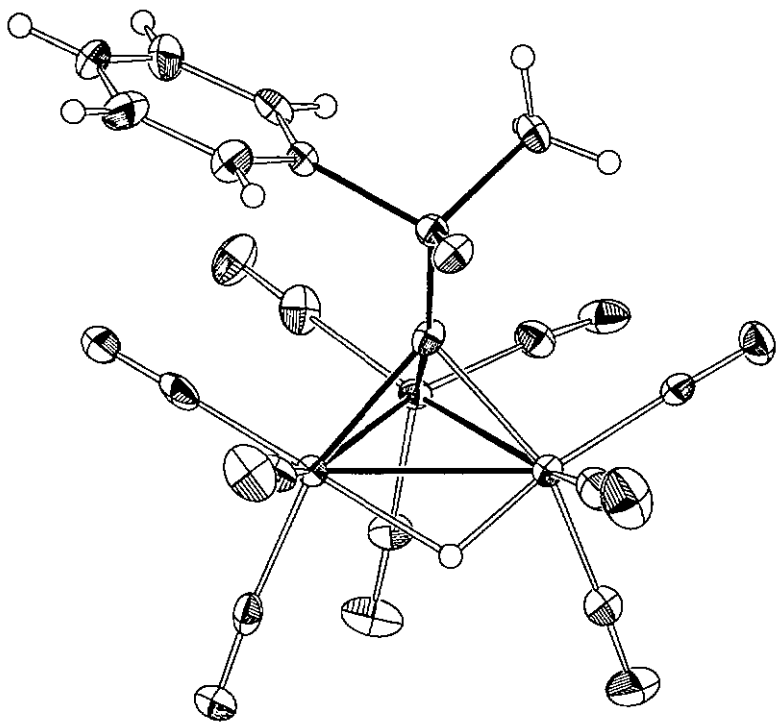


**Zur Reaktivität von Trirutheniumdodecacarbonyl
gegenüber organischen Säuren und deren Derivaten**



Gerd Rheinwald

Zur Reaktivität von Trirutheniumdodecacarbonyl gegenüber organischen Säuren und deren Derivaten

Thèse présentée à la Faculté des Sciences par

Gerd Rheinwald

(Dipl.-Chem.)

Chimiste diplômé de la
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Allemagne
pour l'obtention du grade de Docteur ès Science

Institut de Chimie
de l'Université de
Neuchâtel

Août 1994

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Zur Reaktivität von Trirutheniumdodecacarbonyl
gegenüber organischen Säuren und deren Derivaten
de M. Gerd Rheinwald

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

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

Mme et MM. les Prof. G. Süss-Fink, H. Stoeckli-Evans et
H.G. Alt (Bayreuth)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 11 novembre 1994

Le doyen:



H.-H. Nägeli

Die experimentellen Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit wurden unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Georg Süss-Fink in der Zeit von September 1990 bis Juli 1994 am Institut für Chemie der Universität Neuchâtel durchgeführt.

Meinem akademischen Lehrer,
Herrn Prof. Dr. Georg Süss-Fink,

danke ich herzlich für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit, seine rege Anteilnahme und die von ihm gebotenen freizügigen Arbeitsmöglichkeiten in seiner Arbeitsgruppe.

Frau Prof. Dr. Helen Stoeckli-Evans möchte ich für die Unterstützung bei der Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen, die Bereitstellung des Diffraktometers, ihre stete Diskussionsbereitschaft und die Mitarbeit in der Prüfungskommission danken.

Herrn Prof. Dr. H.G. Alt, Universität Bayreuth danke ich für seine Mitarbeit in der Prüfungskommission.

Dem Schweizer Nationalfonds und dem Staat und Kanton Neuchâtel für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Mein Dank gilt ferner:

Herrn Prof. C. Bolm, Universität Marburg und seinen Mitarbeitern für die Bereitstellung der Sulfoximine.

Herrn Prof. Dr. Reinhard Neier für seine spontanen Ratschläge und Diskussionen,

Frau Dr. Cécile Pasquier für die CA-Recherchen

Herrn Dr. Ulf Bodensieck für seine Diskussionsbeiträge,

Frau Dr. Annette Meister, Frau Antonia Neels, Herrn Dr. Götz Meister, Herrn Hermann-Joseph Hilgers und Herrn Manfred Jahncke im speziellen, sowie dem Rest der Truppe für ihre aufmunternden und schlagfertigen Kommentare,

Frau Anne-Sophie Droz und Herrn Jörg Velker für ihre Hilfe bei den praktischen Arbeiten

sowie den Kollegen und Angehörigen des Instituts, die in irgendeiner Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meiner Familie

Verwendete Abkürzungen

a, b, c	Achsenlängen der Elementarzellen [Å]
α, β, γ	Winkel der Elementarzelle [°]
Abb.	Abbildung
(+)-Camph	(+)-Campher-10-sulfonsäure
bipy	ortho-metalliertes Bipyridin
Bu	Butyl
C_2Ph	Phenylethinyl
CD	Circulardichroismus
DAB	Diaminobutadien
DIOP	4,5-Bis(diphenylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan
δ	chemische Verschiebung
dppe	Bis(diphenylphosphino)ethan
dppfc	Bis(diphenylphosphino)ferrocen
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan
dppp	Bis(diphenylphosphino)propan
Et	Ethyl
Fc	1,1'-Ferrocenyl
HoxR ₂	Oxim, C-substituiert
IR	Infrarot
L	Ligand
Me	Methyl
ν	Wellenzahl [cm ⁻¹]
oxR ₂	Oximato, C-substituiert
Ph	Phenyl
PPN	Bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium-Kation
iPr	iso-propyl
py	Pyridin
pyr	ortho-metalliertes Pyridin
PZ	Pyrazolato
RT	Raumtemperatur
ρ	Dichte [gcm ⁻³]
Sbtz	Mercaptobenzothiazole
Stz	2-Mercaptothiazol
θ	Beugungswinkel
$\theta_{\max}$	maximaler Beugungswinkel
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
tmpm	Bis(dimethylphosphino)methan

Einleitung	1
Erster Teil	3
Synthese und Charakterisierung zweikerniger Rutheniumcluster	3
1. Übersicht über zweikernige Rutheniumcluster	3
1.1 Cluster mit verbrückenden Halogenliganden.....	3
1.2 Cluster mit verbrückenden Schwefelliganden.....	5
1.3 Cluster mit verbrückenden Phosphorliganden.....	5
1.4 Cluster mit verbrückenden Stickstoffliganden.....	7
1.5 Cluster mit verbrückenden Sauerstoffliganden.....	11
2. Cluster mit carboxylato-Brückenliganden	17
2.1 Synthese und Charakterisierung von Clustern mit kurzkettigen Liganden (1-14).....	17
2.2 Synthese und Charakterisierung von Clustern mit langkettigen Liganden (15-32).....	23
3. Cluster mit Phosphato-Brückenliganden	31
Synthese und Charakterisierung von $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOP-}$ $(\text{OPh})_2]_2\text{L}_2$ [L = CH_3CN (33), L = PPh_3 (34)]......	31
4. Cluster mit Sulfonato-Brückenliganden	35
4.1 Synthese und Charakterisierung von $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-OOS-}$ $(\text{OR})_2(\text{PPh}_3)_2$ [R = CF_3 (35), R = Me (36), R = Et (37), R = (+)-Camp (38), R = Ph (39), R = Tol (40)].	35
4.2 Kristallstruktur von $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-OOS}(\text{O})\text{Tol}]_2(\text{PPh}_3)_2$ (40)	38
Zweiter Teil	41
Synthese und Charakterisierung dreikerniger Rutheniumcluster	41
1. Übersicht über dreikernige Rutheniumcluster.....	41
1.1 Cluster mit stickstoffhaltigen Liganden.....	41
1.2 Cluster mit phosphor-, arsen- und antimon-haltigen Liganden	45
1.3 Cluster mit sauerstoff-, schwefel-, selen- und tellur-haltigen Liganden.....	47
2. Cluster mit μ_3 -Stickstoff-Schwefel-Liganden	55
2.1 Synthese und Charakterisierung von $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}$ $\text{NS}(\text{O})_2\text{R})$ [R = Ph (41), Tol (42)]	55
2.2 Molekülstruktur von $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-NS}(\text{O})\text{Tol}]$ (42)	57

2.3 Synthese und Charakterisierung von $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-NS}(\text{O})\text{MePh}]$ (43) und $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}[\mu_2\text{-NS}(\text{O})\text{MePh}]$ (44)	60
2.4 Molekülstruktur von $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}(\text{R})\text{-NS}(\text{O})\text{MePh}]$ (43)	68
3. Cluster mit $\mu_3\text{-}\eta^2$ -Stickstoff-Schwefel-Liganden	71
3.1 Synthese und Charakterisierung von $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{R}]$ (45: R = Ph, 46: R = Tol; 47: R = Mes)	71
3.2 Molekülstruktur von $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Mes}]$ (47)	75
3.3 Synthese und Charakterisierung von $\text{HRu}_3(\text{CO})_8[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Mes}]\text{PR}_2\text{R}'$ (49, R = Ph, R' = Ph; 50, R = Ph, R' = C ₂ Ph; 51, R = Ph, R' = $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-CCPh})$)	78
3.4 Molekülstruktur von $\text{HRu}_3(\text{CO})_8[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Mes}]\text{PPh}_3$ (49) und $\text{HRu}_3(\text{CO})_8[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Mes}]\text{PPh}_2[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-CCPh})]$ (51)	82
3.5 Synthese und Charakterisierung von $\text{HRu}_3(\text{CO})_7[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Tol}][\mu_2\text{-}\eta^2\text{-Ph}_2\text{P-X-PPh}_2]$ X = CH ₂ , 52; X = (CH ₂) ₃ , 53, R = Fc, 54]	88
3.6 Molekülstrukturen von $\text{HRu}_3(\text{CO})_7[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})\text{Tol}](\mu_2\text{-}\eta^2\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-PPh}_2]$ (52) und $\text{HRu}_3(\text{CO})_7[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})\text{Tol}](\mu_2\text{-}\eta^2\text{-Ph}_2\text{PFcPPh}_2]$ (54)	93
Experimenteller Teil	100
1. Allgemeines	100
1.1 Arbeitstechniken	100
1.2 Ausgangsmaterialien	101
2. Physikalisch-Chemische Messungen	102
2.1 Infrarotspektroskopie	102
2.2 Kernresonanzspektroskopie	102
2.2 CD-Spektroskopie	103
2.3 Elementaranalysen	103
2.4 Röntgenstrukturanalysen	103
3. Darstellung der zweikernigen Rutheniumcluster	104
3.1 Synthese der zweikernigen Carboxylato-Cluster 1 bis 14	104
3.2 Synthese der zweikernigen Carboxylato-Cluster 15 bis 32	106
3.3 Synthese der zweikernigen Phosphato-Cluster 33 und 34	108
3.4 Synthese der zweikernigen Sulfonato-Cluster 35 bis 40	108

4. Darstellung der dreikernigen Rutheniumcluster	110
4.1 Synthese der Sulfonsäurenitren-Cluster 41 und 42.....	110
4.2 Synthese der Sulfoxonitren-Cluster 43 und 44.....	110
4.3 Synthese der Sulfonsäurehydrazido-Cluster 45 bis 48.....	111
4.4 Synthese der monophosphinsubstituierten Sulfonsäure- hydrazido-Cluster 49 bis 51.	112
4.5 Synthese der diphosphinsubstituierten Sulfonsäure- hydrazido-Cluster 52 bis 54.	114
Zusammenfassung	116
Summary	125
Résumé	134
Anhang	143
A. Röntgenstrukturparameter.....	143
B. Röntgenstrukturkoordinaten.....	154
B.1a Atomkoordinaten und Biso-Werte von 40, Raumgruppe $P 2_1/n$	154
B.1b Atomkoordinaten und Biso-Werte von 40, Raumgruppe $A 2/n$	157
B.2 Atomkoordinaten und Ueq-Werte von 42, Raumgruppe $P 2_1/n$	158
B.3 Atomkoordinaten und Ueq-Werte von 43, Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$	160
B.4 Atomkoordinaten und Ueq-Werte von 47, Raumgruppe $P 2_1/c$	161
B.5 Atomkoordinaten und Ueq-Werte von 49, Raumgruppe $P 2_1/c$	163
B.6 Atomkoordinaten und Ueq-Werte von 51, Raumgruppe $P -1$	164
B.7 Atomkoordinaten und Ueq-Werte von 52, Raumgruppe $P -1$	166
B.8 Atomkoordinaten und Ueq-Werte von 54, Raumgruppe $P 2_1/n$	167
Literaturliste	169

Einleitung

In den letzten dreißig Jahren hat die Chemie der metallorganischen Verbindungen und die Chemie der Metallcluster zunehmend an Bedeutung gewonnen. Metallcluster sind Verbindungen, die nach A.F. Cotton aus einer endlichen Anzahl von Metallatomen bestehen, die durch direkte Metall-Metall-Bindungen verknüpft sind, wobei sich auch Nichtmetalle in dem Metallverband befinden können¹. Von ihrem Charakter nehmen Metallcluster eine Mittelstellung zwischen einkernigen Komplexen und polynuklearen metallischen Oberflächen ein, wobei zum Teil mit weit über fünfhundert Metallatomen² im Molekül der Übergang zu metallischen Kristalliten schon fast erreicht wird. Eine wichtige Rolle spielen Cluster als Modellsubstanzen in der Erforschung katalytischer Prozesse, wobei es in vielen Fällen strittig ist, ob der eingesetzte Cluster selbst oder Ab- bzw. Aufbauprodukte die katalytisch aktive Spezies im Reaktionsablauf darstellen³.

Die vollständige Charakterisierung der Verbindungen wurde oftmals erst durch Einsatz der Röntgenstrukturanalyse und modernster NMR-spektroskopischer Methoden ermöglicht. Einen der ersten Metallcluster stellt das aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ dargestellte $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ⁴ dar, dessen Struktur aber erst 1961 von L.F. Dahl⁵ aufgeklärt werden konnte. Die erste metallorganische Verbindung des Rutheniums, das Trirutheniumdodecacarbonyl $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ wurde schon 58 Jahre vor der Klärung der Struktur⁶ in der Literatur beschrieben⁷.

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ zeigt gegenüber organischen Substraten eine sehr vielseitige Reaktivität. So werden neben Reaktionen unter Erhalt des dreikernigen Metallgerüsts auch Abbaureaktionen zu ein- und zweikernigen Komplexen, sowie Aufbaureaktionen zu höherkernigen Clustern beobachtet.

Besonderes Interesse verdient die Reaktivität gegenüber organischen Säuren und deren Derivaten. Die Reaktivität von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ gegenüber organischen Säuren wurde

erstmals von Lewis und Mitarbeitern 1969 beschrieben⁸. Die aus dieser Reaktion erhaltenen, zweikernigen Cluster des Typs $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OOCR})_2(\text{L})_2$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$; $\text{L} = \text{THF}$, PR'_3) stellten für lange Zeit, neben $[\text{CpRu}(\text{CO})_2]_2$ ⁹ die einzigen in guter Ausbeute zugänglichen zweikernigen Cluster des Rutheniums dar. Neuere Publikationen zeigen, daß auch Carbonsäureamide¹⁰ und Diarylphosphinsäuren¹¹ geeignete Ausgangsstoffe für $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ bei der Synthese zweikerniger Rutheniumcluster sind.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Reaktivität von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ gegenüber organischen Säuren und deren Derivaten. Der erste Teil beschäftigt sich mit der Synthese zweikerniger Rutheniumcluster, die aus den Umsetzungen mit den freien Säuren hervorgehen. Der zweite Teil beschäftigt sich mit dreikernigen Rutheniumclustern, die aus den Reaktionen von Trinutheniumdodecacarbonyl mit S-methyl-S-phenyl-sulfoximin, Sulfonamiden und Sulfonsäurehydrazinen erhalten werden, sowie dem Substitutionsverhalten der Sulfonohydrazide gegenüber mono- und bi-dentaten Phosphinen.

Erster Teil

Synthese und Charakterisierung zweikerniger Rutheniumcluster

1 ÜBERSICHT ÜBER ZWEIKERNIGE RUTHENIUMCLUSTER

1.1 Cluster mit verbrückenden Halogenliganden

Die bekanntesten zweikernigen Cluster mit Halogenliganden bilden die Cluster des Typs $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-X})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Rutheniumtrichlorid-hydrat reagiert in Methanol unter 10 atm Kohlenmonoxid bei 60°C innerhalb 24h in guter Ausbeute zu $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Cl})_2$ ¹². Eine generell zugängliche Methode für die Darstellung der Cl- bzw. Br-verbrückten Zweikerncluster stellt die Reaktion von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in Chloroform^{13,14} bzw. Bromoform¹⁵ in Gegenwart von Ethanol dar. Das Iod-verbrückte Produkt wird durch Oxidation von $\text{Ru}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)$ mit Iod hergestellt¹⁶. Die Röntgenstrukturuntersuchungen von $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-X})_2$ (Abb. 1, $\text{X} = \text{Cl}$ ¹⁷ oder Br ¹⁸) bestätigen die aus IR-Daten vorhergesagte transoide Konfiguration.

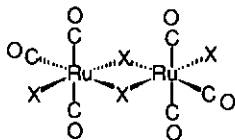


Abb. 1

Rutheniumtrichlorid-hydrat reagiert in 2-Methoxyethanol unter CO-Atmosphäre und in Gegenwart von sterisch anspruchsvollen Phosphinen zu Clustern des Typs $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-X})_2\text{L}_2$ [$\text{L} = \text{P}(\text{p-tol})(\text{tBu})_2$, P^tBu_3 ; $\text{X} = \text{Cl}$]¹⁹, während der Einsatz von

sterisch weniger anspruchsvollen Phosphinen nur zu einkernigen $\text{RuX}_2(\text{CO})_2\text{L}_2$ -Komplexen führt^{20,21}. Durch Halogenaustausch mit LiBr oder NaI erhält man die bromo- (Abb. 2) und iodo-verbrückten Cluster²².

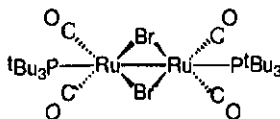


Abb. 2

Eine weitere Synthesemöglichkeit für die Iod-verbrückten Cluster stellt der Abbau mehrkerniger Cluster mittels elementarem Iod dar. So läßt sich aus der Reaktion von $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-dppm})_2$ mit Iod neben $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{I}_2(\text{dppm})$ der Cluster $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-I})_2(\mu\text{-dppm})$ (Abb. 3) isolieren²³.

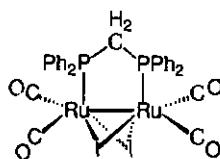


Abb. 3

Setzt man das Clusteranion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\text{PPhC}_6\text{H}_4)]^-$ mit einer stöchiometrischen Menge Iod um, erhält man als Hauptprodukt den Cluster $\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-I})$ (Abb. 4a). Mit einem Iodüberschuß wird das Clusteranion zu cis- und trans- $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2\text{I}_2(\mu\text{-I})_2$ (Abb. 4b) abgebaut²⁴.

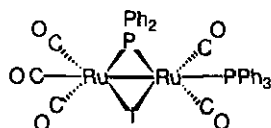


Abb. 4a

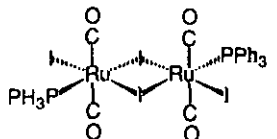


Abb. 4b

1.2 Cluster mit verbrückenden Schwefelliganden

Im Gegensatz zu höherkernigen Ruthenium-Clustern gibt es bei den zweikernigen Ruthenium-Clustern nur wenige bekannte Substanzen, in denen der Schwefel ausschließlich in der verbrückenden Position angeordnet ist. So erhält man bei der Photolyse von $\text{CpRu}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{F}_5)$ nicht nur $\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2$, sondern auch $\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)$ sowie $\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$, in denen zusätzlich verbrückende CO-Liganden im Cluster ausgebildet werden²⁵. Cluster des Typs $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\text{SR})_2$ ($\text{R} = \text{Me, Et, Bu, Ph}$)²⁶ erhält man aus der Reaktion von Thiolen mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Einen strukturell interessanten Cluster dieses Typs stellt das von Cullen et al. synthetisierte $(\mu_2\text{-Ferrocenyl-1,1'-dithiolato-S,S,S',S'})\text{-hexacarbonyl-di-ruthenium}$ (Abb. 5) dar, das man aus der Reaktion von 1,2,3-Trithia[3]ferrocenophan mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in siedendem Hexan erhält²⁷.

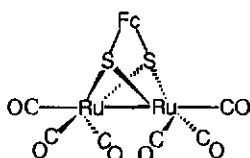


Abb. 5

1.3 Cluster mit verbrückenden Phosphorliganden

Den einfachsten Zugang zu phosphinverbrückten Clustern des Typs $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PR}_2)_2$ stellt die Thermolyse von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in Gegenwart von Biphosphinen ($\text{R} = \text{Me}^{28}$, $\text{C}_6\text{F}_5^{29}$) dar. M.I. Bruce et al. zeigten, daß bei der Pyrolyse von $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3$ in Decalin neben $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)_2$ (Abb. 6a) auch zwei orthometallierte Zweikerncluster, nämlich $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ (Abb. 6b) und $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2$ (Abb. 6c) entstehen³⁰.

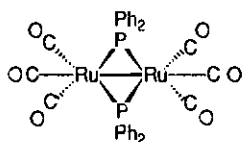


Abb. 6a

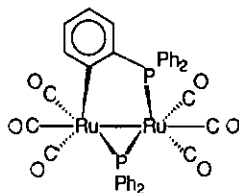


Abb. 6b

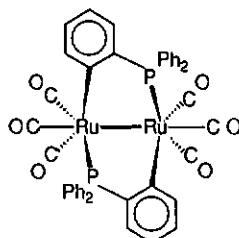


Abb. 6c

Ein weiterer Zugang zur Synthese zweifach phosphidoverbrückter Zweikerncluster wurde in der Carbonylierung des Clusters $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_2(\text{PR}_2\text{H})_2$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$) in THF unter CO-Druck gefunden. Neben dem phosphinverbrückten Cluster $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PR}_2)_2$ erhält man in dieser Reaktion auch den Cluster $\text{Ru}_2(\mu\text{-PR}_2)[\mu\text{-P}(\text{O})\text{R}_2]$ (Abb. 7), in dem neben einer Phosphingruppe auch eine Phosphinitogruppe die beiden Metallatome überbrückt³¹.

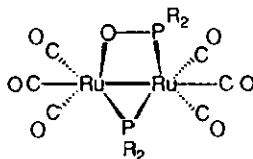


Abb. 7

Der gemischte P- und S-verbrückte Cluster $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-SPh})$ wurde von Job et al. schon 1966 aus der Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit Ph_2PSPH isoliert, wobei es im Verlauf der Reaktion zu einer Spaltung der P-S-Bindung kommt³². Neben den zweikernigen Clustern, in denen ein Phosphoratom beide Metallatome überbrückt, gibt es auch solche, in denen bidentate Phosphorliganden mit beiden Phosphoratomen an die Metallatome gebunden sind. Während sich bei der Photolyse von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-dppm})$ neben $\text{Ru}(\text{CO})_5$ auch der Cluster $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})$ ³³ (Abb. 8a) bildet, führt

die Photolyse von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit einem dppm-Überschuß zu $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})\text{-}(\mu\text{-dppm})_2^{34}$ (Abb. 8b).

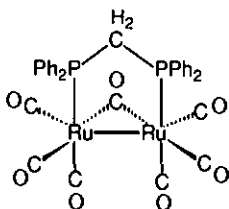


Abb. 8a

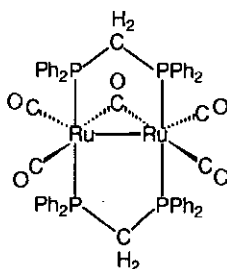


Abb. 8b

1.4 Cluster mit verbrückenden Stickstoffliganden

Eine sehr variantenreiche Gruppe stellen die zweikernigen Cluster mit verbrückenden Stickstoffliganden dar. Mercaptobenzothiazol reagiert thermisch mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ unter Bildung einer nicht vollständig charakterisierbaren Verbindung, die beim Umkristallisieren aus Pyridin als $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Sbtz})_2(\text{py})_2$ (Abb. 9a) kristallisiert³⁵. Ein strukturell verwandter Cluster, $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-Stz})_2(\text{PPh}_3)_2$ (Abb. 9b) konnte aus der Umsetzung von $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_2(\text{PPh}_3)$ mit Natrium-2-mercaptothiazolat isoliert werden³⁶.

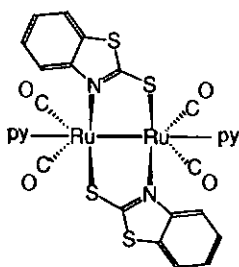


Abb. 9a

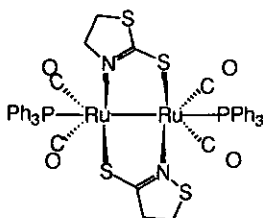


Abb. 9b

Diazabutadiene zeigen ein sehr variables Koordinationsverhalten bei verschiedenen Übergangselementen. Im Falle von Ruthenium repräsentiert der Cluster $\text{Ru}_2(\text{CO})_6$ -(*i*Pr-DAB) (Abb. 10a) neben dem Cluster $\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ (*i*Pr-DAB)(μ_2 - η^2 -C₂H₂) (Abb. 10b), in dem das Isopropyldiazabutadien als σ -N, σ -N', η^2 -CN, η^2 -CN'-Ligand gebunden ist, den wichtigsten Strukturtyp³⁷.

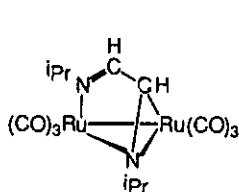


Abb. 10a

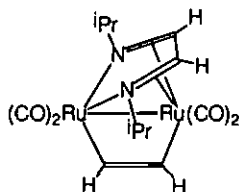


Abb. 10b

Triazincluster des Typs $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-N}_3\text{Ph}_2)_2$ (Abb. 11) wurden durch Erhitzen von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit Triazinen in Benzol oder durch Erhitzen von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CMe}_2)]_n$ mit Triazinen und Triethylamin in Acetonitril erhalten³⁸. In beiden Fällen wird die Reaktion unter einer Kohlenmonoxidatmosphäre durchgeführt, um die Spaltung des Triazins während der Reaktion zu verhindern.

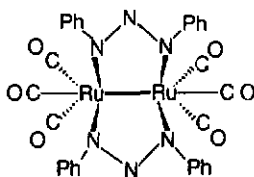


Abb. 11

Zweikerncluster mit diamido-Brückenliganden wurden in erster Linie von J.A. Cabeza, sowie R. Obeso-Rosete und Mitarbeitern untersucht. Die Stammverbindung dieser variantenreichen Verbindungsgruppe stellt das $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-1,8-diamido-naphthalin})$ (Abb. 12a) dar, das 1989 von Cabeza et al. synthetisiert wurde³⁹. Es entsteht aus der

thermischen Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit 1,8-Diaminonaphthalin in Toluol unter einer CO-Atmosphäre. Die CO-Gruppen in den Diamido-Clustern lassen sich leicht durch Donor-Liganden substituieren, wobei Pyridin nur einfach substituiert, tertiäre Phosphine und Phosphite dagegen bis zu drei CO-Gruppen substituieren können⁴⁰. $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}1,8\text{-diamidonaphthalin})$ reagiert bereitwillig mit HBF_4 und Halogenen. HBF_4 protoniert die Ru-Ru-Bindung direkt unter Ausbildung eines kationischen Clusters, wohingegen die Halogene heterolytisch gespalten werden und das entstandene Elektrophil die Metallbindung angreift. Die Basizität der Ru-Ru-Bindung des Hexacarbonyl-Clusters ist jedoch nicht ausreichend, um mit metallischen Elektrophilen zu reagieren. Substituiert man zwei CO-Gruppen durch tertiäre Phosphine wird die Basizität der Metallbindung soweit erhöht, daß man Quecksilber(II)-^{41,42}, Gold(I)- und Silber(I)salze, sowie SnCl_2 ⁴³ zur Reaktion bringen kann (Abb. 12b).

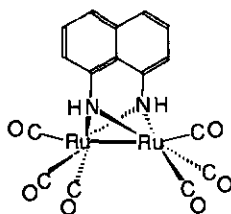


Abb. 12a

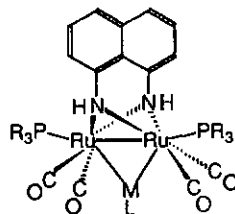


Abb. 12b

Pyridine reagieren mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ recht unterschiedlich. So bildet Pyridin selbst bei der Umsetzung in n-Heptan bei 120°C eine Produktmischung aus der nur das Kopf-Kopf- und das Kopf-Schwanz-Isomere von $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-pyr})_2$ (Abb. 13a) isoliert werden konnte, während bei der Umsetzung in reinem Pyridin bei 180°C $\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-pyr})(\mu\text{-bipy})$ (Abb. 13b) entsteht, in dem neben einem ortho-metallierten Pyridin auch ein ortho-metallierter Bipyridyl-Ligand die beiden Rutheniumatome überbrückt⁴⁴. 2-Hydroxypyridin koordiniert sowohl mit dem Stickstoffatom als auch mit dem Sauerstoffatom der Hydroxo-Gruppe unter Bildung von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-N,O-py})_2]_n$. (Abb.

13c) wobei das Hydroxypyridin ausschließlich in Kopf-Schwanz-Anordnung an die Metallatome gebunden ist⁴⁵. Die Polymer-Bindung kann durch Zugabe eines 2-Elektronen-Liganden unter Bildung eines binuklearen Derivates aufgebrochen werden.

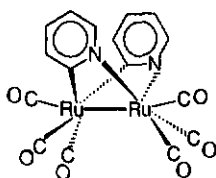


Abb. 13a

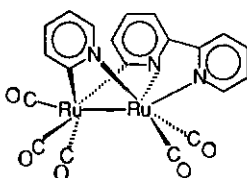


Abb. 13b

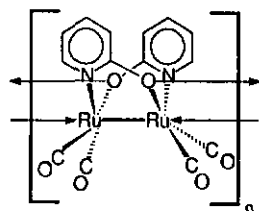


Abb. 13c

Die wohl flexibelste Synthese für zweikernige Pyrazolcluster stellt die Pyrolyse von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit einem dreifachen Überschuß von Pyrazolen in Heptan dar⁴⁶. Die entstehenden Cluster des Typs $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PZ})_2$ (Abb. 14) reagieren bereitwillig mit 2-Elektronen-Liganden unter Substitution von ein oder zwei Carbonylgruppen^{46,47}.

