **16** und vom analogen *p*-Cymol-Komplex gezeigt wird, groß genug, um ein Benzol-Ruthenium- oder ein *p*-Cymol-Ruthenium-Fragment aufzunehmen.

### 6.3 Molekülstruktur von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$ (16)

Das Tetrafluoroboratsalz von **16** kristallisierte in Form von orange-roten Blöcken aus einer Aceton-Lösung, die durch Verdampfen-Lassen des Lösungsmittels sehr langsam aufkonzentriert wurde. Neben dem kationischen Komplex **16**, der in Abb. 6.2 wiedergegeben ist, findet sich das  $\text{BF}_4$ -Anion, das hinsichtlich der Fluoratome im Besetzungsverhältnis von 6:4 fehlgeordnet ist. Wichtige Bindungslängen und Winkel finden sich in Tabelle 6.2.

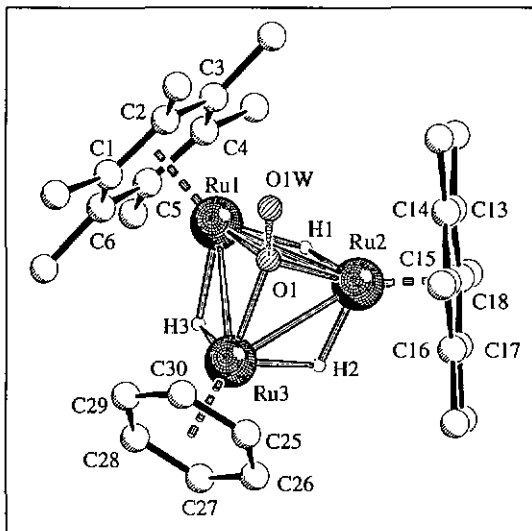


Abb. 6.2: Struktur von **16**

Die Struktur von **16** bestätigt den Aufbau des Clusters aus drei Ruthenium-Atomen, die ein beinahe gleichseitiges Dreieck bilden und von einem  $\mu_3$ -Oxo-Liganden verkappt sind. Die drei die Ruthenium-Ruthenium-Bindungen verbrückenden  $\mu_2$ -Hydrido-Liganden konnten lokalisiert und voll verfeinert werden. Infolge der unterschiedlichen aromatischen Liganden ist das dreikernige Gerüst leicht unsymmetrisch. Der Abstand

der Rutheniumatome, die beide einen Hexamethylbenzol-Liganden tragen [Ru(1)-Ru(2): 2.7995(5) Å], ist etwas länger als die Abstände zwischen den Rutheniumatomen, von denen eines einen Hexamethylbenzol-Liganden und eines den Benzol-Liganden trägt [Ru(1)-Ru(3): 2.7448(6) Å, Ru(2)-Ru(3): 2.7440(6) Å]. In der Folge ist der Bindungswinkel, der sich vom den Benzol-Liganden koordinierenden Rutheniumatom öffnet [Ru(1)-Ru(3)-Ru(2): 61.332(14)°] größer als die anderen beiden Ru<sub>3</sub>-Winkel [59.348(14)° und 59.320(15)°]. Der Oxo-Ligand ist mittig über dem Ru<sub>3</sub>-Dreieck koordiniert. Die drei Ruthenium-Sauerstoff-Abstände sind als im Rahmen des Fehlers gleich lang anzusehen.

Tabelle 6.2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für 16

<i>Atomabstände</i>		Ru(2)-C(15)	2.208(4)
Ru(1)-Ru(2)	2.7995(5)	Ru(2)-C(16)	2.217(4)
Ru(2)-Ru(3)	2.7440(6)	Ru(2)-C(17)	2.212(4)
Ru(1)-Ru(3)	2.7448(6)	Ru(2)-C(18)	2.235(4)
Ru(1)-O(1)	1.997(2)	Ru(3)-C(25)	2.206(5)
Ru(2)-O(1)	2.004(2)	Ru(3)-C(26)	2.185(6)
Ru(3)-O(1)	2.006(3)	Ru(3)-C(27)	2.202(6)
Ru(1)-H(1)	1.77(4)	Ru(3)-C(28)	2.199(6)
Ru(1)-H(3)	1.85(6)	Ru(3)-C(29)	2.214(5)
Ru(2)-H(1)	1.66(4)	Ru(3)-C(30)	2.198(5)
Ru(2)-H(2)	1.61(7)		
Ru(3)-H(2)	1.74(6)	<i>Wasserstoffbrücke</i>	
Ru(3)-H(3)	1.72(5)	O(1)-O(1W)	2.8519(5)
Ru(1)-C(1)	2.221(4)		
Ru(1)-C(2)	2.199(4)	<i>Bindungswinkel</i>	
Ru(1)-C(3)	2.217(5)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	59.348(14)
Ru(1)-C(4)	2.217(4)	Ru(1)-Ru(3)-Ru(2)	61.332(14)
Ru(1)-C(5)	2.242(4)	Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	59.320(15)
Ru(1)-C(6)	2.196(4)	Ru(1)-O(1)-Ru(2)	88.8(1)
Ru(2)-C(13)	2.227(5)	Ru(1)-O(1)-Ru(3)	86.6(1)
Ru(2)-C(14)	2.206(4)	Ru(2)-O(1)-Ru(3)	86.4(1)

Im Abstand von 2.8519(5) Å über dem Oxo-Liganden findet sich ein weiteres Sauerstoffatom, das als über eine Wasserstoffbrücke an diesen gebundenes Wassermolekül anzusehen ist. Es ist so fest gebunden, daß es sich auch durch mehrtägiges Trocknen des BF<sub>4</sub>-Salzes von **16** im Hochvakuum (10<sup>-3</sup> mbar) nicht entfernen läßt, wie die Elementaranalyse und das IR-Spektrum zeigen. Die Röntgenstrukturanalyse des analogen [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Rh<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-H)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)]<sup>+</sup> <sup>18</sup> weist das Vorhandensein eines ebenso mit dem Oxo-Liganden verbundenen Wassermoleküls auf, und der homologe Komplex [(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-H)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)]<sup>+</sup> <sup>7</sup> kristallisiert sogar als Dihydrat.

# Experimenteller Teil

## 1. Allgemeines

### 1.1 Arbeitstechnik

Die Reaktionen wurden routinemäßig in Schlenk-Apparaturen unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt.<sup>227</sup> Für die äußerst luftempfindlichen neutralen Verbindungen 3 bis 6 (Kap. 3) wurde Argon als Schutzgas eingesetzt. Die kationischen Verbindungen 2 und 7 bis 16 sind dagegen auch an Luft handhabbar. Für Niederdruck-Reaktionen standen Druckschlenkrohre aus DURAN-Glas mit einer Wandstärke von 3.2 mm, die einem Innendruck von maximal 8 bar standhalten, zur Verfügung. Hochdruck-Reaktionen wurden in Edelstahlautoklaven mit Manometer und Glaseinsatz (Arbeitsvolumen 100 ml), die über eine Autoklavenstation mit Gasverteilungsanlage beladen wurden, durchgeführt. Die Reaktionslösungen wurden magnetisch gerührt, die Temperaturangaben beziehen sich auf die Temperatur des elektrisch beheizten Ölbad. Zum Kühlen wurde ein Umwälz-Kryostat Haake Q mit einer Regeleinheit Haake F3 verwendet, der mit Isopropanol als Kühlmittel bei einer Minimaltemperatur von -40 °C betrieben wurde. Die festen Produkte wurden im Hochvakuum bei  $10^{-2}$  mbar an einer Ölpumpe Alcatel 2004 A getrocknet.

### 1.2 Ausgangsmaterialien

Das als Lösungsmittel verwendete bidestillierte Wasser wurde durch magnetisches Rühren unter Wasserstrahlvakuum (3 x ca. 15 min) und zwischenzeitliches Sättigen mit Schutzgas (3 x 5 min) von gelöstem Sauerstoff befreit. Die organischen Lösungsmittel wurden nach publizierten Methoden gereinigt, in Stickstoffatmosphäre über geeigneten Trocknungsmitteln unter Rückfluß getrocknet und unter Stickstoff destilliert.<sup>228</sup> Für die Arbeiten an den neutralen Komplexen wurden die Lösungsmittel teilweise zusätzlich

nach dem 'freeze-pump-thaw'-Verfahren von gelösten Gasen befreit und mit Argon gesättigt.

Die Laborgase wurden direkt aus handelsüblichen Druckzylindern der Firma Carbagas entnommen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Als Schutzgase wurden Stickstoff der Qualitätsstufe 45 und Argon der Qualitätsstufe 46 verwendet.  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$ ,<sup>229</sup>  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{MePr}^i\text{-}p)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$ <sup>229</sup> und  $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$ <sup>230</sup> wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert.  $\text{LiBMe}_2\text{H}_2$  wurde, nachdem die Firma Aldrich die Produktion 1995 eingestellt hatte, ebenfalls nach der Literaturvorschrift hergestellt.<sup>231,232</sup> Alle übrigen Substanzen wurden käuflich von den Firmen Aldrich, Fluka, Merck, Lancaster (Hexamethylbenzol), Johnson-Matthey ( $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ), Cambridge Isotope Laboratories (deutериerte Lösungsmittel), Euriso-Top ( $\text{D}_2\text{O}$ ), Dr. Glaser Ag Basel ( $\text{NaBD}_4$ ) und Carbagas ( $\text{H}_2$ ) erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

### 1.3 Physikalisch-chemische Messungen

Infrarot-Spektren wurden mit einem Spektrophotometer des Typs Perkin Elmer FTIR 1720 X ( $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ ) als KBr-Preßlinge aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden an einem Varian Gemini 200 BB-Gerät aufgenommen und an einer SUN Varian-Station bearbeitet. Für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen stand ein Bruker AMX 400 FT-NMR-Spektrometer zur Verfügung. Die  $^1\text{H}\{^1\text{B}\}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren wurden an einem Bruker AMX 600-Spektrometer der 'Swiss-Romand High-Field NMR Facility' an der EPFL Lausanne von F. Caldarelli gemessen. Als Standard für die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurde die Verschiebung des Lösungsmittels bezüglich TMS bzw. in Wasser bezüglich DSS verwendet. Die Referenzierung des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrums erfolgte extern mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ .

Die Elementaranalysen wurden an der ETH Zürich ausgeführt. Das FAB-Massenspektrum von Komplex 10 wurde von Prof. Titus A. Jenny am Institut de Chimie Organique, Université de Fribourg, Schweiz, gemessen. Die übrigen Massenspektren (Komplexe 11

bis 16) wurden an einem LCQ Finnigan Elektrospray-Massenspektrometer in Kationen-Einstellung mit Aceton als mobiler Phase erhalten.

## 2. Darstellung von $\{(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_3\}^+$ (2)

### 2.1 Synthese von $\{(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3\}^{2+}$ (1)

Die Literaturvorschrift<sup>4</sup> wurde in leicht abgeänderter Form angewendet: Eine Mischung von  $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$  (100 mg, 0.150 mmol) und  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (94 mg, 0.300 mmol) wurde mit Wasser (20 ml) versetzt und eine Stunde lang unter Lichtausschluß (Aluminiumfolie) gerührt. Währenddessen wurde die Mischung in regelmäßigen Abständen kurz im Ultraschallbad behandelt (~1 min), um die vollständige Umsetzung der schwer wasserlöslichen Edukte zu erreichen. Das ausgefallene  $\text{AgCl}$  wurde abfiltriert. Die gelbe wäßrige Lösung von  $\{(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3\}[\text{SO}_4]$  (Sulfatsalz von 1, 0.300 mmol) wurde stets ohne weitere Aufarbeitung *in situ* eingesetzt. Anstelle von Silbersulfat wurden auch andere Silbersalze wie Silbertosylat oder Silbernitrat in stöchiometrischem Verhältnis eingesetzt, um die Chloro-Liganden vom Ausgangskomplex zu entfernen.

### 2.2 Umsetzung von $\{(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3\}^{2+}$ (1) mit Wasserstoff

Eine wäßrige Lösung von  $\{(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3\}[\text{SO}_4]$  (Sulfatsalz von 1, 0.060 mmol, 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) wurde im Autoklaven unter einem Druck von 60 bar  $\text{H}_2$  für 1 d auf 50 °C erhitzt. Die orangerote Farbe der Lösung wies darauf hin, daß das Edukt 1 nur unvollständig zum tiefroten Produkt 2 umgesetzt worden war. Durch Fällern mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  konnte laut  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  (Aceton- $\text{D}_6$ )  $\{(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_3\}[\text{PF}_6]$  (Hexafluorophosphatsalz von 2) in reiner Form erhalten werden.

Wurde die wäßrige Lösung von  $\{(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3\}[\text{SO}_4]$  vor der Hydrierung mit  $\text{NaOH}$  (40 mg) versetzt, so war die resultierende Lösung dunkelrot. Ein Metallspiegel

am Rand des Autoklavenglases und ein feinverteilter schwarzer Niederschlag wiesen jedoch auf einen erheblichen Zersetzungsgrad hin. Auch aus dieser Lösung konnte das Hexafluorophosphatsalz von **2** selektiv ausgefällt werden.

### 2.3 Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ (**2**)

Eine wäßrige Lösung von  $\text{NaBH}_4$  (20 mg, 0.529 mmol, 15 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) wurde zu einer wäßrigen Lösung von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{SO}_4]$  oder  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{-}[\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3]_2$  (Sulfat- oder Tosylatsalz von **1**, 0.300 mmol, 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) getropft. Die gelbe Lösung von **1** wurde bei der Zugabe der ersten Tropfen schlagartig grün, nahm in der Folge aber eine tiefrote Farbe an. Sie wurde filtriert, um einen schwarzen Niederschlag, der im Laufe der Reaktion anfiel, abzutrennen. Die wäßrige Lösung des Sulfat- oder Tosylatsalzes von **2** konnte im Anschluß ohne weitere Aufarbeitung *in situ* eingesetzt werden. In den folgenden Arbeitsvorschriften sind die angegebenen Stoffmengen für wäßrige Lösungen von **2** deshalb die Stoffmengen von  $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$ , die eingesetzt wurden, um die Lösung von **2** via **1** herzustellen. Ebenso beziehen sich die Ausbeuten der Produkte auf die Stoffmenge an eingesetztem Ausgangsprodukt  $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$ . Die Isolierung von **2** war in Form des Hexafluorophosphatsalzes möglich. Hierfür wurde eine wäßrige Lösung von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (50 mg, 0.307 mmol, 2.5 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) hinzugefügt, was das sofortige Ausfallen eines graubraunen Niederschlags von bewirkte. Dieser wurde filtriert, mit Wasser gewaschen (2 x 3 ml) und getrocknet (88 mg, 0.127 mmol, 85%).

$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{PRu}_2\text{-H}_2\text{O}$  Ber.: C, 41.61; H, 5.97.

(M = 692.69 g/mol) Gef.: C, 41.67; H, 5.65.

IR( $\text{cm}^{-1}$ ): 2930 (w),  $\nu(\text{C-H})$ ; 1445 (br,m), 1390 (m),  $\nu(\text{C=C})$ ; 1070 (m), 1010 (m),  $\nu(\text{C-C})$ ; 840 (vs),  $\nu(\text{PF}_6)$ ; 560 (s),  $\delta(\text{PF}_6)$ .

Der deuterierte Komplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-D})_3][\text{PF}_6]$  wurde auf die gleiche Weise synthetisiert, unter Einsatz von  $\text{NaBD}_4$  als Reagenz und  $\text{D}_2\text{O}$  als Lösungsmittel.

### 3. Darstellung von Komplexen mit Hydrido- und Boranato-Liganden

#### 3.1 Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ (1) mit $\text{NaBH}_4$

Eine wäßrige Lösung von  $\text{NaBH}_4$  (24 mg, 0.634 mmol, 15 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) wurde unter kräftigem Rühren zu einem Zweiphasensystem aus einer wäßrigen Lösung von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{SO}_4]$  (Sulfatsalz von 1, 0.150 mmol, 15 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) und Diethylether oder Hexan (25 ml) zugetropft. Während die gelbe wäßrige Phase sich zunächst rot färbte, im weiteren Lauf der Reaktion dann aber nach schwach gelb entfärbte, wurde die farblose organische Phase tiefrot. Die Mischung wurde filtriert, um einen angefallenen feinen schwarzen Niederschlag abzutrennen. Im Anschluß wurde die organische von der wäßrigen Phase abgetrennt. Nach dem Abziehen des organischen Lösungsmittels wurde das resultierende Produktgemisch getrocknet.

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ ): 2.17, 2.14, 2.08, 2.05, 2.03 (s,  $\text{C}_6\text{Me}_6$ ); -9.2(br), -10.52(s), -12.4(br), -12.66(s), -13.79(s), -18.4(br) (Zuordnung: 3, 4, 6 und weitere nicht charakterisierte Komplexe).

#### 3.2 Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ (2) mit $\text{NaBH}_4$

Eine wäßrige Lösung von  $\text{NaBH}_4$  (15.5 mg, 0.410 mmol, 12 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) wurde unter kräftigem Rühren zu einem Zweiphasensystem aus einer wäßrigen Lösung von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3][\text{SO}_4]_{0.5}$  (Sulfatsalz von 2, 0.075 mmol, 25 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) und Diethylether (30 ml) zugetropft. Die organische Phase nahm im Lauf der Reaktion eine tiefrote Farbe an, während die wäßrige Phase sich von rot nach schwach gelb entfärbte. Das Gemisch wurde rasch filtriert, die organische von der wäßrigen Phase abgetrennt, das Lösungsmittel abgezogen und das Produktgemisch getrocknet.

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ ): 2.08, 2.05 (s,  $\text{C}_6\text{Me}_6$ ); -9.2(br), -10.52(s), -12.4(br), -18.4(br)  
(Zuordnung: Komplexe **3**, **4** und **6**).

Wenn das Zweiphasensystem nach der Zugabe der  $\text{NaBH}_4$ -Lösung noch für eine Stunde heftig gerührt wurde, entwickelte die Farbe der organischen Phase sich von rot nach violett. Die anschließende Aufarbeitung erfolgte wie im vorangegangenen Absatz beschrieben.

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ ): 2.08, 2.05 (s,  $\text{C}_6\text{Me}_6$ ); -9.2(br), -12.4(br), -18.4(br) (Zuordnung: Komplexe **3** und **4**).

### 3.3 Synthese von $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{H}_4$ (**3**)

Eine Hexanlösung von  $\text{LiBMe}_2\text{H}_2$  (0.5 M, 1.3 ml, 0.65 mmol) wurde zu einer Suspension von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_3][\text{PF}_6]$  in Hexan (Hexafluorophosphatsalz von **2**, 40 mg, 0.058 mmol, 4 ml Hexan) zugefügt. Es bildete sich eine gelbe Suspension, die während 30 min gerührt und mehrmals im Ultraschallbad (~1 min) behandelt wurde. Wasser (3 ml) wurde bei 0 °C zugefügt, worauf in einer recht heftigen Reaktion Gas freigesetzt wurde und die Farbe der Suspension nach violett umschlug. Nach dreißigminütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Hexanphase abgezogen. Daraufhin wurde wieder ein wenig Hexan (1 ml) zur verbliebenen wässrigen Suspension hinzugefügt, um das nur wenig hexanlösliche Produkt von hexanlöslichen Verunreinigungen zu waschen. Nach etwas Rühren wurde der violette Niederschlag abfiltriert und mit Wasser (1 ml) und Hexan (1 ml) gewaschen. Extraktion mit Benzol und anschließendes Abziehen des Lösungsmittels gaben **3** als violetten Feststoff (10 mg, 0.019 mmol, 33%). Kristalle konnten durch Diffusion von Hexan in eine THF-Lösung von **3** bei -30 °C erhalten werden.

$C_{24}H_{40}Ru_2$  Ber.: C, 54.32; H, 7.60.  
 (M = 530.72 g/mol) Gef.: C, 54.10; H, 7.53.  
 IR( $cm^{-1}$ ): 2915 (vs),  $\nu(C-H)$ ; 1875 (m),  $\nu(Ru-H)$ ; 1455 (br,m), 1385 (s),  $\nu(C=C)$ ; 1185 (br,w),  $\nu(Ru-H-Ru)$ ; 1070 (m), 1010 (m),  $\nu(C-C)$ ; 800 (w); 550 (w); 535 (w).

### 3.4 Synthese von $(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2H_3(BH_4)$ (4)

Eine wäßrige Lösung von  $[(\eta^6-C_6Me_6)Ru(H_2O)_3][SO_4]$  (Sulfatsalz von 1, 0.300 mmol, 20 ml  $H_2O$ ) wurde auf einmal zu festem  $NaBH_4$  (200 mg, 5.29 mmol) in einer 250 ml-Schlenkfrötte gegossen. Unter Gasentwicklung und starkem Schäumen bildete sich ein dunkelbrauner Niederschlag. Die fast vollständig entfärbte wäßrige Lösung wurde abgesaugt und der Niederschlag mit Wasser (3 x 6 ml) und Methanol (3 x 3 ml) gewaschen. Dann wurde er während 1 h getrocknet und schließlich mit THF (3 x 3 ml) extrahiert. Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen gaben 4 als orangen Feststoff (25 mg, 0.046 mmol, 31%). Kristalle konnten durch Diffusion von Hexan in eine THF-Lösung von 4 bei  $-30^\circ C$  erhalten werden.