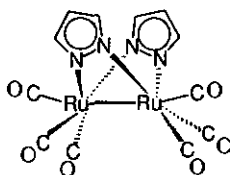


Abb. 14

Wie sich gezeigt hat, lassen sich die Pyrazolatoliganden durch Carbonsäuren aus ihrer verbrückenden Position unter Bildung der Cluster des Typs $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2(\text{PZ})_2$ verdrängen. Aus dem Cluster $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_2(\text{PPh}_3)_2$ konnte nach Zugabe von Trifluoressigsäure, neben dem Cluster $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-O}_2\text{CF}_3)_2(\text{PPh}_3)_2$ erstmals der gemischte Cluster $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-C}_3\text{H}_3\text{N}_2)(\mu\text{-O}_2\text{CF}_3)(\text{PPh}_3)_2$ isoliert werden⁴⁸.

1.5 Cluster mit verbrückenden Sauerstoffliganden

Oxime führen bei der thermischen Reaktion mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ unter Fragmentierung des dreikernigen Grundgerüsts zu zweikernigen Clustern des Typs $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-oxR}_2)_2(\text{HoxR}_2)_2$ (Abb. 15a) in denen der Ligand in einer Kopf-Schwanz-Orientierung koordiniert ist. Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, bestehen intramolekulare Wasserstoffbindungen zwischen dem verbrückenden Oximato- und dem terminalen Oxim-Liganden. Das in der axialen Position gebundene Oxim kann leicht durch andere 2-Elektronen-Donor-Liganden wie PPh_3 , AsPh_3 , SbPh_3 , P(OMe)_3 , $\text{S(CH}_2\text{Ph)}_2$ und $\text{Se(CH}_2\text{Ph)}_2$ ersetzt werden⁴⁹. In Gegenwart einer katalytischen Menge von $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-oxMe}_2)_2(\text{HoxMe}_2)_2$ reagiert Acetonoxim mit Kohlenmonoxid (50 bar, 100 °C, 17 h) unter Bildung von 2,2,4,4,6-Pentamethyl-2,3,4,5-tetrahydro-pyrimidin (Acetonin), CO_2 und NH_3 . $\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-oxMe}_2)_2(\text{HoxMe}_2)$ (Abb. 15b), ein mögliches Zwischenprodukt des Katalysezyklus konnte aus der Reaktion von $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-oxMe}_2)_2(\text{HoxMe}_2)_2$ in Dichlormethan unter 30 bar CO-Druck isoliert werden⁵⁰.

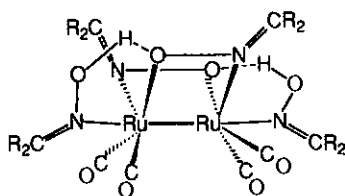


Abb. 15a

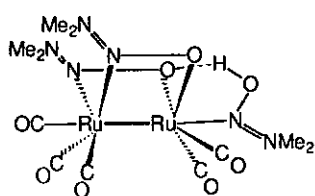


Abb. 15b

Cluster mit Carbonsäureamiden als verbrückenden Liganden wurden nur in wenigen Fällen, wie zum Beispiel $[\text{Rh}_2(\mu\text{-HNOCMe})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ ⁵¹, $\text{Rh}_2(\mu\text{-HNOCMe}_2)_4(\text{PPh}_3)_2$ ⁵² und $\text{Ru}_2(\mu\text{-HNOCCF}_3)_4\text{Cl}$ ⁵³ dargestellt und untersucht. $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ reagiert mit Carbonsäureamiden unter Ausbildung der "Sägebock-Cluster" des Typs $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-HNOCR})_2\text{L}_2$ (Abb. 16), in denen, wie die Röntgenstrukturanalyse des Clusters $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-HNOCPh})_2(\text{MeCN})_2$ zeigt, der verbrückende Carbamoylato-Ligand in

einer Kopf- zu Schwanz-Orientierung koordiniert ist⁵⁴. Die unter den Reaktionsbedingungen anfallenden polymeren Cluster lassen sich leicht unter Zugabe von Zweielektronen-Donor-Liganden wie Acetonitril und Triphenylphosphin unter Bildung der dimeren Einheiten depolymerisieren.

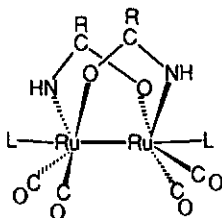


Abb. 16

Erhitzt man die dimeren Einheiten zusammen mit einem großen Überschuß an Carbonsäuren bilden sich die bekannten carboxylato-verbrückten Cluster.

Die aus der Reaktion von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ beziehungsweise aus $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ in siedenden Carbonsäuren dargestellten carboxylato-verbrückten Cluster wurden erstmalig von Lewis und Mitarbeitern⁸ beschrieben. Sowohl die polymeren als auch die dimeren Einheiten $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OOCR})_2(\text{L})_2$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$) mit einigen ausgewählten terminalen Liganden ($\text{L} = \text{THF}, \text{PR}'_3$) wurden vollständig charakterisiert. Infrarot- und ramanspektroskopische Untersuchungen zeigten, daß die zweikernigen Rutheniumeinheiten im Polymer über die Carboxylato-Sauerstoffatome durch Ausbildung von Ruthenium-Sauerstoff-Bindungen miteinander verkettet sind⁵⁵. 1986 konnten Strähle und Mitarbeiter durch eine Röntgenstrukturanalyse des polymeren $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OOCPh})_2]_n$ (Abb. 17) die Verknüpfung der dimeren Einheiten und damit die Kettenstruktur des Polymers zweifelsfrei nachweisen⁵⁶.

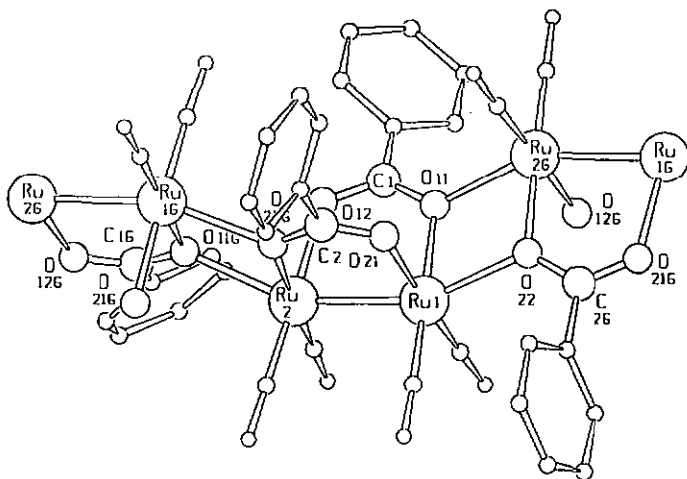


Abb. 17

In der gleichen Arbeit konnte auch das bis dahin als instabil beschriebene $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OOCPh})_2$ synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Die Depolymerisierung unter Bildung der dimeren Einheiten wurde am Beispiel des Tri-*n*-Butylphosphans von Piacenti und Mitarbeitern systematisch untersucht⁵⁷. Die monofunktionellen Liganden koordinieren dabei stets in der axialen Position der dimeren Einheit. Die Umsetzung der zweikernigen Verbindungen mit äquimolaren Mengen bifunktioneller Liganden wie Diphosphanen und Dithioethern L ($\text{L} = \text{dppm}, \text{dppe}$; $\text{L} = \text{R}'\text{SCH}_2\text{SR}'$ mit $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) führt zu polymeren Verbindungen, in denen die Ru_2 -Einheiten durch Diphosphan- oder Dithioetherliganden verknüpft sind⁵⁸. Setzt man die Verbindung $[\text{R}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OOCMe})_2]_n$ mit zwei Äquivalenten dppm in THF um, bildet sich wie erwartet der zweikernige Cluster mit jeweils einem nicht gebundenen Phosphoratom pro Ligand. Die Umsetzung mit dppm oder dppe in siedendem Ethanol führt hingegen zur Bildung kationischer Komplexe mit der Zusammensetzung $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OOCMe})\text{L}_2]^+$ [$\text{L} = \text{dppm}$ (Abb. 18a), dppe (Abb. 18b)], die jeweils unterschiedliche Strukturen aufweisen.

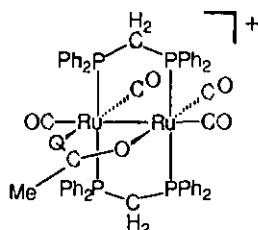


Abb. 18a

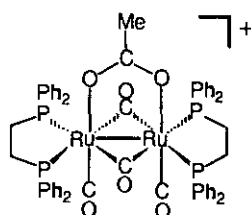


Abb. 18b

Rotem et al. konnten in ihren Arbeiten zur Chemie der verbrückten Carboxylato-Rutheniumkomplexe auch die strukturell interessanten Komplexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OOCPh})_2(\text{HOOCPh})_2$ ⁵⁹, $\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-OOCCH}_2\text{F})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$ ⁶⁰ und $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OOC}^t\text{Bu})_2(\text{HOOC}^t\text{Bu})]_2$ ⁶¹ isolieren.

Die carboxylato-verbrückten Cluster zeigen interessante katalytische Eigenschaften. So katalysiert $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OOCMe})_2(\text{PBu}_3)_2$ die Hydroesterifizierung von Essigsäure zu Essigsäureethylester⁶². Die Hydrierung von Oxalsäuredimethylester in Methanol führt mit dem gleichen Cluster bei quantitativer Umsetzung zur Bildung von Oxalsäuremonomethylester (73%) und Ethylenglykol (27%)⁶³. Chiral modifizierte carboxylato-verbrückte Cluster stellen geeignete Katalysatoren für enantioselektive Hydrierungen dar. Die mit DIOP modifizierten Cluster $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OOCR})(\mu\text{-DIOP})$ ($\text{R} = \text{Me, Et, CF}_3$) zeigen bei der Hydrierung von Hydroxyaceton ee-Werte bis 14%⁶⁴. Der Einsatz chiral modifizierter Carbonsäuren führt leider nicht zu dem gewünschten Ergebnis, sondern zu deutlich niedrigeren ee-Werten⁶⁵. Leider erreicht die katalytische Aktivität in keinem Fall die von Noyori und Mitarbeitern bei der Hydrierung von Hydroxyaceton unter Einsatz von einkernigen Ru-BINAP-Komplexen erreichten Werte von 92%ee bei 100% Umsatz⁶⁶.

Der trimere Zweikerncluster $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OOCCH}(\text{CO})\text{CH}(\text{CO})\text{COO})_2(\text{L}_2)]_3$, ($\text{L} = \text{MeCN, PPh}_3$) (Abb. 19) in dem Tartrato-Brücken die Ru_2 -Einheiten untereinander ver-

brücken, konnte in unserer eigenen Gruppe synthetisiert werden⁶⁷. Er stellt den einzigen bisher synthetisierten cyclischen Cluster mit verbrückenden Carboxylato-Liganden dar.

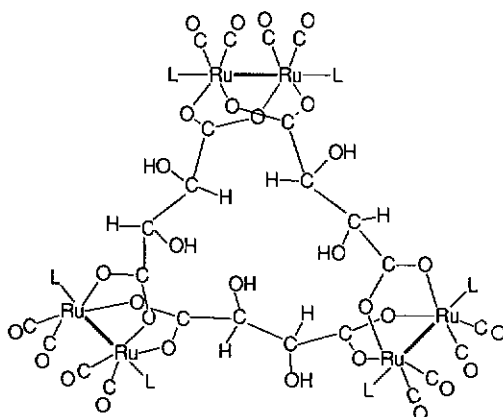


Abb. 19

Vierfach verbrückte paramagnetische Komplexe des Typs $\text{Ru}_2(\mu\text{-OOCR})_4$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{CH}_2\text{Cl}, \text{Ph}$), in denen die Oxidationsstufe des Ruthenium +2 beträgt, konnten Wilkinson und Mitarbeiter durch Umsetzung der "blauen Lösungen" von RuCl_3 in Methanol mittels überschüssiger Alkalimetallcarboxylate synthetisieren, die sich mit Donorlösungsmitteln in die Addukte $\text{Ru}_2(\mu\text{-OOCR})_4\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{THF}, \text{MeCN}, \text{Me}_2\text{CO}$) (Abb. 20) überführen lassen^{68,69,70}.

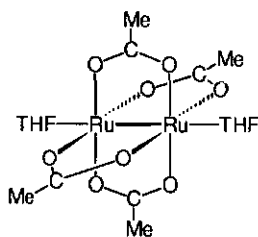


Abb. 20

Strähle und Mitarbeiter konnten aus der Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in geschmolzener Benzoesäure den Cluster $\text{Ru}_2(\mu\text{-OOCPh})_4(\text{OOCPh})_2$ isolieren⁷¹.

Eine andere Gruppe von verbrückenden Sauerstoffliganden stellen die Phosphinatocluster $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OOPR}_2)_2\text{L}_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$, $\text{L} = \text{PPh}_3$, $\text{As}(\text{p-tolyl})_3$; $\text{R} = \text{p-Me}_2\text{N-C}_6\text{H}_4$, $\text{L} = \text{PPh}_3$) dar, die 1990 erstmals von Bohle und Vahrenkamp vorgestellt wurden (Abb. 21)⁷². Sie sind aus der Reaktion aus $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit phosphiniger Säure in siedendem THF und darauffolgender Umsetzung mit einem 2-Elektronen-Donor-Liganden in guter Ausbeute erhältlich.

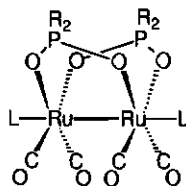


Abb. 21

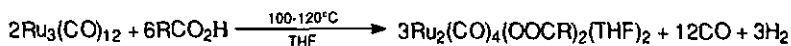
2. CLUSTER MIT CARBOXYLATO-BRÜCKENLIGANDEN

2.1 Synthese und Charakterisierung von Clustern mit kurzkettigen Liganden (1-14)

Erhitzt man $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit einer flüssigen Carbonsäure, entweder in Substanz oder in höhersiedenden Lösungsmitteln, erhält man in guter Ausbeute polymere Cluster des Typs $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCR})_2]_n$. Es erweist sich jedoch als recht problematisch, die entstandenen Produkte säurefrei zu erhalten. Auch nach der Umsetzung mit einem Zweielektronen-Donorliganden wie PPh_3 und folgender chromatographischer Aufarbeitung findet man in vielen Fällen noch Säurereste in dem Produkt, die eine zusätzliche Reinigung erfordern. Eine Alternative bietet die Umsetzung in THF im Druckschlenkrohr, bei der man auf einen hohen Säureüberschuß verzichten und mit nahezu äquimolaren Mengen arbeiten kann. So bilden sich bei der Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit den freien Carbonsäuren in THF im Druckschlenkrohr bei 100-120°C die THF-Addukte der zweikernigen $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCR})_2$ -Cluster unter Zerfall des Ru_3 -Gerüsts bereits nach ca. 18h in nahezu quantitativer Ausbeute.

Die anfangs intensiv rot gefärbten Lösungen hellen sich bereits nach einigen Stunden auf und erreichen gegen Ende eine hellgelb bis gelborange Färbung. In seltenen Fällen ist dabei die Bildung einer metallischen Abscheidung in einer geringen Menge zu beobachten. Ein gutes Mittel zur Reaktionskontrolle bei nichtflüchtigen Carbonsäuren stellt die IR-Spektroskopie dar, die es ermöglicht, die Bildung der $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCR})_2$ -Einheit zu verfolgen.

Die entstehenden gasförmigen Produkte (wahrscheinlich Kohlenmonoxid und Wasserstoff) werden in den ersten beiden Stunden der Reaktion mehrfach durch kurzzeitiges Öffnen des Druckschlenkrohrs abgeblasen. Unterläßt man es, das Reaktionsgefäß zu öffnen, fällt die Ausbeute bei gleichbleibender Reaktionszeit um ca. 10-20% geringer aus.



Einen großen Vorteil der Reaktion in THF stellt, neben der generell guten Ausbeute, die direkte Bildung der zweikernigen Cluster unter Umgehung des Polymers dar, die es ermöglicht, die carboxylatoverbrückten Cluster unter sehr milden Konditionen mit Donorliganden umzusetzen.

Die Reaktion verläuft wahrscheinlich unter Bildung eines monosubstituierten carboxylatoverbrückten dreikernigen Rutheniumclusters als Zwischenprodukt ab, der danach mit einem weiteren Molekül Carbonsäure unter Bildung des zweikernigen Carboxylatoclusters abreagiert. Die formal entstehenden Produkte $\text{Ru}(\text{CO})_4$, CO und H_2 könnten zum Aufbau des während der Reaktion intermediär gebildeten $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ beitragen, das gegen Ende der Reaktion noch in geringer Menge nachgewiesen werden kann. $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ reagiert, wie J. Lewis und Mitarbeiter⁸ schon gezeigt haben in Gegenwart von Carbonsäuren ebenfalls zu den zweikernigen carboxylatoverbrückten Clustern ab. Beispiele dreikerniger carboxylatoverbrückter Cluster stellen das $\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCH})^{\text{73}}$ und $\text{HRu}_3(\text{CO})_7(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCMe})_2^{\text{74}}$ dar.

Eine interessante Problematik ergibt sich aus dem Zusammenhang der sterischen und elektronischen Eigenschaften der Carbonsäuren und der Bildung der carboxylatoverbrückten Rutheniumcluster.

Die Modifizierung der organischen Reste mit kurzkettigen Resten führt in allen Fällen zu dem bereits bekannten Grundsystem $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCR})_2\text{L}_2$ [R = Anthracen-9-yl, 1: (L = CH_3CN), 8: (L = PPh_3); R = Diphenylmethyl, 2: (L = CH_3CN), 9: (L = PPh_3), R = 4-Hydroxy-phenyl-methyl, 3: (L = CH_3CN), 10: (L = PPh_3), R=9-Hydroxy-9-fluorenyl, 4: (L = CH_3CN), 11: (L = PPh_3), R = Adamant-1-yl, 5: (L = CH_3CN), 12: (L = PPh_3), R = trans-2-Methyl-2-propenyl, 6: (L = CH_3CN), 13: (L = PPh_3), R = Ferrocenyl, 7: (L = CH_3CN), 14: (L = PPh_3)] (Abb. 22). Die Verbindungen 1-14 wur-

den mit Hilfe der IR- und ^1H -NMR-Spektroskopie, sowie mikroelementaranalytisch charakterisiert.

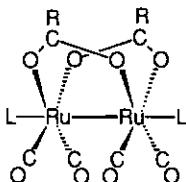


Abb. 22

Alle Verbindungen, bis auf **7** und **14**, deren orange-rote Färbung stark durch den Ferrocenylrest bestimmt wird, besitzen eine hellgelbe Färbung. Die Verbindungen **1-7** wurden nach Abziehen des Reaktionslösungsmittels THF in Acetonitril aufgenommen und bei 4°C kristallisiert. Bei den Verbindungen **8-13** wurden nach Erkalten der Reaktionslösung zwei Äquivalente Triphenylphosphin zugegeben und ca. 1h bei RT gerührt. Aufgrund der hohen spektroskopischen Reinheit und der guten Kristallisationseigenschaften wurde auf eine chromatographische Aufarbeitung verzichtet und direkt aus einer Mischung von Dichlormethan und Hexan bei RT kristallisiert. Bei Verbindung **14** erwies sich diese Methode als nicht geeignet. Da der Versuch einer chromatographischen Aufarbeitung zu einem unbefriedigenden Resultat führte, wurde **14** durch die Umsetzung einer Lösung von **7** in THF mit PPh_3 bei RT und nachfolgender Kristallisation aus THF/Hexan dargestellt.

Im Infrarotspektrum zeigen alle Verbindungen im Bereich der terminalen CO-Schwingungen das typische Muster mit zwei starken Banden und einer mittelstarken Bande für das $\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ -„Sägebock“-Fragment, sowie eine mittelstarke Bande für die

verbrückende Carboxylatogruppe [$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$, ca. 1560 cm^{-1}] (1-7 Tab. 1, 8-14 Tab. 2). Die Valenzschwingungen der terminalen Carboxylliganden lassen sich einwandfrei den Rassen A_1 (ν : ca. 2040 cm^{-1}), B_1 (ν : ca. 1980 cm^{-1}) und B_2 (ν : ca. 1950 cm^{-1}) zuordnen. Bei den ^1H -NMR-Spektren zeigen sich die für die Liganden erwarteten Resonanzen (1-7 Tab. 1, 8-14 Tab. 2). Die einzelnen Protonen sind Anhand der Lage ihrer Signale und der Kopplungen eindeutig zu identifizieren.

Wie aus dem direkten Vergleich der IR-Daten aus Tab. 1 und Tab. 2 hervorgeht, kommt es im Carbonylbereich und im Bereich der Carboxylatogruppe durch die Substitution des Acetonitrils gegen den stärkeren Elektronendonator PPh_3 zu einer deutlichen Änderung des Spektrums. Im Bereich der terminalen CO-Liganden kommt es zu einer Verschiebung der A_1 -Schwingung zu einer deutlich niedrigeren Wellenzahl, die B_1 -Schwingung bleibt weitgehend lagestabil, wohingegen die B_2 -Schwingung zu geringfügig höheren Wellenzahlen verschoben wird. Zudem "tauschen" die A_1 - und die B_2 -Schwingung ihre Intensitäten. Die Verschiebung der $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ -Schwingung zu leicht höheren Wellenzahlen bei ca. 1560 cm^{-1} ist nur gering.

Analog dazu beobachtet man im ^1H -NMR-Spektrum, daß die Resonanzen der in direkter Nähe zum Metall liegenden Gruppen deutlich zu höherem Feld verschoben sind. Bei den Clustern 8, 9 und 11, deren aromatische Ringe in direkter Nachbarschaft zur Carboxylatogruppe stehen, zeigt sich im Bereich für aromatische Protonen eine deutlich bessere Auflösung der Phenylsignale des PPh_3 , was darauf hindeutet, daß die freie Rotation des Liganden um die Ru-P-Achse, sowie die freie Rotation der Phenylringe um die P-C-Achse stark eingeschränkt ist. Die Behinderung der freien Rotation läßt sich durch die hohe Raumerfüllung des Anthracyl- (8), Diphenyl-methyl- (9) und des 9-Hydroxy-9-fluorenylrestes (11) erklären.

Tabelle 1, IR und ^1H -NMR Daten der Cluster 1-7

Cluster	IR	^1H -NMR
1 a,c,d	ν_{CO} : 2039s, 1989m, 1957vs, 1930sh; $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$: 1563 m, ν_{CN} : 2309vw, 2282vw	8.44s (1H), 8.17d (2H, $^3J_{\text{HH}}$: 5Hz), 7.94d (2H, $^3J_{\text{HH}}$: 8.6Hz), 7.32t (2H, $^3J_{\text{HH}}$: 7.5Hz), 7.09 (2H, sehr breites Signal), 2.02s (3H) 7.19m (10H), 4.98s (1H), 2.16s (3H)
2 a,c,d	ν_{CO} : 2046s, 1995m, 1966vs, 1931w; $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$: 1576m, ν_{CN} : 2284vw, 2256vw	8.20s (1H), 7.07d (2H, $^3J_{\text{HH}}$: 8.4Hz), 6.8d (2H, $^3J_{\text{HH}}$: 6.5Hz), 3.48s (2H), 2.27 (3H)
3 b,c,e	ν_{CO} : 2033s, 1979m, 1947vs, 1916w; $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$: 1519m, ν_{CN} : 2309vw, 2280vw	7.6d (2H, $^3J_{\text{HH}}$: 7.5Hz), 7.33dt (2H, $^3J_{\text{HH}}$: 7.5Hz, $^4J_{\text{HH}}$: 1.1Hz), 7.27d (2H, $^3J_{\text{HH}}$: 7.3Hz), 7.21dt (2H, $^3J_{\text{HH}}$: 7.6Hz, $^4J_{\text{HH}}$: 1Hz), 4.49s (1H), 1.96s (3H)
4 a,c,d	ν_{CO} : 2042s, 1993m, 1960vs, 1938sh; $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$: 1597m, ν_{CN} : 2285vw, 2254vw	2.14s (1H), 1.94s (1H), 1.81d (2H, $^3J_{\text{HH}}$: 2.9Hz), 1.66s (2H)
5 a,c,d	ν_{CO} : 2041s, 2033s, 1989m, 1982sh, 1959vs, 1949vs, 1924w; $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$: 1554m, ν_{CN} : 2294vw, 2280vw	6.65q (1H, $^3J_{\text{HH}}$: 7.1Hz), 2.22s (3H), 1.77s (3H), 1.65d (3H, $^3J_{\text{HH}}$: 7Hz)
6 a,c,d	ν_{CO} : 2042s, 2035s, 1990m, 1961vs, 1953vs, 1925w; $\nu_{\text{C=C}}$: 1657w; $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$: 1548m; ν_{CN} : 2309vw, 2282vw	4.67d (2H, $^3J_{\text{HH}}$: 1.7Hz), 4.28t (2H, $^3J_{\text{HH}}$: 1.7Hz), 4.14s (5H), 2.19s (3H)
7 a,c,e	ν_{CO} : 2041s, 1990m, 1961vs, 1925w; $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$: 1557m; ν_{CN} : 2313vw, 2286vw	

a: IR in CH_2Cl_2 , b: IR in THF, c: ν_{CN} als KBr-Preßling, d: ^1H -NMR in CDCl_3 , 400MHz, e: ^1H -NMR in D^6 -Aceton, 400MHz

Tabelle 2, IR und ^1H -NMR Daten der Cluster 8-14

Cluster	IR	^1H -NMR
8a,c,d	ν_{CO} : 2025vs, 1982m, 1954s, 1920w; $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$: 1561m	8.39s (2H), 7.90d (2H, $^3J_{\text{HH}}$: 8.5Hz), 7.76dd (2H, $^3J_{\text{HH}}$: 8.8Hz, $^4J_{\text{HH}}$: 0.7Hz), 7.37m (6H), 7.24t (2H, $^3J_{\text{HH}}$: 7.5), 7.06t (3H, $^3J_{\text{HH}}$: 7.5Hz), 6.89t (6H, $^3J_{\text{HH}}$: 7.6Hz), 6.69t (2H, $^3J_{\text{HH}}$: 7.6Hz)
9a,c,d	ν_{CO} : 2024vs, 1981m, 1952s, 1922w; $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$: 1578m	7.31t (3H, $^3J_{\text{HH}}$: 7.2Hz), 7.17d (2H, $^3J_{\text{HH}}$: 7.4Hz), 7.16t (4H, $^3J_{\text{HH}}$: 7.5Hz), 7.07d (4H, $^3J_{\text{HH}}$: 7.3Hz), 7.01t (6H, $^3J_{\text{HH}}$: 7.5Hz), 6.74d (6H, $^3J_{\text{HH}}$: 7.4Hz), 4.53s (1H)
10a,c,d	ν_{CO} : 2025vs, 1980m, 1952s, 1922w; $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$: 1577m	7.39m (9H), 7.30m (6H), 6.45m (4H), 4.48s (1H), 3.73s (2H)
11a,c,e	ν_{CO} : 2029vs, 1985m, 1958s, 1925w; $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$: 1598m	7.61d (2H, $^3J_{\text{HH}}$: 7.5Hz), 7.47t (2H, $^3J_{\text{HH}}$: 7.2Hz), 7.36m (15H), 7.21t (2H, $^3J_{\text{HH}}$: 7.4Hz), 7.15d (2H, $^3J_{\text{HH}}$: 7.4Hz), 3.88s (1H)
12a,c,d	ν_{CO} : 2022vs, 1977m, 1948s, 1918w; $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$: 1554m	7.59m (6H), 7.38m (9H), 1.74s (3H), 1.49m (6H), 1.40s (6H)
13a,c,d	ν_{CO} : 2022vs, 1978m, 1949s, 1920w; $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$: 1656w; $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$: 1546m	7.58m (6H), 7.38m (9H), 5.87q (1H, $^3J_{\text{HH}}$: 6.8Hz), 1.46d (3H, $^3J_{\text{HH}}$: 6.9Hz), 1.34s (3H)
14a,c,d	ν_{CO} : 2022vs, 1978m, 1949s, 1918w; $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$: 1555m	7.69m (6H), 7.44m (9H), 4.09d (2H, $^3J_{\text{HH}}$: 1.8Hz), 4.03t (2H, $^3J_{\text{HH}}$: 1.8), 3.89s (5H)

a: IR in CH_2Cl_2 , b: IR in THF, c: ν_{CN} : als KBr-Preßling, d: ^1H -NMR in CDCl_3 , 400MHz, e: ^1H -NMR in D_6 -Aceton, 400MHz

Wie aus den Tabellen hervorgeht, findet man im IR-Spektrum bei allen Verbindungen eine schwache Bande bei ca. 1920 cm^{-1} , deren Ursprung wahrscheinlich in der bei diesen Komplexen normalerweise IR-inaktiven A_2 -Schwingung liegt. Das Auftreten dieser Raman-aktiven Schwingung weist auf eine deutliche Symmetriemiedrigung der Komplexe hin⁷⁵.

Auf die Auflistung der $\nu_s(\text{OCO})$ -Schwingungen wurde bewußt verzichtet, da im Bereich, in dem diese Banden zu erwarten sind (ca. $1440 - 1410\text{ cm}^{-1}$), auch Resonanzschwingungen der Liganden zu beobachten sind, wodurch die Zuordnung der Signale fragwürdig wird.

2.2 Synthese und Charakterisierung von Clustern mit langkettigen Liganden (15-32)

Hintergrund für die Synthese der carboxylatoverbrückten Cluster mit langkettigen Liganden war die in den letzten Jahren intensive Forschungstätigkeit auf dem Gebiet metallorganischer flüssigkristalliner Verbindungen⁷⁶. Metallomesogene sind Metallkomplexe mit organischen Liganden, die flüssigkristallin vorliegen, das heißt Mesophasen bilden können. Im Fall der Metallomesogene findet man ausschliesslich thermotrope Metallomesogene, d.h. Komplexe, bei denen der Phasenübergang beim Erhitzen oder beim Abkühlen der Verbindungen eintritt. Schmelzen die Kristalle, wird zwar die dreidimensionale Fernordnung des Kristalls zerstört, die Moleküle selbst sind jedoch nicht statistisch verteilt, sondern bleiben im Raum ausgerichtet. Diese Orientierung bewirkt ausgeprägt anisotrope Eigenschaften der flüssigkristallinen Phase, die erst nach weiterem Erhitzen der Verbindung unter Ausbildung einer isotropen Schmelze verloren geht. Thermotrope Metallomesogene findet man sowohl als stäbchenförmige (calamitische) als auch scheibenförmige (discotische) Metallomesogene. Im Falle von

Alkali- und Erdalkalicarboxylaten wurden von Skoulios et al. erstmals Strukturdaten veröffentlicht, die auf die Bildung von Mesophasen hinweisen⁷⁷. Die discotischen zweikernigen Kupfer(II)-⁷⁸, Ruthenium(II)- und Ruthenium(II,III)-⁷⁹tetracarboxylate bilden columnare Mesophasen. Im Falle des Kupfer(II)tetralaurats ergab eine Röntgenstrukturanalyse, daß die Verbindung in der Mesophase eine hexagonal-columnare Struktur besitzt⁸⁰. Ein allgemeines Strukturmerkmal aller Metallomesogene ist eine starre Metall-Ligandeneinheit, die in der Regel im Molekülschwerpunkt liegt.

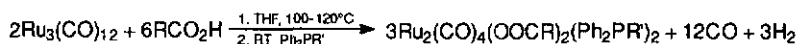
Die carboxylatoverbrückten Cluster erschienen uns insbesondere aufgrund ihrer hohen Stabilität und des starren $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCR})_2$ -Fragments als geeignete Verbindungen für eine eingehende Untersuchung der potentiellen flüssigkristallinen Eigenschaften.

Da mit zunehmender Kettenlänge im allgemeinen ein zuerst abnehmender und danach wieder zunehmender Schmelzpunkt beobachtet wird⁸¹, wurden die verwendeten Fettsäuren in ihrer Kettenlänge so ausgewählt, daß sie einen möglichst großen Bereich überstreichen.

Heptansäure, Decansäure, Tridecansäure und Hexadecansäure reagieren leicht mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ zu den entsprechenden carboxylatoverbrückten $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCR})_2$ -Clustern, die ohne weiteres mit PPh_3 oder PMe_3 zu den Verbindungen $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCR})_2(\text{PR}')_2$ (**15**, **19**: $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$; **16**, **20**: $n\text{-C}_9\text{H}_{19}$; **17**, **21**: $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$; **18**, **22**: $n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}$; mit **15-18**: $\text{R}' = \text{PPh}_3$; **19-22**: $\text{R}' = \text{PMe}_3$) abreagieren. Um eine möglichst quantitative Reaktion zu erreichen, wird die, in einem 10 prozentigen Überschuß eingesetzte Carbonsäure mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in THF gelöst und bei 120°C für etwa 18h im Druckschlenk erhitzt, worauf sich wie üblich zuerst das THF-Addukt der zweikernigen Rutheniumcluster des Typs $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCR})_2$ bildet. Zu der orange-gelben Lösung wird nach Abkühlen eine zum eingesetzten Ruthenium äquivalente Menge PPh_3 oder PMe_3 gegeben, worauf die Reaktionslösung fast spontan eine hellgelbe Färbung

annimmt. Wie üblich erhält man bei der dünnschichtchromatographischen Aufarbeitung neben den zweikernigen Rutheniumclustern noch eine geringe Menge $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, sowie $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$, die auf der Dünnschichtplatte vor der Produktfraktion laufen. Je nach Auftrennung der Banden wird zur Reinigung eine zweite Chromatographie nötig, bei der das leicht verunreinigte Produkt mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch als Laufmittel aufgetrennt wird. Die IR-, ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopischen Daten sind in den Tabellen 3 (15-18) und 4 (19-22) zusammengefaßt.

Analog zu dieser Synthese wurden zwei Serien carboxylatoverbrückter zweikerniger Cluster mit langkettig modifizierten Phosphinliganden synthetisiert.



Die erste Serie umfaßt die Cluster mit n-Decyl-diphenyl-phosphin als terminalem Liganden. Folgende Carbonsäuren wurden verwendet: Essigsäure, Heptansäure, Decansäure, Tridecansäure und Hexadecansäure, die zu den Produkten $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCR})_2(\text{PPh}_2\text{R}')_2$ ($\text{R}' = \text{n-Decyl}$; $\text{R} = \text{Me}$: **23**, $\text{R} = \text{n-C}_6\text{H}_{13}$: **24**, $\text{R} = \text{n-C}_9\text{H}_{19}$: **25**, $\text{R} = \text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$: **26**, $\text{R} = \text{n-C}_{15}\text{H}_{31}$: **27**). In der zweiten Serie mit n-Hexadecyl-diphenyl-phosphin als terminalem Liganden wurden ebenfalls Essigsäure (**28**), Heptansäure (**29**), Decansäure (**30**), Tridecansäure (**31**) und Hexadecansäure (**32**) als Edukte für die verbrückende Carbonsäure verwendet, die zu den Produkten $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCR})_2(\text{PPh}_2\text{R}')_2$ ($\text{R}' = \text{n-Hexadecyl}$; $\text{R} = \text{Me}$: **28**, $\text{R} = \text{n-C}_6\text{H}_{13}$: **29**, $\text{R} = \text{n-C}_9\text{H}_{19}$: **30**, $\text{R} = \text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$: **31**, $\text{R} = \text{n-C}_{15}\text{H}_{31}$: **32**) führten. Die spektroskopischen Daten der Verbindungen **23-27** sind in Tabelle 5 und die der Verbindungen **28-32** in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Wie aus den Tabellen 3-6 zu ersehen ist, entsprechen die IR-spektroskopischen Daten der Verbindungen 15-32 bis auf geringfügige Unterschiede in der Lage der Resonanzschwingungen den in Abschnitt 2.1 beschriebenen Verbindungen. Die absoluten Werte für die Resonanzschwingungen der Carbonyl- und der Carboxylatogruppen unterscheiden sich innerhalb einer Gruppe nur wenig. Selbst die an sich IR-inaktive A_2 -Schwingung ist in allen Verbindungen eindeutig zu erkennen. Die ^1H -NMR-Spektren zeigen keine Besonderheiten. Die beobachteten Signale entsprechen sowohl in der Lage als auch in der Aufspaltung und den Integralen den erwarteten Signalen. Das koordinierte Phosphin erscheint in den ^{31}P -NMR-Spektren in allen Fällen wie erwartet als Singulett.

Die Untersuchungen des Schmelzverhaltens der Verbindungen ergaben leider keinen Hinweis auf mögliche flüssigkristalline Eigenschaften. Die Verbindungen schmelzen bei den angegebenen Temperaturen sofort und ohne jegliche Andeutung einer flüssigkristallinen Phase.

Tabelle 3, IR und ^1H -NMR Daten der Cluster 15-18

Cluster	IR ^a	^1H -NMR ^b	^{31}P -NMR ^c
15	ν_{CO} : 2022 vs, 1978m, 1949vs, 1920sh, $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$: 1566m	7.56m (6H), 7.39m (9H), 1.94t (2H, $^3J_{\text{HH}}$:7.0Hz), 1.12m (8H), 0.84t (3H, $^3J_{\text{HH}}$:6.8Hz)	14.88
16	ν_{CO} : 2022 vs, 1978m, 1949vs, 1922sh, $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$: 1566m	7.57m (6H), 7.39m (9H), 1.94t (2H, $^3J_{\text{HH}}$:7.1Hz), 1.15m (14H), 0.90t (3H, $^3J_{\text{HH}}$:6.4Hz)	14.84
17	ν_{CO} : 2022 vs, 1978m, 1949vs, 1922sh, $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$: 1566m	7.56m (6H), 7.39m (9H), 1.93t (2H, $^3J_{\text{HH}}$:7.0Hz), 1.09m (20H), 0.90t ($^3J_{\text{HH}}$:6.4Hz)	14.87
18	ν_{CO} : 2022 vs, 1978m, 1949vs, 1920sh, $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$: 1566m	7.57m (6H), 7.39m (9H), 1.94t (2H, $^3J_{\text{HH}}$:7.0Hz), 1.17m (26H), 0.90t (3H, $^3J_{\text{HH}}$:6.4Hz)	14.87

a, IR in CH_2Cl_2 ; b, ^1H -NMR in CDCl_3 , 200MHz; c, ^{31}P -NMR in CDCl_3 , Standard: 85% H_3PO_4 , 200MHz.

Tabelle 4, IR und ^1H -NMR Daten der Cluster 19-22

Cluster	IR	^1H -NMR	^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR
19	ν_{CO} : 2014 vs, 1965m, 1936vs, 1918sh; $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$: 1571m	2.15t (2H, $^3J_{\text{HH}}:6.9\text{Hz}$), 1.47m (9H), 1.23m (8H), 0.87t (3H), $^3J_{\text{HH}}:6.6\text{Hz}$	-11.91
20	ν_{CO} : 2014 vs, 1965m, 1936vs, 1920sh; $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$: 1570m	2.16t (2H, $^3J_{\text{HH}}:7.2\text{Hz}$), 1.47m (9H), 1.25m (14H), 0.89t (3H), $^3J_{\text{HH}}:6.6\text{Hz}$	-11.95
21	ν_{CO} : 2014 vs, 1965m, 1936vs, 1918sh; $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$: 1570m	2.16t (2H, $^3J_{\text{HH}}:7.2\text{Hz}$), 1.47m (9H), 1.26m (20H), 0.89t (3H), $^3J_{\text{HH}}:5.9\text{Hz}$	-11.94
22	ν_{CO} : 2014 vs, 1965m, 1936vs, 1918sh; $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$: 1570m	2.15t (2H, $^3J_{\text{HH}}:7.2\text{Hz}$), 1.47m (9H), 1.26m (26H), 0.89t (3H), $^3J_{\text{HH}}:6.5\text{Hz}$	-11.96

a: IR in CH_2Cl_2 ; b: ^1H -NMR in CDCl_3 , 200MHz; c: ^{31}P -NMR in CDCl_3 , Standard: 85% H_3PO_4 , 200MHz.

Tabelle 5. IR und ^1H -NMR Daten der Cluster 23-27

Cluster	IR	^1H -NMR	^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR
23	ν_{CO} : 2019 s, 1974m, 1945vs, 1920sh; $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$: 1573m	7.57m (4H), 7.39m (6H), 2.44m (2H), 1.72s (3H), 1.33m (16H), 0.88t (3H, $^3J_{\text{HH}}$: 6.6Hz)	13.40
24	ν_{CO} : 2019 s, 1973m, 1944vs, 1920sh; $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$: 1568m	7.60m (2H), 7.40m (3H), 2.48m (1H), 2.00t (1H, $^3J_{\text{HH}}$: 7.2Hz), 1.27m (12H), 0.88m (3H)	13.17
25	ν_{CO} : 2019 s, 1973m, 1944vs, 1918sh; $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$: 1568m	7.60m (2H), 7.40m (3H), 2.45m (1H), 1.99t (1H, $^3J_{\text{HH}}$: 7.2Hz), 1.30m (15H), 0.90m (3H)	13.14
26	ν_{CO} : 2019 s, 1973m, 1944vs, 1920sh; $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$: 1568m	7.58m (2H), 7.39m (3H), 2.45m (1H), 1.97t (1H, $^3J_{\text{HH}}$: 7.0Hz), 1.24m (18H), 0.87m (3H)	13.14
27	ν_{CO} : 2019 s, 1973m, 1945vs, 1920sh; $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$: 1568m	7.59m (2H), 7.39m (3H), 2.46m (1H), 1.98t (1H, $^3J_{\text{HH}}$: 7.1Hz), 1.25m (21H), 0.89m (3H)	13.15

a: IR in CH_2Cl_2 ; b: ^1H -NMR in CDCl_3 ; c: ^{31}P -NMR in CDCl_3 , Standard: 85% H_3PO_4 .

Tabelle 6. IR und ^1H -NMR Daten der Cluster 28-32

Cluster	IR	^1H -NMR	^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR
28	ν_{CO} : 2019 s, 1974m, 1945vs, 1920sh; $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$: 1576m	7.58m (4H), 7.39m (6H), 2.44m (2H), 1.72s (3H), 1.29m (28H), 0.89t (3H, $^3J_{\text{HH}}: 6.5\text{Hz}$)	13.40
29	ν_{CO} : 2019 s, 1973m, 1944vs, 1920sh; $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$: 1568m	7.58m (2H), 7.40m (3H), 2.48m (1H), 1.99 (1H, $^3J_{\text{HH}}: 7.1\text{Hz}$), 1.30m (18H), 0.90m (3H)	13.17
30	ν_{CO} : 2019 s, 1973m, 1944vs, 1920sh; $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$: 1568m	7.59m (2H), 7.39m (3H), 2.44m (1H), 1.98t (1H, $^3J_{\text{HH}}: 7.2\text{Hz}$), 1.29m (21H), 0.90m (3H)	13.13
31	ν_{CO} : 2019 s, 1973m, 1945vs, 1918sh; $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$: 1568m	7.58m (2H), 7.39m (3H), 2.44m (1H), 1.97t (1H, $^3J_{\text{HH}}: 7.3\text{Hz}$), 1.24m (24H), 0.89m (3H)	13.13
32	ν_{CO} : 2019 s, 1973m, 1944vs, 1920sh; $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$: 1568m	7.58m (2H), 7.38m (3H), 2.44m (1H), 1.96t (1H, $^3J_{\text{HH}}: 7.3\text{Hz}$), 1.24m (27H), 0.89m (3H)	13.13

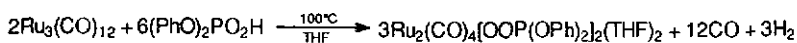
a: IR in CH_2Cl_2 ; b: ^1H -NMR in CDCl_3 , 200MHz; c: ^{31}P -NMR in CDCl_3 , Standard: 85% H_3PO_4 , 200MHz.

3. CLUSTER MIT PHOSPHATO-BRÜCKENLIGANDEN

Synthese und Charakterisierung von $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOP}(\text{OPh})_2]_2\text{L}_2$ [$\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$ (33), $\text{L} = \text{PPh}_3$ (34)].

Die gut reproduzierbare Synthese der zweikernigen carboxylatoverbrückten Sägebock-Cluster wirft die Frage auf, in wieweit man die Reaktion auf ein allgemein gültiges Reaktionsschema von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit H-aciden Verbindungen zurückführen kann. Die von Vahrenkamp und Bohle⁷² synthetisierten diarylphosphinatoverbrückten zweikernigen Rutheniumcluster zeigen deutlich, daß eine Übertragung auf andere organische Säuren möglich sein sollte.

Setzt man $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit einem leichten Überschuß an Diphenylphosphat in THF bei 100°C im Druckschlenk um, entsteht binnen 18h in guter Ausbeute $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOP}(\text{OPh})_2]_2(\text{THF})_2$. Das in der Reaktionslösung als labiler Ligand gebundene THF wird beim Abziehen des Lösungsmittels eliminiert und kann leicht durch andere 2-Elektronen-Donor-Liganden substituiert werden. Nimmt man den nach Abziehen des Reaktionslösungsmittels erhaltenen Rückstand in wenig Acetonitril auf, erhält man durch langsame Kristallisation bei 0°C den Acetonitril-substituierten Komplex $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOP}(\text{OPh})_2]_2(\text{NCCH}_3)_2$ (33).



Durch direkte Umsetzung der Reaktionslösung mit einer äquivalenten Menge PPh_3 gelingt es, den Komplex $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOP}(\text{OPh})_2]_2(\text{PPh}_3)_2$ (34) zu synthetisieren. Das anfallende Rohprodukt kann aus einem THF/Hexan-Gemisch bei -20°C kristallisiert werden. Versuche zur dünnschichtchromatographischen und zur säulenchromatogra-

phischen Aufarbeitung des Produktes scheitern an seiner hohen Reaktivität gegenüber den Trägermaterialien.

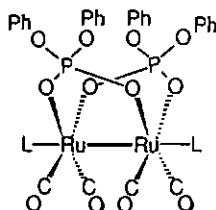


Abb. 23: **33**, L = CH₃CN; **34**, L = PPh₃

Die Carbonylschwingungen des Ru₂(CO)₄-Fragmentes liegen bei den Diphenylphosphatokomplexen im erwarteten Bereich (Tabelle 7) und zeigen das selbe Muster und die gleiche Intensitätsverteilung wie bei den Carboxylato-Komplexen. Das ¹H-NMR ist, wie erwartet, wenig aussagekräftig und zeigt im Fall von **33** mehrere Multipletts im Bereich von $\delta = 7.3\text{--}7.0$, sowie ein Singulett bei $\delta = 2.11$, deren Integralverhältnis von 10 Protonen des aromatischen Signalsatzes zu 3 Protonen des Acetonitril-Ligandes den Erwartungen entspricht. Im Fall von **34** zeigen sich für die zwei unterschiedlichen Phenylsysteme mehrere Multipletts im Bereich von $\delta = 7.5\text{--}6.8$. Im ³¹P-{¹H}-NMR von **33** findet man wie erwartet ein einfaches Singulett bei $\delta = 2.2$ für die Diphenylphosphato-Brücke. Im Falle von **34** gibt sich der Diphenylphosphato-Ligand durch ein Signal bei $\delta = 8.4$ und der Triphenylphosphin-Ligand durch ein Signal bei $\delta = 13.5$ zu erkennen. Da beide Liganden jeweils zwei äquivalente Phosphoratome als Nachbarn besitzen, erscheinen beide Signale als gut aufgelöste Triplets mit einer ³J_{pp}-Kopplungskonstante von 29 Hz. Das ¹³C-{¹H}-NMR von **33** zeigt keine besonderen Eigenheiten. So findet man die Carbonyl-Liganden als Singulett bei $\delta = 200.8$, die Signale des Phenylsystems sind gut aufgelöst und zeigen das erwartete Kopplungsmuster (i-C: $\delta = 151.7$, d, ²J_{CP}: 6 Hz; o-C: $\delta = 129.2$, d, ³J_{CP}: 15 Hz; p-C: $\delta = 124.3$, d, ⁴J_{CP}: 4 Hz; m-C: $\delta = 120.3$, s), die Signale des Acetonitril-Liganden findet man bei $\delta = 116.0$ (CN, s) und $\delta = 2.2$ (CH₃, s).

Für **34** findet man für alle Liganden ein komplexeres Spektrum. Die Carbonyl- und Triphenylphosphin-Liganden zeigen im Spektrum bei allen Signalen pseudo-Triplets, die durch zwei unterschiedliche Kopplungspfade hervorgerufen werden. So ist es leicht verständlich, daß die Carbonylgruppen ein pseudo-Triplett bei $\delta = 204.7$ ($\Sigma^2J_{CP} + {}^3J_{CP}$: 14.5Hz) zeigen, jedoch etwas überraschend, daß sich das Kopplungsmuster im Phenylsystem des Triphenylphosphin-Liganden über das ipso-Kohlenstoffatom ($\delta = 132.9$, $\Sigma^1J_{CP} + {}^4J_{CP}$: 16Hz) hinaus zum ortho-Kohlenstoffatom ($\delta = 133.9$, $\Sigma^2J_{CP} + {}^5J_{CP}$: 6Hz) und meta-Kohlenstoffatom ($\delta = 128.1$, $\Sigma^3J_{CP} + {}^6J_{CP}$: 5Hz) hin fortsetzt. Das para-Kohlenstoffatom des Triphenylphosphin-Liganden zeigt bei $\delta = 129.5$ das erwartete Singulett. Im Fall des Diphenylphosphato-Liganden zeigen sich keine besonderen Überraschungen. So erhält man für die ipso-Kohlenstoffatome der beiden Phenylsysteme zwei Dubletts bei $\delta = 151.8$ (${}^2J_{CP}$: 8Hz) und $\delta = 151.7$ (${}^2J_{CP}$: 7Hz). Der Ursprung der beiden Signale liegt darin, daß die beiden Phenylreste von **34** im Gegensatz zu denen von **33** durch die sperrigen, terminalen Triphenylphosphin-Liganden in ihrer Rotation um die O-C und die O-P-Achsen soweit eingeschränkt sind, daß die chemisch nicht äquivalenten Phenylreste auch in ihren magnetischen Eigenschaften nicht mehr äquivalent sind. Der Einfluß ist jedoch so gering, daß er bereits bei den folgenden Kohlenstoffatomen unter den experimentellen Bedingungen nicht mehr festzustellen ist. So findet man für die restlichen Kohlenstoffatome einheitlich Dubletts als Signale (o-C: 119.9, ${}^3J_{CP}$: 6Hz; m-C: 129.1, ${}^4J_{CP}$: 9Hz; p-C: 123.5, ${}^5J_{CP}$: 5Hz). Die NMR-Werte sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7, IR und ^1H -NMR Daten der Cluster 33-34

Cluster	33	34
IR ^a	$\nu(\text{CO})$: 2043vs, 1993m, 1960vs	$\nu(\text{CO})$: 2029vs, 1984m, 1955vs
^1H -NMR ^b	7.3-7.0(m, 10H), 2.11(s, 3H)	7.5-6.8(m)
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR ^b	200.8(s), 151.7(d, $^2J_{\text{CP}}$:6Hz), 129.2(d, $^3J_{\text{CP}}$:15Hz), 124.3(d, $^4J_{\text{CP}}$:4Hz), 120.3(s), 116.0(s), 2.2(s)	204.7(pst, J_{CP} : 14Hz), 151.8(d, $^2J_{\text{CP}}$: 8Hz), 151.7(d, $^2J_{\text{CP}}$: 7Hz), 133.9 (pst, J_{CP} : 6Hz), 132.9 (pst, J_{CP} : 16Hz), 129.1 (d, $^4J_{\text{CP}}$: 9Hz), 128.1 (pst, J_{CP} : 5Hz), 123.5 (d, $^5J_{\text{CP}}$: 5Hz), 119.8 (d, $^3J_{\text{CP}}$: 6Hz)
$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR ^c	2.2(s)	13.5 (t, J_{pp} :29Hz), 8.4(t, J_{pp} :29Hz)

^a $\nu(\text{CO})$ in CH_2Cl_2 (cm^{-1}), ^b in CDCl_3 ; ^c in CDCl_3 , referenziert auf 85%ige H_3PO_4 ; ^{b+c} 200MHz

4. CLUSTER MIT SULFONATO-BRÜCKENLIGANDEN

4.1 Synthese und Charakterisierung von $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu_2-\eta^2\text{-OOS}(\text{O})\text{R}]_2(\text{PPh}_3)_2$ [$\text{R} = \text{CF}_3$ (35), $\text{R} = \text{Me}$ (36), $\text{R} = \text{Et}$ (37), $\text{R} = (+)\text{-Camph}$ (38), $\text{R} = \text{Ph}$ (39), $\text{R} = \text{Tol}$ (40)].

Analog zu den oben beschriebenen Reaktionen reagiert $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit einer äquimolaren Menge an Sulfonsäure und Triphenylphosphin zu dem dimeren $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu_2-\eta^2\text{-OOS}(\text{O})\text{R}]_2(\text{PPh}_3)_2$ (35: $\text{R} = \text{CF}_3$, 36: $\text{R} = \text{Me}$, 37: $\text{R} = \text{Et}$, 38: $\text{R} = (+)\text{-Camph}$, 39: $\text{R} = \text{Ph}$, 40: $\text{R} = \text{Tol}$). Die Synthese der Verbindungen 35 bis 40 wird in THF-Lösung im Druckschlenkrohr durchgeführt. Man erhält eine orange bis orangerot gefärbte Lösung der Solvensaddukte $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu_2-\eta^2\text{-OOS}(\text{O})\text{R}]_2(\text{THF})_2$, die mit PPh_3 zu den Komplexen 35-40 abreagieren. Durch Kristallisation der Produkte aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ (35, 37-40), bzw. THF/Hexan (36) bei 20 °C werden die Verbindungen in analysenreiner Form erhalten.



Die Infrarotspektren von 35-40 zeigen im Bereich terminaler Carbonylliganden das schon oben beschriebene typische Absorptionsmuster der $\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ -„Sägebockeinheit“. Bei ca. 1260 cm^{-1} findet man die $\nu(\text{S}=\text{O})$ -Bande in leicht wechselnder Intensität. Die Schwingungen der verbrückenden Säuregruppe sind wegen der in der gleichen Region liegenden Resonanzen der aromatischen Ringe nicht einwandfrei zuzuordnen (siehe Tab. 8).

Wegen der tetraedrischen Grundstruktur der Sulfonsäuren erwartet man die Bildung von drei Isomeren, die sich aus der unterschiedlichen Stellung der Sulfonatobrücken am $\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ -Gerüst ergeben, und die sich in den NMR-Spektren unterscheiden müßten.

Für die Isomeren des Typs A mit gleichsinnig orientierten Substituenten an den beiden Sulfonatobrücken ist jeweils ein Signalsatz zu erwarten, während die Isomeren B zwei Signalsätze für die unterschiedlich orientierten Reste R zeigen müssen (Abb. 24).

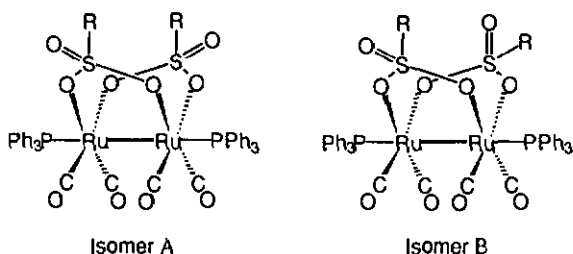


Abb. 24

Im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindungen **39** und **40** findet man einen Signalsatz, der auf die Bildung nur eines Isomeren hindeutet, was durch die Röntgenstrukturanalyse von **40** bestätigt wird. Bei den Verbindungen **35-37** findet man jedoch im ^1H -NMR-Spektrum (**36, 37**) und im ^{19}F -NMR-Spektrum (**35**) nicht nur die Signalgruppe für die zu **40** analoge Struktur, sondern auch noch eine zweite Signalgruppe, die die Anwesenheit eines weiteren Isomeren beweist. So findet man für **35** und **36** drei gut definierte Singulets für die CF_3 - bzw. CH_3 -Gruppe, und für **37** einen Satz von drei, sich leicht überlagernden Triplets für die Methylgruppen und drei gut separierte Quartetts für die Methylengruppen (Tab. 8). Das Verhältnis der Isomeren A und B variiert leicht (**35**: 41% A, 59% B; **36**: 53% A, 47% B; **37**: 56% A, 44% B). Im Fall von **38** ist wegen der komplexen Struktur des ^1H -NMR-Spektrums die Zuordnung der Signale nicht möglich. Die Isolierung der Isomeren durch Kristallisation oder Tieftemperatur-Säulenchromatographie gelang nicht. Der Einsatz der Dünnschichtchromatographie scheitert an der Luftempfindlichkeit der Verbindungen in Lösung.

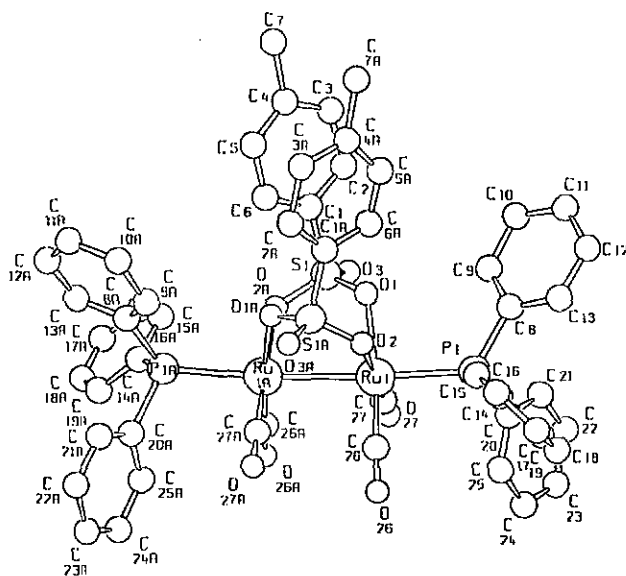
Tabelle 8, IR und ^1H -NMR Daten der Cluster 35-40

Cluster	IR	^1H -NMR	^{19}F - $\{^1\text{H}\}$ -NMR
35	$\nu(\text{CO})$: 2046vs, 2004m, 1978vs; $\nu(\text{SO})$: 1294s	7.42(m)	39.7 (s, 13F), 39.3 (s, 13F), 38.9 (s, 18F)
36	$\nu(\text{CO})$: 2037vs, 1994m, 1964vs; $\nu(\text{SO})$: 1263s	7.49(m, 32H), 7.40(m, 48H), 2.57 (s, 4H), 2.55 (s, 4H), 2.25 (s, 9H)	
37	$\nu(\text{CO})$: 2036vs, 1994m, 1964vs; $\nu(\text{SO})$: 1267s	7.50(m, 246H), 7.39(m, 369H), 2.72(q, $J_{\text{HH}} = 7.3\text{Hz}$, 18H), 2.66 (q, $J_{\text{HH}} = 7.4\text{Hz}$, 18H), 2.50(q, $J_{\text{HH}} = 7.4\text{Hz}$, 46H), 0.96 (t, $J_{\text{HH}} = 7.3\text{Hz}$, 27H), 0.92 (t, $J_{\text{HH}} = 7.4\text{Hz}$, 27H), 0.89 (t, $J_{\text{HH}} = 7.4\text{Hz}$, 69H)	
38	$\nu(\text{CO})$: 2037vs, 1994m, 1965vs 1746m; $\nu(\text{SO})$: 1263s	7.51(m, 2H), 7.38(m, 3H), mehrere Multiplets im Bereich von 0.6-3.5 gesamt 5H	
39	$\nu(\text{CO})$: 2038vs, 1995m, 1966vs; $\nu(\text{SO})$: 1260s	7.48 (dd: $^3J_{\text{PH}} = 12.1\text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 5.4\text{Hz}$; 6H), 7.36 (t, $J_{\text{HH}} = 7.2\text{Hz}$; 3H), 7.29 (t, $J_{\text{HH}} = 7.4\text{ Hz}$, 6H), 6.88 (m, 5H)	
40	$\nu(\text{CO})$: 2037vs, 1994m, 1966vs; $\nu(\text{SO})$: 1263s	7.48 (dd: $^3J_{\text{PH}} = 11.4\text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 5.4\text{ Hz}$; 6H), 7.37 (t, $J_{\text{HH}} = 7.1\text{ Hz}$; 3H), 7.30 (t, $J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$, 6H), 6.77 (d, $J_{\text{HH}} = 8.1, 2\text{H}$), 6.64 (d, $J_{\text{HH}} = 7.1, 2\text{H}$), 2.24 (s, 3H)	

^a $\nu(\text{CO})$ in CH_2Cl_2 (cm^{-1}), ^b $\nu(\text{SO})$ als KBr-Preßling (cm^{-1}), ^c in CDCl_3 (bei Isotomengemischen auf ganze Zahlen berechnet)

4.2 Kristallstruktur von $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOS(O)Tol}]_2(\text{PPh}_3)_2$ (**40**)

Die Verbindung **40** kristallisiert in den Raumgruppen $A\ 2/n$ [$a = 17.602(2)\ \text{\AA}$, $b = 16.659(2)\ \text{\AA}$, $c = 20.534(2)\ \text{\AA}$, $\beta = 106.57(1)^\circ$, $Z = 4$] (Abb. 25) und $P\ 2_1/n$ ($a = 17.566(1)\ \text{\AA}$, $b = 15.539(1)\ \text{\AA}$, $c = 37.889(4)\ \text{\AA}$, $\beta = 93.81(1)^\circ$, $Z = 8$). In der Raumgruppe $A\ 2/n$ wird das Molekül in der asymmetrischen Einheit, bedingt durch eine kristallographische C_2 -Drehachse durch eine $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{O}_3\text{STol})\text{PPh}_3$ -Einheit repräsentiert, während in der Raumgruppe $P\ 2_1/n$ zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit vorliegen.