$C_{24}H_{43}BRu_2$  Ber.: C, 52.94; H, 7.96.  
 (M = 544.56 g/mol) Gef.: C, 53.00; H, 7.52.  
 $^{11}B\{^1H\}$ -NMR: -9.9(br) ( $-60^\circ C$ , ext. ref.  $BF_3 \cdot Et_2O$ ).  
 IR( $cm^{-1}$ ): 2910 (s),  $\nu(C-H)$ ; 2355 (s), 2250 (w),  $\nu(B-H)$ ; 1935 (s),  $\nu(Ru-H)$ ; 1440 (br,m), 1385 (vs),  $\nu(C=C)$ ; 1070 (m), 1010 (m),  $\nu(C-C)$ ; 1130 (m), 945 (m),  $\delta(B-H)$ ; 770 (m).

Komplex 4 konnte auch durch die Umsetzung einer Suspension von  $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu-H)_3][PF_6]$  (25 mg, 0.036 mmol) in THF (10 ml) mit einer Lösung von  $NaBH_4$  (2 mg, 0.053 mmol) in THF (10 ml) oder durch die Umsetzung einer Lösung von  $(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2H_4$  (3) in Hexan (*in situ* aus 15mg  $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu-H)_3][PF_6]$ , 0.022 mmol, 6 ml Hexan) mit  $BH_3 \cdot THF$  (1M, 50  $\mu l$ , 0.05 mmol) hergestellt werden. Für die Untersuchung des Gesamtaustausches aller Hydrido-Liganden in 4 wurde eine Lösung

von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu\text{-D})_3][\text{PF}_6]$  (3.8 mg,  $5.4 \cdot 10^{-3}$  mmol) in Aceton mit  $[\text{PPN}][\text{BH}_4]$  (2.9 mg,  $5.2 \cdot 10^{-3}$  mmol) zum teildeutierten **4** umgesetzt.

### 3.5 Synthese von $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{H}_3(\text{BMe}_2\text{H}_2)$ (**5**)

Eine Hexan-Lösung von  $\text{LiBMe}_2\text{H}_2$  (0.5 M, 1.3 ml, 0.65 mmol) wurde zu einer Suspension von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_3][\text{PF}_6]$  in Hexan (Hexafluorophosphatsalz von **2**, 15 mg, 0.022 mmol, 3 ml Hexan) zugefügt. Es bildete sich eine gelbe Suspension, die während 30 min gerührt und mehrmals im Ultraschallbad (~1 min) behandelt wurde. Das Produkt wurde dann bei  $-40$  °C in eine Schlenkfrütte mit Kühlmantel filtriert, mit Hexan gewaschen (2 x 1 ml) und für 10 min im Hochvakuum getrocknet. Darauf wurde es mit gekühltem Toluol- $\text{D}_8$  ( $-70$  °C) direkt in ein NMR-Röhrchen extrahiert. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des instabilen Produktes bei  $-70$  °C wurde sofort im Anschluß aufgenommen.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ , Toluol- $\text{D}_8$ ): 2.07 (s,  $\text{C}_6\text{Me}_6$ ); bei 20 °C: -11.37 (s, 3H); bei  $-70$  °C: -10.14 (s, 1H,  $\text{H}_{bc}$ ), -11.88 (s, 2H,  $\text{H}_l$ ).

### 3.6 Umsetzung von $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{H}_4$ (**3**) und $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{H}_3(\text{BH}_4)$ (**4**) mit Schwefelsäure

Verdünnte Schwefelsäure (pH ~4) wurde zu Hexan-Lösungen von **3** bzw. **4** gegeben. Nach kräftigem Rühren des Zweiphasensystems wurden der pH-Wert der wäßrigen Phase und die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der organischen und der wäßrigen Phase bestimmt, um die Produktverteilung in Abhängigkeit vom pH-Wert herauszufinden. Daraufhin wurden einige Tropfen einer auf pH ~1 eingestellten Schwefelsäure hinzugegeben und die Produktverteilung erneut per  $^1\text{H-NMR}$  bestimmt. Dieser Vorgang wurde so oft wiederholt, bis der neutrale Ausgangskomplex **3** bzw. **4** vollständig in **2**, welches sich als Sulfatsalz in der wäßrigen Phase wiederfand, überführt worden war. Die Reaktion

konnte auch durch Beobachten der Farbänderung der Lösungen verfolgt werden. Sie wurde von einer H<sub>2</sub>-Entwicklung begleitet. Die Umsetzung fand für 3 bei pH ~4 und für 4 bei pH ~2 statt.

### 3.7 Synthese von $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuH}_4$ (6)

Eine wässrige Lösung von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{SO}_4]$  (Sulfatsalz von 1, 0.300 mmol) wurde zur Trockne eingeengt. Der resultierende gelbe Feststoff wurde zunächst mit einem Lösungsmittelgemisch aus Hexan (3 ml) und Benzol (2 ml) und dann mit einer Hexanlösung von LiBMe<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (0.5 M, 1.0 ml, 0.50 mmol) versetzt. Nach 10 Minuten, während denen die Suspension mehrfach im Ultraschallbad behandelt worden war, wurde der verbliebene braune Niederschlag von der orangefarbenen Lösung abfiltriert. Die Lösung wurde daraufhin unter kräftigem Rühren zu einer übersättigten Lösung von KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (ca. 2.5 mg) in Wasser (3 ml) gegeben, worauf eine lebhafte Gasentwicklung zu beobachten war. Nach 15 Minuten wurde die schwach rote organische Phase von der dunkelroten wässrigen Phase entnommen, rasch filtriert und zur Trockne eingeengt.

IR(cm<sup>-1</sup>): 2920 (s), ν(C-H); 2000 (s), ν(Ru-H); 1445 (br,s), 1385 (s), ν(C=C); 1070 (m), 1010 (w), ν(C-C).

## 4. Darstellung von Komplexen mit verbrückendem Hydrazin-Liganden

### 4.1 Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2)]^{2+}$ (7)

Eine wässrige Lösung von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3][p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3]$  (Tosylatsalz von 2, 0.300 mmol, 60 ml H<sub>2</sub>O) wurde zur Trockne eingeengt und anschließend wiederum in Wasser (30 ml) gelöst. Hydrazin-Hydrat (80%, 240 µl, 3.95 mmol) wurde zugefügt, der pH-Wert der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure auf ca. 5 eingestellt und die Mischung für 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Währenddessen fiel in der roten

Lösung ein dunkelroter Niederschlag an. Die Reaktionsmischung wurde zentrifugiert und der Niederschlag mit Wasser gewaschen (2 x 5 ml). Trocknen ergab  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{-Ru}_2(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2)] [p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3]_2$  (Tosylatsalz von **7**) als nur wenig wasserlöslichen dunkelroten Feststoff (180 mg, 0.199 mmol, 66%).

Addition von Hydrazin-Hydrat (80%, 100  $\mu\text{l}$ , 1.65 mmol) zu einer wäßrigen Lösung von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3][\text{SO}_4]_{0.5}$  (Sulfatsalz von **2**, 0.025 mmol, 15 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , pH 3) ergab das gut wasserlösliche Sulfatsalz von **7**.  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen ( $\text{D}_2\text{O}$ ) zeigten, daß die rote Lösung nach zweitägigem Rühren das Sulfatsalz von **7** enthielt, das trotz weniger Verunreinigungen *in situ* eingesetzt werden konnte. Durch Zugabe von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  konnte selektiv das dunkelrote Hexafluorophosphatsalz von **7** ausgefällt werden (13.4 mg, 0.016 mmol, 32%). Die Zugabe von Natriumtosylat führte an diesem Punkt nicht zum Ausfällen des Tosylatsalzes von **7**.

$\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{P}_2\text{Ru}_2$  Ber.: C, 33.89; H, 4.98; N, 3.29.

( $M = 850.68 \text{ g/mol}$ ) Gef.: C, 34.09; H, 4.89; N, 2.97.

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3315 (m), 3260 (m),  $\nu(\text{N-H})$ ; 2930 (w),  $\nu(\text{C-H})$ ; 1565 (vw),  $\delta(\text{N-H}_{\text{asym}})$ ; 1450 (br,w), 1390 (m),  $\nu(\text{C=C})$ ; 1070 (m), 1015 (m),  $\nu(\text{C-C})$ ; 845 (vs),  $\nu(\text{PF}_6)$ ; 740 (vw); 560 (s),  $\delta(\text{PF}_6)$ .

#### 4.2 Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2)(\mu_2\text{-NH}_2)]^{2+}$ (**8**)

Hydrazin-Hydrat (80%, 200  $\mu\text{l}$ , 3.29 mmol) wurde zu einer wäßrigen Lösung von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3][\text{SO}_4]_{0.5}$  (Sulfatsalz von **2**, 0.090 mmol, 40 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , pH 3) hinzugefügt. Die Lösung wurde für 14 h in einem geschlossenen Druckschlenkrohr auf 100 °C erhitzt. Die resultierende gelbe Lösung wurde filtriert und das Produkt mit einem Überschuß an  $\text{NaBF}_4$  als Tetrafluoroboratsalz ausgefällt. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen (3 ml) und getrocknet.  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2)(\mu_2\text{-NH}_2)][\text{BF}_4]_2$  ist ein etwas wasserlöslicher gelber Feststoff (96.0 mg, 0.128 mmol, 71%). Das Produkt konnte aus der wäßrigen Reaktionslösung

auch mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  selektiv als wasserunlösliches gelbes Hexafluorophosphatsalz von **8** ausgefällt werden (52 mg, 0.060 mmol, 33%).

Komplex **8** war auch durch Erhitzen des Komplexes **7** mit Hydrazin zugänglich. Eine *in situ* hergestellte Lösung des Sulfatsalzes von **7**, in der sich noch ein Überschuß an unumgesetztem Hydrazin befand (vgl. 4.1), wurde in einem geschlossenen Druckschlenkrohr für mindestens 3 h auf 100 °C erhitzt. Alternativ, um **8** ausgehend von isoliertem **7** zu erhalten, wurde das Tosylatsalz von **7** (10 mg, 0.011 mmol) mit  $\text{B}_2\text{O}_3$  (23 mg) in Wasser (10 ml) gelöst, ehe Hydrazin-Hydrat (80%, 30 µl, 0.49 mmol) hinzugefügt und die Lösung im geschlossenen Druckschlenkrohr für 14 h auf 100 °C erhitzt wurde. Die Aufarbeitung der resultierenden wäßrigen Lösungen durch Ausfällen des Produktes in Form des  $\text{BF}_4^-$ - oder des  $\text{PF}_6^-$ -Salzes erfolgte wie im vorangegangenen Absatz beschrieben.

$\text{C}_{24}\text{H}_{43}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{P}_2\text{Ru}_2$

Ber.: C, 33.30; H, 5.01; N, 4.85.

( $M = 865.69 \text{ g/mol}$ )

Gef.: C, 33.35; H, 4.92; N, 4.78.

IR (**8** [ $\text{PF}_6$ ]<sub>2</sub>,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3320 (s), 3270 (m),  $\nu(\text{N-H})$ ; 2930 (w),  $\nu(\text{C-H})$ ; 1535 (w),  $\delta(\text{N-H}_{\text{asym}})$ ; 1450 (br,m), 1395 (m),  $\nu(\text{C=C})$ ; 1240 (br, w); 1070 (m), 1015 (m),  $\nu(\text{C-C})$ ; 840 (vs),  $\nu(\text{PF}_6)$ ; 740 (w); 560 (s),  $\delta(\text{PF}_6)$ .

IR (**8** [ $\text{BF}_4$ ]<sub>2</sub>,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3300 (m), 3220 (m),  $\nu(\text{N-H})$ ; 2940 (w),  $\nu(\text{C-H})$ ; 1535 (w),  $\delta(\text{N-H}_{\text{asym}})$ ; 1450 (br,w), 1395 (m),  $\nu(\text{C=C})$ ; 1300 (w); 1250 (w); 1070 (vs), 1035 (vs),  $\nu(\text{BF}_4)$ .

#### 4.3 Isolierung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2)(\mu_2\text{-N}_2\text{H}_3)]_2\text{[SO}_4\text{][PF}_6\text{]}_2$ (Gemischtes Sulfat- und Hexafluorophosphatsalz von **9**)

Hydrazin-Hydrat (80%, 100 µl, 1.65 mmol) wurde zu einer wäßrigen Lösung von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3][\text{SO}_4]_{0.5}$  (Sulfatsalz von **2**, 0.090 mmol, 40 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) gegeben. Die Lösung wurde für 2 Tage gerührt und daraufhin bis auf ca. 5 ml eingeeengt. Durch die Zugabe eines Überschusses von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  wurde etwas Hexafluorophosphatsalz von **7**

ausgefällt, das abfiltriert wurde. Über Nacht bildeten sich aus dieser Mutterlösung von **7** rote Kristalle von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2)(\mu_2\text{-N}_2\text{H}_3)][\text{SO}_4][\text{PF}_6]_2$ .

IR (cm<sup>-1</sup>): 3315 (w), 3165 (br,w),  $\nu(\text{N-H})$ ; 3025 (br, w), 2925 (w),  $\nu(\text{C-H})$ ; 1580 (w),  $\delta(\text{N-H}_{\text{asym}})$ ; 1445 (br,w), 1390 (m),  $\nu(\text{C=C})$ ; 1120 (m), 1090 (m),  $\nu(\text{SO}_4)$ ; 1015 (w),  $\nu(\text{C-C})$ ; 845 (vs),  $\nu(\text{PF}_6)$ ; 620 (w),  $\nu(\text{SO}_4)$ ; 560 (m),  $\delta(\text{PF}_6)$ .

## 5. Darstellung von Komplexen mit verbrückenden heterocyclischen Liganden

### 5.1 Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2]^+$ (**10**)

Pyrazol (15 mg, 0.22 mmol) wurde zu einer wäßrigen Lösung von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3][\text{SO}_4]_{0.5}$  (Sulfatsalz von **2**, 0.038 mmol, 30 ml H<sub>2</sub>O, pH 3) gegeben. Die Lösung wurde für 3 h in einem geschlossenen Druckschlenkrohr auf 100 °C erhitzt. Die Reaktion lief innerhalb eines Tages aber auch bei Raumtemperatur ab. Die Lösung wurde filtriert. Anschließend wurde das Produkt durch Zugabe eines Überschusses an NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> ausgefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen (2 x 5 ml) und getrocknet.  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2][\text{PF}_6]$  (50 mg, 0.06 mmol, 82%) ist ein roter Feststoff.

C<sub>30</sub>H<sub>43</sub>F<sub>6</sub>N<sub>4</sub>P<sub>1</sub>Ru<sub>2</sub>: Ber.: C, 44.66; H, 5.37; N, 6.94.

M = 806.80 Gef.: C, 44.34; H, 5.64; N, 7.05.

<sup>13</sup>C-NMR (δ, Aceton-D<sub>6</sub>): 16.87 (C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>), 94.62 (C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>), 105.56 (C4), 136.95, 137.02 (C3, C5).

MS (m/z): 663, cation **2**.

IR (cm<sup>-1</sup>): 3140 (vw); 2930 (vw),  $\nu(\text{C-H})$ ; 1560 (br, w); 1450 (br,w), 1385 (m),  $\nu(\text{C=C})$ ; 1280 (vw); 1260 (vw); 1185 (w); 1065 (m), 1010 (w),  $\nu(\text{C-C})$ ; 840 (vs),  $\nu(\text{PF}_6)$ ; 750 (m); 560 (s),  $\delta(\text{PF}_6)$ .

## 5.2 Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{CH}_3)_2]^+$ (11)

Eine wäßrige Lösung von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3][\text{SO}_4]_{0.5}$  (Sulfatsalz von **2**, 0.050 mmol, 20 ml H<sub>2</sub>O, pH 3) wurde mit 4-Methylpyrazol (20 µl, 0.24 mmol) versetzt. Nach dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung filtriert. Durch Ausfällen mit einem Überschuß an NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, Filtration, Waschen mit Wasser (2 x 5 ml) und Trocknen wurde  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{CH}_3)_2][\text{PF}_6]$  (38 mg, 0.045 mmol, 90%) als roter Feststoff erhalten.

$\text{C}_{32}\text{H}_{47}\text{F}_6\text{N}_4\text{P}_1\text{Ru}_2 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$  Ber.: C, 45.55; H, 5.73; N, 6.64.

(M = 843.85 g/mol) Gef.: C, 45.47; H, 5.82; N, 6.80.

<sup>13</sup>C-NMR (δ, Aceton-D<sub>6</sub>): 8.54 (4-Mepz), 16.87 (C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>), 94.42 (C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>), 115.50 (C4), 136.45 (C3/C5).

MS (m/z): 691, cation **3**.

IR (cm<sup>-1</sup>): 3140 (vw); 3020(vw); 2925 (br, w), ν(C-H); 1555 (br, w); 1450 (br,w), 1385 (m), ν(C=C); 1315 (w); 1175 (w); 1075 (m), 1015 (m), ν(C-C); 840 (vs), ν(PF<sub>6</sub>); 625 (w); 560 (s), δ(PF<sub>6</sub>).

## 5.3 Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$ (**2**) mit 3-Methyl- und 3,5-Dimethylpyrazol

Wäßrige Lösungen von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3][\text{SO}_4]_{0.5}$  (Sulfatsalz von **2**, 0.050 mmol, 20 ml H<sub>2</sub>O, pH 3) wurden mit 3-Methylpyrazol (20 µl, 20.4 mg, 0.25 mmol) bzw. 3,5-Dimethylpyrazol (20 mg, 0.21 mmol) versetzt. Im Lauf von mehreren Tagen hellten sich die roten Lösungen über orange zu gelb auf. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigten, daß in den Lösungen neben dem Edukt **2** der Triaquakomplex **1** und eine Reihe weiterer Folgeprodukte, die keine Hydrido-Liganden enthielten, vorlagen.

#### 5.4 Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2]^+$ (**12**)

1,2,4-Triazol (14 mg, 0.20 mmol) wurde zu einer wäßrigen Lösung von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3][\text{SO}_4]_{0.5}$  (Sulfatsalz von **2**, 0.049 mmol, 15 ml H<sub>2</sub>O, pH 3) gegeben. Nach einmögigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Volumen der Lösung auf ca. 8 ml eingeeengt. Durch Zufügen eines Überschusses an KPF<sub>6</sub> fiel ein roter Niederschlag aus. Dieser wurde abzentrifugiert, mit einer wäßrigen NaOH-Lösung gewaschen (pH 11, 2 x 3 ml) und getrocknet.  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2][\text{PF}_6]$  (24 mg, 0.030 mmol, 66%) wurde so als roter Feststoff erhalten.

$\text{C}_{28}\text{H}_{41}\text{F}_6\text{N}_6\text{P}_1\text{Ru}_2 \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$  Ber.: C, 40.24; H, 5.31; N, 10.06.

(M = 843.85 g/mol) Gef.: C, 40.35; H, 5.01; N, 10.09.

MS (m/z): 665, Kation **12**.

IR (cm<sup>-1</sup>): 3635 (w), v(O-H); 3270 (w); 3130 (w); 2920 (w), v(C-H); 1655 (w); 1545 (w, sh); 1485 (s); 1445 (m), 1390 (s), v(C=C); 1290 (w); 1205 (w); 1175 (m); 1100 (m); 1070 (m), 1015 (m), v(C-C); 960 (m); 840 (vs), v(PF<sub>6</sub>); 670 (m); 560 (s), δ(PF<sub>6</sub>).

#### 5.5 Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-HN}_3\text{C}_2\text{H}_2)(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_3\text{C}_2\text{H}_2)]^{2+}$ (**13**)

Die Synthese von **13** folgt der von **12** bis zur Fällung mit KPF<sub>6</sub> und dem Abzentrifugieren des roten Niederschlages. Durch Waschen mit einer wäßrigen HPF<sub>6</sub>-Lösung (pH 2, 2 x 3 ml) und Trocknen wurde  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-HN}_3\text{C}_2\text{H}_2)(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_3\text{C}_2\text{H}_2)][\text{PF}_6]_2$  (29 mg, 0.030 mmol, 66%) als roter Feststoff erhalten.

$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{P}_2\text{Ru}_2$  Ber.: C, 35.22; H, 4.43; N, 8.80.

(M = 806.80 g/mol) Gef.: C, 34.91; H, 4.51; N, 9.09.

MS (m/z): 665, Kation **12** (d. h. Deprotonierung).

IR (cm<sup>-1</sup>): 3170 (w); 3005 (w), 2925 (w), ν(C-H); 1545 (w); 1495 (m); 1450 (m), 1390 (m), ν(C=C); 1315 (vw); 1300 (vw); 1210 (vw); 1175 (w); 1145 (vw); 1100 (w); 1070 (m), 1015 (w), ν(C-C); 970 (vw); 840 (vs), ν(PF<sub>6</sub>); 740 (w); 670 (w); 635 (w); 560 (s), δ(PF<sub>6</sub>).

### 5.6 Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-HN}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2]^{3+}$ (14)

Die Synthese von 14 folgt ebenfalls der von 12 bis zur Fällung mit KPF<sub>6</sub> und dem Abzentrifugieren des roten Niederschlages. Durch Waschen mit einer wäßrigen HPF<sub>6</sub>-Lösung (pH 0, 2 x 3 ml) und Trocknen wurde  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-HN}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2][\text{PF}_6]_3$  (28 mg, 0.026 mmol, 58%) als oranger Feststoff erhalten.

C<sub>28</sub>H<sub>43</sub>F<sub>18</sub>N<sub>6</sub>P<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub> Ber.: C, 30.55; H, 3.94; N, 7.64.