Abb. 25: Molekülstruktur von **40** ($A\ 2/n$)

Die $\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ -Einheit wird durch zwei Sulfonatoliganden überbrückt, in der die CO-Gruppen *trans* zu den Sulfonatoliganden stehen. Jedes Rutheniumatom befindet sich in

einer annähernd oktaedrischen Umgebung, der Abstand der Rutheniumatome liegt mit 2.774(1) Å ($A2/n$, Tab. 9) bzw. 2.776(1) (Molekül I, Tab. 9) und 2.777(1) Å (Molekül II, Tab. 9) ($P2_1/n$) im üblichen Bereich für zweikernige Rutheniumkomplexe.

Die Brückenliganden sind leicht verdreht, der kleinere Torsionswinkel beträgt -59.8° (O1-Ru1-Ru1a-O1a, $A2/n$), bzw. -59.3° (O1-Ru1-Ru2-O5, Molekül I) und -63.0° (O1-Ru1-Ru2-O5, Molekül II) ($P2_1/n$). Die Ru-P-Bindung des PPh_3 -Liganden ist um ca. 4° ($A2/n$), bzw. ca. 7° und 9° ($P2_1/n$) von der Ru-Ru-Achse weggebogen. Der wichtigste Unterschied zwischen den beiden Modifikationen besteht in der unterschiedlichen Orientierung der Tolyringe im Molekül, die Verdrehung der Sulfonato-liganden ist annähernd identisch. Im Gegensatz zu den Verhältnissen in der Raumgruppe $A2/n$ stehen die Tolyringe in der Raumgruppe $P2_1/n$ nicht parallel zueinander. Der Winkel der Tolyringe zu einer durch die Schwefelatome und den Mittelpunkt der Ruthenium-Ruthenium-Bindung definierten Ebene beträgt für die Tolyringe in der Raumgruppe $A2/n$ ca. 50.7° (Abb. 26). Die Tolyringe in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Abb. 26) stehen zu dieser Ebene in einem Winkel von $110.2^\circ/30.2^\circ$ (Molekül I) und $73.7^\circ/126.4^\circ$ (Molekül II).

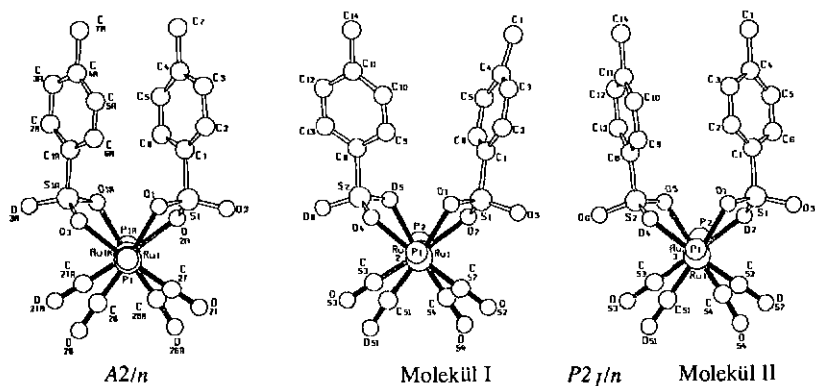


Abb. 26

Tabelle 9

Wichtige Bindungsabstände (Å) in 40 (Raumgruppe $A2/n$)			
Ru(1)-Ru(1 ^a)	2.774(1)	S(1)-O(2 ^a)	1.481(6)
Ru(1)-P(1)	2.450(2)	S(1)-O(3)	1.423(6)
Ru(1)-O(1)	2.149(6)	S(1)-C(1)	1.748(9)
Ru(1)-O(2)	2.168(6)	O(2)-S(1 ^a)	1.481(6)
Ru(1)-C(26)	1.840(10)	C(26)-O(26)	1.142(12)
Ru(1)-C(27)	1.828(9)	C(27)-O(27)	1.144(11)
S(1)-O(1)	1.490(6)		

Symmetrieoperation ^a); 0.5-x, y, 0.5-z

Wichtige Bindungsabstände (Å) in 40 (Raumgruppe $P2_1/n$, Molekül I)			
Ru(1)-Ru(2)	2.776(1)	S(1)-O(2)	1.457(7)
Ru(1)-P(1)	2.445(3)	S(1)-O(3)	1.424(8)
Ru(1)-O(1)	2.180(7)	S(1)-C(1)	1.746(9)
Ru(1)-O(4)	2.176(7)	S(2)-O(4)	1.477(8)
Ru(1)-C(51)	1.862(11)	S(2)-O(5)	1.470(7)
Ru(1)-C(52)	1.828(10)	S(2)-O(6)	1.422(8)
Ru(2)-P(2)	2.441(3)	S(2)-C(8)	1.772(10)
Ru(2)-O(2)	2.160(7)	C(51)-O(51)	1.136(13)
Ru(2)-O(5)	2.162(6)	C(52)-O(52)	1.176(12)
Ru(2)-C(53)	1.852(10)	C(53)-O(53)	1.127(12)
Ru(2)-C(54)	1.835(10)	C(54)-O(54)	1.135(12)
S(1)-O(1)	1.471(7)		

Wichtige Bindungsabstände (Å) in 40 (Raumgruppe $P2_1/n$, Molekül II)			
Ru(1)-Ru(2)	2.777(1)	S(1)-O(2)	1.487(7)
Ru(1)-P(1)	2.435(3)	S(1)-O(3)	1.419(8)
Ru(1)-O(1)	2.158(7)	S(1)-C(1)	1.766(10)
Ru(1)-O(4)	2.145(7)	S(2)-O(4)	1.466(8)
Ru(1)-C(51)	1.850(10)	S(2)-O(5)	1.479(7)
Ru(1)-C(52)	1.824(10)	S(2)-O(6)	1.433(8)
Ru(2)-P(2)	2.431(3)	S(2)-C(8)	1.764(10)
Ru(2)-O(2)	2.149(7)	C(51)-O(51)	1.130(12)
Ru(2)-O(5)	2.168(7)	C(52)-O(52)	1.158(12)
Ru(2)-C(53)	1.817(10)	C(53)-O(53)	1.174(13)
Ru(2)-C(54)	1.795(11)	C(54)-O(54)	1.195(13)
S(1)-O(1)	1.480(8)		

Zweiter Teil

Synthese und Charakterisierung dreikerniger Rutheniumcluster

1. ÜBERSICHT ÜBER DREIKERNIGE RUTHENIUMCLUSTER

1.1 Cluster mit stickstoffhaltigen Liganden

Eine weit verbreitete Gruppe dreikerniger Cluster stellen die stickstoffhaltigen Cluster dar, bei denen das Stickstoffatom sowohl als terminales an nur einem Rutheniumatom, als verbrückendes an zwei Rutheniumatome oder als μ_3 -koordiniertes Atom über einer Fläche koordiniert sein kann. So reagiert Anilin in einer oxidativen Addition mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ unter Bildung des Dreikernclusters $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-NPh})$ (Abb. 27)⁸².

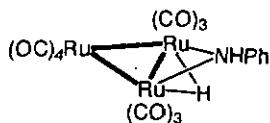


Abb. 27

Die bei der katalytischen Reduktion von Nitrobenzol mit Wasserstoff in Gegenwart von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ als Katalysator entstehenden Produkte $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-NPh})$,

$\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-NPh})_2$, $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-NPh})$ und $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-NPh})$ konnten von E. Sappa und L. Milone isoliert und charakterisiert werden⁸³. Sheldrick und Mitarbeitern gelang die strukturelle Charakterisierung der Verbindungen $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-NPh})$ ⁸⁴ und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-NPh})$ ⁸⁵ (Abb.28).

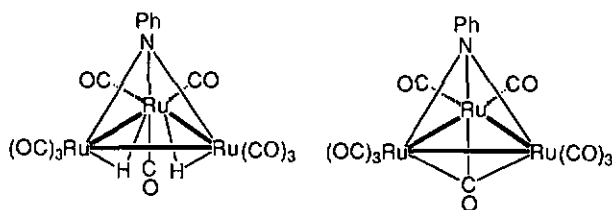


Abb. 28

Nitren-Cluster mit elementorganischen Resten lassen sich, wie von Abel et.al. durch die Synthese von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-NSiMe}_3)$ gezeigt wurde, auch aus der Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit Trimethylsilylazid gewinnen⁸⁶.

Die Umsetzung von Azobenzol mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, die von Stone und Mitarbeitern durchgeführt wurde führt zu dem o-semidinverbrückten Dreikerncluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-NHC}_6\text{H}_4\text{NPh})$. Die direkte Umsetzung von o-Semidin selbst mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ führt jedoch zu dem Bis-(o-semidin)-substituierten Produkt $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NPh})_2$ ⁸⁷ (Abb. 29).

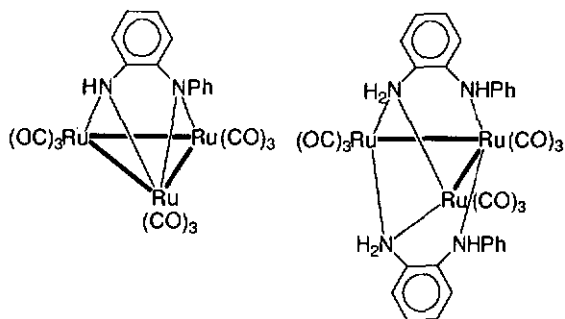


Abb. 29

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-NPh})$ läßt sich mit Azoarenen unter CO-Substitution zu dem schon von Sappa beschriebenen $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-NPh})_2$ und unter ortho-Metallierung zu $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-NPh})(\mu\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N=N-Ph})$ umsetzen⁸⁸. Vahrenkamp, Tiripicchio und Mitarbeiter konnten aus der direkten Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$ mit Azoalkanen die dreikernigen Cluster des Typs $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-N}_2\text{R}_2)$ (Abb. 30) mit einem unversehrten $\mu_3\text{-}\eta^2$ -Azoalkan-Liganden synthetisieren und den Bruch der N-N-Bindung unter Ausbildung der Bis-nitren-verbrückten Dreikerncluster untersuchen⁸⁹.

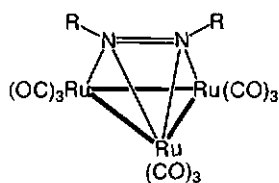


Abb. 30

Pyridin selbst reagiert mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ zu $\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(\text{py})$, das unter CO-Abspaltung in einer intramolekularen Cyclometallierung zu $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})$ abreagiert. Die Synthese und die Reaktivität der Reaktionsprodukte von Trinutheniumdodecacarbonyl mit 2-Aminopyridinen wurde von Cabeza und Mitarbeitern eingehend untersucht. So läßt sich die Stammverbindung $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\mu_3, \eta^2\text{-2-amido-6-methylpyridin})$ (Abb. 31) nach Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit 2-Amino-6-methylpyridin in guter Ausbeute isolieren⁹⁰. Die Verbindungen zeigen eine vielfältige Reaktivität gegenüber organischen und metallorganischen Liganden. So reagieren z.B. die Dreikerncluster glatt mit Diphenylethin, Trialkyl-zinn-Hydriden und Phosphinen unter Substitution eines Moleküls CO. Wie Lavigne und Mitarbeiter zeigen konnten, läßt sich $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\mu_3, \eta^2\text{-phenylamido-pyridin})$ durch Umsetzung mit PPNBH_4 in das Anion $\text{PPNRu}_3(\text{CO})_9(\mu_3, \eta^2\text{-phenyl-amidopyridin})$ überführen, was für die hervorragende Stabilisierung dieser Substanzklasse durch den Amidopyridyl-Liganden spricht⁹¹.

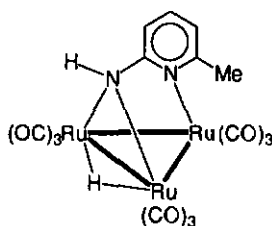


Abb. 31

Eine andere Gruppe von Dreikernclustern mit $\mu_3\text{-}\eta^2$ -verbrückenden N_2 -Liganden stellen die Hydrazido- $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\mu_3, \eta^2\text{-NHNH}_2)]$ und Hydrazonido-Cluster $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\mu_3, \eta^2\text{-NHN=CR}_2)]$ dar, die aus der Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit Hydrazinen und Hydrazonen isolierbar sind⁹² (Abb.32). Analoge Cluster des Typs

$\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-NHRNR})$ (Abb. 32), die an beiden verbrückenden Stickstoffatomen alkylsubstituiert sind lassen sich aus den oben zitierten Clustern des Typs $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-N}_2\text{R}_2)$ (Abb. 30) durch Hydrierung mit Wasserstoff in Gegenwart eines Pd/C-Katalysators herstellen⁹³.

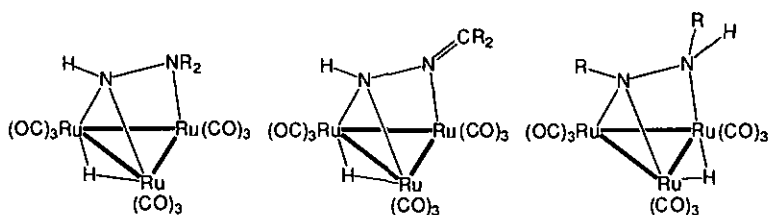


Abb. 32

1.2 Cluster mit phosphor-, arsen- und antimon-haltigen Liganden

Trinatheniumdodecacarbonyl reagiert bereitwillig, zum Teil sogar unter sehr milden Konditionen mit monovalenten tertiären Phosphinen und Phosphiten. In den erhaltenen Clustern werden, je nach sterischem Anspruch des Substituenten R am Phosphoratom ein bis drei CO-Liganden unter Bildung der Cluster des Typs $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12-n}(\text{PR}_3)_n$ ($n = 1-3$) durch das Phosphin ersetzt⁹⁴. Vierfach substituierte Dreikerncluster erhält man nur mit sehr kleinen Substituenten. So reagiert PMe_3 mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ unter Ausbildung der Produkte $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12-n}(\text{PMe}_3)_n$ ($n = 1-4$), das Phosphonit $\text{PPh}(\text{OMe})_2$ unter Ausbildung der Cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12-n}(\text{PR}_3)_n$ ($n = 2$ oder 4)⁹⁵. Die Cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12-n}(\text{PH}_3)_n$ ($n = 1-4$) die nicht aus der direkten Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ erhältlich sind, entstehen bei der Umsetzung von PH_3 mit $\text{Ru}_2(\text{CO})_6\text{Cl}_2$ ⁹⁶. Bei den Clustern $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12-n}(\text{PR}_3)_n$

($n = 1-3$) sind zudem alle Phosphin-Liganden in der Ebene des durch die Ruthenium-atome gebildeten Dreiecks gebunden.

Neben den dreikernigen Clustern mit terminalen monovalenten Phosphinen existieren auch Cluster mit verbrückenden und verkappenden Phosphinliganden. Diese entstehen durch die Umsetzung vom $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit primären oder sekundären Phosphinen, wobei die Wasserstoffatome des Phosphins auf das Metallgerüst übertragen werden. So konnten die beiden Cluster $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-PPh}_2)$ und $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-PPh})$ (Abb. 33) von Mays und Mitarbeitern synthetisiert und voll charakterisiert werden⁹⁷.

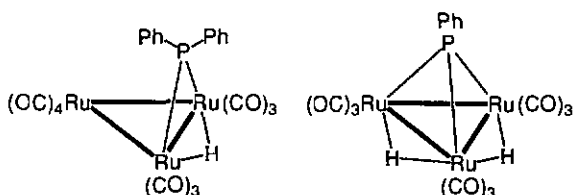


Abb. 33

Eine strukturell interessante Verbindung stellt der aus der Hydrierung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{R})(\mu_2\text{-PPh}_2)$ ($\text{R} = {}^i\text{Bu}, {}^i\text{Pr}$) zugängliche ungesättigte Cluster $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-PPh}_2)$ dar (Abb. 34)⁹⁸. Leitet man gasförmigen Wasserstoff durch eine siedende Heptanlösung von $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-PPh}_2)$, bildet sich in nahezu quantitativer Ausbeute der von Mays charakterisierte Cluster $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-PPh})$ ⁹⁸.

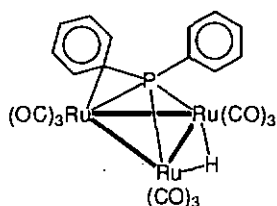


Abb. 34

Chelatisierende Phosphin-Liganden wie dppm^{94} , dppe^{94} , tmppm^{99} oder $\text{MeSi(PBu}_2)_3$ ¹⁰⁰ reagieren mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ unter Bildung von Clustern mit verbrückenden oder verkappenden bi- und tridentaten Phosphin-Liganden. Die bivalenten Phosphin-Liganden überbrücken die beiden Rutheniumatome an die sie gebunden sind so, daß sich die durch die Rutheniumatome gebildete Dreiecksfläche und die Phosphoratome annähernd in einer Ebene befinden, während die Tris-Phosphine die Dreiecksfläche überdachen.

Im Gegensatz zu der Reaktion von PPh_3 mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ bildet AsPh_3 direkt den disubstituierten Cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{AsPh}_3)_2$ ¹⁰¹. Andere tertiäre Arsine wie AsMe_2Ph die sterisch weniger anspruchsvoll sind bilden die trisubstituierten Cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{AsR}_3)_3$ ¹⁰². Den einzigen bis jetzt in der Literatur beschriebenen Cluster mit einem Stibin stellt das $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{SbPh}_3)_3$ dar¹⁰³.

Ein beliebtes Einsatzgebiet für Phosphin-Liganden stellt die Stabilisierung von reaktiven Clustern dar. So gibt noch viele andere Cluster in denen Phosphin-Liganden eine wichtige Rolle spielen.

1.3 Cluster mit sauerstoff-, schwefel-, selen- und tellur-haltigen Liganden

Setzt man $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit Schwefel, Selen oder Tellur unter einer CO/H_2 Atmosphäre um, entstehen Cluster des Typs $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-X})$ und $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-X})_2$ ($\text{X} = \text{S, Se, Te}$) (Abb. 35)¹⁰⁴. Ein weiterer Zugang stellt die Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit Sulfid, SeO_2 oder TeO_2 in alkalischem Methanol und anschließendem Ansäuern der Reaktionslösung dar¹⁰⁵.

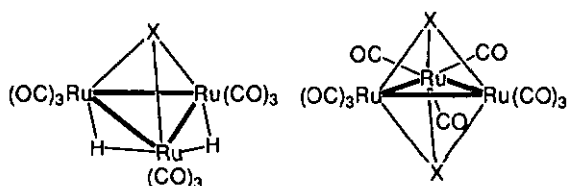


Abb. 35

Thiole reagieren in einer oxidativen Addition mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ schon unter milden Bedingungen zu den dreikernigen Clustern des Typs $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-SR})$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$) (Abb. 36)¹⁰⁶. Die Ruthenium-Schwefel-Bindung ist so stark, daß sogar die Mercaptoessigsäure, entgegen den Erfahrungen mit der Reaktivität von Carbonsäuren ausschließlich über das Schwefelatom an das Metallgerüst gebunden wird und den Cluster $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-SCH}_2\text{CO}_2\text{H})$ bildet¹⁰⁷. Überraschend an dieser Reaktion ist, daß es trotz der hohen Stabilität der Verbindungen nicht zur Bildung der schon beschriebenen zweikernigen Carboxylato-Clustern kommt.

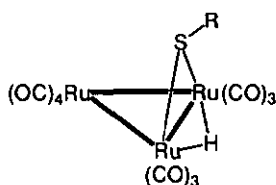


Abb. 36

Eine andere Gruppe stellen die Reaktionsprodukte mit Mercaptobenzothiazol dar, in denen das Mercaptobenzothiazol als trihapto-Ligand mit dem Schwefelatom verbrückend und dem Stickstoffatom des Benzothiazolrests terminal gebunden ist (Abb. 37)¹⁰⁷.

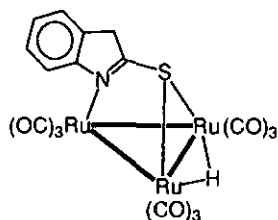


Abb. 37

Thioether reagieren mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ bei milden Bedingungen unter Substitution einer oder mehrerer CO-Gruppen. Strukturell interessante dreikernige Cluster stellen die Reaktionsprodukte der bi- und tridentaten Thioether dar. Die Thermolyse von Trirutheniumdodecacarbonyl in Gegenwart von Thioethern führt zu Substitutionsprodukten in denen die Thioether in unterschiedlicher Weise koordiniert sind. So reagiert 1,3,5-Trihiocyclohexan mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ zu $\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-S}_3\text{C}_3\text{H}_6)$, in dem der Thioether mit allen drei Schwefelatomen in axialen Positionen koordiniert ist und über der durch die Rutheniumatome gebildeten Fläche zu liegen kommt (Abb. 38)^{108,109}.

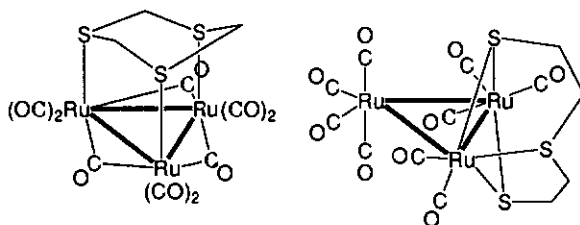


Abb. 38

Pakkanen et.al. konnten neben dem Cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-S}_3\text{C}_3\text{H}_6)$ auch noch die Cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-}\eta^3\text{-1,4,7-trithiocycloheptan})$ (Abb. 38), $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-1,3-dithiocyclohexan})$ (Abb. 39) und $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{Cl}(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-1,3-dithiocyclohexan})$ (Abb. 39) synthetisieren und voll charakterisieren¹⁰⁹.

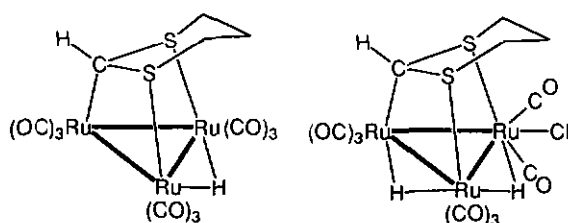


Abb.39

Thioharnstoffe reagieren unter N-H-Aktivierung mit Trirutheniumdodecacarbonyl teilweise schon bei Raumtemperatur zu den dreikernigen Clustern $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-R'NCSNHR''})$ ($\text{R}', \text{R}'' = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$; $\text{R}' = \text{H}, \text{R}'' = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), in denen der Thioharnstoff als $\mu_3\text{-}\eta^2$ -Ligand henkelartig über dem Metallgerüst gebunden ist (Abb. 40)¹¹⁰.

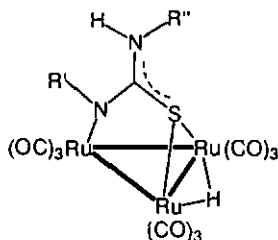


Abb. 40

Beim Einsatz sterisch anspruchsvollerer Substituenten am Stickstoff wird neben dem Bruch der C=S-Bindung auch noch eine C-H-Aktivierung beobachtet. So entstehen bei der thermischen Reaktion von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit $(^t\text{BuNH})_2\text{CS}$ die Cluster $\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-CH}_2\text{CMe}_2\text{NHCNH}^t\text{Bu})$ und $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-SRu}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{CMe}_2\text{NHCNH}^t\text{Bu})]$ (Abb. 41)¹¹¹. Beide Cluster zeichnen sich durch einen füngliedrigen Ruthenium-Metallacyclus aus, der in $\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-CH}_2\text{CMe}_2\text{NHCNH}^t\text{Bu})$ direkt am Dreikerncluster sitzt, wohingegen der Metallacyclus in $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-SRu}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{CMe}_2\text{NHCNH}^t\text{Bu})]$ an ein separates Rutheniumfragment gebunden ist.

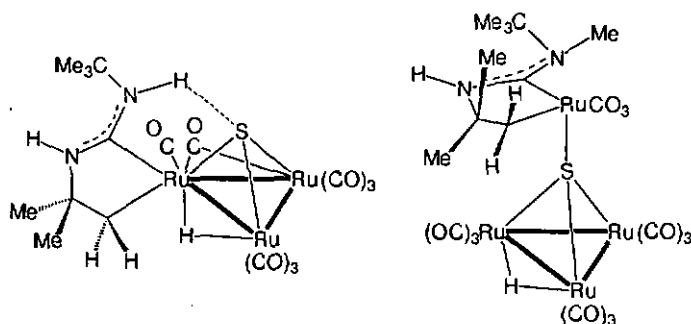


Abb. 41

Tetramethylthioharnstoff zeigt bei der Reaktion eine gute Selektivität. So entsteht bei der photochemisch induzierten Reaktion von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit Tetramethylthioharnstoff der Cluster $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-SRu}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)]$ (Abb. 42), in dem ein vierkerniger Metallacyclus das herausragende Strukturelement ist und der ein Derivat von $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-SRu}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{CMe}_2\text{NHCNH}^t\text{Bu})]$ darstellt.

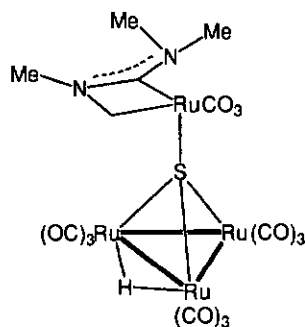


Abb. 42

Bei der thermischen Reaktion in THF entstehen neben vierkernigen Spezies die beiden dreikernigen Cluster $\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)$ und $\text{HRu}_3(\text{CO})_8\text{-(}\mu_3\text{-S)-}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)$ (Abb. 43).

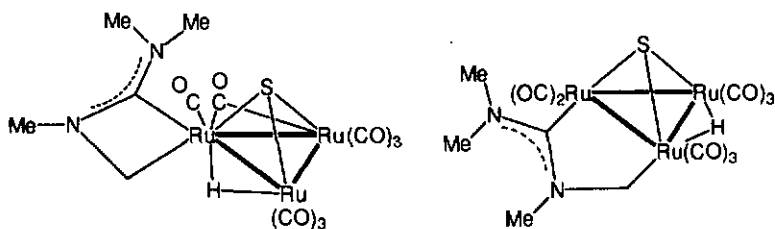


Abb. 43

Der Dreikerncluster $\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)$, der einen viergliedrigen Metallacyclus beinhaltet, ist als Derivat von $\text{HRu}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-CH}_2\text{CMe}_2\text{-NHCNH}^t\text{Bu})$ zu betrachten.

In sauerstoffhaltigen Dreikernclustern sind in den meisten Fällen noch andere Donor-
atome wie Stickstoff an das Metallgerüst gebunden. So bilden sich bei der Reaktion von
 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit Harnstoffen die zu den mit Thioharnstoffen analogen Dreikerncluster
 $\text{HRu}_3(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-RNCONHR}')$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{H, Alkyl, Aryl}$), bei denen der Ligand jedoch
entgegengesetzt orientiert ist (Abb. 44)¹¹².

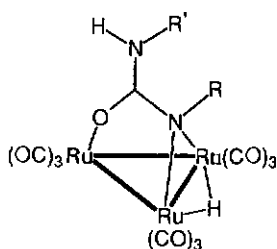


Abb. 44

Ein analoges System stellen die Carbamat-Cluster dar, die aus der direkten Umset-
zung von Trirutheniumdodecacarbonyl und den freien Carbamaten in siedendem THF
erhalten werden (Abb. 44)¹¹³.

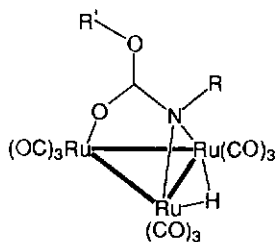


Abb. 45

Den wohl bekanntesten carbonylhaltigen Cluster mit einer μ_3 -Kappe stellt
 $\text{Ru}_3(\text{CO})_5(\mu_3\text{-CO})(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-dppm})_2$ (Abb. 46) dar¹¹⁴. Die Tatsache, daß dieser
Cluster zwei dppm-Liganden enthält dürfte wesentlich dafür verantwortlich sein, daß es

nicht zum Bruch der Metallbindungen unter Ausbildung eines Oxids kommt, sondern das Metallfragment voll erhalten bleibt.