(M = 806.80 g/mol) Gef.: C, 30.64; H, 4.14; N, 7.83.

MS (m/z): 665, Kation 12 (d. h. Deprotonierung).

IR (cm<sup>-1</sup>): 3390 (m); 3180 (w), ν(C-H<sub>ar</sub>); 3010 (w); 2925 (w), ν(C-H); 1435 (w), 1395 (w), ν(C=C); 1325 (w); 1140 (w); 1075 (w), 1015 (w), ν(C-C); 840 (vs), ν(PF<sub>6</sub>); 740 (w); 620 (s); 635 (w); 560 (vs), δ(PF<sub>6</sub>).

### 5.7 Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2]^+$ (15)

Eine wäßrige Lösung von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3][\text{SO}_4]_{0.5}$  (Sulfatsalz von 2, 0.049 mmol, 15 ml H<sub>2</sub>O, pH 3) wurde mit 1H-1,2,3-Triazol (30 µl, 36 mg, 0.52 mmol) versetzt. Nach zweitägigem Rühren bei Raumtemperatur oder dreistündigem Erhitzen auf 95 °C in einem geschlossenen Druckschlenkrohr wurde das Produkt mit einem Überschuß an KPF<sub>6</sub> ausgefällt. Zentrifugieren, Waschen mit Wasser (2 x 3 ml) und Trocknen ergaben  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2][\text{PF}_6]$  (31 mg, 0.038 mmol, 78%) als roten Feststoff.

$C_{28}H_{41}F_6N_6P_1Ru_2$  Ber.: C, 41.58; H, 5.11; N, 10.39.

( $M = 806.80$  g/mol) Gef.: C, 41.50; H, 4.93; N, 10.53.

MS (m/z): 665, Kation 15.

IR ( $cm^{-1}$ ): 3170 (vw); 3020 (w); 2925 (w),  $\nu(C-H)$ ; 1445 (m), 1390 (m),  $\nu(C=C)$ ; 1250 (w); 1225 (w); 1195 (w); 1115 (m); 1095 (m); 1070 (m), 1015 (m),  $\nu(C-C)$ ; 955 (w); 875 (m); 840 (vs),  $\nu(PF_6)$ ; 805 (m); 740 (vw); 715 (vw); 670 (vw); 665 (vw); 560 (s),  $\delta(PF_6)$ .

## 5.8 Umsetzung von $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-H)_3]^+$ (2) mit heteroatomhaltigen Molekülen

### *Umsetzung von 2 mit Pyridazin*

Wäßrige Lösungen von  $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-H)_3][SO_4]_{0.5}$  (Sulfatsalz von 2, 0.050 mmol, 15 ml  $H_2O$ ) wurden bei Raumtemperatur und bei 100 °C mit Pyridazin (100  $\mu$ l, 110.7 mg, 1.38 mmol) umgesetzt. Die resultierenden wäßrigen Lösungen wurden per  $^1H$ -NMR-Spektroskopie in  $D_2O$  untersucht.

### *Umsetzung von 2 mit Harnstoff*

Eine wäßrige Lösung von  $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-H)_3][SO_4]_{0.5}$  (Sulfatsalz von 2, 0.050 mmol, 10 ml  $H_2O$ ) wurde mit Harnstoff (3.7 mg, 0.06 mmol) versetzt und zunächst für 1 d bei Raumtemperatur, anschließend für 7 h bei 90 °C gerührt. Eine zweite Lösung wurde mit einem Überschuß an Harnstoff (20 mg, 0.33 mmol) versetzt, angesäuert (pH 3) und für 1 d gerührt. Die wäßrigen Lösungen wurden per  $^1H$ -NMR-Spektroskopie in  $D_2O$  untersucht.

### *Umsetzung von 2 mit Carbohydrazid*

Eine wäßrige Lösung von  $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-H)_3][SO_4]_{0.5}$  (Sulfatsalz von 2, 0.047 mmol, 10 ml  $H_2O$ ) wurde mit Carbohydrazid (20 mg, 0.22 mmol) versetzt, und die Lösung für mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde per  $^1H$ -NMR-Spektroskopie in  $D_2O$  untersucht.

### *Umsetzung von 2 mit Imidazol*

Drei wäßrige Lösungen von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3][\text{SO}_4]_{0.5}$  (Sulfatsalz von 2, 0.050 mmol, 15 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) wurden auf die pH-Werte 3, 6.5 und 10 eingestellt, mit Imidazol (10 mg, 0.15 mmol) versetzt und für 1 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die drei Lösungen in geschlossenen Druckschlenkrohren auf 100 °C erhitzt. Die Untersuchung der Lösungen erfolgte per  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie in  $\text{D}_2\text{O}$ .

### *Umsetzung von 2 mit Thiazol*

Drei wäßrige Lösungen von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3][\text{SO}_4]_{0.5}$  (Sulfatsalz von 2, 0.033 mmol, 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) wurden auf die pH-Werte 3, 6.5 und 10 eingestellt, mit Thiazol (40  $\mu\text{l}$ , 47.9 mg, 0.563 mmol) versetzt und für 1 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die drei Lösungen in geschlossenen Druckschlenkrohren auf 90 °C erhitzt. Die Untersuchung der Lösungen erfolgte per  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie in  $\text{D}_2\text{O}$ .

## **6. Darstellung von dreikernigen Komplexen mit verkappendem Oxo-Liganden**

### **6.1 Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$ (16)**

Eine wäßrige Lösung von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3][\text{SO}_4]_{0.5}$  (Sulfatsalz von 2, 0.150 mmol, 40 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , pH 6-6.5) wurde mit  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$  (70 mg, 0.140 mmol) versetzt und für 3 d im geschlossenen Druckschlenkrohr auf 50 °C erhitzt. Die resultierende rote Lösung wurde durch Filtration vom wenigen angefallenen Niederschlag befreit und anschließend mit einem Überschuß an  $\text{NaBF}_4$  versetzt. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert, mit neutralem Wasser gewaschen (2 x 5 ml) und getrocknet.  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})][\text{BF}_4]$  (70 mg, 0.084 mmol, 56%) ist ein orange-roter Feststoff.

$C_{30}H_{45}B_1F_4O_1Ru_3 \cdot H_2O$

Ber.: C, 43.43; H, 5.71.

( $M = 829.70$  g/mol)

Gef.: C, 43.32; H, 5.71.

MS (m/z): 726, Kation **16**.

IR ( $cm^{-1}$ ): 3605 (m),  $\nu(O-H)$ ; 3020 (w),  $\nu(C-H_{ar})$ ; 2920 (m),  $\nu(C-H)$ ; 1435 (m), 1385 (m),  $\nu(C=C)$ ; 1060 (br, vs),  $\nu(BF_4)$ ; 820 (m).

## 6.2 Protonierung von **16**

Die das Sulfatsalz von **16** enthaltende Reaktionslösung nach 6.1 wurde mit verdünnter Schwefelsäure auf pH 2 angesäuert, zur Trockne eingengt und in  $D_2O$  gelöst. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum enthielt daraufhin den Signalsatz des protonierten dreikernigen Clusters. Wurde andererseits das  $BF_4$ -Salz von **16** mit einer wäßrigen  $HBF_4$ -Lösung gewaschen (pH 2, 2 x 5 ml) und anschließend in Aceton- $D_6$  aufgenommen, so zeigte das  $^1H$ -NMR-Spektrum das Vorhandensein ausschließlich der ersten protonierten Form von **16**. Die zweite Protonierungsstufe wurde durch Zugabe eines Tropfens  $HBF_4 \cdot Et_2O$  zu dieser Aceton-Lösung erhalten.

## 6.3 Umsetzung von $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-H)_3]^+$ (**2**) mit $(\eta^6-C_6H_4MePr^i-p)_2Ru_2Cl_4$

Eine wäßrige Lösung von  $[(\eta^6-C_6Me_6)_2Ru_2(\mu_2-H)_3][SO_4]_{0.5}$  (Sulfatsalz von **2**, 0.050 mmol, 13 ml  $H_2O$ , pH 6-6.5) wurde mit  $(\eta^6-C_6H_4MePr^i-p)_2Ru_2Cl_4$  (30 mg, 0.049 mmol) versetzt und für 4 d im geschlossenen Druckschlenkrohr auf 50 °C erhitzt. Ein Kontroll- $^1H$ -NMR-Spektrum ergab, daß neben dem gewünschten Produkt und einigen Nebenprodukten noch eine beträchtliche Menge des Eduktes **2** vorlag. Nach dreitägigem Erhitzen auf 100 °C war zwar kein Edukt **2** mehr aufzufinden, das Produkt hatte sich aber unter diesen harschen Bedingungen zersetzt. Die Lösung enthielt unkoordiniertes *p*-Cymol und metallisches Ruthenium.

## 7. Kristallographische Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen der Komplexe **3**, **4**, **7**, **9**, **10** und **12** erfolgten auf einem Stoe-Siemens AED2 Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , Graphit-Monochromator) und die der Komplexe **2**, **8** und **16** auf einem Stoe Imaging Plate Diffraktometer System (IPDS, Stoe & Cie 1995) unter Verwendung eines Einkreis- $\phi$ -Goniometers ebenfalls mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , Graphit-Monochromator). Die wichtigsten Bindungslängen und Winkel sind tabellarisch im Text aufgeführt. Die vollständigen Datensätze der publizierten Strukturen können beim Cambridge Crystallographic Data Centre, Union Road, Cambridge CB2 1EZ angefordert werden. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden mit dem Programm SHELXS86<sup>233</sup> gelöst und mit dem Programm SHELXL93<sup>234</sup> verfeinert. Die Abbildung der Molekülstruktur von **3** wurde mit Hilfe des Programms ZORTEP<sup>235</sup> (thermische Ellipsoide, 50%-Wahrscheinlichkeitsgrad) angefertigt, während für alle anderen Abbildungen das Programm SHAKE<sup>236</sup> verwendet wurde. In allen Abbildungen wurden die Wasserstoffatome der Hexamethylbenzol- und der Benzol-Liganden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

In allen Strukturen wurden die Wasserstoffatome der Hexamethylbenzol-Liganden in ihren Positionen festgesetzt und mit dem SHELXL93-Befehl AFIX 137 als 'riding groups' verfeinert. Die Hydrido-Liganden in **4**, **7**, **8**, **12** und **16** sowie die Wasserstoffatome des Boranato-Liganden in **4**, der Hydrazin-Liganden in **7** und **8** und des Tosylat-Anions in **7** konnten aus Elektronendichtedifferenzkarten entnommen und frei verfeinert werden. Die aromatischen Wasserstoffatome der Liganden in **10**, **12** und **16** wurden in ihren Positionen festgesetzt und mit dem SHELXL93-Befehl AFIX 43 als 'riding groups' verfeinert. In **2** wurden die Hydrido-Liganden aus Elektronendichtedifferenzkarten entnommen und die Ru-H-Bindungslängen zur Verfeinerung mit einer hohen Standardabweichung von  $0.05 \text{ \AA}$  auf  $1.8 \text{ \AA}$  festgesetzt. In **8** wurden die Wasserstoffatome des Amido-Liganden in ihren Positionen festgesetzt und mit dem SHELXL93-Befehl AFIX 23 als 'riding-group' verfeinert. In **3** wurde ein Kristallwassermolekül gefunden. Zusätzliche Elektronendichten konnten nicht

zugeordnet und die Hydrido-Liganden des Komplexes nicht lokalisiert werden. Eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS, Platon)<sup>237</sup> ( $T_{\max} = 1.00$ ,  $T_{\min} = 0.22$ ) wurde durchgeführt. In **4** waren die Methylprotonen der aromatischen Liganden teilweise fehlgeordnet (C8, C9, C10), sie wurden in ihren Positionen festgesetzt und mit dem SHELXL93-Befehl AFIX 127 als 'riding groups' verfeinert. Eine empirische Absorptionskorrektur unter Verwendung von  $\psi$ -Scans wurde durchgeführt ( $T_{\max} = 0.5631$ ,  $T_{\min} = 0.4399$ ). In **9** konnten weder die Hydrido-Liganden noch die Wasserstoffatome der Liganden lokalisiert werden. In einem der beiden Moleküle ist der Hydrazido-Ligand mit einem Besetzungsverhältnis von 1 : 1 fehlgeordnet. Mit den beiden Molekülen **9** kristallisierte ein Hydrazin-Molekül. In **16** waren die Fluoratome des  $\text{BF}_4^-$ -Anions mit einem Besetzungsverhältnis von 6:4 fehlgeordnet. Bemühungen, die Strukturen **2** und **12** in den centrosymmetrischen Raumgruppen  $A 2/m$  bzw.  $P \bar{1}$  zu lösen, schlugen fehl.

Auf den folgenden Seiten sind die kristallographischen Daten der Strukturen tabellarisch aufgelistet. Die kristallographischen Parameter sind dabei wie folgt definiert:

$$R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$$

$$wR_2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma (wF_o^4)]^{1/2}$$

$$\text{Goodness of fit} = [\Sigma w(F_o - F_c)^2 / (n-p)]^{1/2}$$

---

Komplex	2
Verbindung	$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_3][\text{PF}_6]$
Formel	$\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{F}_6\text{PRu}_2$
Kristallfarbe	violett
Kristallform	Block
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	0.15 x 0.15 x 0.15
$M_r$ / $\text{g mol}^{-1}$	674.66
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	A m
$a$ / Å	10.037(1)
$b$ / Å	12.4540(8)
$c$ / Å	10.847 (1)
$\alpha$ / °	90
$\beta$ / °	99.19(1)
$\gamma$ / °	90
$V$ / Å <sup>3</sup>	1338.4(2)
$Z$	2
$D_c$ / $\text{g cm}^{-3}$	1.674
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) / $\text{mm}^{-1}$	1.240
$F(000)$	680
$\theta$ Scan-Bereich / °	2.06 - 25.88
$T$ / K	223(2)
gemessene Reflexe	5258
unabhängige Reflexe	2470
beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2207
endgültige R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0236$ , $wR_2 = 0.0567$
R-Indices (alle Daten)	$R_1 = 0.0275$ , $wR_2 = 0.0576$
Goodness of fit	1.003
Maximum $\Delta$ / $\sigma$	0.073
Restelektronendichte: Maximum, Minimum $\Delta\rho$ / $e \text{ \AA}^{-3}$	+0.723, -0.831

---

Komplex	3
Verbindung	( $\eta^6$ -C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
Formel	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> Ru <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O
Kristallfarbe	schwarz-violett
Kristallform	dünne Plättchen
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.46 x 0.46 x 0.11
M <sub>r</sub> / g mol <sup>-1</sup>	548.72
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
a / Å	8.474(5)
b / Å	8.564(4)
c / Å	9.393(8)
α / °	102.59(4)
β / °	71.01(7)
γ / °	117.11(4)
V / Å <sup>3</sup>	571.8(6)
Z	1
D <sub>c</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1.594
μ (Mo-Kα) / mm <sup>-1</sup>	1.332
F(000)	282
θ Scan-Bereich / °	2.68 - 25.00
T / K	213(2)
N-Standards	2
Intensitätsvariation / %	< 1
gemessene Reflexe	2016
unabhängige Reflexe	2016
beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	1946
endgültige R-Indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0765, wR <sub>2</sub> = 0.1926
R-Indices (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0796, wR <sub>2</sub> = 0.1947
Goodness of fit	1.210
Maximum Δ / σ	-3.593
Restelektronendichte: Maximum,	
Minimum Δρ / e Å <sup>-3</sup>	+2.147, -1.507

Komplex	4
Verbindung	( $\eta^6$ -C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> H <sub>3</sub> (BH <sub>4</sub> )
Formel	C <sub>24</sub> H <sub>43</sub> BRu <sub>2</sub>
Kristallfarbe	orange
Kristallform	dünne Plättchen
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.46 x 0.38 x 0.06
M <sub>r</sub> / g mol <sup>-1</sup>	544.56
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
a / Å	15.458(5)
b / Å	8.430(3)
c / Å	19.038(5)
α / °	90
β / °	112.09(3)
γ / °	90
V / Å <sup>3</sup>	2294(1)
Z	4
D <sub>c</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1.576
μ (Mo-Kα) / mm <sup>-1</sup>	1.323
F(000)	1120
θ Scan-Bereich / °	2.3 - 30
T / K	283(2)
N-Standards	2
Intensitätsvariation / %	1.5
gemessene Reflexe	6900
unabhängige Reflexe	3336
beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	0.0444
endgültige R-Indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0350, wR <sub>2</sub> = 0.0763
R-Indices (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0451, wR <sub>2</sub> = 0.0836
Goodness of fit	1.038
Maximum Δ / σ	-0.265
Restelektronendichte: Maximum, Minimum Δρ / e Å <sup>-3</sup>	+1.476, -1.023

Komplex	7
Verbindung	$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2)][\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3]_2$
Formel	$\text{C}_{38}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_6\text{Ru}_2\text{S}_2$
Kristallfarbe	schwarz-grün
Kristallform	Block
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	0.46 x 0.42 x 0.38
$M_r$ / $\text{g mol}^{-1}$	903.11
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C 2/c
$a$ / Å	19.839(2)
$b$ / Å	9.755(2)
$c$ / Å	20.238(2)
$\alpha$ / °	90
$\beta$ / °	91.765(5)
$\gamma$ / °	90
$V$ / Å <sup>3</sup>	3915.1(9)
Z	4
$D_c$ / $\text{g cm}^{-3}$	1.532
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) / $\text{mm}^{-1}$	0.925
F(000)	1864
$\theta$ Scan-Bereich / °	2.01 - 25.51
T / K	293 (2)
N-Standards	2
Intensitätsvariation / %	< 18
gemessene Reflexe	3654
unabhängige Reflexe	3654
beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	3080
endgültige R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0445$ , $wR_2 = 0.1052$
R-Indices (alle Daten)	$R_1 = 0.0565$ , $wR_2 = 0.1215$
Goodness of fit	1.134
Maximum $\Delta$ / $\sigma$	-0.104
Restelektronendichte: Maximum,	
Minimum $\Delta\rho$ / $e \text{ \AA}^{-3}$	+0.722, -1.249

Komplex	8
Verbindung	$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2)(\mu_2\text{-NH}_2)](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$
Formel	$\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_6\text{Ru}_2\text{S}_2$
Kristallfarbe	orange-gelb
Kristallform	Nadeln
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	0.65 x 0.20 x 0.08
$M_r$ / $\text{g mol}^{-1}$	544.56
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	I 2/m
$a$ / $\text{Å}$	17.520(1)
$b$ / $\text{Å}$	11.8708(6)
$c$ / $\text{Å}$	17.591(2)
$\alpha$ / $^\circ$	90
$\beta$ / $^\circ$	109.00(1)
$\gamma$ / $^\circ$	90
$V$ / $\text{Å}^3$	3459.2(5)
$Z$	4
$D_c$ / $\text{g cm}^{-3}$	1.678
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) / $\text{mm}^{-1}$	1.068
F(000)	1768
$\theta$ Scan-Bereich / $^\circ$	2.11 - 25.87
T / K	293(2)
gemessene Reflexe	13254
unabhängige Reflexe	3138
beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2059
endgültige R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0553$ , $wR_2 = 0.0909$
R-Indices (alle Daten)	$R_1 = 0.0882$ , $wR_2 = 0.0983$
Goodness of fit	1.069
Maximum $\Delta$ / $\sigma$	-2.189
Restelektronendichte: Maximum, Minimum $\Delta\rho$ / $\text{e Å}^{-3}$	+0.473, -1.114

Komplex	9
Verbindung	$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2)(\mu_2\text{-N}_2\text{H}_3)][\text{SO}_4]_{0.5}[\text{PF}_6]$
Formel	$\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_2\text{PRu}_2\text{S}_{0.5} \cdot 0.5 \text{N}_2\text{H}_4$
Kristallfarbe	dunkelrot
Kristallform	Block
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.46 x 0.38 x 0.34
M <sub>r</sub> / g mol <sup>-1</sup>	797.78
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	A 2/m
a / Å	15.236(5)
b / Å	17.688(5)
c / Å	23.56(1)
α / °	90
β / °	90.20(4)
γ / °	90
V / Å <sup>3</sup>	6350(4)
Z	8
D <sub>c</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1.669
μ (Mo-Kα) / mm <sup>-1</sup>	1.100
F(000)	3232
θ Scan-Bereich / °	2.18 - 25.54
T / K	293(2)
N-Standards	3
Intensitätsvariation / %	< 1
gemessene Reflexe	6050
unabhängige Reflexe	6050
beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	3976
endgültige R-Indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.1180, wR <sub>2</sub> = 0.2834
R-Indices (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.1710, wR <sub>2</sub> = 0.3358
Goodness of fit	1.101
Maximum Δ / σ	3.772
Restelektronendichte: Maximum,	
Minimum Δρ / e Å <sup>-3</sup>	+3.642, -1.516