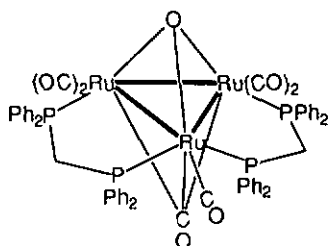
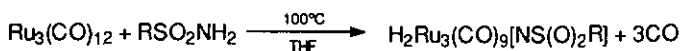


Abb. 46

2. CLUSTER MIT μ_3 -STICKSTOFF-SCHWEFEL-LIGANDEN

2.1 Synthese und Charakterisierung von $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-NS(O)}_2\text{R})$ [R = Ph (41), Tol (42)]

Setzt man Trinutheniumdodecacarbonyl mit Benzol- oder Toluol-Sulfonamid bei 100°C in THF um, erhält man in geringer Ausbeute die dreikernigen Cluster $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-NS(O)R}]$ (R = Ph: 41, R = Tol: 42) (Abb. 47). Die Sulfonamide reagieren unter den gegebenen Bedingungen in einer oxidativen Addition unter Bruch zweier N-H-Bindungen mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Nach dünnschichtchromatographischer Aufarbeitung und Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan fallen die Produkte als gelbe, einheitlich kristalline Verbindungen an. Die beiden Verbindungen sind in polaren organischen Lösungsmitteln gut löslich, in unpolaren jedoch kaum. Recht erstaunlich ist die Stabilität der Verbindungen, die man in Substanz ohne weiteres an der Luft handhaben kann. Im Infrarotspektrum der Lösung zeigen sich im Bereich der terminalen Carbonylschwingungen fünf Banden, die in Lage und Form den literaturbekannten Nitren-Clustern^{83,84} annähernd entsprechen. Die ^1H -Kernresonanz zeigt bei beiden Clustern ein gut aufgelöstes Spektrum, in dem die Resonanzen eindeutig zuzuordnen sind und die Integralverhältnisse den Erwartungen entsprechen (Tab. 10).



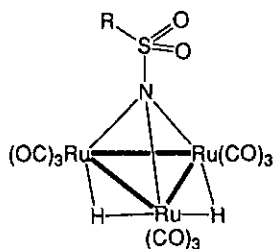


Abb. 47

Tabelle 10: IR- und ^1H -NMR-Daten der Cluster **41** und **42**.

	IR (ν_{CO}) ^a	IR (ν_{SO}) ^b	^1H -NMR
41^c	2128(m), 2090(s), 2073(vs), 2062(m), 2014(s)	1300(w), 1146(m)	7.78d (2H, $^3J_{\text{HH}}$: 8.6Hz), 7.30d (2H, $^3J_{\text{HH}}$: 7.8Hz), 2.41s (3H), -17.29s (2H)
42^d	2129(m), 2091(s), 2073(vs), 2061(vs), 2015(s)	1297(w), 1148(m)	7.96m (2H), 7.57m (3H), -17.25s (2H)

^ain CH_2Cl_2 ; ^bals KBR-Preßling; ^cin CDCl_3 , 400MHz; ^din CDCl_3 , 200MHz

Die Tatsache, daß das Hydrid-Signal im ^1H -NMR-Spektrum als Singulett erscheint, und daß keine Kopplung zwischen den beiden Hydridatomen sichtbar ist, zeigt, daß die beiden Hydride bei Raumtemperatur fluktuieren.

2.2 Molekülstruktur von $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-NS(O)Tol}]$ (**42**)

Es gelang von **42** durch Überschichten einer CDCl_3 -Lösung mit Hexan im NMR-Röhrchen und langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur Kristalle zu erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. **42** (Abb. 48) kristallisiert in der Raumgruppe $P 2_1/n$, $a = 14.054(2) \text{ \AA}$, $b = 14.920(2) \text{ \AA}$, $c = 22.995(4) \text{ \AA}$, $\beta = 105.03(4)^\circ$, mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 11 zusammengefaßt. Die Ruthenium-Ruthenium-Bindungen liegen mit $2.712(1) \text{ \AA}$ (Ru1-Ru2), $2.815(1) \text{ \AA}$ (Ru2-Ru3) und $2.816(1) \text{ \AA}$ (Ru1-Ru3) im normalen Bereich für Ruthenium-Ruthenium-Einfachbindungen. Wie üblich sind die durch die Hydridatome überbrückten Bindungen (Ru2-Ru3, Ru1-Ru3) etwas aufgeweitet. Das Stickstoffatom liegt symmetrisch über dem Ruthenium-Dreieck, der mittlere Abstand beträgt $2.07 \text{ \AA}$. Durch den sterischen Einfluß des Phenylrestes ist das Schwefelatom (S1) leicht zu Ru3 hin geneigt, was sich in den unterschiedlichen Bindungswinkeln um das Stickstoffatom zeigt. Das Schwefelatom bildet mit den umgebenen Atomen (N1, O1, O2 und C1) einen nahezu perfekten Tetraeder. Die Hydridatome liegen mit Werten von $1.6\text{-}1.9 \text{ \AA}$ für die Bindungslängen im akzeptablen Rahmen. Das zweite Molekül in der asymmetrischen Einheit unterscheidet sich in seinen Werten nur unwesentlich von dem hier diskutierten. Die vergleichenden Werte sind in Tabelle 11 zusammengefaßt.

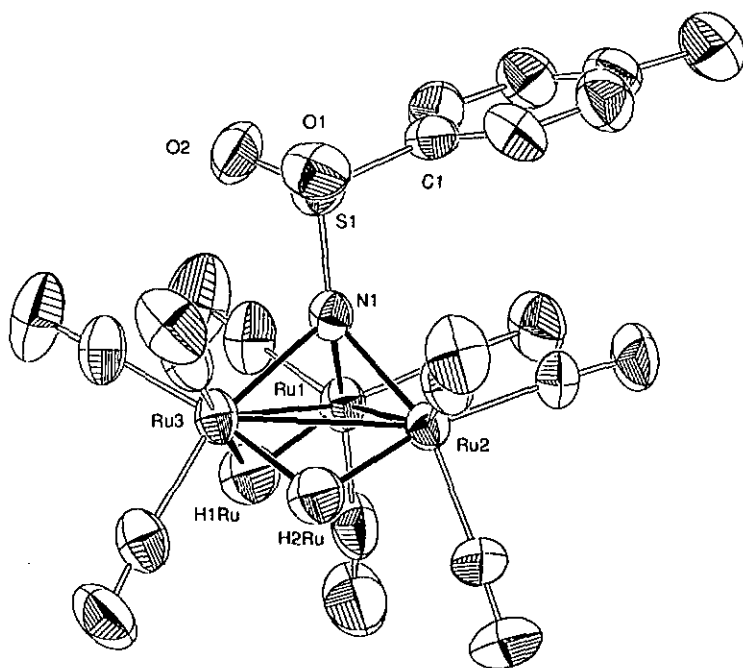


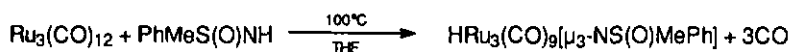
Abb. 48: Molekülstruktur von $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\text{p}3\text{-NS}(\text{O})\text{Tol}]$ (42) als ZORTEP-Plot

Tabelle 11. Wichtige Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für 42.

Molekül 1		Molekül 2	
Ru(1)-Ru(2)	2.7120(10)	Ru(1A)-Ru(2A)	2.7069(8)
Ru(1)-Ru(3)	2.8158(8)	Ru(1A)-Ru(3A)	2.8061(9)
Ru(2)-Ru(3)	2.8150(10)	Ru(2A)-Ru(3A)	2.8192(12)
Ru(1)-N(1)	2.064(5)	Ru(1A)-N(1A)	2.054(5)
Ru(2)-N(1)	2.061(5)	Ru(2A)-N(1A)	2.059(5)
Ru(3)-N(1)	2.077(5)	Ru(3A)-N(1A)	2.077(5)
Ru(1)-H(1Ru)	1.63(7)	Ru(1A)-H(1RuA)	1.74(8)
Ru(2)-H(2Ru)	1.79(7)	Ru(2A)-H(2RuA)	1.57(6)
Ru(3)-H(1Ru)	1.93(7)	Ru(3A)-H(1RuA)	1.82(8)
Ru(3)-H(2Ru)	1.77(7)	Ru(3A)-H(2RuA)	1.79(6)
S(1)-N(1)	1.635(5)	S(1A)-N(1A)	1.635(5)
S(1)-O(1)	1.441(6)	S(1A)-O(1A)	1.439(5)
S(1)-O(2)	1.432(6)	S(1A)-O(2A)	1.440(5)
S(1)-C(1)	1.766(7)	S(1A)-C(1A)	1.769(7)
Ru(1)-N(1)-Ru(2)	82.2(2)	Ru(1A)-N(1A)-Ru(2A)	82.3(2)
Ru(1)-N(1)-Ru(3)	85.7(2)	Ru(1A)-N(1A)-Ru(3A)	85.6(2)
Ru(2)-N(1)-Ru(3)	85.7(2)	Ru(2A)-N(1A)-Ru(3A)	86.0(2)
S(1)-N(1)-Ru(1)	132.4(3)	S(1A)-N(1A)-Ru(1A)	134.0(3)
S(1)-N(1)-Ru(2)	133.6(3)	S(1A)-N(1A)-Ru(2A)	131.4(3)
S(1)-N(1)-Ru(3)	120.9(3)	S(1A)-N(1A)-Ru(3A)	121.3(3)
N(1)-S(1)-C(1)	103.8(3)	N(1A)-S(1A)-C(1A)	104.4(3)
O(1)-S(1)-N(1)	108.3(3)	O(1A)-S(1A)-N(1A)	108.3(3)
O(1)-S(1)-C(1)	108.1(3)	O(1A)-S(1A)-C(1A)	108.6(3)
O(2)-S(1)-N(1)	109.0(3)	O(2A)-S(1A)-N(1A)	109.2(3)
O(2)-S(1)-C(1)	108.8(3)	O(2A)-S(1A)-C(1A)	107.4(3)
O(2)-S(1)-O(1)	117.9(4)	O(2A)-S(1A)-O(1A)	118.1(3)

2.3 Synthese und Charakterisierung von $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-NS(O)MePh}]$ (43) und $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}[\mu_2\text{-NS(O)MePh}]$ (44)

Sowohl das racemische als auch das optisch aktive Methyl-phenyl-sulfoximin reagiert mit Trirutheniumdodecacarbonyl in THF bei 100 °C innerhalb 2 h in guter Ausbeute zu dem elektronisch ungesättigten Cluster $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-NS(O)MePh}]$ (43) (Abb. 49).



Neben 43 fällt in geringer Menge der elektronisch gesättigte Cluster $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}[\mu_2\text{-NS(O)MePh}]$ (44) (Abb. 49) an. 43 läßt sich von 44 ohne Probleme dünn-schichtchromatographisch auf präparativen Kieselgelplatten trennen.

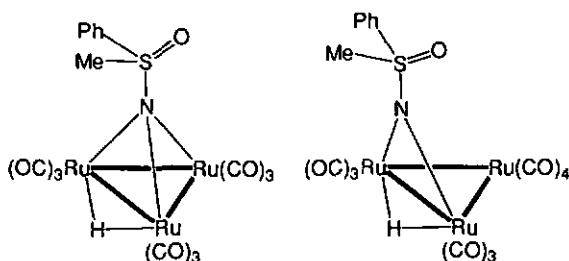


Abb. 49

Die Präsenz sowohl des 46-Elektronen Clusters 43 als auch des 48-Elektronen Clusters 44 warf die Frage auf, ob beide Formen ineinander überführbar sind. Rührt man

eine THF-Lösung von **43** für 20 h unter 1.5 bar CO und bei Raumtemperatur in einem Druckschlenkrohr erhält man in quantitativer Ausbeute den gesättigten Cluster **44**, der chromatographisch gereinigt werden kann. Erhitzt man eine THF-Lösung von **44** im Druckschlenkrohr auf 100 °C für 2 h, was exakt den Konditionen für die Herstellung von **43** entspricht, beobachtet man die ausschließliche Bildung von **43**. Die Reversibilität der Reaktion ist schon unter milden Reaktionsbedingungen gegeben und führt nicht zur Bildung von Nebenprodukten, was für die thermische Stabilität dieser Dreikerncluster spricht. Einen einfachen Weg zur Verfolgung der Reaktion ist durch die für beide Substanzen charakteristischen IR-Spektren gegeben. **43** zeigt das typische Muster für ein neutrales $\text{Ru}_3(\text{CO})_9$ -Fragment mit Carbonylschwingungsbanden bei 2082(m), 2056(s), 2029(vs), 1997(s) und 1954(m) cm^{-1} , wohingegen **44** das für das $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}$ -Fragment typische Muster mit Schwingungen bei 2099(w), 2062(s), 2051(s), 2013(vs), 1980(w) und 1952(vw) zeigt.



Im ^1H -NMR-Spektrum findet man bei **43** im Aromatenbereich zwei Multipletts bei $\delta = 7.75$ und $\delta = 7.64$ mit einem Integralverhältnis von 3 zu 2 Protonen, die Methylgruppe gibt sich durch ein Signal bei $\delta = 3.36$ zu erkennen. Das Signal für das verbrückende Hydrid findet sich bei $\delta = -15.84$. Das Integralverhältnis der gefundenen Protonen entspricht mit 5/3/1 (Phenyl/Methyl/Hydrid) dem erwarteten Verhältnis. Der Cluster **44** zeigt ein besser aufgelöstes ^1H -NMR-Spektrum, in dem die ortho-Protonen des Phenylsystems einwandfrei zu identifizieren sind [$\delta = 7.95(\text{dd})$ ($^3J_{\text{HH}}$: 8.1 Hz, $^4J_{\text{HH}}$: 1.5 Hz)], während die meta-Protonen und das para-Proton ein sich überlagerndes Multiplett bei $\delta = 7.62$ ergeben. Wie erwartet findet sich die Methylgruppe etwas

verschoben bei $\delta = 3.28$, das Signal für das verbrückende Hydrid liegt bei $\delta = -14.16$. Auch hier stimmt das gefundene Integralverhältnis mit dem erwarteten Verhältnis überein.

Im $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **43** zeigt sich bei Raumtemperatur für die sechs äquatorialen und die drei axialen CO-Gruppen ein einziges Signal bei $\delta = 194.3$. Die Phenyl-Kohlenstoffatome geben sich durch Signale bei $\delta = 138.6$ (i-C), $\delta = 135.8$ (p-C), $\delta = 130.6$ (m-C) und $\delta = 127.1$ (o-C) zu erkennen, das Signal für die Methylgruppe findet man bei $\delta = 45.1$. Die Tatsache, daß man für die CO-Gruppen nur ein einziges Signal findet zeigt, daß sich die Carbonyl-Liganden bei **43** schnell umlagern. Grundlage für dieses fluktionale Verhalten dürfte zu einem erheblich Teil der ungesättigte Charakter des Dreikernclusters sein, der eine wechselseitige Beeinflussung der Carbonyle ermöglicht.

Kühlt man die Lösung auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ab, erhält man an Stelle des einzelnen Signals für die Carbonyl-Liganden bei $\delta = 194.3$ drei Signale bei $\delta = 201.3$, 190.3 und 189.6 . Die in Schritten von 20 ° aufgenommenen temperaturabhängigen $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen, daß bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ das bekannte Phänomen der Koaleszenz eintritt und im Carbonylbereich keine Signale mehr zu sehen sind. Da weder im IR noch im $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Andeutung von verbrückenden oder semiverbrückenden CO-Liganden zu beobachten ist, kann man den als "merry-go-round" bekannten Umlagerungsmechanismus, in dessen Verlauf es zu einem intramolekularen CO-Ligand Austausch über verbrückende CO-Gruppen kommt mit hoher Wahrscheinlichkeit ausschließen. Als Alternative bietet sich eine äquatorial-axial Umlagerung an, in der die Carbonyl-Liganden am gleichen Metallatom verbleiben.

Die Interpretation des Tieftemperatur- $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums unter Berücksichtigung eines äquatorial-axial Umlagerungsprozesses läßt nur den Schluß zu, daß die Signale bei $\delta = 190.3$ und 189.6 den äquatorialen CO-Liganden der Rutheniumatome Ru1

und Ru3 (Abb. 50) zuzuordnen sind, die durch das Hydridatom überbrückt sind, während das Signal bei $\delta = 194.3$ ein gemittetes Signal aus den axialen CO-Liganden von Ru1 und Ru3 sowie den äquatorialen CO-Liganden von Ru2 repräsentiert. Ein annähernd analoges Verhalten wurde von Sappa und Mitarbeitern an dem Komplex $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{CC}^t\text{Bu})$ festgestellt¹¹⁵ (Abb. 50).

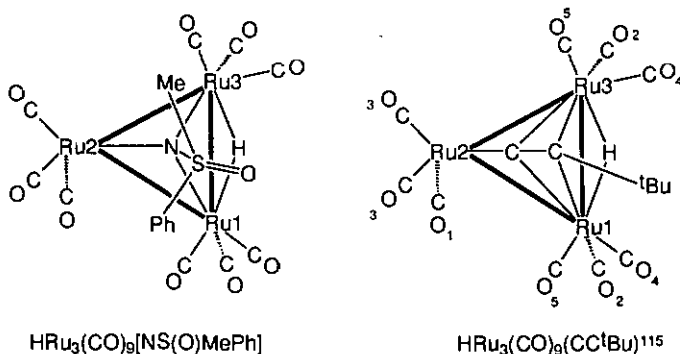


Abb. 50

In dem von Sappa untersuchten Komplex $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{CC}^t\text{Bu})$ sind bei -51°C fünf Banden im Carbonylbereich zu sehen, die den unterschiedlichen Carbonylgruppen 1-5 zugeordnet werden. Beim Erwärmen der Substanz verschwinden die Signale der Gruppen 1, 2 und 3 unter Ausbildung eines Spektrums bei $+36^\circ\text{C}$ mit drei Linien, das dem Spektrum von **43** bei -80°C entspricht. Erst beim Hochheizen auf $+153^\circ\text{C}$ fallen alle Linien dieses Ethinid-Clusters in einer einzigen Linie zusammen. In **43** sind durch das achirale Schwefelatome im Prinzip alle CO-Liganden verschieden, weswegen man bei genügend tiefer Temperatur alle neun CO-Gruppen im $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wiederfinden müßte. Man erhält jedoch nur die in Abbildung 51 gezeigten Signale im

Carbonylbereich, die bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ dem von $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{CC}^t\text{Bu})$ bei $+36\text{ }^{\circ}\text{C}$ entsprechen. Die in Abbildung 51 abgebildeten Spektren zeigen jeweils eine Ausschnittvergrößerung des Bereichs zwischen 160 und 220 ppm.

Im Gegensatz dazu findet man bei dem gesättigten Cluster **44** schon bei Raumtemperatur ein sehr starres System. Der chirale Ligand hat auf das dreikernige Rutheniumgerüst zudem einen so starken Einfluß, das alle Carbonyl-Liganden magnetisch inäquivalent werden und ein komplett separiertes Spektrum mit zehn Signalen zwischen $\delta = 206.8$ und $\delta = 184.6$ erscheint. Die Zuordnung der Phenyl- und des Methyl-Kohlenstoffatomes bereitet keine Schwierigkeiten. Die Werte sind in Tabelle 12 zusammengefaßt. Ein zum Vergleich aufgenommenes Spektrum bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigt nur geringfügige Unterschiede (Tab. 12).

Abbildung 51: temperatur-
abhängige ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -
NMR-Spektren von **43**.

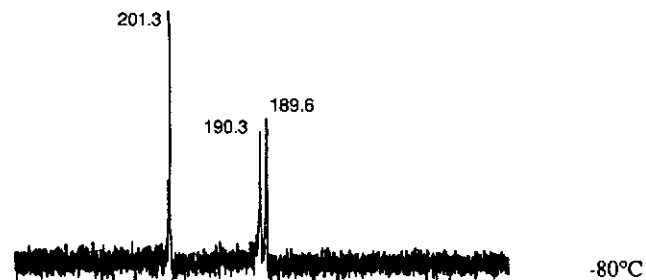
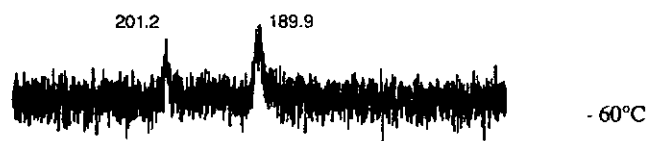


Tabelle 12: IR und NMR-Spektren der Cluster 43 und 44

	IR ^a	¹ H-NMR ^b	¹³ C-({ ¹ H})-NMR ^c
43	$\nu(\text{CO})$: 2082(m), 2056(s), 2029(vs), 1997(s), 1954(m)	7.75(m, 3H), 7.64(m, 2H), 3.36(s, 3H), -15.84(s, 1H)	RT: 194.3, 138.6, 135.8, 130.6, 127.1, 45.1 -80°C: 201.3, 190.3, 189.6, 136.0, 134.9, 129.4, 125.9, 42.8
44	$\nu(\text{CO})$: 2099(w), 2062(s), 2051(s), 2013(vs), 1980(w), 1952(vw)	7.95(dd, ³ J _{HH} : 8.1 Hz, ⁴ J _{HH} : 1.5 Hz; 2H), 7.62 (m, 3H), 3.28(s, 3H), -14.16(s, 1H)	RT: 206.8, 205.5, 200.4, 200.3, 195.8, 194.5, 194.0, 193.8, 185.0, 184.6, 143.3, 133.9, 130.0, 127.9, 49.5 -60°C: 206.4, 205.5, 200.2, 200.1, 195.3, 194.2, 193.9, 193.6, 184.8, 184.4, 141.9, 133.6, 129.6, 127.5, 48.9

^ain CH₂Cl₂, ^bin CDCl₃, 200MHz, ^cin CD₂Cl₂, 400MHz

Da der Ligand ein asymmetrisches Schwefelatom enthält und optisch aktiv ist, stellt sich die Frage, ob der Ligand während der Reaktion eine Racemisierung oder Inversion erfährt. Wie die CD-Spektren in Abbildung 52 zeigen, sind die Messkurven der beiden Liganden spiegelbildlich und zeigen keine wesentlichen Unterschiede in der Signalstärke.

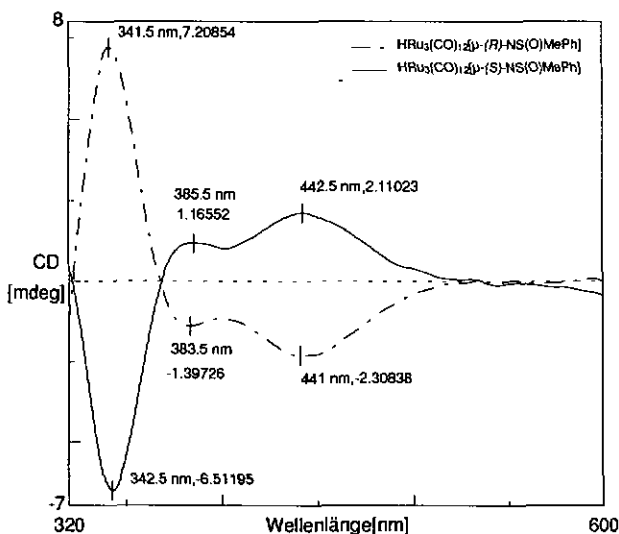


Abbildung 52, Circular-Dichroismus Spektren von 43.

Die gestrichelte Linie stellt das Spektrum von $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-(R)-NS(O)MePh}]$, die durchgezogene Linie das Spektrum von $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-(S)-NS(O)MePh}]$ dar, wobei Intensitätsmaxima bei ca. 442, 384 und 342 nm beobachtet werden. Für den Fall einer Racemisierung wäre zu erwarten, daß die Racemisierung während der Reaktion schon nahezu vollständig abläuft und kein CD-Signal mehr zu messen ist, oder daß die Racemisierungsgeschwindigkeit deutlich unterschiedlich ist und daher bei gleicher Konzentra-

tion ein unterschiedlich starkes Signal bei gleicher Wellenlänge beobachtet wird, was jedoch nicht der Fall ist. Über die absolute Konfiguration am Schwefelatom gibt jedoch auch das CD-Spektrum keinen Aufschluß.

2.4 Molekülstruktur von $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-(R)-NS(O)MePh}]$ (43)

Durch Übersichten einer Methylenchlorid-Lösung der *R*-Form von **43** mit Hexan und darauffolgender Kristallisation bei Raumtemperatur gelang es, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten. **43** (Abb. 53) kristallisiert in Form gelber, annähernd dreieckiger Kristalle in der nicht centrosymmetrischen orthorhombischen Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$ mit $a = 11.891(1) \text{ \AA}$, $b = 12.857(1) \text{ \AA}$, $c = 14.187(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Die Röntgenstrukturanalyse ergab, daß die absolute Konfiguration am Schwefelatom erhalten bleibt. So findet man für den sogenannten Flack-Parameter¹¹⁶, den absoluten Strukturparameter einen Wert von $-0.07(8)$. Mit der Kombination der Ergebnisse aus CD-Spektren und Röntgenstrukturanalyse kann man die absolute Struktur als gesichert ansehen.

Die asymmetrische Einheit in der Elementarzelle beinhaltet ein vollständiges Molekül. Mit $2.674(1) \text{ \AA}$ (Ru1-Ru2), $2.683(1) \text{ \AA}$ (Ru1-Ru3) und $2.831(1) \text{ \AA}$ liegen die Ruthenium-Ruthenium-Bindungen im Rahmen der üblichen Verhältnisse für Einfachbindungen. Das überdachende Stickstoffatom des Sulfoximin-Liganden liegt in einer Entfernung von $1.405(7) \text{ \AA}$ nicht ganz symmetrisch über dem Zentrum der von Ru1, Ru2 und Ru3 aufgespannten Dreiecksfläche, sondern etwas zu Ru1 und Ru3 hin verschoben.

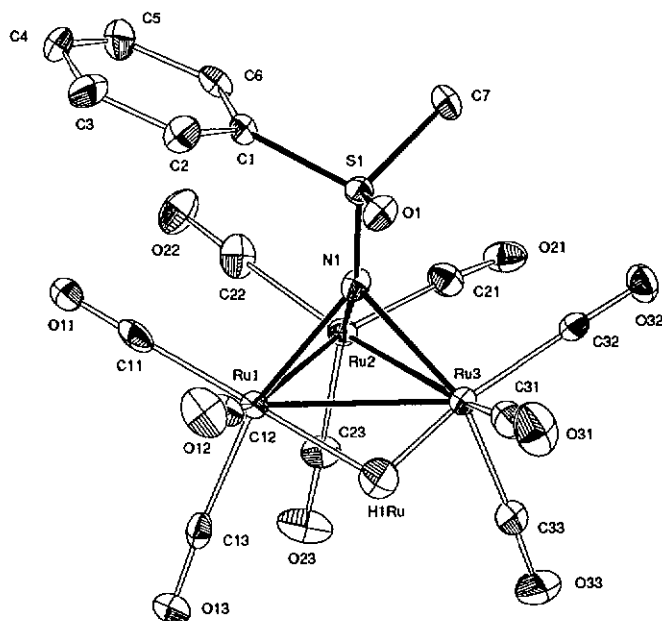


Abb 53: Molekülstruktur von $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-(R)-NS(O)MePh}]$ (**43**) als Zortep-Plot

Die einzelnen Bindungen des Stickstoffatoms zu den Rutheniumatomen variieren kaum und liegen mit 2.107(7) Å (Ru1-N1), 2.120(7) Å (Ru2-N1) und 2.112(7) Å (Ru3-N1) im normalen Bereich. Die asymmetrische Position des überdachenden Stickstoffatoms zeigt sich gut in den Bindungswinkeln des Stickstoffatoms zu den Rutheniumatomen. So ist der Winkel über der hydridverbrückten Bindung Ru1-Ru3 mit 84.3(3) ° (Ru1-N1-Ru3) gegenüber den beiden anderen Winkeln mit 78.5(2) ° (Ru1-N1-Ru2) und 78.7 ° (Ru2-N1-Ru3) um knapp 6 ° aufgeweitet. Der Stickstoff-Schwefel-Abstand (S1-N1) ist mit 1.566(7) Å im Vergleich zu einer Stickstoff-Schwefel-Einfachbindung von ca. 1.65-1.73 Å etwas verkürzt, was auf einen gewissen Doppelbindungscharakter schliessen läßt, der auf Grund der formalen Ladungsverteilung am Schwefel- und am Stickstoff-

atom erwartet wird. Mit 1.449(6) Å liegt die Sulfoxyl-Bindung (S1-O1) sehr gut im Bereich einer S=O-Doppelbindung. Die S-C-Bindungen weisen mit 1.760(1) Å (S1-C1) und 1.776(9) Å (S1-C7) keine signifikante Abweichung zum üblichen Schwefel-Kohlenstoff-Bindungsabstand auf. Aufgrund der sterischen Wechselwirkung des Phenylsystems mit dem Metall-Carbonyl-Fragment ist das in seiner lokalen Geometrie nahezu tetraedrische Schwefelatom etwas aus der direkten Bindungsachse zum Stickstoffatom herausgebogen. Das verbrückende Hydridatom zwischen Ru1 und Ru3 weist in den Bindungsabständen Ru1-H1Ru [1.89(7) Å] und Ru3-H1Ru [1.64(8) Å] die üblichen hohen Unterschiede in der Bindungslänge und den Standardabweichungen auf, die auf der zu niedrigen Signalintensität für Wasserstoffatome beruhen. Die wichtigsten Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 13 zusammengefaßt.

Tabelle 13: Wichtige Bindungs-abstände (Å) und -winkel (°) von 43.