Komplex	10
Verbindung	$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2][\text{PF}_6]$
Formel	$\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{F}_6\text{N}_4\text{PRu}_2$
Kristallfarbe	dunkelbraun bis schwarz
Kristallform	Block
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	0.50 x 0.34 x 0.19
$M_r$ / $\text{g mol}^{-1}$	806.79
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$
$a$ / $\text{Å}$	13.009(6)
$b$ / $\text{Å}$	16.860(8)
$c$ / $\text{Å}$	14.642(7)
$\alpha$ / $^\circ$	90
$\beta$ / $^\circ$	100.51(3)
$\gamma$ / $^\circ$	90
$V$ / $\text{Å}^3$	3158(3)
$Z$	4
$D_c$ / $\text{g cm}^{-3}$	1.697
$\mu$ (Mo- $K_\alpha$ ) / $\text{mm}^{-1}$	1.070
$F(000)$	1632
$\theta$ Scan-Bereich / $^\circ$	2.00 - 25.00
$T$ / K	223(2)
N-Standards	2
Intensitätsvariation / %	< 2
gemessene Reflexe	5562
unabhängige Reflexe	5562
beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	4163
endgültige R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0874, wR_2 = 0.2175$
R-Indices (alle Daten)	$R_1 = 0.1240, wR_2 = 0.2952$
Goodness of fit	1.111
Maximum $\Delta$ / $\sigma$	-0.002
Restelektronendichte: Maximum, Minimum $\Delta\rho$ / $e \text{ Å}^{-3}$	+1.181, -1.823

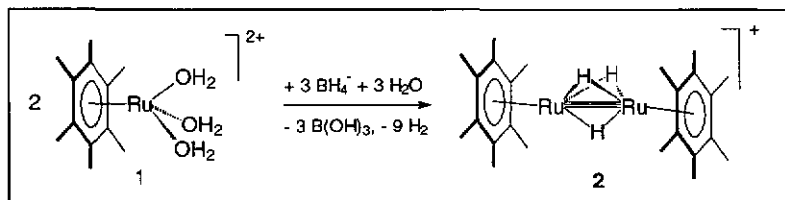
<b>Komplex</b>	<b>12</b>
Verbindung	$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2][\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3]$
Formel	$\text{C}_{35}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_3\text{Ru}_2\text{S} \cdot 4.5 \text{H}_2\text{O}$
Kristallfarbe	rot
Kristallform	Plättchen
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	0.57 x 0.38 x 0.08
$M_r$ / $\text{g mol}^{-1}$	916.07
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P 1
$a$ / Å	8.7659(7)
$b$ / Å	14.7894(12)
$c$ / Å	17.506(2)
$\alpha$ / °	67.058(6)
$\beta$ / °	77.422(9)
$\gamma$ / °	73.228(10)
$V$ / Å <sup>3</sup>	1986.8(3)
Z	2
$D_c$ / $\text{g cm}^{-3}$	1.531
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) / $\text{mm}^{-1}$	0.867
F(000)	946
$\theta$ Scan-Bereich / °	2.31 - 25.50
T / K	293(2)
N-Standards	2
Intensitätsvariation / %	< 2
gemessene Reflexe	7392
unabhängige Reflexe	7392
beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	6322
endgültige R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0477$ , $wR_2 = 0.1069$
R-Indices (alle Daten)	$R_1 = 0.0624$ , $wR_2 = 0.1243$
Goodness of fit	1.152
Maximum $\Delta$ / $\sigma$	-1.310
Restelektronendichte: Maximum, Minimum $\Delta\rho$ / $e \text{ \AA}^{-3}$	+0.887, -0.975

Komplex	16
Verbindung	$[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})][\text{BF}_4]$
Formel	$\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{F}_6\text{PRu}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Kristallfarbe	orange
Kristallform	Block
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	0.40 x 0.30 x 0.10
$M_r$ / $\text{g mol}^{-1}$	829.70
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a$ / $\text{Å}$	10.849(1)
$b$ / $\text{Å}$	10.922(1)
$c$ / $\text{Å}$	14.041(2)
$\alpha$ / $^\circ$	96.14(1)
$\beta$ / $^\circ$	96.58(1)
$\gamma$ / $^\circ$	104.58(1)
$V$ / $\text{Å}^3$	1583.7(3)
$Z$	2
$D_c$ / $\text{g cm}^{-3}$	1.740
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) / $\text{mm}^{-1}$	1.461
$F(000)$	832
$\theta$ Scan-Bereich / $^\circ$	2.27 - 25.85
$T$ / K	293(2)
gemessene Reflexe	12452
unabhängige Reflexe	5716
beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]	4413
endgültige R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0310, wR_2 = 0.0692$
R-Indices (alle Daten)	$R_1 = 0.0439, wR_2 = 0.0753$
Goodness of fit	0963
Maximum $\Delta$ / $\sigma$	0.041
Restelektronendichte: Maximum, Minimum $\Delta\rho$ / $e \text{ Å}^{-3}$	+0.572, -1.051

## Zusammenfassung

Mit der vorliegenden Arbeit sollte ein Beitrag zum jungen Gebiet der metallorganischen Chemie in wässriger Lösung geleistet werden. Hierzu wurde das reaktive Potential des kationischen Aromat-Ruthenium-Komplexes  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$  (**2**) genutzt.

Für die bereits bekannte Titelverbindung **2** konnte, ausgehend vom Triaqua-Kation  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  (**1**), eine effiziente Synthese in wässriger Lösung etabliert werden. Als Hydriddonor wurde dafür eine wässrige Natriumborant-Lösung verwendet. Die resultierende wässrige Lösung, die das Produkt in Form des Sulfat- oder Tosylatsalzes enthält, kann für Folgereaktionen *in situ* eingesetzt werden. Alternativ läßt sich Kation **2** aus dieser Lösung durch Ausfällen mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  leicht als Hexafluorophosphatsalz isolieren.



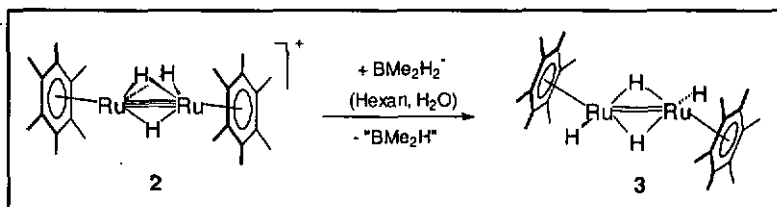
Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Hexafluorophosphatsalzes von **2** bestätigte die zweikernige Struktur, in der die beiden  $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}$ -Fragmente von drei Hydrido-Liganden verbrückt werden. Der sehr kurze Metall-Metall-Abstand von  $2.4681(4) \text{ \AA}$  läßt sich entweder - konventionell - durch eine Ruthenium-Ruthenium-Dreifachbindung mit drei Hydrido-Brücken oder aber durch eine dreifache  $\text{Ru-H-Ru-}3\text{c-}2\text{e}$ -Wechselwirkung erklären. Insbesondere die zweite Interpretation läßt das Reaktionspotential von **2** gegenüber Nucleophilen erkennen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Umsetzungen von **2** mit Natriumborant, Hydrazin und stickstoffhaltigen Heterocyclen als Nucleophile in wässriger Lösung untersucht.

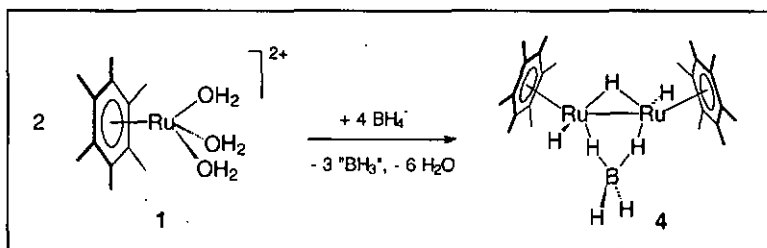
Dabei entstanden - mit nur einer Ausnahme - zweikernige Aromat-Ruthenium-Komplexe. Zudem wurde das Potential von **2** für Clusteraufbaureaktionen getestet, wobei dreikernige Ruthenium-Cluster gebildet werden konnten.

Die Umsetzung von **2** mit Natriumborant führt zur Bildung von neutralen Hydrido-Komplexen. Wird die Reaktion in einem Zweiphasensystem aus Wasser und Diethylether oder Hexan durchgeführt, so finden sich in der organischen Phase drei Produkte, von denen nach einstündigem intensiven Rühren zwei übrig bleiben. Diese sind sehr luftempfindlich und thermisch instabil. Ihre Trennung ist nicht gelungen. Durch die Entwicklung gezielter Synthesewege konnten sie aber isoliert und als die Komplexe  $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{H}_4$  (**3**) und  $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{H}_3(\text{BH}_4)$  (**4**) charakterisiert werden.

Die gezielte Synthese von **3** gelang durch Verwendung von Lithiumdimethylboranat als Hydriddonor. Dessen Zugabe zu einer Hexansuspension des Hexafluorophosphatsalzes von **2** führt zu einem Intermediat, das mit Wasser zu **3** hydrolysiert. Komplex **3** ist der erste neutrale Hydrido-Komplex des Aromat-Ruthenium-Fragmentes, der keine zusätzlichen stabilisierenden Liganden enthält.



Komplex **4** läßt sich am besten darstellen, indem eine wäßrige Lösung des Triaquakomplexes  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  (**1**) mit einem starken Überschuß an festem Natriumborant versetzt wird. Bei der Aufarbeitung des anfallenden braunen Niederschlages ist das Waschen mit Methanol essentiell. Der Boranato-Komplex **4** ist auch durch Reaktion von **2** mit Boranatsalzen in organischen Lösungsmitteln oder durch Reaktion von **3** mit  $\text{BH}_3\text{-THF}$  zugänglich. Er ist erst der zweite Komplex, der den Boranato-Liganden in der verbrückenden  $\mu_2\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$ -Koordinationsform enthält.

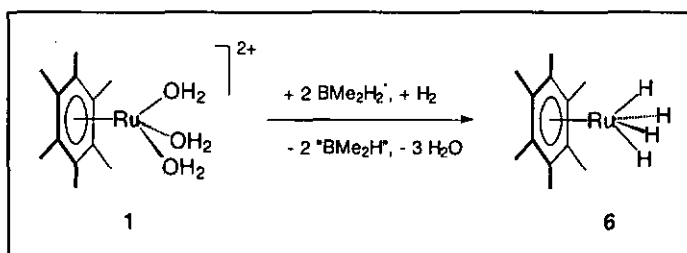


Für beide Komplexe, 3 und 4, enthüllen die temperaturabhängigen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren fluktionelle Prozesse. Im Hydrido-Komplex 3 beruht dieser auf dem Austausch der terminalen und der verbrückenden Hydrido-Liganden, der bei tiefen Temperaturen in Hinblick auf die NMR-Zeitskala eingefroren ist. Die Koaleszenztemperatur liegt in Toluol- $\text{D}_3$  bei  $-25^\circ\text{C}$  und in Dichloromethan- $\text{D}_2$  bei  $-60^\circ\text{C}$ . Im Kristall und in Toluollösung liegt ausschließlich das Isomere, in dem die Hexamethylbenzol-Liganden zueinander eine *trans*-Konfiguration einnehmen, vor. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im polareren Lösungsmittel Dichloromethan- $\text{D}_2$  weist dagegen ein Gleichgewicht zwischen dem *cis*- und dem *trans*-Isomeren auf.

Für den Boranato-Komplex 4 lassen sich in Hinblick auf die NMR-Zeitskala zwei unabhängige fluktionelle Prozesse erkennen. Einer betrifft die terminalen und den verbrückenden Hydrido-Liganden, der andere die terminalen und die verbrückenden Wasserstoffatome des Boranato-Liganden. Die Koaleszenztemperatur für den ersten Prozeß liegt in Benzol- $\text{D}_6$  bei  $40^\circ\text{C}$  und für den zweiten bei  $60^\circ\text{C}$ . Diese beiden unabhängigen dynamischen Prozesse für 4 werden von einem Gesamtaustausch aller Hydride überlagert, der im Verhältnis zur NMR-Zeitskala langsam ist, aber chemisch nachgewiesen werden kann: Bei der Umsetzung des in Aceton- $\text{D}_6$  gelösten Hexafluorophosphatsalzes des deuterierten Komplexes 2,  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-D})_3][\text{PF}_6]$ , mit nicht deuteriertem  $[\text{PPN}][\text{BH}_4]$  weisen nach fünf Minuten bei Raumtemperatur alle Hydridsignale des Produktes 4 einen gleichstarken Deuterierungsgrad auf.

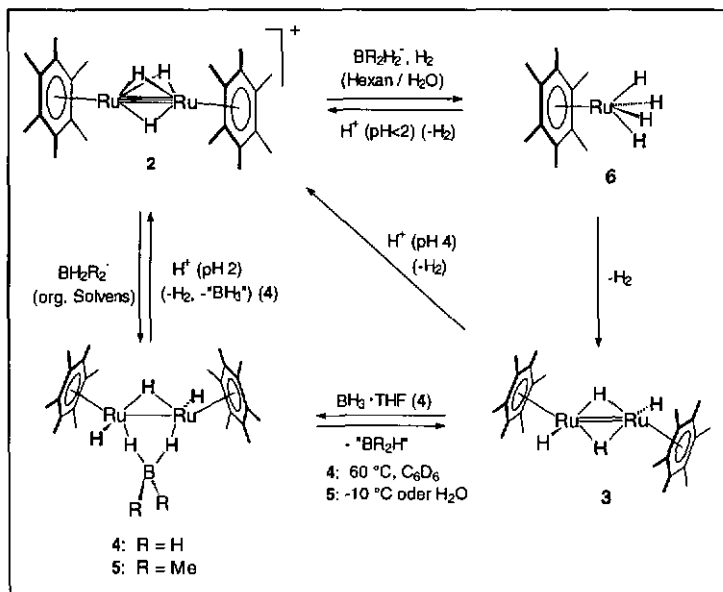
Zwei weitere neutrale Aromat-Ruthenium-Komplexe 5 und 6, beide sehr instabil, wurden charakterisiert. Das bei der Synthese von 3 aus 2 und  $\text{LiBMe}_2\text{H}_2$  entstehende

Intermediat stellte sich als **4** analoger Dimethylboranato-Komplex ( $\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6\text{)}_2\text{Ru}_2\text{-H}_3(\text{BMe}_2\text{H}_2)$  (**5**) heraus. Den temperaturabhängigen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ist ein fluktionelles System aus zwei terminalen und einem verbrückenden Hydrido-Liganden zu entnehmen, mit einer Koaleszenztemperatur von  $-40^\circ\text{C}$  in Toluol- $\text{D}_8$ . Das Hauptargument für die vorgeschlagene Struktur von **5** als Dimethylboranato-Komplex findet sich in der Analogie seines chemischen Verhaltens im Vergleich zu dem des Boranato-Komplexes **4**: Beide Komplexe entstehen bei der Umsetzung des Hexafluorophosphatsalzes von **2** mit dem entsprechenden Boranat-Anion, und beide verlieren beim Erwärmen "BR<sub>2</sub>H" unter Ausbildung von **3**. Die höhere Instabilität von **5** läßt sich durch die starke sterische Abstoßung zwischen den Methylgruppen des Dimethylboranato-Liganden und der Hexamethylbenzol-Liganden verstehen.

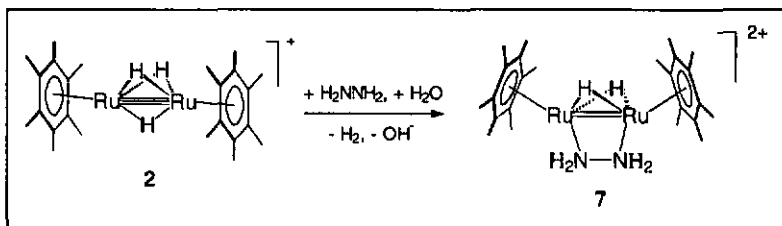


Die bei der Umsetzung von **2** mit Natriumborant im Zweiphasensystem neben den Komplexen **3** und **4** entstehende dritte Verbindung wurde als der einkernige Polyhydrido-Komplex ( $\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6\text{)}\text{RuH}_4$  (**6**) charakterisiert. Eine hohe Konzentration *in situ* gebildeten Wasserstoffs in der Reaktionslösung ist für die Bildung von **6** Voraussetzung. Unter Abgabe eines Moleküls Wasserstoff dimerisiert der Polyhydrido-Komplex andererseits leicht zum zweikernigen Tetrahydrido-Komplex **3**. In reiner Form konnte **6** unter Ausnutzung seiner im Vergleich zum Zersetzungsprodukt **3** höheren Säurestabilität erhalten werden. Durch Zugabe von  $\text{LiBMe}_2\text{H}_2$  zu einer Suspension des Sulfatsalzes von **1** im Lösungsmittelgemisch aus Hexan und Benzol und anschließende Hydrolyse mit einer übersättigten wäßrigen  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung wird laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der reine Polyhydrido-Komplex erhalten.  $\text{LiBMe}_2\text{H}_2$  wurde als Hydrid-donor

gewählt, um die Bildung von 4 zu vermeiden.  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  wurde verwendet, um den gewünschten pH-Wert von 3-4 zu garantieren.



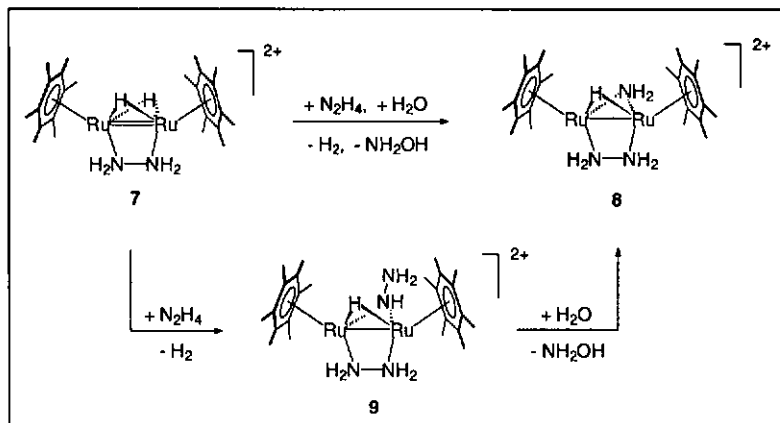
Es läßt sich ein Schema entwerfen, das die Komplexe 2 bis 6 und ihre chemischen Beziehungen zusammenfaßt. Zusätzlich zu den bereits beschriebenen Umsetzungen seien in diesem Zusammenhang noch drei Beobachtungen erwähnt: Alle neutralen Komplexe geben unter Einwirkung von Brønstedt-Säuren Hydridabstraktion unter Entwicklung von Wasserstoff, wobei der wasserlösliche Komplex 2 zurückgebildet wird. In Wasser führt die Umsetzung von 2 mit  $\text{NaBH}_4$  zum Gemisch der Produkte 3 und 4, in den aprotischen organischen Solvenzien THF oder Aceton aber ausschließlich zum Boranato-Komplex 4. Die Abstraktion von " $\text{BH}_3$ ", um von 4 zu 3 zu gelangen, kann nur unter thermischem Einfluß durchgeführt werden, wobei die thermische Instabilität der Aromat-Ruthenium-Bindung in 3 und 4 aber eine Grenze setzt.



Die Umsetzung von **2** mit dem Nucleophil Hydrazin führt bei Raumtemperatur unter Austausch eines Hydrido- gegen einen Hydrazin-Liganden zur Bildung des dikationischen Komplexes  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2)]^{2+}$  (**7**). Wird **7** mit Hydrazin in wäßriger Lösung auf 100 °C erhitzt, so bildet sich unter Austausch eines weiteren Hydrido- gegen einen Amido-Liganden der Komplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2)(\mu_2\text{-NH}_2)]^{2+}$  (**8**). Das gleiche Produkt **8** ist auch direkt durch Erhitzen von **2** mit einem Überschuß an Hydrazin erhältlich.

Die Sulfatsalze von **7** und **8** sind sehr gut wasserlöslich. Dikation **7** kann in Form seines noch immer mäßig wasserlöslichen Tosylat- oder Hexafluorophosphatsalzes und **8** in Form seines nur wenig wasserlöslichen Tetrafluoroborat- oder seines wasserunlöslichen Hexafluorophosphatsalzes aus der wäßrigen Lösung isoliert werden. Die Verbindungen **7** und **8** stellen die ersten Beispiele von Komplexen dar, in denen ein zur Metall-Metall-Achse parallel koordinierter  $\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1$ -Hydrazin-Ligand zwei Metallatome verbrückt, die gleichzeitig durch eine direkte Metall-Metall-Bindung verbunden sind.

Im Laufe der Reaktion von **2** zu **7** steigt der pH-Wert der Lösung an. Im Einklang damit läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit durch Ansäuern erhöhen. Auch zeigt sich hier die Bedeutung des bei der Synthese von **2** gebildeten Boratpuffers. Dieser bewirkt, daß der pH-Wert der Lösung nicht über 10 hinaus ansteigt, und verhindert damit die Zersetzung des Produktes **7**.



Untersuchungen zum Mechanismus der Bildung des Amido-Liganden in **8** haben gezeigt, daß **7** zunächst unter Austausch eines Hydrido- gegen einen Hydrazido-Liganden zum Komplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2)(\mu_2\text{-NHNH}_2)]^{2+}$  (**9**) reagiert, und daß anschließend der Hydrazido-Ligand in **9** unter thermischer Einwirkung in den Amido-Liganden und unkoordiniertes Hydroxylamin gespalten wird. Für diesen Mechanismus, nach dem das Hydrazin also nicht bereits in der wäßrigen Lösung, sondern erst als Hydrazido-Ligand am Ruthenium-Komplex disproportioniert, sprechen zwei Argumente. Erstens führt die Reaktion von **7** mit Ammoniak unter den gleichen Bedingungen nicht zu **8**, sondern nur zum einkernigen Triammin-Komplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ . Zweitens konnten Einkristalle des gemischten Sulfat- und Hexafluorophosphatsalzes von **9** aus einer Mutterlösung von **7**, die einen Überschuß an Hydrazin enthält, isoliert und durch Röntgenstrukturanalyse sowie  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert werden.

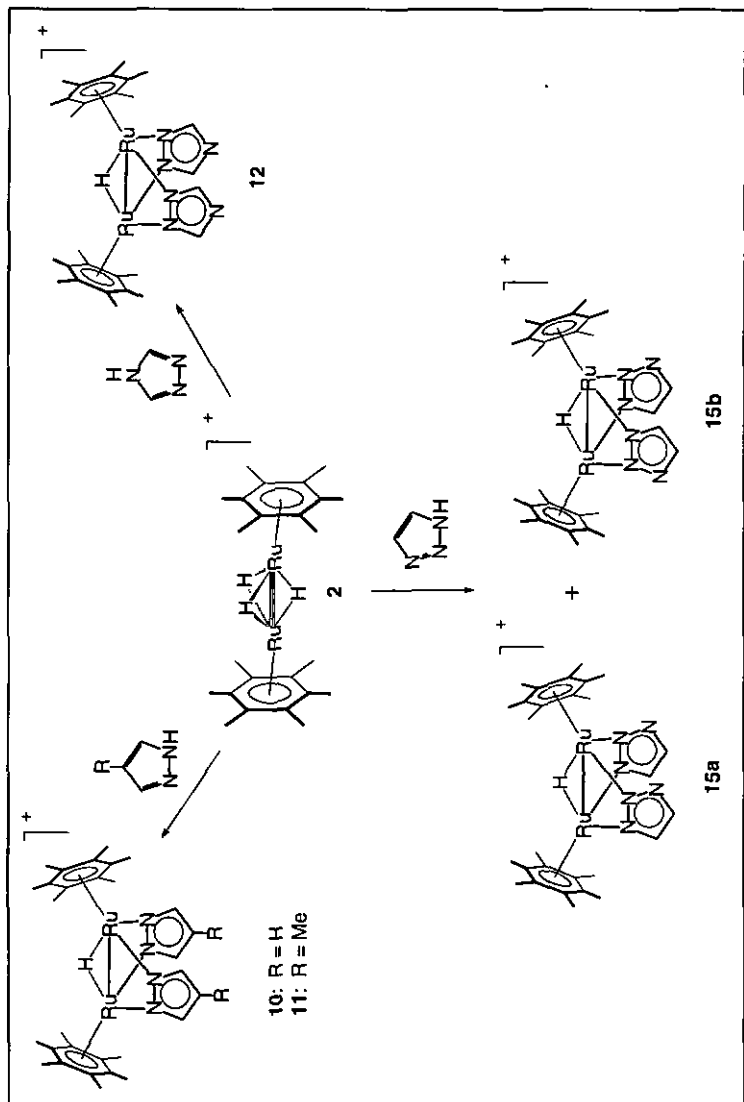
Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen sowohl der neutralen Komplexe **3** und **4** als auch der dikationischen Komplexe **7** und **8** weisen die zu erwartende Korrelation zwischen der Anzahl der die beiden Rutheniumatome verbrückenden Hydrido-Liganden und dem Ruthenium-Ruthenium-Abstand auf:

3 Ru-H-Ru-Brücken:	2.4681(4) Å (2)
2 Ru-H-Ru-Brücken:	2.679(2) Å (3), 2.6925(7) Å (7)
1 Ru-H-Ru-Brücke:	2.895(1) Å (4), 2.8555(8) Å (8)

Die Umsetzung von **2** mit heterocyclischen Molekülen, die mindestens zwei Stickstoffatome in benachbarten Positionen aufweisen, führt unter Austausch von jeweils zwei Hydrido-Liganden gegen zwei deprotonierte heterocyclische  $\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1$ -koordinierte Liganden zum Pyrazolato-Komplex **10**, zum 4-Methylpyrazolato-Komplex **11**, zum 1,2,4-Triazolato-Komplex **12** und zum 1,2,3-Triazolato-Komplex **15**. Mit 1,2,3-Triazol werden zwei Isomere im Verhältnis 1:1 erhalten, in denen die beiden Triazolato-Liganden in Hinsicht auf das nichtkoordinierende Stickstoffatom in paralleler (**15a**) bzw. antiparalleler Orientierung (**15b**) vorliegen. Alle Produkte lassen sich durch Ausfällen aus der wäßrigen Lösung als Hexafluorophosphatsalze leicht isolieren.

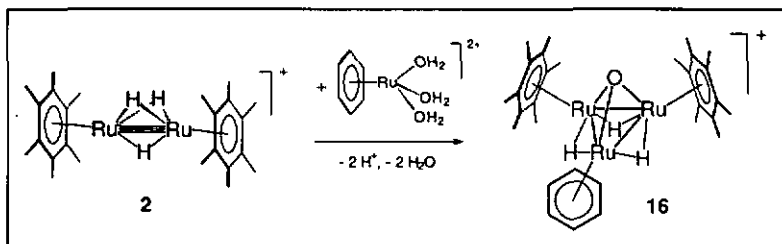
Während die Umsetzung von **2** mit Pyrazol und 4-Methylpyrazol durch Ansäuern der Reaktionslösung beschleunigt wird, ist die Umsetzung mit den Triazol-Isomeren im basischen Milieu schneller. Offensichtlich spielt für die Umsetzung mit Pyrazol und 4-Methylpyrazol die Aktivierung des Hydrido-Komplexes **2**, für die Umsetzung mit den Triazol-Isomeren aber die Aktivierung der Heterocyclen eine wichtigere Rolle. Allerdings muß die Umsetzung von **2** mit den Triazolen dennoch in saurem Milieu durchgeführt werden, um die Produkte **12** und **15** selektiv zu synthetisieren. In neutraler oder basischer Lösung entsteht ein Nebenprodukt, dessen Bildung vermutlich die Koordinationsfähigkeit des deprotonierten dritten Stickstoffatoms zugrunde liegt.

Die Untersuchung der Reaktivität von **2** gegenüber methylsubstituierten Pyrazolderivaten ergab, daß Substitution in 4-Position die Reaktivität und Produktzusammensetzung nicht beeinflusst. Substitution in 3- oder in 3- und 5-Position verhindert dagegen eine Umsetzung. Dieser Sachverhalt kann unter Zuhilfenahme der Molekülstruktur des unsubstituierten Pyrazolato-Komplexes **10** erklärt werden. Diese zeigt, daß die durch die beiden geneigten Hexamethylbenzol-Ringe gebildete Lücke gerade groß genug ist, um



Pyrazol oder nur in 4-Position substituierte Pyrazolderivate aufzunehmen, aber zu klein für in 3-Position oder in 3- und 5-Position substituierte Pyrazolato-Liganden.

Die Triazolato-Liganden in **12** lassen sich sukzessive und reversibel protonieren. Dadurch entstehen der dikationische Komplex **13** und der trikationische Komplex **14**. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Kationen **12**, **13** und **14** zeigen in der angegebenen Reihenfolge eine schrittweise Tieffeld-Verlagerung aller Signale auf. Die Kristallstruktur von **12** enthüllt, daß an beide nicht-kordinierenden Stickstoffatome in 4-Position Wassermoleküle über Wasserstoffbrücken gebunden sind. Deren Vorhandensein steht mit der Möglichkeit, die Triazolato-Liganden zu protonieren, im Einklang. Eine Protonierung der nicht-kordinierenden Stickstoffatome der 1,2,3-Triazolato-Liganden in **15** ist im Gegensatz dazu nicht beobachtet worden.



Durch Addition des einkernigen Benzol-Ruthenium-Komplexes  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  an den zweikernigen Hexamethylbenzol-Ruthenium-Komplex **2** ist der Aufbau des dreikernigen Clusters  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**16**) gelungen, in dem die drei Rutheniumatome von einem Oxo-Liganden verkappt werden und untereinander durch drei verbrückende Hydrido-Liganden verbunden sind. Die Bildung des *p*-Cymol-Clusters  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{MePr}^i\text{-}p)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  konnte in einer analog durchgeführten Reaktion beobachtet werden.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des gemischtaromatischen Clusters **16** zeigten, daß die Protonen des  $\eta^6$ -Benzol-Liganden langsamer relaxieren als die des  $\eta^6$ -Hexamethylbenzol-Liganden und die Hydrido-Liganden. Dieser Befund ist insofern überraschend, als es in Über-

gangsmetallkomplexen normalerweise die Hydrido-Liganden sind, die zu langsamerer Relaxation neigen.

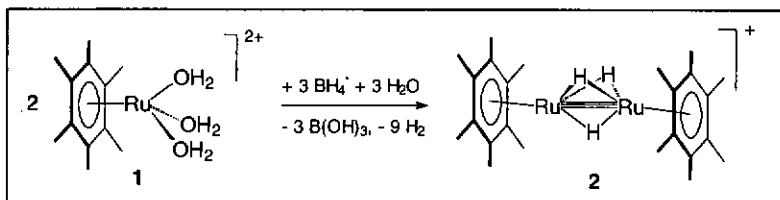
Aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Daten in Aceton- $\text{D}_6$  ist ersichtlich, daß **16** in zwei aufeinanderfolgenden Stufen protoniert werden kann, das  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3]$ -Gerüst dabei aber unberührt bleibt. Diese Beobachtungen lassen sich derart erklären, daß die Protonierungen an einem mit dem Oxo-Liganden verbundenen Wassermolekül stattfinden. Die Existenz eines solchen über eine Wasserstoffbrücke fest gebundenen Wassermoleküls geht aus der Röntgenstrukturanalyse, der Elementaranalyse und dem IR-Spektrum des Tetrafluoroboratsalzes von **16** hervor. Durch die erste Protonierung würde dieses zum weiterhin mit dem Oxo-Liganden verbundenen Hydronium-Ion protoniert. Die zweite Protonierung würde dann unter dem Bruch der Wasserstoffbrücke einen  $\mu_3$ -Hydroxo-Liganden und ein freies Hydronium-Kation ergeben.

Der Komplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_3]^+$  (**2**) stellt also eine interessante Ausgangsverbindung für metallorganische Chemie in wäßriger Lösung dar, dessen Potential mit dieser Arbeit noch nicht ausgeschöpft ist. Mit Boranato-Reagenzien reagiert er unter Addition zu neutralen Verbindungen. Zusätzlich zu den hier beschriebenen Komplexen **3** bis **6** konnte eine Reihe weiterer neutraler Hydrido-Komplexe der Hexamethylbenzol-Ruthenium-Einheit beobachtet werden. Da diese sehr instabil sind, sind die Erfolgsaussichten für ihre Charakterisierung aber als gering einzustufen. Mit stickstoffhaltigen Nucleophilen reagiert **2** andererseits unter Substitution eines oder zweier Hydrido-Liganden. Dieses Konzept ließe sich durch den Einsatz von Nucleophilen mit anderen Heteroatomen erweitern. Darüberhinaus bleibt die mögliche stöchiometrische oder katalytische Umsetzung von **2** mit sterisch ungehinderten ungesättigten Kohlenwasserstoffen eine interessante Option. Besonders vielversprechend ist der Ausbaus des Konzepts eines gezielten Clusteraufbaus durch Addition von elektronenreichen Übergangsmetall-Komplexfragmenten an **2**. Durch Ersatz des Benzol-Ruthenium-Fragmentes in **16** durch ein isoelektronisches Cyclopentadienyl-Rhodium- oder -Iridium-Fragment wären möglicherweise zu **16** analoge heteronucleare Cluster zugänglich. Weiterhin bietet sich die Umsetzung von **2** mit ein- oder zweikernigen Komplex-Anionen an.

## Summary

The objective of this work was to contribute to the young field of organometallic chemistry in aqueous solution. For this purpose, an investigation of the reactive cationic arene-ruthenium complex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$  (**2**) was undertaken.

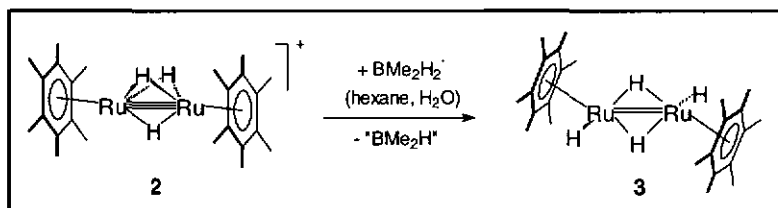
For the already known title compound **2**, an efficient synthetic route in aqueous solution could be established by starting from the triaqua cation  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  (**1**). As hydride donor a sodium borohydride solution was used. The resulting aqueous solution which contains the product in form of its sulfate or tosylate salt can be used *in situ* for further reaction. Alternatively, cation **2** is easily isolated from this solution as its hexafluorophosphate salt by precipitation with  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ .



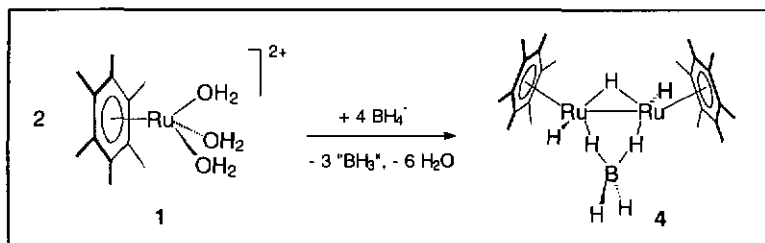
The single-crystal X-ray structure analysis of the hexafluorophosphate salt of **2** confirms the dinuclear structure with two  $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}$ -moieties which are linked by three bridging hydrido ligands. The very short ruthenium-ruthenium distance of 2.4681(4) Å can be accounted for either as a ruthenium-ruthenium triple-bond or as a triple Ru-H-Ru 3c-2e interaction. Especially the latter interpretation is found to be in accordance with the reactivity potential of **2** towards nucleophiles.

In this work the reactions of **2** with sodium borohydride, hydrazine, and nitrogen-containing heterocycles as nucleophiles have been studied in aqueous solution. The products are dinuclear arene-ruthenium complexes, except for one mononuclear one. Besides, the potential of **2** for cluster build-up reactions has been tested, yielding trinuclear ruthenium clusters.

Treatment of **2** with sodium borohydride gives rise to neutral hydrido complexes. Three products are found in the organic phase when the reaction is carried out in a biphasic system consisting of water and diethylether or hexane; two of these remain after one hour of intensive stirring. They are very air-sensitive and thermally unstable. It was not possible to separate them from each other. Specific synthetic routes have been developed in order to isolate and characterize them.



The synthesis of **3** in a pure form has been achieved by using lithium dimethylborohydride as the hydride donor. The addition of this reagent to a hexane suspension of the hexafluorophosphate salt of **2** gives an intermediate which, upon addition of water, hydrolyzes to **3**. Complex **3** represents the first neutral hydrido complex of an arene-ruthenium moiety without any further stabilizing ligand.



Complex **4** is best prepared by direct addition of an aqueous solution of the triqua complex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  (**1**) to a large excess of solid sodium borohydride. During the work-up of the brown precipitate, that is formed, washing with methanol is essential. Borohydrido complex **4** is also accessible through reaction of **3** with

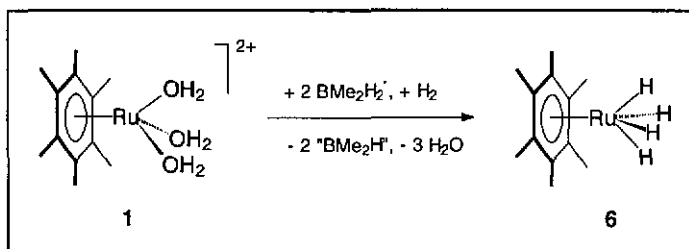
$\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ . It is only the second known complex that contains the borohydrido ligand in the bridging  $\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1$ -coordination mode.

For both complexes, 3 and 4, the variable-temperature  $^1\text{H}$  NMR spectra reveal fluxional processes. In 3, this is based on the exchange of the terminal and the bridging hydrido ligands, a process which with respect to the NMR time scale is frozen at low temperatures. The temperature of coalescence has been determined to be  $-25^\circ\text{C}$  in toluene- $d_8$  and  $-60^\circ\text{C}$  in dichloromethane- $d_2$ . Whereas in the crystalline state and in toluene-solution only the isomer containing the hexamethylbenzene ligands in a *trans*-configuration is present, the  $^1\text{H}$  NMR spectrum in the polar solvent dichloromethane- $d_2$  reveals an equilibrium between the *cis*- and the *trans*-isomer.

For the borohydrido complex 4 two independent fluxional processes can be distinguished with respect to the NMR time scale. One of them involves the terminal and the bridging hydrido ligands, the other the terminal and the bridging hydrogen atoms of the borohydrido ligand. The temperatures of coalescence in benzene- $d_6$  have been determined to be  $40^\circ\text{C}$  and  $60^\circ\text{C}$ , respectively. However, both independent fluxional processes are superimposed by an overall site exchange of all hydrides, which is slow in relation to the NMR time scale, but can be verified chemically. Thus, after reaction of deuterated 2,  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-D})_3][\text{PF}_6]$ , with non-deuterated  $[\text{PPN}][\text{BH}_4]$  in acetone- $d_6$  for 5 minutes at room temperature all hydride signals reveal the same extent of deuteration.

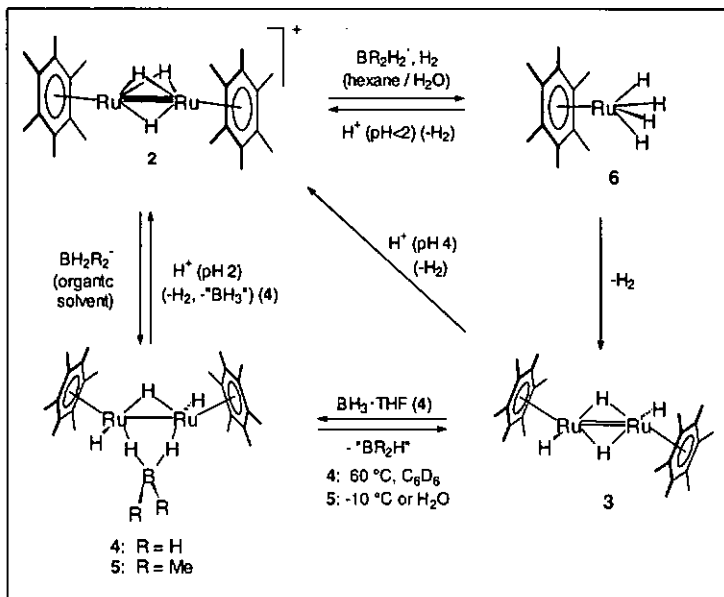
Two further arene-ruthenium complexes 5 and 6, both very unstable, have been characterized. The intermediate that is formed during the synthesis of 3 from 2 and  $\text{LiBMe}_2\text{H}_2$  has been shown to be the dimethylborohydrido complex  $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{-H}_3(\text{BMe}_2\text{H}_2)$  (5), which is analogous to 4. The variable-temperature  $^1\text{H}$  NMR analysis exhibits a fluxional system of two terminal and one bridging hydrido ligands, the temperature of coalescence in toluene- $d_8$  being  $-40^\circ\text{C}$ . The most convincing argument for the structure proposed for 5 as dimethylborohydrido complex is its chemical behaviour in comparison to that of the borohydrido complex 4: Both complexes are

formed from the hexafluorophosphate salt of **2** with the appropriate borohydride anion, and both lose the borane unit "BR<sub>2</sub>H" to give **3** upon warming. The higher instability of **5** can be explained with important repulsive interactions of the methyl-groups at the dimethylborohydrido ligand and at the hexamethylbenzene ligands.

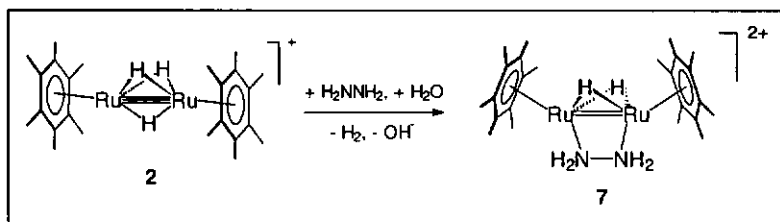


Besides complexes **3** and **4** a third compound results from the reaction of **2** with sodium borohydride in a biphasic system. It was characterized as the mononuclear polyhydrido complex ( $\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6$ )RuH<sub>4</sub> (**6**). Prerequisite to the formation of **6** is a high concentration of *in situ* formed hydrogen. On the other hand, the polyhydrido complex dimerizes easily with loss of one molecule of dihydrogen to the dinuclear tetrahydrido complex **3**. Complex **6** could be obtained in a pure form by taking advantage of its higher stability towards acidic media compared to the decomposition product **3**. Addition of LiBMe<sub>2</sub>H<sub>2</sub> to a suspension of the sulfate salt of **1** in a mixture of hexane and benzene and subsequent hydrolysis with an oversaturated KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> solution gives pure **6**, according to the <sup>1</sup>H NMR spectrum. LiBMe<sub>2</sub>H<sub>2</sub> has been chosen as the hydride donor in order to avoid formation of **4**, and KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> has been used in order to obtain the desired pH value of 3-4.