Ru(1)-Ru(2)	2.674(1)	Ru(1)-H(1Ru)	1.89(7)
Ru(1)-Ru(3)	2.831(1)	Ru(3)-H(1Ru)	1.64(8)
Ru(2)-Ru(3)	2.682(1)	S(1)-O(1)	1.449(6)
Ru(1)-N(1)	2.107(7)	S(1)-N(1)	1.566(7)
Ru(2)-N(1)	2.120(7)	S(1)-C(1)	1.760(9)
Ru(3)-N(1)	2.112(7)	S(1)-C(7)	1.776(9)
N(1)-Ru(1)-Ru(2)	51.0(2)	Ru(1)-Ru(3)-H(1Ru)	40(3)
N(1)-Ru(1)-Ru(3)	47.9(2)	S(1)-N(1)-Ru(1)	124.5(4)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	58.24(3)	S(1)-N(1)-Ru(2)	144.6(5)
N(1)-Ru(1)-H(1Ru)	81(2)	S(1)-N(1)-Ru(3)	125.8(4)
Ru(2)-Ru(1)-H(1Ru)	83(2)	Ru(1)-N(1)-Ru(2)	78.5(2)
Ru(3)-Ru(1)-H(1Ru)	34(2)	Ru(1)-N(1)-Ru(3)	84.3(3)
N(1)-Ru(2)-Ru(1)	50.5(2)	Ru(3)-N(1)-Ru(2)	78.7(2)
N(1)-Ru(2)-Ru(3)	50.5(2)	O(1)-S(1)-N(1)	115.1(4)
Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	63.81(3)	O(1)-S(1)-C(1)	108.2(4)
N(1)-Ru(3)-Ru(2)	50.8(2)	N(1)-S(1)-C(1)	108.0(4)
N(1)-Ru(3)-Ru(1)	47.8(2)	O(1)-S(1)-C(7)	110.2(4)
Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	57.95(3)	N(1)-S(1)-C(7)	108.6(4)
N(1)-Ru(3)-H(1Ru)	87(3)	C(1)-S(1)-C(7)	106.3(4)
Ru(2)-Ru(3)-H(1Ru)	87(3)		

3. CLUSTER MIT $\mu_3\text{-}\eta^2$ -STICKSTOFF-SCHWEFEL-LIGANDEN

3.1 Synthese und Charakterisierung von $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{R}]$ (45: R = Ph, 46: R = Tol; 47: R = Mes)

Der bei der Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit stickstoffhaltigen Substraten oft beobachtete Abbau des Metallgerüsts zu ein- und zweikernigen Rutheniumkomplexen¹¹⁶ tritt auch bei der Umsetzung mit Hydrazin und seinen organischen Derivaten RHNNH_2 (R = H, Ph, p-MeOC₆H₄) nicht ein, sondern führt zu Dreikernclustern des Typs $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HNNHR}]$ ⁹². Analog zu der bekannten Reaktion führt die Umsetzung von Dodecacarbonyltriruthenium in siedendem THF mit Sulfonsäurehydraziden zu den Verbindungen $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{R}]$ (45: R = Ph, 46: R = Tol; 47: R = Mes) (Abb. 54).

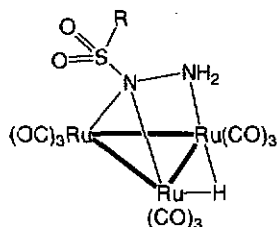
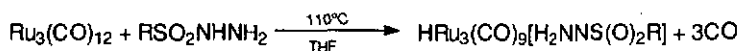


Abb. 54

Die Reaktion verläuft als oxidative Addition des Sulfonsäurehydrazids an Trirutheniumdodecacarbonyl unter Spaltung einer N-H-Bindung und unter Eliminierung von drei CO-Gruppen. Setzt man die Verbindungen im Druckschlenkrohr bei erhöhter Reaktionstemperatur (110 °C) um, läßt sich die Ausbeute von 4S-47 auf 80-90% steigern. Nach dünnsschichtchromatographischer Reinigung fallen die Substanzen als gelbe, mäßig luftempfindliche Feststoffe an, die in polaren organischen Solventien gut löslich sind. Das Infrarotspektrum zeigt für 4S-47 das für das $\text{Ru}_3(\text{CO})_9$ -Gerüst charakteristische $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsmuster mit Schwingungen im Bereich von $\nu = \sim 2100 - \sim 1960 \text{ cm}^{-1}$; die NH_2 - und SO_2 -Gruppierungen in 4S-47 geben sich durch je zwei typische Schwingungen im $\nu(\text{NH})$ - (ca. 3295 und 3230 cm^{-1}) bzw. $\nu(\text{SO})$ -Bereich (ca. 1340 und 1150 cm^{-1}) zu erkennen. Im ^1H -NMR-Spektrum von 4S-47 findet man alle erwarteten Signale in akzeptabler Auflösung wieder. So zeigt 4S im Phenylbereich eine zufriedenstellende Auflösung in der die m-Protonen durch ihre Kopplung ohne Schwierigkeiten identifiziert werden können ($\delta = 7.68$, t, $^3J_{\text{HH}}$: 7.6 Hz); eine einwandfreie Zuordnung der o- und p-Protonen ist nicht möglich, da sie ein überlagerndes Multiplett bei $\delta = 7.80$ zeigen. 46 zeigt für seinen Tolyrest keine über die vicinale Kopplung hinausgehende Feinaufspaltung ($\delta = 7.66$, d, $^3J_{\text{HH}}$: 7.9 Hz; $\delta = 7.44$, d, $^3J_{\text{HH}}$: 8.1 Hz), in 47 findet man das erwartete Singulett für die m-Protonen des Mesitylrestes bei $\delta = 7.06$. Ausser den Resonanzen des jeweiligen Substituenten R beobachtet man noch die Signale der Protonen der NH_2 -Gruppierung ($\delta = 4.11$, 4S; $\delta = 4.09$, 46; $\delta = 3.89$, 47), sowie das Signal der Hydridbrücke ($\delta = -13.07$, 4S; $\delta = -13.10$, 46; $\delta = -12.82$, 47). Die spektroskopischen Werte sind in Tabelle 14 zusammengefaßt.

Setzt man 47 mit einem 30 prozentigem Überschuß einer etherischen Lösung von HBF_4 (54%) um, entsteht der kationische Cluster $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{N-NS(O)}_2\text{Mes}]\text{BF}_4$ (48) (Abb. 55), der in Methylenchlorid ausreichend löslich ist, um ihn durch Kristallisation bei Raumtemperatur zu reinigen. 48 kristallisiert in Form feiner gelber Nadeln. Die Schwingungsresonanzen im IR-Spektrum zeigen die bei einer Proto-

nierung des Metallgerüsts erwartete Verschiebung zu höheren Wellenzahlen. Bei den im Feststoff-IR-Spektrum gefundenen zwei Schwingungen bei 3241 cm^{-1} und 3133 cm^{-1} dürfte es sich um die ν_{NH} -Schwingungen handeln, die ν_{SO} -Schwingungen finden sich bei 1344 und 1159 cm^{-1} . Im ^1H -NMR-Spektrum findet man alle Protonen des Liganden zu tieferem Feld verschoben, wobei sich in der Verschiebung die relative Position des Liganden zum Cluster zeigt. Das am stärksten verschobene Signal zeigt die NH_2 -Gruppe, die man bei $\delta = 5.30$ wiederfindet. Der abnehmende Einfluß spiegelt sich in dem Unterschied zwischen den Signalen Ligand-Protonen wieder. So findet man die ortho-ständige Methylgruppe des Mesitylrestes um ca. 0.05 ppm verschoben bei $\delta = 2.71$, das m-Proton des Aromaten findet sich bei $\delta = 7.16$ um 0.1 ppm im Vergleich zu **47** verschoben. Die para-ständige Methylgruppe liegt bei $\delta = 2.36$ und ist damit nahezu lagestabil. Die beiden verbrückenden Hydridatome sind magnetisch äquivalent und geben unter den experimentellen Bedingungen ein einziges Signal bei $\delta = -14.99$. Das Integralverhältnis der Signale entspricht sehr gut dem erwarteten Verhältnis von $1:2:6:3:2$ (Aromat: NH_2 :o-Me:p-Me: H^-).

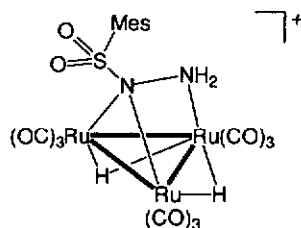


Abb. 55: Strukturvorschlag für das Kation von **48**.

Tabelle 14: IR- und ^1H -NMR Daten der Cluster 45-47

	IR ^a	^1H -NMR ^b
45	$\nu(\text{NH})$: 3295(w), 3232(w); $\nu(\text{CO})$: 2091(m), 2064(s), 2041(vs), 2011(s), 2001(s), 1967(m); $\nu(\text{SO})$: 1341(m), 1150(m)	7.80(m, 3H), 7.68(t, 2H, $^3J_{\text{HH}}$: 7.6 Hz), 4.11(s, 2H), -13.07(s, 1H)
46	$\nu(\text{NH})$: 3295(w), 3231(w); $\nu(\text{CO})$: 2091(m), 2064(s), 2040(vs), 2011(s), 2000(s), 1967(m); $\nu(\text{SO})$: 1341(m), 1148(m)	7.66(d, 2H, $^3J_{\text{HH}}$: 7.9 Hz), 7.44(d, 2H, $^3J_{\text{HH}}$: 8.1 Hz), 4.09(s, 2H), 2.48(s, 3H), -13.10(s, 1H)
47	$\nu(\text{NH})$: 3293(w), 3230(w); $\nu(\text{CO})$: 2090(m), 2062(s), 2039(vs), 2009(s), 1999(sh), 1967(m); $\nu(\text{SO})$: 1345(m), 1162(m)	7.06(s, 2H), 3.89(s, 2H), 2.65(s, 6H), 2.34(s, 3H), -12.82(s, 1H)
48	$\nu(\text{NH})$: 3241(w), 3133(w); $\nu(\text{CO})$: 2144(m), 2112(s), 2092(vs), 2055(s), 2035(vs); $\nu(\text{SO})$: 1344(m), 1159(m)	7.16(s, 2H), 5.30(s, 2H), 2.71(s, 6H), 2.36(s, 3H), -14.99(s, 2H)

^a) $\nu(\text{CO})$ in CH_2Cl_2 -Lösung, $\nu(\text{NH})$ und $\nu(\text{SO})$ als KBr-Preßling in cm^{-1} ; ^b) in CDCl_3 , 400MHz

3.2 Molekülstruktur von $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Mes}]$ (**47**)

Die Molekülstruktur von **47** konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls gelöst werden, der durch langsame Kristallisation bei Raumtemperatur aus einer Dichlormethanolösung erhalten werden konnte, die mit Hexan übersättigt wurde. **47** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit $a = 16.338(1) \text{ \AA}$, $b = 15.298(2) \text{ \AA}$, $c = 20.140(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90.196(1)^\circ$. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zeigt ein ungleichseitiges Ru_3 -Dreieck mit einer $\mu_3\text{-}\eta^2$ -Hydrazidokappe, neun terminalen Carbonylliganden, sowie einer μ_2 -Hydridbrücke (Abb. 56).

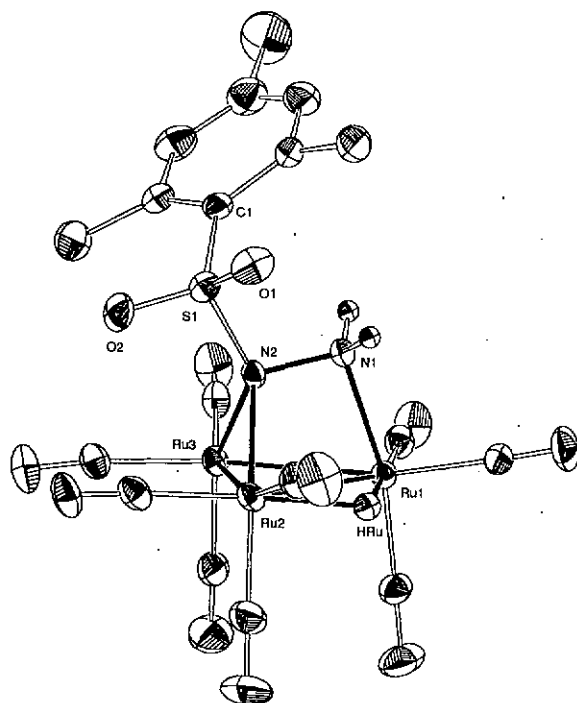


Abb. 56: Molekülstruktur von (**47**) als ZORTEP-Plot

Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle enthält zwei unabhängige Moleküle, die sich in der Orientierung des Sulfonsäurerestes in Bezug auf den Hydridliganden unterscheiden. Die Ru-Ru-Abstände liegen mit 2.65-2.91 Å im Erwartungsbereich von Ruthenium-Ruthenium-Bindungen (Tab. 15). Das verbrückende Hydrid liegt nahezu symmetrisch zwischen Ru(1) und Ru(2) [Ru(1)-HRu 1.77(5), Ru(2)-HRu 1.87(5)]. Der Abstand des Stickstoffatoms N(1) zu Ru(1) beträgt 2.147(4) Å, während die Abstände des verbrückenden Stickstoffatoms N(2) zu den Rutheniumatomen Ru(2) und Ru(3) 2.165(4) Å bzw. 2.143(4) Å betragen; die Ru(2)-N(2)-Ru(3)-Brücke liegt deutlich unsymmetrisch über dem Metallgerüst. Die Bindungsabstände N(1)-N(2) und N(2)-S(1) liegen mit 1.465(5) Å bzw. 1.716(4) Å im üblichen Bereich für N-N bzw. N-S-Einfachbindungen.

Im Vergleich zu den früher beschriebenen Hydrazidoclustern $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HNNHR}]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Ph}, p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$) sind in den Derivaten **45-47** die Hydrazidofragmente anders angeordnet. In **45-47** liegt eine NH_2 -Gruppierung vor, die terminal an Ru(1) koordiniert ist, das die Sulfoxygruppe tragende N-Atom ist verbrückend an Ru(2) und Ru(3) gebunden. Dagegen sind in den schwefelfreien Hydrazidkomplexen die beiden H-Atome der Hydrazidogruppierung an zwei N-Atome gebunden, der den Substituenten R tragende Stickstoff ist terminal koordiniert (Abb. 57).

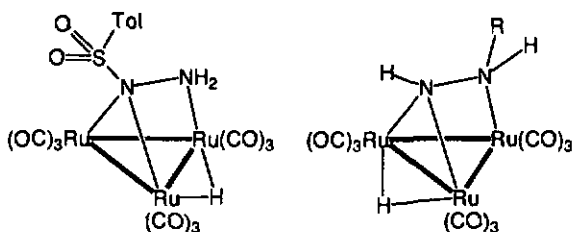


Abb. 57

Ein weiterer Strukturunterschied liegt in der Position der Hydridbrücke in Bezug auf die Ru-N-Ru-Brücke beider Systeme. Eine ähnliche Koordination wie in **45-47** wurde

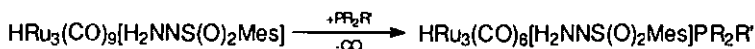
bisher nur bei dem aus Diethyldiimin und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ zugänglichen Cluster $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-EtNNHET}]$ von H. Vahrenkamp et al. beobachtet¹¹⁷.

Tabelle 15: Wichtige Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 47.

Molekül 1		Molekül 2	
Ru(1)-Ru(2)	2.9112(6)	Ru(1A)-Ru(2A)	2.7371(6)
Ru(1)-Ru(3)	2.7409(5)	Ru(1A)-Ru(3A)	2.8945(5)
Ru(2)-Ru(3)	2.6542(6)	Ru(2A)-Ru(3A)	2.6651(6)
Ru(1)-N(1)	2.147(4)	Ru(1A)-N(1A)	2.145(4)
Ru(2)-N(2)	2.165(4)	Ru(2A)-N(2A)	2.147(4)
Ru(3)-N(2)	2.143(4)	Ru(3A)-N(2A)	2.163(4)
Ru(1)-HRu	1.77(5)	Ru(1A)-HRuA	1.65(6)
Ru(2)-HRu	1.87(5)	Ru(3A)-HRuA	1.98(6)
N(1)-N(2)	1.465(5)	N(1A)-N(2A)	1.463(5)
S(1)-N(2)	1.716(4)	S(1A)-N(2A)	1.707(4)
S(1)-O(1)	1.439(4)	S(1A)-O(1A)	1.431(4)
S(1)-O(2)	1.428(4)	S(1A)-O(2A)	1.430(4)
S(1)-C(1)	1.771(5)	S(1A)-C(1A)	1.779(6)
Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)		Ru(3A)-Ru(1A)-Ru(2A)	56.41(2)
Ru(3)-Ru(1)-HRu	94(2)	Ru(2A)-Ru(1A)-HRuA	98(2)
Ru(2)-Ru(1)-HRu	38(2)	Ru(3A)-Ru(1A)-HRuA	41(2)
N(1)-Ru(1)-Ru(3)	72.3(1)	N(1A)-Ru(1A)-Ru(2A)	71.64(11)
N(1)-Ru(1)-Ru(2)	69.4(1)	N(1A)-Ru(1A)-Ru(3A)	69.82(10)
Ru(3)-Ru(2)-Ru(1)	58.8(1)	Ru(3A)-Ru(2A)-Ru(1A)	64.78(2)
Ru(3)-Ru(2)-HRu	94(2)	Ru(2A)-Ru(3A)-HRuA	92(2)
Ru(1)-Ru(2)-HRu	36(2)	Ru(1A)-Ru(3A)-HRuA	33(2)
N(2)-Ru(2)-Ru(3)	51.6(1)	N(2A)-Ru(2A)-Ru(3A)	52.08(10)
N(2)-Ru(2)-Ru(1)	64.61(9)	N(2A)-Ru(2A)-Ru(1A)	68.47(10)
Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	65.29(2)	Ru(2A)-Ru(3A)-Ru(1A)	58.813(13)
N(2)-Ru(3)-Ru(2)	52.4(1)	N(2A)-Ru(3A)-Ru(2A)	51.54(10)
N(2)-Ru(3)-Ru(1)	68.3(1)	N(2A)-Ru(3A)-Ru(1A)	65.12(10)
O(2)-S(1)-O(1)	119.4(3)	O(1A)-S(1A)-O(2A)	119.0(3)
O(1)-S(1)-N(2)	106.6(2)	O(1A)-S(1A)-N(2A)	105.1(2)
O(2)-S(1)-N(2)	104.8(2)	O(2A)-S(1A)-N(2A)	106.4(2)
O(1)-S(1)-C(1)	109.4(3)	O(1A)-S(1A)-C(1A)	111.8(3)
O(2)-S(1)-C(1)	112.4(2)	O(2A)-S(1A)-C(1A)	109.4(3)
N(2)-S(1)-C(1)	102.6(2)	N(2A)-S(1A)-C(1A)	103.7(2)
N(2)-N(1)-Ru(1)	99.2(2)	N(2A)-N(1A)-Ru(1A)	99.6(2)
N(1)-N(2)-Ru(2)	107.0(2)	N(1A)-N(2A)-Ru(2A)	105.2(3)
N(1)-N(2)-Ru(3)	106.8(2)	N(1A)-N(2A)-Ru(3A)	107.3(3)
N(1)-N(2)-S(1)	109.6(3)	N(1A)-N(2A)-S(1A)	110.5(3)
Ru(3)-N(2)-Ru(2)	76.06(12)	Ru(3A)-N(2A)-Ru(2A)	76.39(12)
S(1)-N(2)-Ru(2)	119.8(2)	S(1A)-N(2A)-Ru(2A)	132.9(2)
S(1)-N(2)-Ru(3)	132.2(2)	S(1A)-N(2A)-Ru(3A)	119.0(2)

3.3 Synthese und Charakterisierung von $\text{HRu}_3(\text{CO})_8[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Mes}]\text{PR}_2\text{R}'$
 [49, R = Ph, R' = Ph; 50, R = Ph, R' = C₂Ph; 51, R = Ph, R' = Co₂(CO)₆(μ₂-η²-CCPh)]

Der dreikernige Sulfonsäurehydrazidocuster $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Mes}]$ (47) reagiert bereits unter milden Reaktionsbedingungen mit monodentaten Phosphinen unter Substitution einer CO-Gruppe zu den Clustern $\text{HRu}_3(\text{CO})_8[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Mes}]\text{PR}_2\text{R}'$ (49, R = Ph, R' = Ph; 50, R = Ph, R' = C₂Ph), die in guter Ausbeute als gelbe Feststoffe anfallen und dünnschichtchromatographisch getrennt werden können (Abb. 58).



So bildet sich 49 in siedendem THF binnen 90 Minuten aus 47 in Gegenwart eines Äquivalents PPh₃, wohingegen die Umsetzung von 47 mit Diphenyl-phenylethynyl-phosphin zu 50 bereits bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden zu einer nahezu quantitativen Umsetzung führt. 49 stellt ein thermisch nahezu stabiles Produkt dar, dessen Handhabung keinerlei Probleme bereitet, während sich 50 bereits bei einer Temperatur von mehr als 50 °C in mehrere, noch nicht identifizierte Produkte umwandelt. Der direkt am Phosphoratom gebundene Phenylethynylid-Rest ermöglicht die Umsetzung mit Dicobaltoctacarbonyl, das mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen unter Abspaltung zweier CO-Gruppen ein stark verzerrtes tetraedrisches C₂Co₂(CO)₆-Fragment bildet. Die Anlagerung von Co₂(CO)₆-Einheiten an C-C-Dreifachbindungen wird wegen der guten Stabilität der gebildeten Cluster in einigen Fällen als Schutzgruppenreaktion in der organischen Chemie verwendet. Setzt man 50 mit der 1.5 fachen Menge an

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Toluol um, bildet sich innerhalb weniger Stunden der $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -substituierte Cluster $\text{HRu}_3(\text{CO})_8[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Mes}]\text{PPh}_2[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-CCPh})]$ (**51**) (Abb. 56), der säulenchromatographisch getrennt werden kann.

Der tief rot-violette Cluster **51** kann zur zusätzlichen Reinigung aus einem Gemisch von Dichlormethan/Hexan bei -20°C umkristallisiert werden.

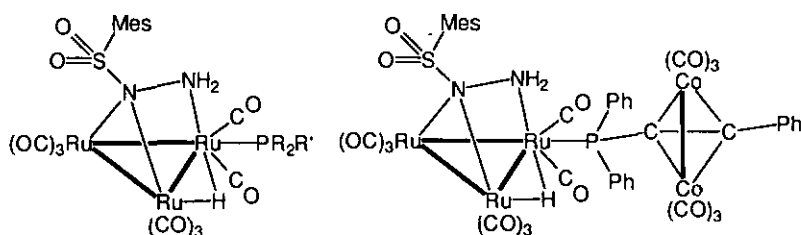


Abb. 58

Das Fortschreiten der Reaktion läßt sich mittels IR-Spektroskopie in allen Fällen gut verfolgen, da das $\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{PR}_2\text{R}'$ -Fragment der entstehenden Cluster ein sehr typisches Absorptionsmuster im Bereich der Carbonylstreckschwingungen mit Banden bei $\nu = \text{ca. } 2071(\text{m}), 2036(\text{vs}), 2011(\text{s}), 1987(\text{m})$ und $1968(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$ zeigt, das im Falle von **51** durch CO-Streckschwingungen des Dicobalthexacarbonyl-Fragments mit Schwingungsresonanzen bei $2096(\text{m})$ und $2062(\text{s})$ ergänzt wird. Die weiteren Streckschwingungen des $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Fragments überlagern mit den Schwingungen des $\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{PR}_2\text{R}'$ -Fragments. Weiterhin zeigt sich bei **50** im Lösungsmittelspektrum die C-C-Dreifachbindung als schwache Bande bei 2170 cm^{-1} . Im KBr-Feststoffspektrum lassen sich die NH_2 -Schwingungen bei $\nu = 3262\text{-}3277$ und $3182\text{-}3196 \text{ cm}^{-1}$ sowie die Schwingungen für das SO_2 -Fragment bei $\nu = 1333\text{-}1336$ und $1158\text{-}1161 \text{ cm}^{-1}$ wiederfinden. Im

^1H -NMR-Spektrum findet man die erwarteten Verhältnisse mit allen Ligandsignalen und einem guten Integralverhältnis. So findet sich auch die NH_2 -Gruppierung mit einem Signal bei $\delta = \text{ca. } 3.31\text{--}3.36$ als breites Signal wieder. Die Hydridatome geben sich durch die Kopplung zu dem Phosphin-Liganden als Dubletts bei $\delta = -12.27$ (49), -12.44 (50) und -12.41 (51) zu erkennen. Im Bereich der aromatischen Protonen zeigt sich bei 49 ein Multipllett bei $\delta = 7.42$. Bei 50 und 51 erscheinen die beiden unterschiedliche Phenylreste leicht verschoben und etwas besser aufgespalten. So findet man bei 50 die Signale für die beiden direkt an das Phosphoratom gebundene Phenylgruppen als Multipllett bei $\delta = 7.46$, wohingegen ein breites Multipllett bei $\delta = 7.77$ den meta- und ortho-Protonen des Ethinyl-Phenyls und ein gut aufgespaltenes Signal bei $\delta = 7.65$ (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}}: 7.6\text{Hz}$, $^4J_{\text{HH}}: 1.9\text{Hz}$) den ortho-Protonen des Ethinyl-Phenyls zugeordnet werden kann. Bei 51 gestaltet sich die Zuordnung wegen der zu geringen Aufspaltung etwas schwieriger. Es erscheinen im Spektrum drei Multipletts, die aus überlagerten Signalen bestehen und grob wie folgt zugeordnet werden können: Das bei $\delta = 7.67$ erscheinende Multipllett besteht aus einem Dublett, das durch ein komplexes Tripllett überlagert wird und den ortho- sowie dem para-Proton des Ethinyl-Phenyls zugeordnet werden kann. Das bei $\delta = 7.45$ erscheinende Multipletts wird durch ein breites Multipllett bei $\delta = 7.34$ überlagert. Die grob zu erkennende Dublett-Struktur und das auf vier Protonen hinweisende Integral deuten darauf hin, daß es sich um die ortho-Protonen der direkt an das Phosphoratom gebundenen Phenylgruppen handelt, während das Multipllett bei $\delta = 7.34$ mit einem Integral das 8 Protonen entspricht, den ortho- und para-Protonen der P-Phenylgruppen und den meta-Protonen des Ethinyl-Phenyls zugeordnet werden kann. Die Phosphin-Liganden erscheinen im ^1H -entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum als Singulets bei $\delta = 33.3$ (49), 8.8 (50) und 35.3 (51). Im Vergleich der Werte von 50 und 51 zeigt sich sehr schön die erwartete Hochfeldverschiebung des Phosphoratoms, die durch die Einführung des $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Fragments an die zum Phosphoratom direkt benachbarte C-C-Dreifachbindung verursacht wird. Die IR- und NMR-Werte sind in Tabelle 16 zusammengefaßt.

Tabelle 16: IR- und ^1H -NMR Daten der Cluster 49-51.

	IR ^a	^1H -NMR ^b	^3IP - $\{^1\text{H}\}$ -NMR ^d
49	$\nu(\text{NH})$: 3277(w), 3192(w); $\nu(\text{CO})$: 2071(s), 2035(vs), 2011(s), 1986(s), 1967(m); $\nu(\text{SO})$: 1335(m), 1161(m)	7.42(m, 15H), 6.90(s, 2H), 3.36(s, 2H), 2.37(s, 6H), 2.33(s, 3H), -12.27 (d, $^2\text{J}_{\text{PH}}$: 14.01Hz)	33.3(s)
50	$\nu(\text{NH})$: 3262(w), 3196(w); $\nu(\text{CO})$: 2170(w), 2072(s), 2036(vs), 2013(s), 1988(s), 1970(m); $\nu(\text{SO})$: 1333(m), 1158(m)	7.77(m, 3H), 7.65(dd, 2H, $^3\text{J}_{\text{HH}}$: 7.6Hz, $^4\text{J}_{\text{HH}}$: 1.9Hz), 7.46(m, 10H), 6.85(s, 2H), 3.38(s, 2H), 2.37(s, 6H), 2.28(s, 3H), -12.44(d, 1H, $^2\text{J}_{\text{PH}}$: 15.3 Hz)	8.8(s)
51	$\nu(\text{NH})$: 3271(w), 3182(w); $\nu(\text{CO})$: 2096(m), 2071(s), 2062(s), 2038(vs), 2009(s), 1987(m), 1967(m); $\nu(\text{SO})$: 1336(m), 1162(m)	7.67(m, 3H), 7.45(m, 4H), 7.34(m, 8H), 6.89(s, 2H), 3.31(s, 2H), 2.34(s, 3H), 2.27(s, 6H), -12.41(d, $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 15.5Hz)	35.3(s)

^a $\nu(\text{CO})$ in CH_2Cl_2 -Lösung, $\nu(\text{NH})$ und $\nu(\text{SO})$ als KBr-Preßling in cm^{-1} ; ^b in CDCl_3 ; ^d in CDCl_3 , bezogen auf 85%ige H_3PO_4

3.4 Molekülstruktur von $\text{HRu}_3(\text{CO})_8[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Mes}]\text{PPh}_3$ (49) und $\text{HRu}_3(\text{CO})_8[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Mes}]\text{PPh}_2[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-CCPh})]$ (51)

Durch Übersichten einer Methylenchloridlösung von 49 mit Hexan und Kristallisation bei Raumtemperatur wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. 49 kristallisiert mit einem Molekül pro asymmetrischen Einheit in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 9.509(1) \text{ \AA}$, $b = 22.132(2) \text{ \AA}$, $c = 18.382(2) \text{ \AA}$, $\beta = 98.85(1)^\circ$ (Abb. 59).