The chemical interrelations of complexes **2** to **6** can be summarized schematically. In addition to the reactions described above, three further observations should be mentioned: When treated with Brønsted acids, all neutral complexes give hydride-abstraction with formation of **2** and H<sub>2</sub>. In water the reaction of **2** with NaBH<sub>4</sub> leads to a



mixture of the products 3 and 4, whereas in the aprotic organic solvents THF or acetone exclusively the borohydrido complex 4 is formed. Abstraction of "BH<sub>3</sub>" from 4 to go back to 3 can only be achieved thermally, but this transformation is limited by the thermal instability of the arene-ruthenium bond in 3 and 4.

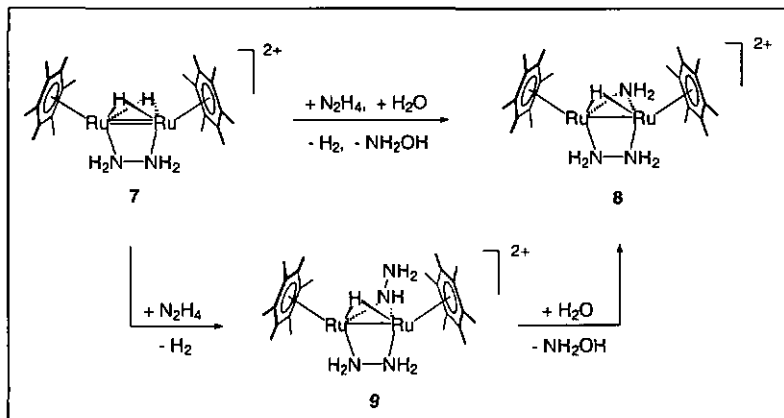


Reaction of 2 with the nucleophile hydrazine at room temperature leads to the dicationic complex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2)]^{2+}$  (7). One hydrido ligand is

replaced by a hydrazine ligand. Heating of **7** with hydrazine in aqueous solution to 100 °C gives formation of  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1,\eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2)(\mu_2\text{-NH}_2)]^{2+}$  (**8**). Here, a second hydrido ligand is replaced by an amido ligand. Product **8** is also directly accessible by heating **2** with an excess of hydrazine.

The sulfate salts of **7** and **8** are well water-soluble. Dication **7** can be isolated from the aqueous solution in form of its tosylate or hexafluorophosphate salt, both being water-soluble. Complex **8** can be isolated in form of its slightly water-soluble tetrafluoroborate salt or its water-insoluble hexafluorophosphate salt. Compounds **7** and **8** represent the first examples of complexes containing a  $\mu_2\text{-}\eta^1,\eta^1$ -hydrazine ligand bridging two metal centres that are held together by a direct metal-metal bond.

During the course of the reaction from **2** to **7** the pH value of the solution increases. Accordingly, an acceleration of the reaction is observed, when the solution is acidified. In this context the borate buffer which is formed during the synthesis of **2** becomes crucial, because it prevents the pH of the solution from rising above 10, where **7** would become unstable and decompose.

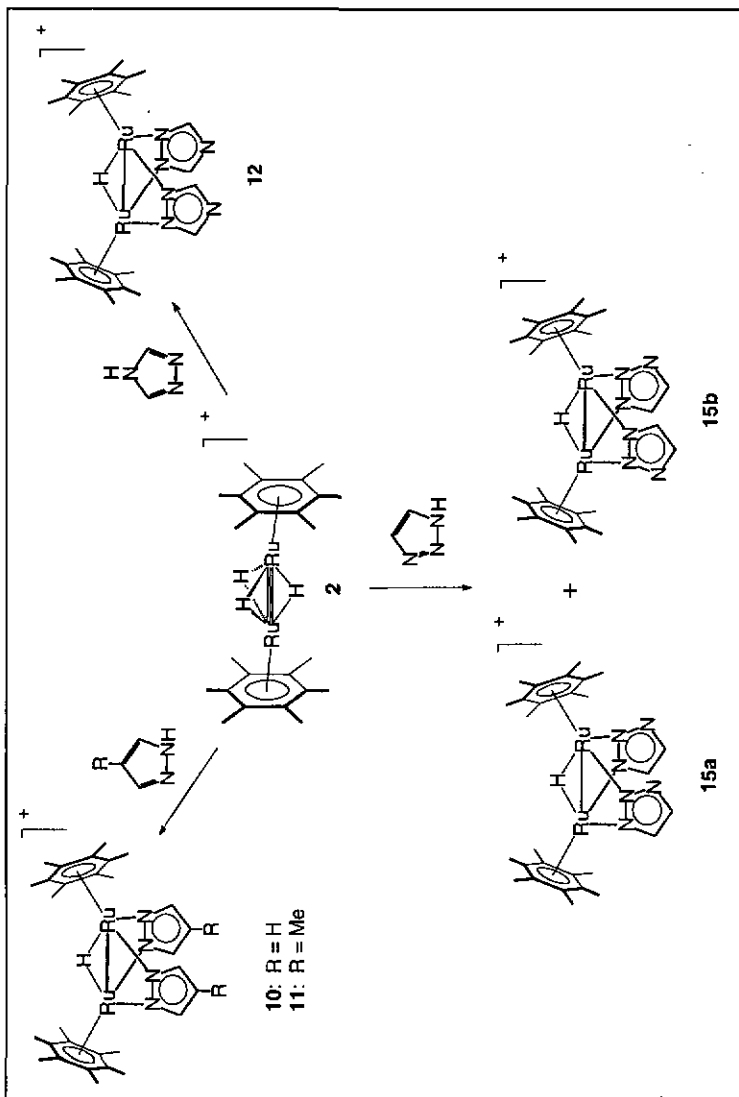


Investigations on the mechanism of the formation of the amido ligand in **8** revealed that first **7** exchanges a hydrido against a hydrazido ligand with formation of the complex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2)(\mu_2\text{-NHNH}_2)]^{2+}$  (**9**) and that afterwards the hydrazido ligand in **9** is thermally cleaved in the amido ligand and uncoordinated hydroxylamine. That means that, in order to form the amido ligand, the hydrazine does not disproportionate in solution but as hydrazido ligand on the ruthenium complex. Two arguments are in favour of such a mechanism. First, the reaction of **7** with ammonia under the same conditions does not lead to **8**, but only to the mononuclear triamino complex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ . Second, single crystals of the mixed sulfate and hexafluorophosphate salt of **9** were isolated from the mother liquor of **7**, which still contained an excess of hydrazine, and characterized by an X-ray structure analysis and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.

The single-crystal X-ray structure analyses of the neutral complexes **3** and **4** as well as of the dicationic complexes **7** and **8** exhibit the expected correlation between the number of bridging hydrido ligands and the ruthenium-ruthenium distance:

3 Ru-H-Ru bridges:	2.4681(4) Å ( <b>2</b> )
2 Ru-H-Ru bridges:	2.679(2) Å ( <b>3</b> ), 2.6925(7) Å ( <b>7</b> )
1 Ru-H-Ru bridges:	2.895(1) Å ( <b>4</b> ), 2.8555(8) Å ( <b>8</b> )

The reaction of **2** with heterocyclic molecules containing at least two neighbouring nitrogen atoms gives replacement of two hydrido ligands by two deprotonated heterocyclic  $\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1$ -coordinated ligands and leads to the pyrazolato complex **10**, the 4-methylpyrazolato complex **11**, the 1,2,4-triazolato complex **12**, and the 1,2,3-triazolato complex **15**. With 1,2,3-triazole a 1 : 1 mixture of two isomers with parallel (**15a**) and anti-parallel (**15b**) coordination of the triazolato ligands is obtained. All products can easily be isolated from the aqueous solution by precipitation as their hexafluorophosphate salts.



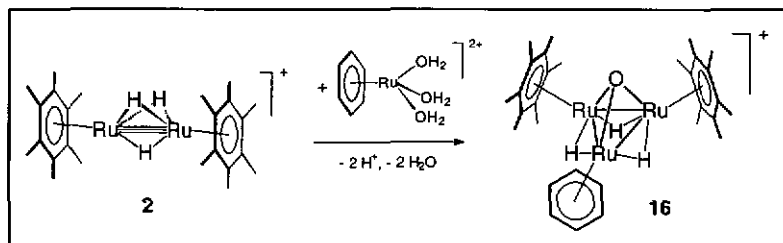
While the reaction of **2** with pyrazole and 4-methylpyrazole is accelerated when the solution is acidified, the reaction with the triazole isomers is faster in basic solution. Obviously, the activation of hydrido complex **2** is crucial in the reaction with pyrazole and 4-methylpyrazole, while in the reaction with the triazoles the activation of the heterocyclic molecules is more important. However, the reaction of **2** with the triazoles has to be carried out in acidic media in order to synthesize products **12** and **15** selectively. The formation of a side-product in neutral or basic solution is probably due to the coordinative implication of the third nitrogen atom.

The investigation of the reactivity of **2** towards methyl-substituted derivatives of pyrazole showed that substitution in 4-position does not influence reactivity and product constitution. Substitution in 3- or in 3- and 5-position, on the other hand, renders the reaction impossible. The reason for this is revealed by the molecular structure of the complex with unsubstituted pyrazole (**10**): The pocket formed by the two hexamethylbenzene ligands is just big enough for unsubstituted pyrazole itself and pyrazole derivatives substituted only in 4-position, but it is too small for pyrazolato ligands which are substituted in 3- or 3- and 5-position.

In complex **12** successive and reversible protonation of both triazolato ligands proved to be possible, giving the dicationic complex **13** and the tricationic complex **14**. The  $^1\text{H}$  NMR spectra of these complexes show a gradual downfield shift of all signals in going from **12** to **14**. The crystal structure of **12** reveals two water molecules that are hydrogen-bonded to the non-coordinating nitrogen atoms in 4-position, being in accordance with the possible protonation of the triazolato ligands. A protonation of the non-coordinating nitrogen atoms of the 1,2,3-triazolato ligands in **15**, on the other hand, has not been observed.

The build-up of the trinuclear cluster  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**16**) could be achieved by addition of the mononuclear benzene-ruthenium complex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  to the dinuclear hexamethylbenzene-ruthenium complex **2**. The three ruthenium atoms are capped by an oxo ligand and are linked with each other by

three bridging hydrido ligands. The formation of the *p*-cymene cluster  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{MePr}^3\text{-}p)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  has been observed in an analogous reaction.



The  $^1\text{H}$  NMR spectra of cluster **16** showed that the protons of the  $\eta^6$ -benzene ligand gave slower relaxation than those of the  $\eta^6$ -hexamethylbenzene ligands and the hydrido ligands. This is surprising in so far, as in transition metal complexes usually the hydrido ligands tend to show longer relaxation times.

Two successive protonation steps of **16** are observed by the  $^1\text{H}$  NMR spectrum in acetone- $d_6$ . The  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3]$  framework remains structurally unaffected by these protonations. These findings may be explained with the protonation of a water molecule that is linked to the oxo ligand. The presence of such a firmly hydrogen-bonded water molecule is seen from the X-ray structure analysis, the microanalysis and the IR spectrum of the tetrafluoroborate salt of **16**. Thus, this water molecule would first be protonated to a hydronium ion, still bonded to the oxo ligand. The second protonation would then result in the cleavage of the hydrogen-bond, giving a  $\mu_3$ -hydroxo ligand and a free hydronium cation.

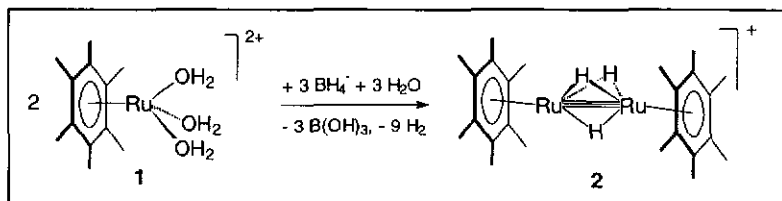
Complex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_3]^+$  (**2**) thus represents an interesting starting compound for organometallic chemistry in aqueous solution, the reactive potential of which could not be exhausted within this work. With borohydride reagents it gives addition reactions to neutral compounds. In addition to the complexes **3** to **6** described above, further neutral hydrido complexes of the hexamethylbenzene-ruthenium moiety have been observed, all of them highly unstable. Therefore, the prospect to accomplish their

characterization is rather low. With nitrogen-containing nucleophiles, on the other hand, **2** gives substitution of one or two hydrido ligands. This concept could still be expanded towards nucleophiles containing different heteroatoms. Moreover, the possible stoichiometric or catalytic reaction of **2** with sterically unhindered unsaturated hydrocarbons is an interesting option. A promising project may be to pursue the idea of designed cluster build-up by addition of electron-rich transition-metal complex fragments to **2**. Replacement of the benzene-ruthenium fragment in **16** by an isoelectronic cyclopentadienyl-rhodium or -iridium fragment could lead to heteronuclear clusters which were analogous to **16**. The reaction of **2** with mono- or dinuclear complex anions could lead to tri- or tetranuclear cluster compounds.

## Résumé

Le présent travail a eu pour but de contribuer au jeune domaine de la chimie organométallique en solution aqueuse. Pour cela le potentiel réactif du complexe réactif cationique arène-ruthénium  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$  (**2**) a été exploité.

Une synthèse efficace du composé-phare **2**, lequel a été préalablement décrit, a pu être développée en solution aqueuse en partant du cation triaqua  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  (**1**). Une solution aqueuse de boranate de sodium a servi de donneur d'hydrure. La solution aqueuse résultante, qui contient le produit sous forme de sel de sulfate ou de tosylate, peut être employée *in situ* pour des réactions suivantes. D'autre part, le cation **2** est facilement isolable de cette solution sous forme de sel d'hexafluorophosphate par précipitation avec du  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ .

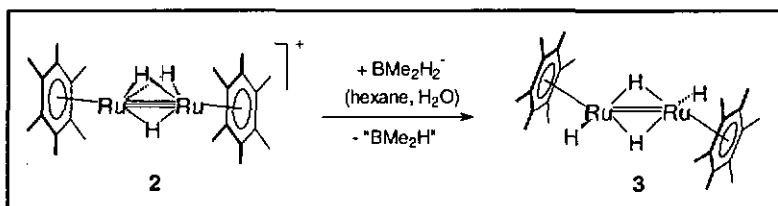


Une analyse aux rayons X d'un monocristal du sel d'hexafluorophosphate de **2** a confirmé sa structure dinucléaire, les deux fragments  $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}$  étant pontés par trois ligands hydrure. La distance très courte métal-métal de 2.4681(4) Å peut être considérée soit - conventionnellement - comme une triple liaison ruthénium-ruthénium avec trois ponts d'hydrures, soit comme une triple interaction 3c-2e de Ru-H-Ru. La deuxième interprétation se trouve en effet en accord avec le potentiel de réactivité de **2** vis-à-vis des nucléophiles.

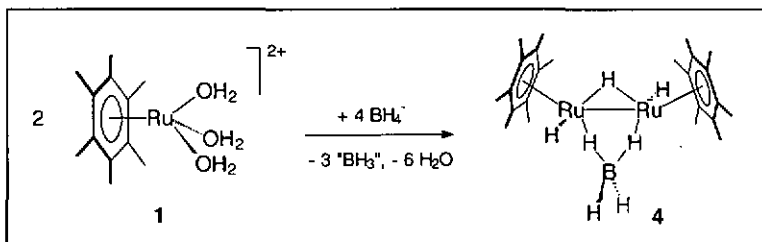
Dans le cadre de ce travail, les réactions de **2** avec le boranate de sodium, l'hydrazine et des hétérocycles contenant des atomes d'azote, en tant que nucléophiles, ont été étudiées

en solution aqueuse. Ils se forment des complexes dinucléaires du fragment arène-ruthénium, à l'exception d'un seul produit mononucléaire. De plus, le potentiel de 2 pour des réactions de 'construction' de clusters a été testé, ces dernières menant à des clusters trinucléaires de ruthénium.

La réaction de 2 avec le boranate de sodium entraîne la formation de complexes hydruure neutres. Si la réaction est effectuée dans un système biphasique composé d'eau et de diéthyléther ou d'hexane, trois produits se trouvent en phase organique, dont deux restent après une heure d'agitation intensive. Ces produits sont très sensible à l'air et thermiquement instable. Leur séparation n'ayant pas réussie, des synthèses spécifiques ont été développées afin de les isoler et de les caractériser.



La synthèse de 3 a été achevée par l'emploi du diméthylboranate de lithium en tant que donneur d'hydruure. L'addition de ce réactif à une suspension du sel d'hexafluorophosphate de 2 dans de l'hexane donne un intermédiaire, qui s'hydrolyse en 3 après adjonction d'eau. Le complexe 3 est le premier complexe hydruure neutre de l'unité arène-ruthénium, contenant pas de ligand supplémentaire stabilisant.



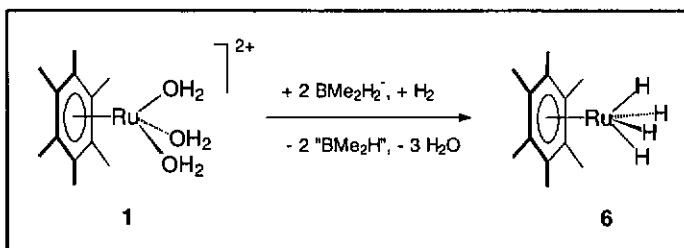
La meilleure voie de synthèse du complexe **4** est de partir d'une solution aqueuse du complexe triaqua  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  (**1**) en y ajoutant un large excès de boranate de sodium solide. Pour le traitement du précipité brun résultant, qui contient **4**, le lavage au méthanol est essentiel. Le complexe boranato **4** est également accessible par réaction de **2** avec des sels de boranate en solution organique ou bien par réaction de **3** avec le  $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ . Il est seulement le deuxième complexe qui contient le ligand boranato coordonné de façon  $\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1$ .

Pour les deux complexes **3** et **4**, les spectres RMN  $^1\text{H}$  à températures variables révèlent des processus fluxionnels. Dans **3** la fluxionalité implique l'échange des ligands hydrure terminaux et pontant. A basses températures cet échange est bloqué par rapport à l'échelle de temps de la RMN. La température de coalescence est de  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  dans le toluène- $\text{d}_8$ , et de  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  dans le dichlorométhane- $\text{d}_2$ . A l'état cristallin et en solution dans du toluène uniquement l'isomère qui porte les ligands hexaméthylbenzène de façon *trans* est présent, tandis que les spectres RMN  $^1\text{H}$  dans un solvant polaire tel que le dichlorométhane- $\text{d}_2$  révèlent la présence des deux isomères *cis* et *trans* en équilibre.

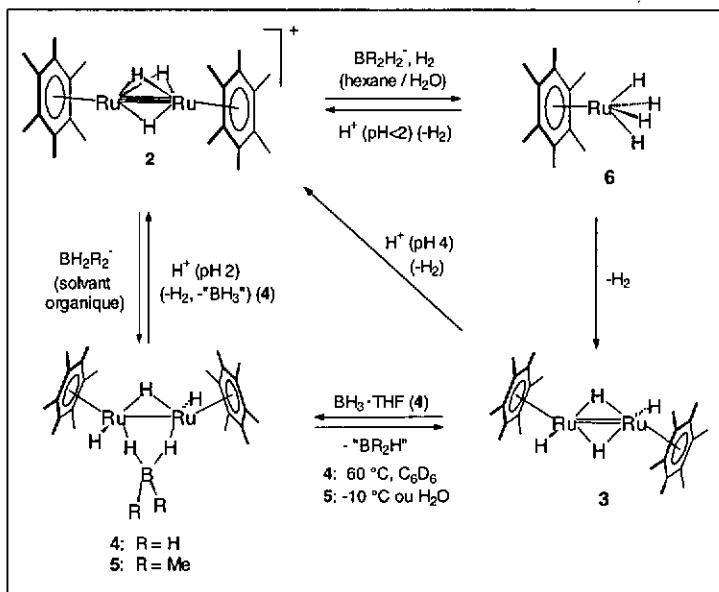
Pour le complexe boranato **4** deux processus fluxionnels indépendant se distinguent par rapport à l'échelle de temps de la RMN, l'un qui concerne les ligands hydrures terminaux et pontant, l'autre les atomes d'hydrogène terminaux et pontant du ligand boranato. Les températures de coalescence dans du benzène- $\text{d}_6$  sont respectivement de  $40\text{ }^\circ\text{C}$  et de  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Or, ces deux processus fluxionnels indépendant sont englobés dans un échange complet de tous les hydrures, processus qui est lent par rapport à l'échelle de temps de la RMN, mais qui peut être vérifié chimiquement: Après la réaction du complexe **2** deutéré,  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-D})_3][\text{PF}_6]$ , avec le  $[\text{PPN}][\text{BH}_4]$  non-deutééré dans de l'acétone- $\text{d}_6$  pendant cinq minutes à température ambiante, tous les signaux hydrures montrent le même degré en deutération.

Deux autres complexes arène-ruthénium, soit **5** et **6**, ont été caractérisés malgré leur instabilité. L'intermédiaire qui est formé pendant la synthèse de **3** à partir de **2** et de  $\text{LiBMe}_2\text{H}_2$  est le complexe diméthylboranato  $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{H}_3(\text{BMe}_2\text{H}_2)$  (**5**), un

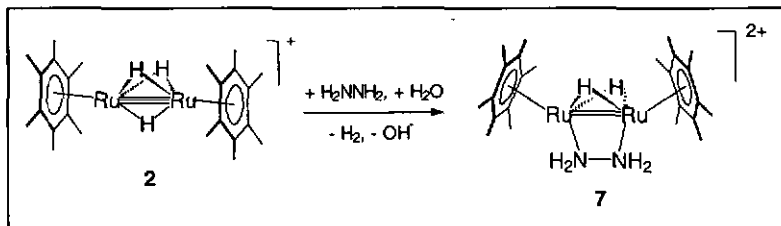
complexe analogue à 4. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  à températures variables indiquent un système fluxionnel de deux ligands hydrures terminaux et d'un ligand hydrure pontant, la température de coalescence se trouvant à  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  dans du toluène- $d_8$ . L'argument principal en faveur de la structure proposée pour 5 en tant de complexe diméthylboranato est fourni par comparaison de son comportement chimique avec celui du complexe boranato 4: Les deux complexes sont formés à partir du sel d'hexafluorophosphate de 2 et de l'anion boranate correspondant, et les deux complexes perdent "BR $_2$ H" en donnant 3 par chauffage. L'instabilité plus élevée de 5 peut être interprétée par une gêne stérique des groupement méthyls du ligand diméthylboranato et des groupement méthyls des ligands hexaméthylbenzènes.



Outre les complexes 3 et 4, un troisième composé résulte de la réaction de 2 avec le boranate de sodium en système biphasique. Il a été caractérisé comme le complexe mononucléaire polyhydruure ( $\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6$ )RuH $_4$  (6). Une concentration élevée en hydrogène formé *in situ* est nécessaire à la formation de 6. D'autre part, le complexe polyhydruure perd facilement une molécule d'hydrogène, ce qui entraîne sa dimérisation en complexe tétrahydruure dinucléaire 3. Le complexe 6 a été obtenu sous forme pure en tirant profit du fait, qu'il est plus stable vis-à-vis des acides que son produit de décomposition 3. L'adjonction de LiBMe $_2$ H $_2$  à une suspension du sel de sulfate de 1 dans un mélange des solvants hexane et benzène suivie d'une hydrolyse avec une solution aqueuse sursaturée de KAl(SO $_4$ ) $_2$  conduit à la formation du complexe 6, pur d'après le spectre RMN  $^1\text{H}$ . Le LiBMe $_2$ H $_2$  a été choisi en tant que donneur d'hydruure afin d'empêcher la formation de 4. Le KAl(SO $_4$ ) $_2$  a été employé afin d'obtenir la valeur de pH désiré de 3-4.



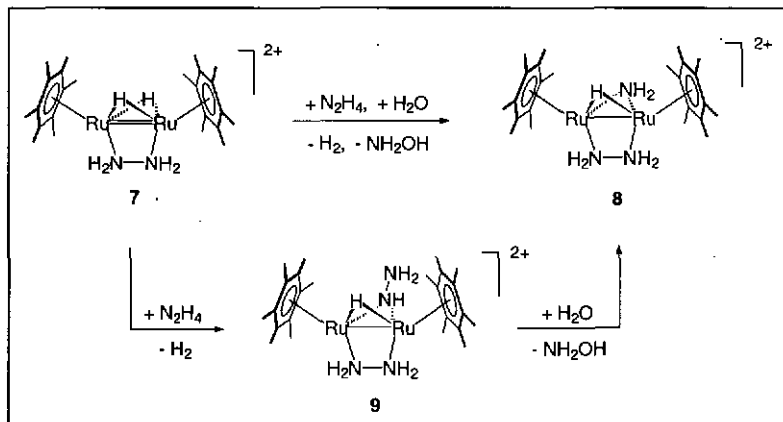
Les relations chimiques entre les complexes 2 à 6 peuvent être résumées schématiquement. Au-delà des réactions décrites ci-dessus, trois observations supplémentaires valent d'être mentionnées: Quand ils sont traités avec des acides de Brønstedt, tous les complexes neutres, par abstraction d'hydrure, donnent le complexe 2 et H<sub>2</sub>. Dans l'eau la réaction de 2 avec NaBH<sub>4</sub> mène au mélange des produits 3 et 4, tandis que, dans des solvants aprotiques tel que le THF ou l'acétone, uniquement 4 est formé. L'abstraction de "BH<sub>3</sub>" afin de passer de 3 à 4 est seulement achevée thermiquement, mais cette transformation est limitée à cause de l'instabilité thermique de la liaison arène-ruthénium dans 3 et 4.



La réaction de **2** avec le nucléophile hydrazine à température ambiante mène au complexe dicationique  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2)]^{2+}$  (**7**). Un ligand hydrure est remplacé par un ligand hydrazine. Quand **7** est chauffé à 100 °C avec l'hydrazine en solution aqueuse, il se forme le complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2)(\mu_2\text{-NH}_2)]^{2+}$  (**8**). Dans cette réaction un deuxième ligand hydrure est remplacé par un ligand amido. Le produit **8** se forme aussi directement en chauffant **2** en présence d'un excès d'hydrazine.

Les sulfates de **7** et de **8** sont bien solubles dans l'eau. L'isolement du dication **7** est faisable en tant que tosylate ou hexafluorophosphate, les deux étant hydro-soluble. L'isolement du complexe **8** est possible en tant que tétrafluoroborate ou hexafluorophosphate, dont le premier est hydro-soluble, tandis que le deuxième ne se dissout plus dans l'eau. Les cations **7** et **8** représentent les premiers exemples de complexes dinucléaires, qui contiennent un ligand hydrazine coordonné de façon  $\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1$  parallèlement à l'axe métal-métal, et en même temps une liaison directe métal-métal.

Au cours de la réaction de **2** à **7**, la valeur du pH de la solution augmente. En accord avec cela la vitesse de la réaction augmente quand la solution est acidifiée. Dans ce contexte le tampon borate qui est formé pendant la synthèse de **2** devient important, parce qu'il empêche que le pH de la solution ne monte au dessus de 10 où le produit **7** se décomposerait.



Des études concernant le mécanisme de formation du ligand amido dans **8** ont montré que, dans un premier temps l'échange d'un ligand hydrure de **7** contre un ligand hydrazido a lieu, aboutissant à la formation du complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-H}_2\text{NNH}_2)(\mu_2\text{-NHNH}_2)]^{2+}$  (**9**) et dans un deuxième temps le ligand hydrazido dans **9** est fragmenté thermiquement, donnant naissance au ligand amido et à l'hydroxylamine non-coordonné. C'est-à-dire que pour former le ligand amido, le ligand hydrazido coordonné sur le complexe de ruthénium et non l'hydrazine libre en solution subit la dismutation observée. Il y a deux arguments en faveur d'un tel mécanisme: Premièrement, la réaction de **7** avec l'ammoniac dans les mêmes conditions ne donne pas **8**, mais seulement le complexe mononucléaire triamine  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ . Deuxièmement, des monocristaux du sel mixte de sulfate et d'hexafluorophosphate de **9** ont pu être isolés de la solution mère de **7** contenant un excès d'hydrazine et caractériser par analyse aux rayons X ainsi que par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ .

Les analyses aux rayons X des monocristaux des complexes neutres **3** et **4** ainsi que des complexes dicationiques neutres **7** et **8** montrent les corrélations attendues entre le nombre de ponts formé par des ligands hydrures et la distance ruthénium-ruthénium:

3 ponts Ru-H-Ru:	2.4681(4) Å (2)
2 ponts Ru-H-Ru:	2.679(2) Å (3), 2.6925(7) Å (7)
1 pont Ru-H-Ru:	2.895(1) Å (4), 2.8555(8) Å (8)

La réaction de **2** avec des molécules hétérocycliques contenant au moins deux atomes d'azote en positions voisines, conduit à l'échange de deux ligands hydrure par deux ligands hétérocycliques déprotonés et coordonnés de façon  $\mu_2\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$ . Ainsi il y a formation du complexe pyrazolato **10**, du complexe 4-méthylpyrazolato **11**, du complexe 1,2,4-triazolato **12** et du complexe 1,2,3-triazolato **15**. Avec le 1,2,3-triazole un mélange 1 : 1 de deux isomères est obtenu, contenant le ligand triazolato en orientation parallèle (**15a**) et en orientation antiparallèle (**15b**). Tous les produits ont été isolés par précipitation sous forme de sel d'hexafluorophosphate de la solution aqueuse.

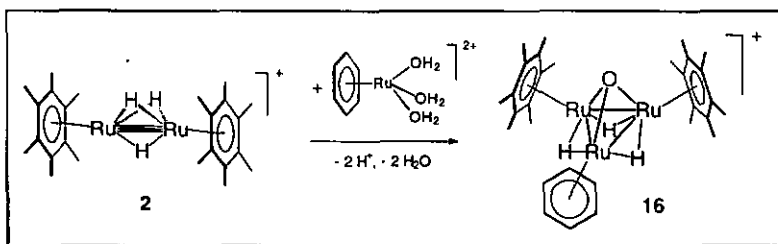
Tandis que la réaction de **2** avec le pyrazole et le 4-méthylpyrazole est accélérée en acidifiant la solution, celle avec les isomères de triazole est plus rapide en milieu basique. Apparemment, pour la réaction avec le pyrazole et le 4-méthylpyrazole l'activation du complexe hydrure **2** est plus importante que l'activation des hétérocycles, alors que pour la réaction avec les triazoles l'activation des hétérocycles le phénomène inverse est observé. Cependant il faut effectuer la réaction de **2** avec les triazoles en milieu acide afin de synthétiser les produits **12** et **15** sélectivement. La formation d'un produit minoritaire en solution neutre ou basique est vraisemblablement due au potentiel coordonateur du troisième atome d'azote tant que celui est déprotoné.

De l'étude de la réactivité de **2** vis-à-vis des dérivés méthylés du pyrazole résulte, que la substitution en position 4 du ligand n'influence pas la réaction, tandis que la substitution en position 3 ou en positions 3 et 5 l'empêche de se poursuivre. Une explication peut être tirée de la structure moléculaire du complexe contenant le pyrazole non substitué (**10**): La poche formée des deux ligands hexaméthylbenzène inclinés est justement assez large pour le pyrazole non-substitué et le pyrazole substitué en position 4, mais trop étroite pour les pyrazoles substitués en position 3 ou en positions 3 et 5.



La protonation successive des ligands triazolato dans **12** s'est montrée faisable, menant au complexe dicationique **13** et au complexe tricationique **14**. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  des complexes **12** à **14** montrent un déplacement graduel vers les champs faibles pour tous les signaux. La structure cristalline de **12** révèle deux molécules d'eau qui sont liées par pont hydrogène aux atomes d'azote non-coordonnés en position 4. Leur présence est en accord avec la possibilité de protoner les ligands triazolato. Une protonation des atomes d'azote non-coordonnés des ligands 1,2,3-triazolato dans **15** par contre n'a pas été observée.

Le cluster trinucéaire  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  (**16**) a été obtenu par addition du complexe benzène-ruthénium mononucléaire  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  au complexe hexaméthylbenzène-ruthénium dinucléaire **2**. Les trois atomes de ruthénium sont coiffés d'un ligand oxo et les trois vecteurs Ru-Ru sont pontés par trois ligands hydrure. La formation du cluster  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_4\text{MePr}^i\text{-}p)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-O})]^+$  contenant le ligand *p*-cymène au lieu du benzène a été observée dans la réaction analogue.



Les spectres RMN  $^1\text{H}$  du cluster **16** comprenant deux arènes différents montrent une relaxation plus lente pour les protons du ligand  $\eta^6$ -benzène que pour les protons des ligands  $\eta^6$ -hexaméthylbenzène et les ligands hydrures. Ce phénomène est surprenant, car normalement ce sont les ligands hydrure qui, dans des complexes des métaux de transition, ont tendance à avoir une relaxation plus lente.

Deux degrés successifs de protonation sont indiqués par les spectres RMN  $^1\text{H}$  de **16** dans l'acétone- $\text{d}_6$ . L'ossature  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_3(\mu_2\text{-H})_3]$  n'est pas perturbée par ces protonations. Ces constatations peuvent être expliquées par la protonation d'une molécule d'eau liée au ligand oxo. La présence d'une telle molécule, fortement liée par pont hydrogène ressort de l'analyse aux rayons X, de l'analyse élémentaire et du spectre IR du sel de tétrafluoroborate de **16**. Ainsi, cette molécule d'eau serait d'abord protonée en ion d'hydroxonium, encore lié au ligand oxo. La deuxième protonation entraînerait ensuite la rupture du pont d'hydrogène, donnant un ligand  $\mu_3$ -hydroxo et le cation libre d'hydroxonium.

Le complexe  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu\text{-H})_3]^+$  (**2**) représente alors un composé de départ intéressant pour la chimie organométallique en solution aqueuse, dont le potentiel n'est pas épuisé avec le présent travail. Avec des réactifs de boranate il réagit par addition pour donner des composés neutres. A part les complexes **3** à **6** décrits ci-dessus, d'autres complexes hexaméthylbenzène-ruthénium contenant des ligands hydruure ont été observés. Comme ces complexes sont tous très instables, l'espoir de les caractériser est faible. Avec des nucléophiles contenant des atomes d'azote, **2** réagit d'autre part par substitution d'un ou de deux ligands hydruure. Cette approche pourrait être développée davantage en mettant en jeu des nucléophiles contenant d'autres hétéroatomes. Au-delà, les réactions stœchiométriques ou catalytiques de **2** avec des hydrocarbures insaturés non stériquement encombré, demeure une option intéressante. Mais ce qui est particulièrement intéressant, c'est la poursuite de l'idée de construire des clusters par addition au complexe **2** de complexes de métaux de transition riches en électrons. Le fragment benzène-ruthénium dans **16** pourrait probablement être remplacé par des fragments isoélectroniques cyclopentadiényle-rhodium ou -iridium, donnant des clusters hétéronucléaires qui seraient analogues à **16**. De plus, la réaction de **2** avec des complexes anionique mono- ou dinucléaire serait prometteuse.

## Literaturverzeichnis

- 1 A. Werner, in *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*, Braunschweig (1905).
- 2 U. Koelle, *Coord. Chem. Rev.* **13S/136**, 623 (1994).
- 3 R. A. Zelonka, M. C. Baird, *Can. J. Chem.* **50**, 3063 (1972).
- 4 M. Stebler-Röthlisberger, A. Ludi, *Polyhedron* **5**, 1217 (1986).
- 5 M. Stehler-Röthlisberger, W. Hummel, P.-A. Pittet, H.-B. Bürgi, A. Ludi, A. E. Merbach, *Inorg. Chem.* **27**, 1358 (1988).
- 6 U. Bodensiek, A. Meister, G. Meister, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *Chimia* **47**, 189 (1993).
- 7 G. Meister, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3215 (1994).
- 8 G. Süss-Fink, A. Meister, G. Meister, *Coord. Chem. Rev.* **143**, 97 (1995).
- 9 H. Taube, *Coord. Chem. Rev.* **26**, 33 (1978).
- 10 R. B. King, in *Organometallic Syntheses*, J. J. Eisch, R. B. King, Hg. (Academic Press, New York, 1965), S. v.
- 11 W. C. Zeise, *Ann. Phys.* **9**, 932 (1827).
- 12 K. Birnbaum, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **145**, 68 (1868).
- 13 C. Elschenbroich, A. Salzer, in *Organometallic Chemie*, 2. Aufl. (Teubner, Stuttgart, 1988), S. 304.
- 14 R. B. King, in *Organometallic Syntheses*, J. J. Eisch, R. B. King, Hg. (Academic Press, New York, 1965), S. vii.
- 15 G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Hg. (Pergamon Press, Oxford, 1982), Preface.
- 16 F. von Gyldenfeldt, D. Marton, G. Tagliavini, *Organometallics* **13**, 906 (1994) und Referenzen 1 - 10 darin.
- 17 P. Espinet, P. M. Bailey, P. Piraino, P. M. Maitlis, *Inorg. Chem.* **18**, 2706 (1979).
- 18 A. Nutton, P. Bailey, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* **213**, 313 (1981).
- 19 G. Meister, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.* **496**, 197 (1995).
- 20 R. J. Puddephatt, L. Manojilovic-Muir, K. W. Muir, *Polyhedron* **9**, 2767 (1990).
- 21 C. P. Casey, in *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*, Bd. 1, H. Alper, Hg. (Academic Press, New York, 1976), S. 189.

- 22 Y. C. Xu, W. D. Wulff, *J. Org. Chem.* **52**, 3263 (1987).
- 23 S. R. Amin, A. Sarkar, *Organometallics*, **14**, 547 (1995).
- 24 W.-C. Chan, C.-P. Lau, L. Cheng, Y.-S. Leung, *J. Organomet. Chem.* **464**, 103 (1994).
- 25 D. M. Lynn, S. Kanaoko, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 784 (1996).
- 26 F. A. Cotton, G. Wilkinson, in *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl. (John Wiley & Sons, New York, 1988), S. 36.
- 27 R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533 (1963).
- 28 C. K. Jørgensen, *Inorg. Chem.* **3**, 1201 (1964).
- 29 *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis, Concepts and Applications*, B. Cornils, W. A. Herrmann, Hg. (Wiley-VCH, Weinheim, 1998).
- 30 B. Cornils, W. A. Herrmann, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Bd. 2. B. Cornils, W. A. Herrmann, Hg. (VCH, Weinheim, 1996), S. 577.
- 31 B. Cornils, *Angew. Chem.* **107**, 1709 (1995); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 1575 (1995).
- 32 W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **105**, 1588 (1993); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **32**, 1524 (1993).
- 33 P. Kalck, F. Monteil, *Adv. Organomet. Chem.* **34**, 219 (1992).
- 34 M. Barton, J. D. Atwood, *J. Coord. Chem.* **24**, 43 (1991).
- 35 S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, A. A. Williams, *J. Chem. Soc.*, 264 (1958).
- 36 E. G. Kuntz (Rhône-Poulenc Ind.), FR-B 2314190, 1975.
- 37 R. T. Smith, M. C. Baird, *Tran. Met. Chem.* **6**, 197 (1981).
- 38 W. A. Herrmann, J. A. Kulpe, J. Kellner, H. Riepl, H. Bahrmann, W. Konkol, *Angew. Chem.* **102**, 408 (1990); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29**, 391 (1990).
- 39 L. Plasseraud, G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.* **539**, 163 (1997), introduction.
- 40 R. Krämer, *Angew. Chem.* **108**, 1287 (1996); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35**, 1197 (1996).
- 41 G. Jaouen, A. Vessières, I. S. Butler, *Acc. Chem. Res.* **26**, 361 (1993).
- 42 D. P. Smith, E. Baralt, B. Morales, M. M. Olmstead, M. F. Maestre, R. H. Fish, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10647 (1992).
- 43 S. E. Sherman, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* **87**, 1153 (1987).
- 44 S. Korn, W. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2191 (1997).
- 45 D. P. Smith, M. T. Griffin, M. M. Olmstead, M. F. Maestre, R. H. Fisch, *Inorg. Chem.* **32**, 4677 (1993).

- 46 P. Köpf-Maier, W. Wagner, B. Hesse, H. Köpf, *Eur. J. Cancer* **17**, 665 (1981).
- 47 J. H. Toney, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 947 (1985).
- 48 L. Y. Kuo, M. G. Kanatzidis, M. Sabat, A. L. Tipton, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 9027 (1991).
- 49 J. H. Toney, C. P. Brock, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 7263 (1986).
- 50 M. S. Eisen, A. Haskel, H. Chen, M. M. Olmstead, D. P. Smith, M. F. Maestre, R. H. Fish, *Organometallics* **14**, 2806 (1995).
- 51 D. P. Smith, E. Kohen, M. F. Maestre, R. H. Fish, *Inorg. Chem.* **32**, 4119 (1993).
- 52 H. Chen, M. F. Maestre, R. H. Fish, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 3631 (1995).
- 53 D. P. Smith, M. M. Olmstead, B. C. Noll, M. F. Maestre, R. H. Fish, *Organometallics* **12**, 593 (1993).
- 54 W. S. Sheldrick, A. Gleichmann, *J. Organomet. Chem.* **470**, 183 (1994).
- 55 A. J. Gleichmann, J. M. Wolff, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1549 (1995).
- 56 J. M. Wolff, A. J. Gleichmann, C. Schmidt, W. S. Sheldrick, *J. Inorg. Biochem.* **59**, 219 (1995).
- 57 K. Drauz, A. Kleemann, J. Martens, *Angew. Chem.* **94**, 590 (1982); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21**, 584 (1982).
- 58 H. Brunner, B. Reiter, G. Riepl, *Chem. Ber.* **117**, 1330 (1984).
- 59 P. Kvintovics, B. R. James, B. Heil, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1810 (1986).
- 60 G. Süß-Fink, T. Jenke, H. Heitz, M. A. Pellinghelli, A. Trippicchio, *J. Organomet. Chem.* **379**, 311 (1989).
- 61 W. S. Sheldrick, S. Heeb, *J. Organomet. Chem.* **377**, 357 (1989).
- 62 M. A. Bennett, M. I. Bruce, T. W. Matheson, in *Compr. Organomet. Chem.*, Bd. 4, Kap. 32.3, G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Hg. (Pergamon Press, Oxford, 1982), S. 691.
- 63 H. Le Bozec, D. Touchard, P. H. Dixneuf, *Adv. Organomet. Chem.* **29**, 163 (1989).
- 64 M. A. Bennett, in *Compr. Organomet. Chem.*, Bd. 7, Kap. 9, G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Hg. (Pergamon Press, Oxford, 1995), S. 549.
- 65 M. A. Bennett, A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 233 (1974).
- 66 E. A. Ganja, T. B. Rauchfuss, C. L. Stern, *Organometallics*, **10**, 270 (1991).
- 67 Y. Hung, W.-J. Kung, H. Taube, *Inorg. Chem.* **20**, 457 (1981).
- 68 C. Elschenbroich, A. Salzer, in *Organometallchemie*, 2. Aufl. (Teubner, Stuttgart, 1988), S. 407.
- 69 W. Weber, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **25**, 1088 (1986).