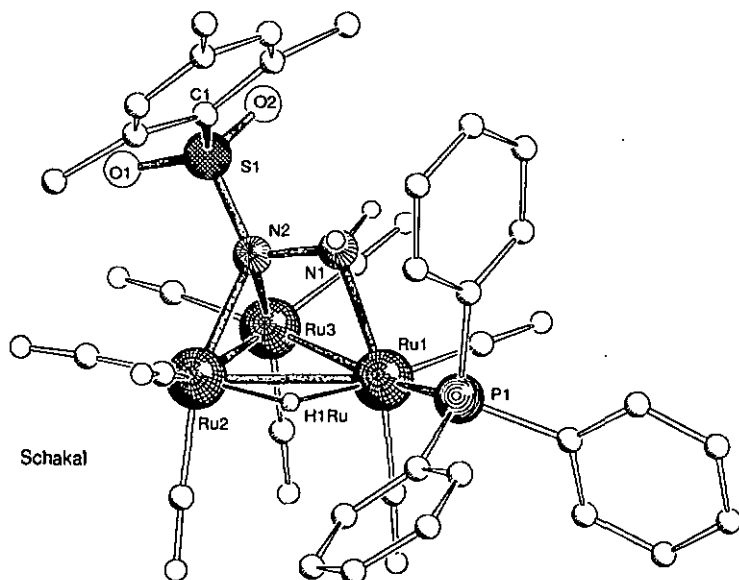


Abb. 59: Molekülstruktur von $\text{HRu}_3(\text{CO})_8[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Mes}]\text{PPh}_3$ (49)

Die drei Rutheniumatome bilden ein ungleichschenkliges Dreieck, das von dem Sulfonsäurehydrazido-Liganden wie in der Stammverbindung **47** henkelartig überbrückt wird. Der Phosphin-Ligand ist in einer äquatorialen Position an Ru1 gebunden, entgegen den Bindungsverhältnissen in den meisten phosphin-substituierten Clustern ist das Phosphin jedoch nicht an das Rutheniumatom gebunden, das das verbrückende Stickstoffatom trägt, sondern an das Rutheniumatom, das das terminal gebundene Stickstoffatom trägt (Ru1); der Bindungsabstand liegt mit 2.372(2) Å (Ru1-P1) im normalen Bereich für Ruthenium-Phosphor-Einfachbindungen. Die Bindungslängen des Metallgerüsts unterscheiden sich mit 2.9187(7) Å (Ru1-Ru2), 2.7429(7) Å (Ru1-Ru3) und 2.6529(7) Å (Ru2-Ru3) nur unwesentlich von denen in **47**. Die Metall-Hydrid-Bindungen sind mit 1.77(5) Å (Ru1-H1Ru) und 1.65(5) Å (Ru2-H1Ru) etwas kürzer, das Hydridatom liegt nahezu symmetrisch zwischen Ru1 und Ru2. Das verbrückende Stickstoffatom N2 liegt mit Bindungslängen von 2.152(4) Å symmetrisch über der Bindung zwischen Ru2 und Ru3. Die N-N-Bindung [1.464(6) Å], die N-S-Bindung [1.708(4) Å] und die S-O-Bindungen [1.428(5) Å] liegen im üblichen Bereich. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 16 zusammengefaßt.

Tabelle 16: Wichtige Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 49.

Ru(1)-Ru(2)	2.9187(7)	Ru(1)-H(1Ru)	1.77(5)
Ru(1)-Ru(3)	2.7429(7)	Ru(2)-H(1Ru)	1.65(5)
Ru(2)-Ru(3)	2.6529(7)	N(1)-N(2)	1.464(6)
Ru(1)-P(1)	2.372(2)	S(1)-O(1)	1.427(5)
Ru(1)-N(1)	2.186(4)	S(1)-O(2)	1.428(5)
Ru(2)-N(2)	2.152(4)	S(1)-N(2)	1.708(4)
Ru(3)-N(2)	2.152(4)	S(1)-C(1)	1.788(6)
Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	55.78(2)	Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	65.47(2)
P(1)-Ru(1)-Ru(2)	113.85(4)	N(2)-Ru(3)-Ru(2)	51.95(12)
P(1)-Ru(1)-Ru(3)	164.73(4)	N(2)-Ru(3)-Ru(1)	68.94(11)
N(1)-Ru(1)-P(1)	95.28(12)	O(2)-S(1)-O(1)	117.7(3)
N(1)-Ru(1)-Ru(2)	69.56(11)	O(1)-S(1)-N(2)	105.2(3)
N(1)-Ru(1)-Ru(3)	71.02(11)	O(2)-S(1)-N(2)	106.9(3)
N(1)-Ru(1)-H(1Ru)	79(2)	O(1)-S(1)-C(1)	111.5(3)
P(1)-Ru(1)-H(1Ru)	85(2)	O(2)-S(1)-C(1)	109.0(3)
Ru(2)-Ru(1)-H(1Ru)	30(2)	N(2)-S(1)-C(1)	105.7(2)
Ru(3)-Ru(1)-H(1Ru)	86(2)	N(2)-N(1)-Ru(1)	98.9(3)
Ru(3)-Ru(2)-Ru(1)	58.75(2)	Ru(2)-N(2)-Ru(3)	76.09(14)
N(2)-Ru(2)-Ru(3)	51.96(12)	S(1)-N(2)-Ru(2)	131.0(2)
N(2)-Ru(2)-Ru(1)	65.36(11)	S(1)-N(2)-Ru(3)	118.7(2)
N(2)-Ru(2)-H(1Ru)	86(2)	N(1)-N(2)-Ru(2)	109.1(3)
Ru(3)-Ru(2)-H(1Ru)	92(2)	N(1)-N(2)-Ru(3)	105.0(3)
Ru(1)-Ru(2)-H(1Ru)	33(2)	N(1)-N(2)-S(1)	110.6(3)

Von **51** konnten durch Kristallisation aus einer Mischung von Dichlormethan und Hexan bei -20°C zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, mit $a = 12.572(2)$ Å, $b = 13.724(3)$ Å, $c = 19.114(4)$ Å, $\alpha = 78.34(1)^\circ$, $\beta = 70.90(1)^\circ$, $\gamma = 66.08(1)^\circ$ mit einem Clustermolekül und einem Molekül Dichlormethan pro asymmetrischer Einheit (Abb. 60). Auf die Darstellung des Dichlormethanmoleküls und dessen Diskussion wird verzichtet.

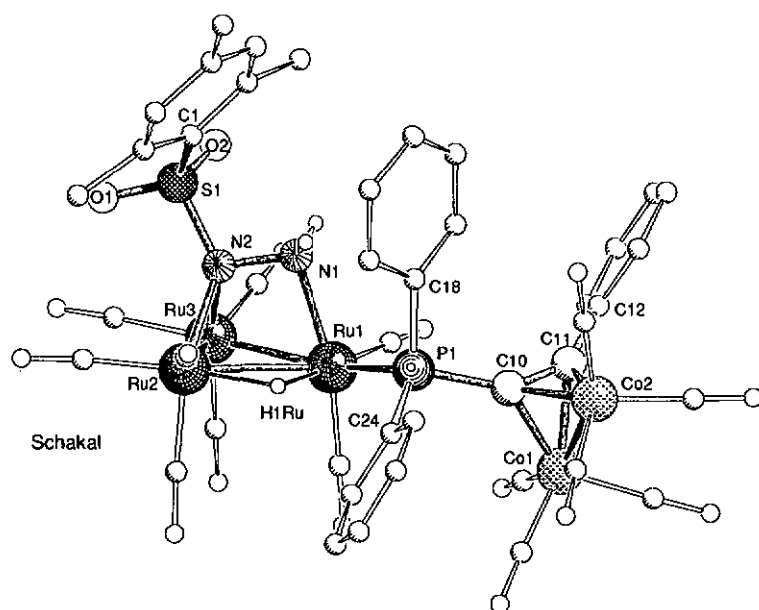


Abb. 60: Molekülstruktur von
 $\text{HRu}_3(\text{CO})_8[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS(O)Mes}]\text{PPh}_2[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-CCPh})]$ (**51**)

Wie in **47** und **49** zeigt sich auch in **51** ein stark ungleichseitiges Dreieck. Die Unterschiede in den Ruthenium-Ruthenium-Bindungen in **51** sind annähernd denen in **47** und **49** analog. Der Phosphin-Ligand ist wie in **49** äquatorial an das Rutheniumatom (Ru1) gebunden, welches das terminale Stickstoffatom (N1) trägt. Die Bindungsverhältnisse des Hydrazido-Liganden entsprechen, unter Berücksichtigung der Standardabweichungen, denen in **47** und **49**. Im Gegensatz zu **47** und **49** war es jedoch möglich, die Lage des Hydrid-Liganden mit einer höheren Präzision zu ermitteln. Das Hydridatom liegt mit Bindungslängen von 1.78(7) Å (Ru1-H1Ru) und 1.79(7) Å (Ru2-H1Ru) absolut symmetrisch zwischen den beiden Rutheniumatomen Ru1 und Ru2. Die Ru1-P1-Bindung

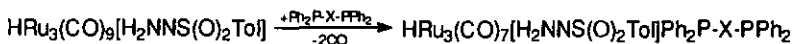
ist mit 2.387(1) Å im Rahmen der normalen Verhältnisse und nur unwesentlich länger als in 49. Das $\text{C}_2\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Fragment zeigt die erwartete Geometrie wobei die $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Einheit von der $\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{P}$ -Einheit wegzeigt. Mit 2.466(1) Å repräsentiert der $\text{Co}_1\text{-Co}_2$ -Abstand eine durchschnittliche Co-Co-Einfachbindung. Die Bindungsabstände der Cobaltatome zu den Ethin-Kohlenstoffatomen liegen mit 1.95-1.99 Å im normalen Rahmen für die Ethin- $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Gruppe. Durch die Koordinierung des $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Fragments verändert sich sowohl die geometrische als auch die elektronische Umgebung der C-C-Dreifachbindung, was sich darin ausdrückt, daß es im Vergleich zu einer normalen C-C-Dreifachbindung von 1.20 Å zu einer deutlichen Aufweitung der Bindung zwischen C10 und C11 kommt, die mit 1.341(8) Å der Länge einer normalen isolierten C-C-Doppelbindung von 1.337 Å (Ethen) sehr nahe kommt. So findet man auch, daß die Bindung von C10 zu P1 mit 1.802(5) Å deutlich unter den Werten für P- C_{al} -Einfachbindungen von 1.85-1.9 Å und sogar unter denen für P- C_{ar} -Einfachbindungen von 1.82-1.84 Å liegt. Die Bindungslänge von C11 zu C12 ist mit 1.471(8) Å gegenüber einer $\text{C}_{\text{al}}\text{-C}_{\text{al}}$ -Einfachbindung von 1.53 Å und auch der einer $\text{C}_{\text{al}}\text{-C}_{\text{ar}}$ -Bindung von 1.50 Å deutlich kürzer. Vergleicht man diese Werte mit Beispielen aus der organischen Chemie, findet man, daß die Bindungslängen von 1.342 Å und 1.471 Å sehr gut den Verhältnissen im Butadien entsprechen, dessen Doppelbindung mit 1.337 Å der im Ethen sehr gut entspricht und in dessen zentrale Bindung, die formell einer Einfachbindung entspricht mit 1.476 Å deutlich verkürzt ist. Betrachtet man sich die Bindungswinkel um C10 und C11, dann findet man, daß die Bindungswinkel C(11)-C(10)-P(1) mit 144.2(4)° und C(10)-C(11)-C(12) mit 144.6(5)° sehr viel näher am idealen Winkel von 120° für ein sp^2 -hybridisiertes Fragment, als am 180°-Winkel für ein sp -hybridisiertes System liegen. Diese Daten entsprechend der allgemeinen Beobachtung, daß die Hybridisierung der Kohlenstoffatome in koordinierten Dreifachbindungen am besten mit einer sp^2 -Hybridisierung zu umschreiben ist. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 17 zusammengefaßt.

Tabelle 17: Wichtige Bindungslängen(Å) und -winkel(°) in 51.

Ru(1)-Ru(2)	2.915(1)	Co(2)-C(10)	1.977(5)
Ru(1)-Ru(3)	2.742(1)	Co(2)-C(11)	1.951(5)
Ru(2)-Ru(3)	2.661(1)	P(1)-C(10)	1.802(5)
Co(1)-Co(2)	2.466(1)	P(1)-C(18)	1.833(5)
Ru(1)-P(1)	2.387(1)	P(1)-C(24)	1.839(6)
Ru(2)-N(2)	2.175(4)	N(1)-N(2)	1.455(6)
Ru(3)-N(2)	2.142(4)	S(1)-N(2)	1.709(4)
Ru(1)-N(1)	2.181(4)	S(1)-O(1)	1.419(4)
Ru(1)-H(1Ru)	1.78(7)	S(1)-O(2)	1.427(4)
Ru(2)-H(1Ru)	1.79(7)	S(1)-C(1)	1.787(5)
Co(1)-C(10)	1.962(6)	C(10)-C(11)	1.341(8)
Co(1)-C(11)	1.986(6)	C(11)-C(12)	1.471(8)
Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	56.02(2)	C(10)-P(1)-C(24)	102.7(2)
N(1)-Ru(1)-P(1)	93.66(11)	C(18)-P(1)-C(24)	105.3(3)
N(1)-Ru(1)-Ru(3)	70.99(11)	O(1)-S(1)-O(2)	118.3(3)
P(1)-Ru(1)-Ru(3)	160.60(4)	O(1)-S(1)-N(2)	105.5(2)
N(1)-Ru(1)-Ru(2)	70.01(11)	O(2)-S(1)-N(2)	105.9(2)
P(1)-Ru(1)-Ru(2)	108.25(4)	O(1)-S(1)-C(1)	110.7(3)
N(1)-Ru(1)-H(1Ru)	82(2)	O(2)-S(1)-C(1)	109.1(3)
P(1)-Ru(1)-H(1Ru)	74(2)	N(2)-S(1)-C(1)	106.6(2)
Ru(3)-Ru(1)-H(1Ru)	91(2)	N(2)-N(1)-Ru(1)	98.8(3)
Ru(2)-Ru(1)-H(1Ru)	36(2)	Ru(3)-N(2)-Ru(2)	76.10(14)
Ru(3)-Ru(2)-Ru(1)	58.71(2)	S(1)-N(2)-Ru(2)	132.6(2)
N(2)-Ru(2)-Ru(3)	51.39(11)	S(1)-N(2)-Ru(3)	116.8(2)
N(2)-Ru(2)-Ru(1)	64.86(11)	N(1)-N(2)-Ru(2)	109.0(3)
N(2)-Ru(2)-H(1Ru)	88(2)	N(1)-N(2)-Ru(3)	105.6(3)
Ru(3)-Ru(2)-H(1Ru)	94(2)	N(1)-N(2)-S(1)	110.1(3)
Ru(1)-Ru(2)-H(1Ru)	35(2)	Co(1)-C(10)-Co(2)	77.5(2)
N(2)-Ru(3)-Ru(2)	52.50(11)	P(1)-C(10)-Co(1)	132.4(3)
N(2)-Ru(3)-Ru(1)	68.68(11)	P(1)-C(10)-Co(2)	134.3(3)
Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	65.26(2)	C(11)-C(10)-Co(1)	71.1(3)
C(10)-Co(1)-Co(2)	51.5(2)	C(11)-C(10)-Co(2)	69.0(3)
C(11)-Co(1)-Co(2)	50.6(2)	C(11)-C(10)-P(1)	144.2(4)
C(10)-Co(2)-Co(1)	51.0(2)	Co(2)-C(11)-Co(1)	77.6(2)
C(11)-Co(2)-Co(1)	51.9(2)	C(10)-C(11)-Co(1)	69.2(3)
C(11)-Co(2)-C(10)	39.9(2)	C(12)-C(11)-Co(1)	133.3(4)
C(10)-P(1)-Ru(1)	119.7(2)	C(10)-C(11)-Co(2)	71.1(3)
C(18)-P(1)-Ru(1)	108.2(2)	C(12)-C(11)-Co(2)	132.9(4)
C(24)-P(1)-Ru(1)	116.4(2)	C(10)-C(11)-C(12)	144.6(5)
C(10)-P(1)-C(18)	103.0(2)		

3.5 Synthese und Charakterisierung von $\text{HRu}_3(\text{CO})_7[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Tol}][\mu_2\text{-}\eta^2\text{-Ph}_2\text{P-X-PPh}_2]$ [$\text{X} = \text{CH}_2$, **52**; $\text{X} = (\text{CH}_2)_3$, **53**, $\text{R} = \text{Fc}$, **54**]

Die Reaktivität der Sulfonsäurehydrazido-Komplexe gegenüber monodentaten Phosphinen und die Tatsache, daß die monodentaten Phosphine nicht an dem die Brücke tragenden Metallatom koordiniert sind, wirft die Frage auf, wie bidentate Phosphine koordiniert werden. Setzt man die bidentate Phosphine **dppm** (**52**), **dppe** (**53**) oder **dppfc** (**54**) bei Raumtemperatur in THF mit dem Sulfonsäurehydrazidocluster $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Tol}]$ (**46**) um, erhält man binnen weniger Stunden die Cluster $\text{HRu}_3(\text{CO})_7[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Tol}][\mu_2\text{-}\eta^2\text{-P}(\text{Ph}_2)\text{R}(\text{Ph}_2)\text{P}]$ ($\text{R} = \text{CH}_2$, **52**; $\text{R} = (\text{CH}_2)_3$, **53**, $\text{R} = \text{Fc}$, **54**). Die Cluster **52** bis **54** lassen sich dünnschichtchromatographisch reinigen und fallen als gelbe (**52** und **53**) oder orange (**54**) Feststoffe an, die in polaren organischen Solventien gut löslich, in unpolaren Lösungsmitteln hingegen nur schwach löslich sind.



Die bei der Reaktion entstehenden Cluster zeigen ein charakteristisches Bandenmuster im Bereich der Carbonyl-Streckschwingungen, das leicht zur Verfolgung der Reaktion verwendet werden kann. So findet man für **52** Banden bei 2045(vs), 1999(vs), 1967(m) und 1935(w) cm^{-1} , während man für **53** und **54** Banden bei 2042(vs), 2005(s), 1994(m) und 1966(s) cm^{-1} findet. In den Feststoff-IR-Spektren findet man die NH-Streckschwingungen bei 3290 und 3223 cm^{-1} (**52**), 3267 und 3211 cm^{-1} (**53**) sowie 3274 und 3209 cm^{-1} (**54**), die Streckschwingungen für die SO_2 -Gruppen liegen annähernd im gleichen Bereich wie bei den zuvor beschriebenen monosubstituierten Sulfonsäurehydrazido-

clustern (**52**, 1337 und 1156 cm^{-1} ; **53** 1339 und 1151 cm^{-1} ; **54** 1344 und 1159 cm^{-1}). Die ^1H -NMR-Spektren zeigen teilweise erstaunlich gut aufgespaltene Signale, die sich bei einigen Gruppen ohne Schwierigkeiten zuweisen lassen. Das Signal für die Methylgruppe erscheint in allen drei Spektren als Singulett, das nahezu lagestabil ist (**52**: 2.34, **53**: 2.43, **54**: 2.44), das Signal für die NH_2 -Gruppe dagegen ist sehr variabel und kann nur für **52** ($\delta = 4.56$) und **54** ($\delta = 3.68$) als gesichert gelten. Die Lage der aromatischen Protonen dagegen ist sehr unterschiedlich. So erscheinen bei **52** noch mehrere gut separierte Multipletts für die Phenylsysteme des dppm-Liganden, die sich recht gut zuordnen lassen. So findet man ein Multiplett bei $\delta = 7.81$ (4H), bei $\delta = 7.50$ (6H) und schliesslich ein Multiplett bei $\delta = 7.28$ (10H). Wie Abbildung 61 zeigt, liegt im Molekül eine Spiegelebene vor, die bewirkt, daß die beiden Hälften sowohl chemisch als auch magnetisch äquivalent sind. Auf der anderen Seite bildet das Dreieck aus Rutheniumatomen jedoch eine Ebene, die die über und unter dieser Ebene liegenden Gruppen deutlich differenziert. Somit findet man zwei unterschiedliche Phenylsysteme, das über der Ebene liegende Ph_a und das darunter liegende Ph_b . Beide Systeme sind wegen der sterischen Wechselwirkungen in der Rotation um die C-P-Achse deutlich unterschiedlich stark gehindert. Aus den Integralen und der Struktur von **52** lassen sich die Protonen wie folgt zuordnen: Das Signal bei $\delta = 7.81$ entspricht H_O in Ph_a , das Signal bei $\delta = 7.50$ H_m und H_p in Ph_a , während das Multiplett bei $\delta = 7.28$ Ph_b zugeordnet werden kann.

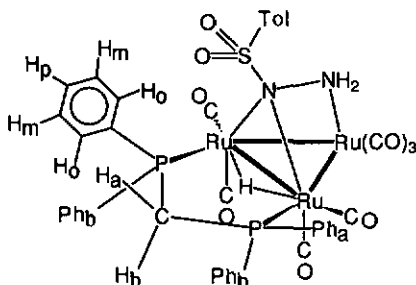


Abb. 61

Die Protonen des Tolyrestes liegen bei $\delta = 6.94$ (2H, $^3J_{\text{HH}}$: 8.0Hz) und 6.80 (2H, $^3J_{\text{HH}}$: 8.2 Hz). Wie aus Abbildung 59 weiterhin ersichtlich ist ergibt sich auch eine Differenzierung der beiden Methylenprotonen H_a und H_b . Das bei $\delta = 4.17$ liegende Signal läßt sich H_a zuordnen, das bei $\delta = 3.69$ liegende Signal H_b . Beide Protonen-Signale werden durch die Aufspaltung mit zwei äquivalenten Phosphoratomen zu einem Triplett aufgespalten, das wiederum durch die Kopplung zum geminalen Nachbarproton zu einem Dublett aufgespalten wird. Im Falle von H_a beträgt die Kopplungskonstante zum Phosphor 11.25Hz, bei H_b 10.85Hz, die geminale Kopplung beträgt 14.50Hz. Das Hydrid gibt sich durch ein Signal bei $\delta = -11.78$ erkennen, das durch die Kopplung zu den beiden äquivalenten Phosphoratomen zu einem Triplett mit einer $^2J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstante von 15.5Hz aufgespalten ist.

Bei **53** und **54** sind die Signale der aromatischen Protonen so weit ineinandergescho-ben, daß der Versuch die Signale genauer zu identifizieren scheitert. Bei **53** zeigen sich mehrere Multipletts im Bereich von $\delta = 7.29$ -7.72, die nach der Integration die erwarteten 24 Protonen der Phenylgruppen des Phosphins und den Toly-Rest im Sulfonsäurehydrazido-Liganden repräsentieren. Analog dazu findet man bei **54** die Multipletts im Bereich von $\delta = 7.25$ -7.71. Die starken Unterschiede zwischen **52** im Vergleich zu **53** und **54** lassen sich, wie die schematische Darstellung der Cluster in Abbildung 62 zeigt durch die Erniedrigung der Symmetrie im Cluster und die sich daraus ergebenden größeren Unterschiede der magnetischen Eigenschaften der Phenyl- und der restlichen organischen Substituenten erklären.

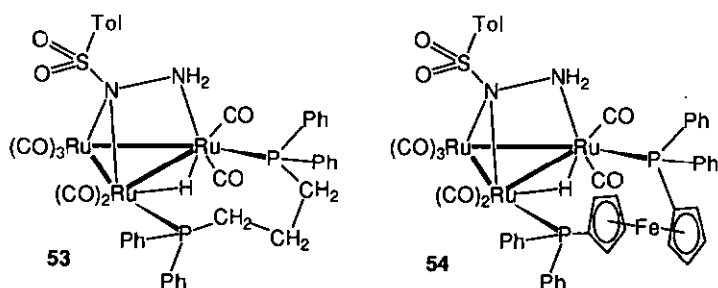


Abb. 62

Durch die Teilung des Clusters in einen oberen und einen unteren, sowie einen linken und rechten Teil führt dazu, daß alle organischen Substituenten der Diphosphin-Liganden in **53** und **54** magnetisch inäquivalent werden und entsprechend unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen. Im Fall von **53** führt dies dazu, daß der Signalsatz für die Propyl-Gruppe als Kombination mehrerer Multipletts im Bereich von $\delta = 2.48$ -3.11 erscheint. Die grundsätzlich stärkere Aufspaltung der Signale bei Cyclopentadienyl-Gruppen führt dazu, daß die acht Cyclopentadienyl-Protonen in **54** fast komplett aufgespalten sind. So findet man sieben Singulets bei $\delta = 4.69, 4.53, 4.49, 4.35, 4.33, 4.28$ und 4.11 mit einem Integralverhältnis von 1:1:1:2:1:1. Die Hydridsignale erscheinen in **53** und **54** als stark asymmetrische Pseudotriplets bei $\delta = -12.67$ (**53**) und -10.82 (**54**), die aus zwei ineinandergeschobenen Dubletts zusammengesetzt sind. Die Separierung der Hydridsignale in zwei Dubletts ist in den beiden, magnetischen nicht äquivalenten Phosphoratomen begründet. Die Kopplungskonstanten betragen im Fall von **53** ca. 13.9 und 15.5 Hz, im Fall von **54** ca. 12.7 und 13.0 Hz. Die Phosphoratome lassen sich im $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum leicht erkennen. So gibt sich der dppm-Ligand in **52** durch ein Singulett bei $\delta = 4.60$ zu erkennen. Zwei unterschiedliche Phosphoratome, die untereinander koppeln findet man in den Spektren von **53** ($\delta = 25.92$ und 19.87 , $^3J_{\text{pp}}$: 6.2 Hz) und **54** ($\delta = 20.98$ und 17.74 , $^3J_{\text{pp}}$: 5.0 Hz). Die IR- und NMR-Spektren sind in Tabelle 18 zusammengefaßt.

Tabelle 18: IR- und NMR-Daten von 52 bis 54.

	IR ^a	¹ H-NMR ^b	³¹ P-{ ¹ H}-NMR ^d
52	ν_{NH} : 3290(w), 3223(w) ν_{CO} : 2045(vs), 1999(vs), 1967(m), 1935(w), ν_{SO} : 1337(m), 1156(m)	7.81 (m, 4H), 7.50 (m, 6H), 7.28 (m 10H), 6.94 (2H, $^3J_{\text{HH}}$: 8.0Hz), 6.80 (2H, $^3J_{\text{HH}}$: 8.2 Hz), 4.56(s, 2H), 4.17 (dt, 1H, $^2J_{\text{HP}}$: 11.25Hz, $^2J_{\text{HH}}$: 14.50Hz), 3.69 (dt, 1H, $^2J_{\text{HP}}$: 10.85Hz, $^2J_{\text{HH}}$: 14.50Hz), 2.34(s, 3H), -11.78 (t, 15.5Hz)	4.6 (s)
53	ν_{NH} : 3267(w), 3211(w) ν_{CO} : 2042(vs), 2005(s), 1994(m), 1966(s) ν_{SO} : 1339(m), 1151(m)	7.29-7.72 (m, 24H), 2.48-3.11 (m, 6H), 2.43 (s, 3H), -12.67 (dd, 1H, $^2J_{\text{PH}}$: 13.9, 15.5)	25.92 (d, $^3J_{\text{PP}}$: 6.2Hz), 19.87 (d, $^3J_{\text{PP}}$: 6.2Hz)
54	ν_{NH} : 3274(w), 3209(w) ν_{CO} : 2042(vs), 2005(s), 1994(m), 1966(s) ν_{SO} : 1344(m), 1159(m)	7.25-7.71 (m, 24H), 4.69 (s, 1H), 4.53 (s, 1H), 4.49 (s, 1H), 4.35 (s, 2H), 4.33 (s, 1H), 4.28 (s 1H), 4.11 (s, 1H), 3.68 (s, 2H), 2.44 (s, 3H), -10.82 (dd, 1H, $^2J_{\text{PH}}$: 12.7, 13.0)	20.98 (d, $^3J_{\text{PP}}$: 5.0Hz), 17.74 (d, $^3J_{\text{PP}}$: 5.0Hz)

^a) ν_{CO} CH₂Cl₂-Lösung; ν_{NH} , ν_{SO} , KBr-Preßling (cm⁻¹); ^b) in CDCl₃, 400MHz; ^d) in CDCl₃, bezogen auf 85%ige H₃PO₄, 200MHz

3.6 Molekülstrukturen von $\text{HRu}_3(\text{CO})_7[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})\text{ToI}](\mu_2\text{-}\eta^2\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-PPh}_2)$ (**52**) und $\text{HRu}_3(\text{CO})_7[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})\text{ToI}](\mu_2\text{-}\eta^2\text{-Ph}_2\text{PFcPPh}_2)$ (**54**)

Durch Kristallisation bei Raumtemperatur konnten von **52** (Abb. 63) aus einer THF/Hexan- und von **54** (Abb. 64) aus einer CH_2Cl_2 /Hexan-Lösung für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gezogen werden.

52 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 12.714(7)$ Å, $b = 13.283(7)$ Å, $c = 16.229(8)$ Å, $\alpha = 79.20(4)^\circ$, $\beta = 78.40(4)^\circ$, $\gamma = 65.96(4)^\circ$ mit einem Clustermolekül und zwei Molekülen THF pro asymmetrischer Einheit. Durch eine nicht unerhebliche Zersetzung von **52** während der Aufnahme der Röntgenstrukturdaten bei -100°C steht nur ein, in der Qualität für eine optimale Auswertung nicht ausreichender 40° -Datensatz (**2 Θ**) zur Verfügung. Dennoch gelang es die Daten soweit auszuwerten, daß sie einen wichtigen Beitrag zur Charakterisierung von **52** darstellen.

Die Bindungslängen der Ruthenium-Ruthenium-Bindungen entsprechen mit $2.735(2)$ Å (Ru1-Ru2), $2.724(3)$ Å (Ru1-Ru3) und $2.759(2)$ Å (Ru2-Ru3) den erwarteten Bindungslängen. Der Einfluß des verbrückenden Diphosphins und des NMR-spektroskopisch einwandfrei zu lokalisierenden Hydrids führt zu einer Aufweitung der Bindung zwischen den beiden Rutheniumatomen Ru2 und Ru3. Der dppm-Ligand liegt mit Ru-P-Bindungen von $2.382(5)$ Å (Ru2-P1 und Ru3-P2) und Winkeln von $93.93(13)^\circ$ (P1-Ru2-Ru3) und $95.88(13)^\circ$ (P2-Ru3-Ru2) nahezu symmetrisch zwischen den beiden Rutheniumatomen Ru2 und Ru3. Die Phosphoratom liegen mit Abständen von $0.139(5)$ Å und $0.032(5)$ Å leicht unterhalb des durch die Rutheniumatome gebildeten Dreiecks. Der Sulfonsäurehydrazid-Ligand ist in der gleichen Weise koordiniert wie bei der unsubstituierten Stammverbindung und den monosubstituierten Verbindungen. Die Bindungslängen unterscheiden sich nur unwesentlich von denen der vorhergehenden

Strukturen, weisen aber wegen der experimentellen Probleme höhere Standardabweichungen auf. Die wichtigen Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 19 zusammengefaßt.