- 70 T. Arthur, D. R. Robertson, D. A. Tocher, T. A. Stephenson, *J. Organomet. Chem.* **208**, 389 (1981).
- 71 R. O. Gould, C. L. Jones, T. A. Stephenson, D. A. Tocher, *J. Organomet. Chem.* **264**, 365 (1984).
- 72 T. D. Kim, T. J. McNeese, *Inorg. Chem.* **27**, 2554 (1988).
- 73 R. O. Gould, C. L. Jones, D. R. Robertson, T. A. Stephenson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 222 (1977).
- 74 R. O. Gould, C. L. Jones, D. R. Robertson, D. A. Tocher, T. A. Stephenson, *J. Organomet. Chem.* **226**, 199 (1982).
- 75 P. Pertici, G. Vitulli, C. Bigelli, R. Lazzaroni, *J. Organomet. Chem.* **275**, 113 (1984).
- 76 M. A. Bennett, H. Neumann, M. Thomas, X. Wang, G. Vitulli, P. Pertici, P. Salvadori, *Organometallics* **10**, 3237 (1991).
- 77 P. Pertici, G. U. Barretta, F. Burzagli, P. Salvadori, M. A. Bennett, *J. Organomet. Chem.* **413**, 303 (1991).
- 78 P. Pertici, V. Ballantini, P. Salvadori, M. A. Bennett, *Organometallics* **14**, 2565 (1995).
- 79 J. Takehara, S. Hashiguchi, A. Fujii, S. Inoue, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **233** (1996).
- 80 N. Uematsu, A. Fujii, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 4916 (1996).
- 81 K.-J. Haack, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem.* **109**, 297 (1997); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 285 (1997).
- 82 M. Neveux, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1197 (1991).
- 83 Y. Kita, H. Maeda, K. Omori, T. Okuno, Y. Tamura, *Synlett*, 273 (1993).
- 84 J. Cook, J. E. Hamlin, A. Nutton, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2342 (1981).
- 85 A. Stanislaus, B. H. Cooper, *Catal. Rev.* **36**, 75 (1994).
- 86 E. L. Muetterties, F. J. Hirsekorn, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4063 (1974).
- 87 L. S. Stuhl, M. Rakowski Du Bois, F. J. Hirsekorn, J. R. Bleeke, A. E. Stevens, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2405 (1978).
- 88 M. J. Russell, C. White, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 428 (1977).
- 89 M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Turney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 312 (1979).
- 90 E. Garcia Fidalgo, L. Plasseraud, G. Süß-Fink, *J. Mol. Catal. A*, **132**, 5 (1998).
- 91 D. F. Dersnah, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **127**, C 55 (1977).

- 92 W. S. Sheldrick, S. Heeb, *Inorg. Chim. Acta* **168**, 93 (1990).
- 93 R. Krämer, K. Polborn, G. Wanjek, I. Zahn, W. Beck, *Chem. Ber.* **123**, 767 (1990).
- 94 W. S. Sheldrick, H. S. Hagen-Eckhard, S. Heeb, *Inorg. Chim. Acta* **206**, 15 (1993).
- 95 S. Korn, W. S. Sheldrick, *Inorg. Chim. Acta* **254**, 85 (1997).
- 96 M. A. Bennett, J. P. Ennett, K. I. Gell, *J. Organomet. Chem.* **233**, C17 (1982).
- 97 M. A. Bennett, J. P. Ennett, *Inorg. Chim. Acta* **198-200**, 583 (1992).
- 98 M. Schulz, S. Stahl, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **394**, 469 (1990).
- 99 C. White, A. J. Oliver, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1901 (1973).
- 100 T. M. Gilbert, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3502 (1985)
- 101 F. A. Cotton, G. Wilkinson, in *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl. (John Wiley & Sons, New York, 1988), S. 191.
- 102 J. A. Labinger, in *Transition Metal Hydrides*, A. Dedieu, Hg. (VCH, New York, 1992), Kap. 10, S. 361.
- 103 R. Bau, W. E. Carroll, R. G. Teller, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3872 (1977).
- 104 R. C. Stevens, M. R. McLean, T. Wen, J. D. Carpenter, R. Bau, T. F. Koetzle, *Inorg. Chim. Acta* **161**, 223 (1989).
- 105 H. Suzuki, H. Omori, D. H. Lee, Y. Yoshida, M. Fukushima, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *Organometallics* **13**, 1129 (1994).
- 106 S. M. Owen, *Polyhedron* **7**, 253 (1988).
- 107 C. E. Housecroft, in *Metal-Metal Bonded Carbonyl Dimers and Clusters* (Oxford University Press, Oxford, 1996), S. 38.
- 108 C. E. Housecroft, in *Cluster Molecules of the p-Block Elements* (Oxford University Press, Oxford, 1994), S. 44.
- 109 H. Suzuki, H. Omori, D. H. Lee, Y. Yoshida, Y. Moro-oka, *Organometallics* **7**, 2243 (1988).
- 110 N. Koga, K. Morokuma, *J. Mol. Struct.* **300**, 181 (1993).
- 111 R. H. Crabtree, in *The Organometallic Chemistry of Transition Metals*, 2. Aufl. (John Wiley & Sons, New York, 1994), S. 60.
- 112 A. Dedieu, in *Transition Metal Hydrides*, A. Dedieu, Hg. (VCH, New York, 1992), v.
- 113 W. Hieber, F. Leutert, *Naturwissenschaften* **19**, 360 (1931).
- 114 R. H. Crabtree, in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 3, R. B. King, Hg. (John Wiley & Sons, Chichester, 1994), S. 1392.
- 115 G. Wilkinson, J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3421 (1955).

- 116 K. Knox, A. P. Ginsberg, *Inorg. Chem.* **3**, 558 (1964).
- 117 G. L. Geoffroy, J. R. Lehman, *Adv. Inorg. Chem.* **20**, 189 (1977).
- 118 C. E. Housecroft, in *Metal-Metal Bonded Carbonyl Dimers and Clusters* (Oxford University Press, Oxford, 1996), Kap. 4, S. 37.
- 119 S. Stahl, H. Werner, *Organometallics* **9**, 1876 (1990).
- 120 C. R. Eady, P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. C. Malatesta, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 383 (1980).
- 121 G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 451 (1984).
- 122 R. H. Crabtree, D. G. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 3124 (1986).
- 123 C. A. Tolman, in *Transition Metal Hydrides*, E. L. Muetterties, Hg. (Marcel Dekker Inc., New York, 1971), S. 271ff.
- 124 H. Brunner, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Bd. 1, B. Cornils, W. A. Herrmann, Hg. (VCH, Weinheim, 1996), S. 212.
- 125 A. E. Shilov, in *The Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes* (Reidel Publishing Co., Dordrecht, 1984).
- 126 R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **85**, 245 (1985).
- 127 M. B. Sponsler, B. H. Weiller, P. O. Stoutland, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 6841 (1989).
- 128 A. H. Janowicz, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 352 (1982).
- 129 A. H. Janowicz, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 3929 (1983).
- 130 J. P. Jesson, E. L. Muetterties, in *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance*, L. M. Jackman, F. A. Cotton, Hg. (Academic Press, New York, 1975), S. 253.
- 131 C. E. Housecroft, in *Metal-Metal Bonded Carbonyl Dimers and Clusters* (Oxford University Press, Oxford, 1996), S. 39.
- 132 L. F. Fieser, M. Fieser, in *Reagents for Organic Synthesis*, Bd. 1 (Wiley & Sons, New York, 1967), 1049.
- 133 C. E. Housecroft, in *Boranes und Metallboranes, structure, bonding and reactivity* (Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1990), Kap. 5, S. 84.
- 134 T. J. Marks, J. R. Kolb, *Chem. Rev.* **77**, 263 (1977).
- 135 Z. Xu, Z. Lin, *Coord. Chem. Rev.* **156**, 139 (1996).
- 136 J. A. Jensen, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 4450 (1988).
- 137 E. Wiberg, H. Neumaier, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1**, 35 (1965).
- 138 V. Plato, K. Hedberg, *Inorg. Chem.* **10**, 590 (1971).
- 139 T. M. Gilbert, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3508 (1985).

- 140 C. Sorato, A. Albinati, L. F. Rhodes, L. M. Venanzi, *Inorg. Chem.* **25**, 3335 (1986).
- 141 P. W. Parry, G. Kodoma, *Coord. Chem. Rev.* **128**, 245 (1993).
- 142 P. A. Wegner, in *Boron Hydride Chemistry*, E. L. Muetterties, Hg. (Academic Press Inc., New York, 1975), S. 439.
- 143 P. A. Wegner, in *Boron Hydride Chemistry*, E. L. Muetterties, Hg. (Academic Press Inc., New York, 1975), S. 441.
- 144 R. A. Schunn, in *Transition Metal Hydrides*, E. L. Muetterties, Hg. (Marcel Dekker Inc., New York, 1971), S. 208ff.
- 145 J. G. Bullitt, F. A. Cotton, T. J. Marks, *Inorg. Chem.* **11**, 671 (1972).
- 146 A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1964).
- 147 E. L. Muetterties, in *Boron Hydride Chemistry*, E. L. Muetterties, Hg. (Academic Press Inc., New York, 1975), S. 33.
- 148 C. Peters, C. E. Nordman, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5758 (1960).
- 149 W. D. Phillips, H. C. Miller, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4496 (1959).
- 150 C. E. Housecroft, in *Boranes und Metallaboranes, structure, bonding and reactivity* (Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1990), Kap. 5, S. 106.
- 151 J. D. Kennedy, *Progr. Inorg. Chem.* **32**, 519 (1984).
- 152 W. N. Lipscomb, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.* **1**, 117 (1959).
- 153 H. Suzuki, T. Takao, M. Tanaka, Y. Moro-Oka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1398 (1984).
- 154 R. H. Crabtree, in *The Organometallic Chemistry of Transition Metals*, 2. Aufl. (John Wiley & Sons, New York, 1994), S. 420.
- 155 T. M. Gilbert, R. G. Bergman, *Organometallics* **2**, 1458 (1983).
- 156 C. L. Gross, S. R. Wilson, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 10294 (1994).
- 157 W. A. Herrmann, J. Okuda, *Angew. Chem.* **98**, 1109 (1986); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25**, 1092 (1986).
- 158 U. E. Bucher, T. Lengweiler, D. Nanz, W. v. Philipsborn, L. M. Venanzi, *Angew. Chem.* **102**, 573 (1990); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29**, 548 (1990).
- 159 M. Paneque, M. L. Poveda, S. Taboada, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 4519 (1994).
- 160 B. Moreno, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, A. Rodriguez-Fernandez, F. Jalon, S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 2635 (1994).
- 161 W. H. Knoth, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 104 (1972).
- 162 T. Ito, S. Kitazume, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 3124 (1986).
- 163 R. N. F. Thorneley, R. R. Eady, D. J. Lowe, *Nature* **272**, 557 (1978).

- 164 A. F. Cotton, G. Wilkinson, in *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl. (John Wiley & Sons, New York, 1988), S. 376.
- 165 J. R. Dilworth, R. L. Richards, in *Compr. Organomet. Chem.*, Bd. 8, Kap. 60, G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Hg. (Pergamon Press, Oxford, 1982), S. 1095.
- 166 G. N. Schrauzer, M. R. Palmer, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2659 (1981).
- 167 S. I. Zones, T. M. Vickrey, J. G. Palmer, G. N. Schrauzer, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7289 (1976).
- 168 E. W. Schmidt, *Hydrazine and Its Derivatives* (Wiley, New York, 1984), Kap. 5.4, 6.1, 6.2.
- 169 E. W. Schmidt, *Hydrazine and Its Derivatives* (Wiley, New York, 1984), S. 713.
- 170 R. Maurel, J. C. Menezes, J. Barrault, *J. Chim. Phys.* **70**, 1221 (1973).
- 171 B. T. Heaton, C. Jacob, P. Page, *Coord. Chem. Rev.* **154**, 193 (1996).
- 172 C. Woitha, D. Rehder, *J. Organomet. Chem.* **353**, 315 (1988).
- 173 R. R. Schrock, T. E. Glassman, M. G. Vale, M. Kol, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 1760 (1993).
- 174 J. A. Broomhead, J. R. Badge, J. H. Enemark, R. D. Feltham, J. I. Gelder, P. L. Johnson, *Adv. Chem. Ser.* **162**, 421 (1977).
- 175 M. Kawano, C. Hoshino, K. Matsumoto, *Inorg. Chem.* **31**, 5158 (1992).
- 176 R. H. Crabtree, A. J. Pearman, *J. Organomet. Chem.* **141**, 325 (1977).
- 177 T. V. Ashworth, M. J. Nolte, R. H. Reimann, E. Singleton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1043 (1978).
- 178 D. Sellmann, K. Jödden, *Angew. Chem.* **89**, 480 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 464 (1977).
- 179 D. Sellmann, *Angew. Chem.* **83**, 1017 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10**, 919 (1971).
- 180 D. Sellmann, *J. Organomet. Chem.* **36**, C27 (1972).
- 181 D. Sellmann, *Angew. Chem.* **86**, 692 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13**, 639 (1974).
- 182 A. D. Allen, C. V. Senoff, *Chem. Commun.* 621 (1965).
- 183 A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage (de Gruyter, Berlin, 1985), S. 558.
- 184 F. Cardulla, *J. Chem. Educ.* **60**, 505 (1983).
- 185 R. L. Collin, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* **4**, 10 (1951).
- 186 Identifizierung durch Vergleich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums mit dem des Produktes aus der Reaktion von **1** mit Ammoniak in wäßriger Lösung, das nach Ref. 69 und 67  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$  ist.

- 187 A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage (de Gruyter, Berlin, 1985), S. 555.
- 188 Ausbleiben eines Silberspiegels bei Versetzen mit ammoniakalischer Silbersalzlösung, Test nach G. Jander, E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, 12. Auflage (S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1988), S. 194.
- 189 Nachweis durch Disproportionierung von  $\text{Hg}_2^+(\text{NO}_3)_2$  in  $(\text{Hg}^{\text{II}}\text{NH}_2)\text{NO}_3$  und feinverteiltes schwarzes  $\text{Hg}^0$ , Test nach G. Jander, E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, 12. Auflage (S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1988), S. 241.
- 190 H. Beyer, W. Walter, in *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 21. Aufl. (S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1988), S. 755.
- 191 C. W. Eigenbrot, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **21**, 2653 (1982).
- 192 P. J. Steel, *Coord. Chem. Rev.* **106**, 227 (1990).
- 193 M. T. Pinillos, C. Tejel, L. A. Oro, M. C. Apreda, C. Foces-Foces, F. H. Cano, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1133 (1989).
- 194 R. G. Raptis, H. H. Murray, J. P. Fackler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 737(1987).
- 195 H. H. Murray, R. G. Raptis, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **27**, 26 (1988).
- 196 A. Michalowicz, J. Moscovici, B. Ducourant, D. Cracco, O. Kahn, *Chem. Mater.* **7**, 1833 (1995).
- 197 J. Kroeber, I. Bkouche-Waksman, C. Pascard, M. Thomann, O. Kahn, *Inorg. Chim. Acta* **230**, 159 (1995).
- 198 S. Trofimenko, *Progr. Inorg. Chem.* **34**, 115 (1986).
- 199 A. P. Sadimenko, S. S. Basson, *Coord. Chem. Rev.* **147**, 247 (1996).
- 200 F. Barcelo, P. Lahuerta, M. A. Ubeda, C. Foces-Foces, F. H. Cano, M. Martinez-Ripoll, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1093 (1989).
- 201 J. Cabeza, C. Landazuri, L. A. Oro, D. Belletti, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1133 (1989).
- 202 C. López, J. A. Jiménez, R. M. Claramunt, M. Cano, J. V. Heras, J. A. Campo, E. Pinilla, A. Monge, *J. Organomet. Chem.* **511**, 115 (1996).
- 203 C. Tejel, J. M. Villoro, M. A. Ciriano, J. A. López, E. Eguizábal, F. J. Lahoz, V. I. Bakhmutov, L. A. Oro, *Organometallics* **15**, 2967 (1996).
- 204 D. L. Lichtenbergen, A. S. Copenhaver, H. B. Gray, J. L. Marshall, M. D. Hopkins, *Inorg. Chem.* **27**, 4488 (1988).
- 205 K.-B. Shiu, W.-M. Lee, C.-L. Wang, S.-L. Wang, F. L. Liao, J.-C. Wang, L.-S. Liou, S.-M. Peng, G.-H. Lee, M. Y. Chiang, *Organometallics* **15**, 2979 (1996).
- 206 W. S. Sheldrick, H.-S. Hagen-Eckhard, *J. Organomet. Chem.* **410**, 73 (1991).

- 207 L. A. Oro, M. P. García, D. Carmona, C. Foces-Foces, F. H. Cano, *Inorg. Chim. Acta* **96**, L21 (1985).
- 208 D. Carmona, A. Mendoza, J. Ferrer, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *J. Organomet. Chem.* **431**, 87 (1992).
- 209 D. Carmona, F. J. Lahoz, R. Atencio, A. J. Edwards, L. A. Oro, M. P. Lamata, M. Esteban, S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* **35**, 2549 (1996).
- 210 D. Carmona, J. Ferrer, R. Atencio, F. J. Lahoz, L. A. Oro, M. P. Lamata, *Organometallics* **14**, 2057 (1995).
- 211 A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, S1 (1989).
- 212 K. A. Azam, R. Dilshad, S. E. Kabir, K. Khatoon, L. Nessa, M. M. Rahman, E. Rosenberg, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, A. J. Deeming, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1731 (1996).
- 213 F. A. Cotton, *Quartely Reviews (Chem. Soc., London)* **20**, 389 (1966).
- 214 C. Elschenbroich, A. Salzer, in *Organometallicchemie*, 2. Aufl. (Teubner, Stuttgart, 1988), S. 451
- 215 M. Moskovits, *J. Mol. Catal.* **82**, 195 (1993).
- 216 C. Elschenbroich, A. Salzer, in *Organometallicchemie*, 2. Aufl. (Teubner, Stuttgart, 1988), S. 450
- 217 B. F. G. Johnson, in *Transition Metal Clusters*, B. F. G. Johnson, Hg. (John Wiley & Sons, Chichester, 1980), S.2.
- 218 G. Süß-Fink, M. Jahnce, in *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes*, R. D. Adams, F. A. Cotton, Hg. (Wiley-VCH, New York, 1998), S. 167.
- 219 A. F. Cotton, G. Wilkinson, in *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl. (John Wiley & Sons, New York, 1988), S. 1055.
- 220 G. L. Geoffroy, in *Metal Clusters in Catalysis*, B. C. Gates, L. Guzzi, H. Knözinger, Hg. (Elsevier, Amsterdam, 1986), S. 1.
- 221 G. Süß-Fink, in *Chimie des Edifices Moléculaires Multinucléaires*, Spezialvorlesung an der Université de Neuchâtel, Wintersemester 1995/96.
- 222 R. D. Adams, in *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams, Hg. (VCH Publishers, New York, 1990), S. 153.
- 223 M. J. Chetcuti, P. A. M. Chetcuti, J. C. Jeffery, R. M. Mills, P. Mitrprachachon, S. J. Pickering, F. G. A. Stone, D. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 699 (1982).
- 224 M. Green, S. J. Porter, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 513 (1983).
- 225 R. D. Adams, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Bd. 10, E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Hg. (Pergamon Press, Exeter, 1995), Kap. 1, S.1.

- 226 P. Braunstein, J. Rose, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Bd. 10, E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Hg. (Pergamon Press, Exeter, 1995), Kap. 7, S.351.
- 227 S. Herzog, J. Dehncrt, *Z. Chem.* **4**, 1 (1969).
- 228 D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, in *Purification of Laboratory Chemicals*, 3. Aufl. (Pergamon Press, Oxford, 1988).
- 229 M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, *Inorg. Synth.* **21**, 74 (1982).
- 230 T. Arthur, T. A. Stephenson, *J. Organomet. Chem.* **208**, 369 (1981).
- 231 H. C. Brown, U. S. Racherla, *J. Org. Chem.* **51**, 427 (1986).
- 232 H. C. Brown, M. V. Rangaishenvi, U. S. Racherla, *J. Org. Chem.* **52**, 728 (1987).
- 233 SHELXS 86, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **46**, 467 (1990).
- 234 SHELXL 93, G. M. Sheldrick: Ein Programm für Kristallstruktur-Verfeinerungen, Universität Göttingen, Deutschland, 1993.
- 235 L. Zsolnai, H. Pritzkow: ZORTEP, Universität Heidelberg, Deutschland, 1994 (für PC modifizierte Version von ORTEP, C. K. Johnson, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN).
- 236 SCHAKAL 92/V256, E. Keller: Ein Fortran-Programm für die graphische Darstellung von molekularen und kristallographischen Modellen, Universität Freiburg, Deutschland, 1992.
- 237 A. L. Spek, *Acta Crystallogr. A* **46**, C34 (1990).