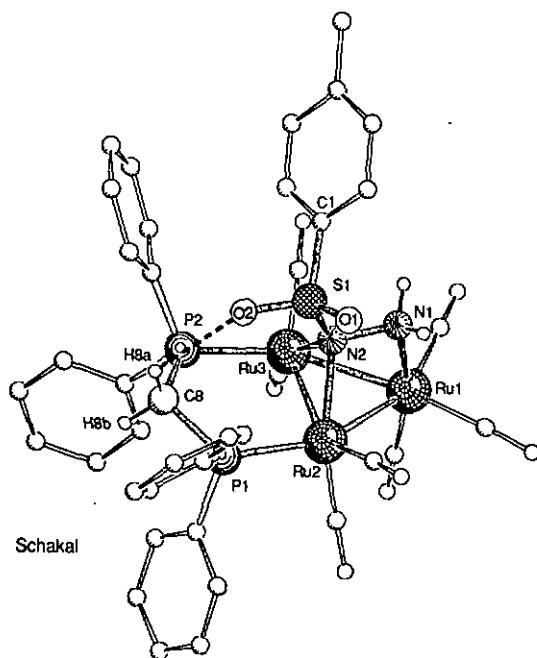


Abb. 63: Molekülstruktur von $\text{HRu}_3(\text{CO})_7[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS(O)Tol}][\mu_2\text{-}\eta^2\text{-P(Ph}_2\text{)CH}_2\text{(Ph}_2\text{)P}]$ (52).

Sehr gut zu erkennen ist die schon im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum diskutierte Inäquivalenz der Phenylringe und der Methylen-Protonen des dppm-Liganden in Bezug auf das Metalldreieck. So liegt das Kohlenstoffatom der Methylengruppe mit $-0.112(18)$ Å schon recht deutlich oberhalb der Rutheniumebene. Das wichtigste Detail dieser Röntgenstruktur zeigt sich in dem mit $2.36(2)$ Å sehr geringen Abstand zwischen dem in seiner idealisierten Position berechneten Wasserstoffatom H8a und dem Sauerstoffatom O2 des Sulfonsäurehydrazid-Liganden, der unterhalb der Summe der Van der Waals-Radien

(2.6 Å) beider Atome liegt. Die kurze Distanz und die Tatsache, daß das ^1H -NMR-Signal für die Methylengruppe sehr gut aufgespalten ist lassen den Schluß zu, daß zwischen den beiden Atomen bindende Wechselwirkungen bestehen. In wieweit der zu erwartete hetero-NOE-Effekt meßbar ist, bleibt einer späteren Untersuchung überlassen.

Tabelle 19: Wichtige Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **52**.

Ru(1)–Ru(2)	2.735(2)	S(1)–O(2)	1.443(12)
Ru(1)–Ru(3)	2.724(3)	S(1)–N(2)	1.695(14)
Ru(1)–N(1)	2.134(13)	S(1)–C(1)	1.73(2)
Ru(2)–Ru(3)	2.759(2)	O(2)–H(8A)	2.36(2)
Ru(2)–P(1)	2.382(5)	C(8)–P(1)	1.85(2)
Ru(2)–N(2)	2.147(13)	C(8)–P(2)	1.87(2)
Ru(3)–P(2)	2.385(5)	P(1)–C(9)	1.826(13)
Ru(3)–N(2)	2.179(13)	P(1)–C(15)	1.808(14)
N(1)–N(2)	1.48(2)	P(2)–C(21)	1.803(14)
S(1)–O(1)	1.396(12)	P(2)–C(27)	1.831(14)
Ru(3)–Ru(1)–Ru(2)	60.72(6)	N(2)–N(1)–Ru(1)	95.6(8)
Ru(1)–Ru(2)–Ru(3)	59.45(6)	N(1)–N(2)–S(1)	108.3(10)
Ru(1)–Ru(3)–Ru(2)	59.83(6)	N(1)–N(2)–Ru(2)	106.1(9)
N(1)–Ru(1)–Ru(2)	72.8(4)	S(1)–N(2)–Ru(2)	120.9(7)
N(1)–Ru(1)–Ru(3)	73.7(3)	N(1)–N(2)–Ru(3)	105.8(9)
P(1)–Ru(2)–Ru(1)	153.19(13)	S(1)–N(2)–Ru(3)	132.0(8)
P(1)–Ru(2)–Ru(3)	93.93(13)	Ru(2)–N(2)–Ru(3)	79.3(5)
N(2)–Ru(2)–Ru(1)	66.3(4)	P(1)–C(8)–P(2)	116.7(9)
N(2)–Ru(2)–Ru(3)	50.9(4)	P(1)–C(8)–O(2)	82.4(7)
N(2)–Ru(2)–P(1)	100.5(4)	P(2)–C(8)–O(2)	83.0(6)
P(2)–Ru(3)–Ru(1)	155.71(13)	O(2)–C(8)–H(8A)	50.4(4)
P(2)–Ru(3)–Ru(2)	95.88(13)	C(8)–P(1)–Ru(2)	116.7(5)
N(2)–Ru(3)–Ru(1)	66.2(4)	C(9)–P(1)–Ru(2)	124.8(5)
N(2)–Ru(3)–Ru(2)	49.9(3)	C(15)–P(1)–Ru(2)	107.8(4)
N(2)–Ru(3)–P(2)	99.7(4)	C(9)–P(1)–C(8)	98.8(7)
O(1)–S(1)–O(2)	118.6(7)	C(15)–P(1)–C(8)	105.3(7)
O(1)–S(1)–N(2)	107.3(7)	C(15)–P(1)–C(9)	101.1(6)
O(2)–S(1)–N(2)	105.8(7)	C(8)–P(2)–Ru(3)	114.8(5)
O(1)–S(1)–C(1)	108.5(8)	C(21)–P(2)–Ru(3)	114.7(5)
O(2)–S(1)–C(1)	108.5(7)	C(27)–P(2)–Ru(3)	118.0(5)
N(2)–S(1)–C(1)	107.7(7)	C(21)–P(2)–C(8)	106.2(7)
S(1)–O(2)–C(8)	131.3(7)	C(21)–P(2)–C(27)	103.0(6)
S(1)–O(2)–H(8A)	150.0(8)	C(27)–P(2)–C(8)	98.1(7)

54 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$ mit $a = 14,444(1) \text{ \AA}$, $b = 20,540(2) \text{ \AA}$, $c = 18,691(3) \text{ \AA}$, $\beta = 104,99(1)^\circ$, mit einem Clustermolekül (Abb. 64) und zwei Molekülen Dichlormethan, von denen eines über drei Positionen hinweg fehlgeordnet ist. Wie schon aus dem ^{31}P -NMR für 53 und 54, die den gleichen Clustertyp repräsentieren, ersichtlich war, enthalten die Verbindungen zwei magnetisch nicht äquivalente Phosphoratome, die nur den Schluß zulassen, daß die Diphosphinbrücke nicht an der Ru2-N2-Ru3-Brücke koordiniert ist, was durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt wird.

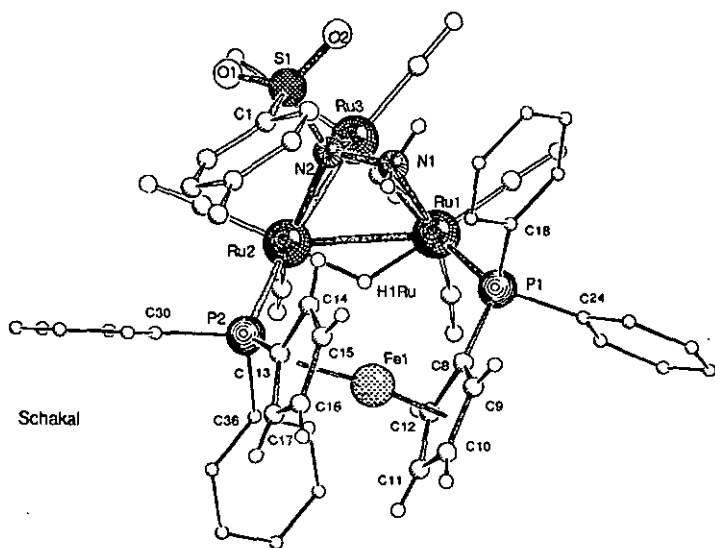


Abb. 64: Molekülstruktur von $\text{HRu}_3(\text{CO})_7[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS(O)Tol}][\mu_2\text{-}\eta^2\text{-P(Ph}_2\text{)CpFeCp(Ph}_2\text{)P}]$ (54).

So findet man den Bis(diphenylphosphino)ferrocen-Liganden seitlich am Ru₃-Fragment koordiniert. Der dppfc-Ligand und das zwischen Ru1 und Ru2 liegende Hydridatom

bewirken eine im Vergleich zu **47** [2.9112(6) Å] und **49** [2.9187(7) Å] deutlich stärkere Aufweitung der Ru1-Ru2-Bindung bei **54** [2.9545(8) Å]. Die anderen Ruthenium-Ruthenium-Bindungen liegen mit 2.7534(8) Å (Ru1-Ru3) und 2.6503(8) Å (Ru2-Ru3) im gleichen Bereich wie bei **47** und **49**. Die Phosphor-Ruthenium-Bindungen selbst liegen mit 2.373(2) Å (Ru1-P1) und 2.382(2) Å (Ru2-P2) im üblichen Rahmen. Der Abstand zu der aus den Rutheniumatomen gebildeten Ebene ist mit -0.855(2) Å für P1 und -0.247(2) Å für P2 recht groß und vor allem deutlich unterschiedlich. Wie Abbildung 65, in der der dppfc-Ligand ohne seine Phenylsysteme, zur besseren Orientierung jedoch mit Ru1 und Ru2 abgebildet ist, verdeutlicht, stehen die beiden Cyclopentadienylringe eclipsed, jedoch in Bezug auf die Phosphoratome um ca. 72° verdreht zueinander.

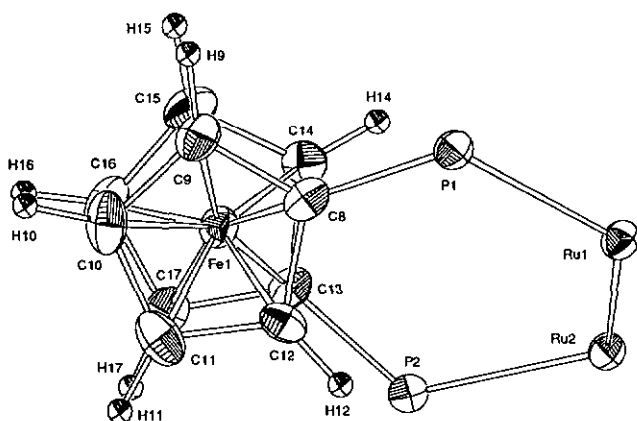


Abb. 65: Blick in die Cp-Fe-Cp-Achse in **54**.

Es wird leicht ersichtlich, daß durch diese Art der Koordinierung alle Protonen in dem quer zur Rutheniumebene zu liegen kommenden Ferrocenteil des dppfc-Liganden, wie das $^1\text{H-NMR}$ gezeigt hat, magnetisch inäquivalent werden. Die beiden Cyclopentadienylringe selbst liegen fast parallel zueinander und spannen einen Winkel von nur 6.44(17)°

auf. Auch liegt der Abstand des Eisenatoms Fe1 zu der von C8-C13 aufgespannten Ebene mit $-1.655(3) \text{ \AA}$ und zu der von C14-C18 aufgespannten Ebene mit $1.651(3) \text{ \AA}$ im Rahmen der üblichen Verhältnisse, wobei die Position des Eisenatoms nur unwesentlich von der zentralen Position abweicht.

Durch die seitliche Koordinierung des dppfc-Liganden und die daraus folgende elektronische Einflußnahme auf die Ru2-N2-Ru3-Brücke ist die Ru2-N2-Bindung mit $2.198(5) \text{ \AA}$ gegenüber der Ru3-N2-Bindung mit $2.157(5) \text{ \AA}$ deutlich länger. Sowohl die N1-N2-Bindung [$1.452(7) \text{ \AA}$] als auch die Bindung von S1 zu N2 [$1.689(5) \text{ \AA}$] ist etwas kürzer als in vergleichbaren Komplexen. Auf die restlichen Teile des Sulfonsäurehydrazido-Liganden hat die Substitution keinen wesentlichen Einfluß. Die wichtigsten Röntgenstrukturdaten sind in Tabelle 20 zusammengefaßt.

Tabelle 20. Wichtige Bindungslängen (Å) und -winkel (°) in 54.

Ru(1)-Ru(2)	2.9545(8)	Fe(1)-C(14)	2.056(6)
Ru(1)-Ru(3)	2.7534(8)	Fe(1)-C(15)	2.065(7)
Ru(1)-P(1)	2.373(2)	Fe(1)-C(16)	2.043(7)
Ru(1)-N(1)	2.174(5)	Fe(1)-C(17)	2.031(7)
Ru(1)-H(1Ru)	1.73(3)	P(1)-C(8)	1.815(7)
Ru(2)-Ru(3)	2.6503(8)	P(1)-C(18)	1.830(7)
Ru(2)-P(2)	2.382(2)	P(1)-C(24)	1.841(7)
Ru(2)-N(2)	2.198(5)	P(2)-C(13)	1.814(7)
Ru(2)-H(1Ru)	1.75(3)	P(2)-C(30)	1.824(7)
Ru(3)-N(2)	2.157(5)	P(2)-C(36)	1.840(7)
Fe(1)-C(8)	2.036(6)	N(1)-N(2)	1.452(7)
Fe(1)-C(9)	2.051(7)	S(1)-O(1)	1.423(5)
Fe(1)-C(10)	2.054(7)	S(1)-O(2)	1.437(5)
Fe(1)-C(11)	2.059(7)	S(1)-N(2)	1.689(5)
Fe(1)-C(12)	2.047(7)	S(1)-C(1)	1.759(8)
Fe(1)-C(13)	2.038(6)		
Ru(3)-Ru(1)-Ru(2)	55.20(2)	C(8)-P(1)-C(18)	107.2(3)
P(1)-Ru(1)-Ru(2)	121.29(5)	C(8)-P(1)-C(24)	100.2(3)
P(1)-Ru(1)-Ru(3)	158.87(5)	C(13)-P(2)-Ru(2)	121.5(2)
N(1)-Ru(1)-Ru(2)	71.53(14)	C(30)-P(2)-Ru(2)	114.9(2)
N(1)-Ru(1)-Ru(3)	70.08(14)	C(36)-P(2)-Ru(2)	112.9(2)
N(1)-Ru(1)-P(1)	88.92(14)	C(13)-P(2)-C(30)	101.0(3)
P(1)-Ru(1)-H(1Ru)	93(2)	C(13)-P(2)-C(36)	102.0(3)
Ru(2)-Ru(1)-H(1Ru)	32.0(12)	C(18)-P(1)-C(24)	102.5(3)
Ru(3)-Ru(2)-Ru(1)	58.55(2)	C(30)-P(2)-C(36)	101.9(3)
P(2)-Ru(2)-Ru(1)	111.01(5)	O(1)-S(1)-O(2)	120.1(3)
P(2)-Ru(2)-Ru(3)	168.09(5)	O(1)-S(1)-N(2)	107.1(3)
N(2)-Ru(2)-Ru(1)	63.78(13)	O(2)-S(1)-N(2)	106.7(3)
N(2)-Ru(2)-Ru(3)	51.80(14)	O(1)-S(1)-C(1)	108.8(3)
N(2)-Ru(2)-P(2)	120.00(14)	O(2)-S(1)-C(1)	108.7(3)
P(2)-Ru(2)-H(1Ru)	80.3(13)	N(2)-S(1)-C(1)	104.2(3)
Ru(1)-Ru(2)-H(1Ru)	31.5(12)	N(2)-N(1)-Ru(1)	99.0(3)
Ru(2)-Ru(3)-Ru(1)	66.26(2)	Ru(3)-N(2)-Ru(2)	75.0(2)
N(2)-Ru(3)-Ru(1)	68.21(13)	N(1)-N(2)-Ru(2)	112.5(4)
N(2)-Ru(3)-Ru(2)	53.23(14)	N(1)-N(2)-Ru(3)	103.6(4)
C(8)-P(1)-Ru(1)	120.5(2)	N(1)-N(2)-S(1)	110.1(4)
C(18)-P(1)-Ru(1)	106.2(2)	S(1)-N(2)-Ru(2)	129.9(3)
C(24)-P(1)-Ru(1)	118.5(2)	S(1)-N(2)-Ru(3)	118.6(3)

Experimenteller Teil

1. ALLGEMEINES

1.1 Arbeitstechniken

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff als Schutzgas in Schlenk-Apparaturen ausgeführt. Für die Thermolyse-Reaktionen in THF bei Temperaturen über dem Siedepunkt des THF wurden spezielle Druckschlenkrohre aus DURAN-Glas mit einer Wandstärke von 3.2 mm verwendet, die einem Innendruck von ca. 8 bar standhalten. Die Reaktionslösungen wurden magnetisch gerührt, die Temperaturangaben beziehen sich auf die Temperatur des elektrisch beheizten Ölbad. Die Verbindungen wurden durch Kristallisation oder chromatographisch gereinigt. Für die Dünnschichtchromatographie wurden Glasplatten von 20x20 cm verwendet, die mit Kieselgel G (MACHEREY-NAGEL) beschichtet wurden (Schichtdicke 0.5 mm). Die Platten wurden ca. 8 h bei 150 °C vorge-trocknet und nach Bedarf ohne weitere Aktivierung verwendet. Die Produkte wurden soweit möglich aus konzentrierten Methylenchlorid-Lösungen mit einer Pasteur-Pipette auf die Platte aufgetragen und, falls nicht anders angegeben, mit einem Gemisch aus Methylenchlorid und Cyclohexan als Laufmittel getrennt. Die maximale Beladung der Platten liegt bei den hier beschriebenen Substanzen zwischen ca. 50 und 75 mg Substanz pro Platte. Nach erfolgter Trennung wurden die Produkte mit THF extrahiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurden die Produkte, soweit nötig, für die Elementaranalyse noch einmal umkristallisiert. Zur Säulenchromatographie wurde eine Säule mit 8 cm Länge und 2 cm Durchmesser verwendet. Als Trägermaterial wurde Kieselgel 100

(FLUKA) verwendet, das zwei Wochen bei Raumtemperatur am Ölpumpenvakuum (10^{-3} mbar) getrocknet und entgast wurde. Das Säulenmaterial wurde in auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühltem Pentan aufgeschlämmt und durch Sedimentation kompaktiert.

1.2 Ausgangsmaterialien

Die eingesetzten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden aufbereitet, absolutiert, entgast, unter Stickstoff-Atmosphäre destilliert und danach unter Stickstoff aufbewahrt¹¹⁹. Die Laborgase wurden direkt aus handelsüblichen Druckzylindern der Firmen CARBAGAS und MESSER-GRIESHEIM entnommen und ohne weitere Reinigung eingesetzt, wobei für das Schutzgas die Qualitätsstufe 45 oder 46 eingesetzt wurde. $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ¹²⁰, $\text{PhMeS}(\text{O})\text{NH}$ ¹²¹, und die langkettigen Diphenylphosphine¹²² wurden nach bekannten Literaturvorschriften, Diphenyl-phenylethynyl-phosphin analog zur Synthese von Tris(phenylethynyl)phosphin¹²³ hergestellt. Alle andere Reagenzien konnten bei den Firmen MERCK, FLUKA, ALDRICH und JOHNSON-MATTHEY käuflich erworben werden und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

2. PHYSIKALISCH-CHEMISCHE MESSUNGEN

2.1 Infrarotspektroskopie

Alle Infrarotspektren wurden mit einem PERKIN-ELMER FT-IR-Spektrometer des Typs 1720X aufgenommen. Die Lösungsmittelspektren wurden mit CaF_2 -Küvetten angefertigt, die Schichtdicke der Lösungen betrug 0.1 mm. Die Absorptionsbanden sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben, die Intensitätsangaben wurden wie folgt abgekürzt: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach und sh = Schulter.

2.2 Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden entweder mit einem VARIAN Gemini BB 200 oder auf einem BRUKER AMX 400 FT-NMR-Spektrometer aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen der Signale sind in ppm auf der δ -Skala angegeben. Als Standard für die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurde die Verschiebung des Lösungsmittels bezüglich Tetramethylsilan verwendet, die Referenzierung der ^{31}P -NMR-Spektren erfolgte extern mit Hilfe 85 prozentiger H_3PO_4 . Die Signalmultiplizität wurde wie üblich mit s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett und deren Kombinationen abgekürzt. Die eingesetzten deuterierten Lösungsmittel wurden von ICN Schweiz bezogen und wiesen einen Deuterierungsgrad von mindestens 99.5% auf.

2.2 CD-Spektroskopie

Die CD-Spektren wurden mit einem JASCO CD-Spektrophotometer des Typs J710 aufgenommen. Die Konzentration der Lösungen betrug $2 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$. Es wurden Küvetten mit einer Länge von 0.1 cm verwendet, die Spektren wurden mit Dichlormethan als Lösungsmittel bei 25 °C angefertigt. Für die Messung wurden folgende Parameter verwendet: Bandbreite 2.0 nm, Sensibilität 20 mgrad, Auflösung 0.5 nm, Latenzzeit 4 sec.

2.3 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden von den Mikroelementaranalytischen Laboratorien der ETH Zürich und der Universität Marburg (Deutschland) bestimmt.

2.4 Röntgenstrukturanalysen

Die Vermessung der Röntgenstrukturanalysen erfolgte auf einem STOE-SIEMENS AED 2 Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator), die exakten Konditionen sowie die zur Struktur-Lösung, Verfeinerung und graphischen Darstellung verwendeten Programme sind in Anhang A für jede Struktur angegeben. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind tabellarisch im Text auf-

führt, die Tabellen mit den vollständigen Atomkoordinaten und den B_{iso} bzw. U_{eq} -Werten sind im Anhang B aufgeführt. Die angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzten Nachkommastellen des vorhergehenden Wertes. Die vollständigen Datensätze der schon publizierten Verbindungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, Union Road, Cambridge CB2 1EZ angefordert werden.

3. DARSTELLUNG DER ZWEIKERNIGEN RUTHENIUMCLUSTER

3.1 Synthese der zweikernigen Carboxylato-Cluster 1 bis 14.

100mg (0.16mmol) $Ru_3(CO)_{12}$ werden mit 0.47 mmol der entsprechenden Carbonsäure in 25 ml THF bei 120 °C [Anthracen-9-carbonsäure 1, 8; Diphenylelessigsäure, 2, 9; 4-Hydroxy-phenyl-essigsäure, 3, 10; 9-Hydroxy-9-fluoren-carbonsäure, 4, 11; Adamantan-1-carbonsäure, 5, 12; trans-2-Methyl-2-butensäure, 6, 13] bzw. 100 °C [Ferrocen-carbonsäure, 7, 14] unter Rühren 18 h lang im Druckschlenkrohr erhitzt. Nach dem Erkalten der gelborange Lösung wird das Lösungsmittel am Vakuum abgezogen, um alle flüchtigen Bestandteile zu entfernen.

Für die Synthese von 1-7 wird der gelborange Rückstand in ca. 5 ml Acetonitril aufgenommen und bei 0 °C kristallisiert. Man erhält die Verbindungen 1-7 in Form analytisch reiner gelber Kristalle.

Für die Synthese von 8-13 nimmt man den Rückstand in ca. 20 ml THF auf, gibt 123 mg (0.47 mmol) PPh_3 zu und läßt zur Vervollständigung der Reaktion 1 h bei

Raumtemperatur rühren. Nach Abziehen des Lösungsmittels werden die Verbindungen **8-13** aus einem Gemisch von CH_2Cl_2 /Hexan bei RT kristallisiert. Die Verbindungen fallen in analysenreiner Form als gut kristallisierende gelbe Feststoffe an.

Zur Darstellung von **14** wird zu einer Lösung von 200 mg (0.23 mmol) **7** in 30 ml THF 123 mg (0.47 mmol) PPh_3 gegeben und ca. 1 h bei RT gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus einem Gemisch von 224 mg (0.17 mmol) erhält man **14** in Form von analysenreinen orangen Kristallen.

- 1: $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8\text{Ru}_2$ (838.76 g/mol), gelbe Kristalle, Ausbeute 120 mg (90%), gef.: C, 54.32; H, 3.02, N, 4.31; ber.: C, 54.42; H, 2.88, N, 3.34.
- 2: $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_8\text{Ru}_2$ (818.77 g/mol), gelbe Kristalle, Ausbeute 115 mg (86%), gef.: C, 50.22; H, 3.41, N, 4.47; ber.: C, 52.81; H, 3.45, N, 3.42.
- 3: $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ru}_2$ (698.57 g/mol), gelbe Kristalle, Ausbeute 105 mg (95%), gef.: C, 40.93; H, 2.92, N, 4.06; ber.: C, 41.26; H, 2.89, N, 4.01.
- 4: $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{O}_{10}\text{N}_2\text{Ru}_2$ (846.73 g/mol), gelbe Kristalle, Ausbeute 128 mg (95%), gef.: C, 51.29; H, 3.16, N, 5.08; ber.: C, 51.11; H, 2.89, N, 3.31.
- 5: $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_8\text{Ru}_2$ (754.77 g/mol), gelbe Kristalle, Ausbeute 109 mg (91%), gef.: C, 48.20; H, 4.88, N, 5.17; ber.: C, 47.74; H, 4.81, N, 3.71.
- 6: $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8\text{Ru}_2$ (594.51 g/mol), gelbe Kristalle, Ausbeute 83 mg (87%), gef.: C, 36.05; H, 3.41, N, 5.79; ber.: C, 36.37; H, 3.39, N, 4.71.
- 7: $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_8\text{Fe}_2\text{Ru}_2$ (857.39 g/mol), gelborange Kristalle, Ausbeute 125 mg (91%), gef.: C, 42.31; H, 2.79, N, 3.41; ber.: C, 42.03; H, 3.17, N, 3.27.
- 8: $\text{C}_{70}\text{H}_{48}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$ (1281.23 g/mol), gelbe Kristalle, Ausbeute 298 mg (97%), gef.: C, 65.70; H, 4.43; ber.: C, 65.62; H, 3.78.
- 9: $\text{C}_{68}\text{H}_{52}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$ (1261.24 g/mol), gelbe Kristalle, Ausbeute 270 mg (89%), gef.: C, 64.84; H, 4.45; ber.: C, 64.76; H, 4.16.
- 10: $\text{C}_{56}\text{H}_{44}\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Ru}_2$ (1141.05 g/mol), gelbe Kristalle, Ausbeute 232 mg (85%), gef.: C, 58.65; H, 3.97; ber.: C, 58.95; H, 3.89.
- 11: $\text{C}_{68}\text{H}_{48}\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Ru}_2$ (1289.21 g/mol), gelbe Kristalle, Ausbeute 272 mg (88%), gef.: C, 63.19, H, 4.42; ber.: C, 63.35; H, 3.75.
- 12: $\text{C}_{62}\text{H}_{60}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1282.17 g/mol), gelbe Kristalle, Ausbeute 264 mg (92%), gef.: C, 59.61; H, 5.03; ber.: C, 59.02; H, 4.87.

- 13: $C_{50}H_{44}O_8P_2Ru_2$ (1036.98 g/mol), gelbe Kristalle, Ausbeute 197 mg (79%),
gef.: C, 57.84; H, 4.50; ber.: C, 57.91; H, 4.28.
- 14: $C_{62}H_{48}O_8P_2Fe_2Ru_2$ (1296.84 g/mol), orange Kristalle, Ausbeute 224 mg (72%),
gef.: C, 57.23; H, 3.99; ber.: C, 57.42; H, 3.73.

3.2 Synthese der zweikernigen Carboxylato-Cluster 15 bis 32.

Zu einer Lösung von 0.31 mmol (200 mg) $Ru_3(CO)_{12}$ in 25 ml THF gibt man 1.1 mmol (1.5 mmol 23, 28) der entsprechenden Carbonsäure (15, 19, 24, 29: 143 mg = 156 μ l Heptansäure; 16, 20, 25, 30: 190 mg Decansäure; 17, 21, 26, 31: 236 mg Tridecansäure; 18, 22, 27, 32: 282 mg Hexadecansäure, 23, 28: 86 μ l Eisessig) und erhitzt die Lösung unter Rühren 16 h lang (15, 19, 24, 29: 21 h; 17, 21, 26, 31: 23 h) im Druckschlenk auf 125 °C. Nach dem Abkühlen werden 0.94 mmol Phosphin (15-18: 246 mg PPh_3 ; 19-22: 0.94 ml einer 1m-Lösung PMe_3 in Toluol, 23-27: 360 mg $C_{10}H_{21}PPh_2$, 28-32: 360 mg $C_{16}H_{33}PPh_2$) zugegeben, worauf eine sofortige Aufhellung der Lösung eintritt. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man noch 2 h bei RT nachrühren. Danach zieht man das Lösungsmittel bei RT am Vakuum ab. Den erhaltenen Rückstand nimmt man in wenig CH_2Cl_2 auf und reinigt die Substanz über Dünnschichtchromatographie (Laufmittel: CH_2Cl_2 /Cyclohexan: 2/3). Die Produkte werden mit THF eluiert, das Lösungsmittel abgezogen und die gewonnenen, gelben Produkte am Hochvakuum gefriergetrocknet. Im Fall der Verbindungen 19-22 wurde eine nicht unerheblich Zersetzung der Substanzen auf dem abgetrockneten Trägermaterial beobachtet. In einigen Ansätzen waren die Cluster noch mit etwas $Ru_3(CO)_{12}$, bzw. $H_4Ru_4(CO)_{12}$ verunreinigt, was eine zweite Chromatographie nötig machte.

- 15: $C_{54}H_{56}O_8P_2Ru_2$ (1097.12 g/mol), gelber Feststoff, Ausbeute 410 mg (80%),
gef.: C, 59.28; H, 5.29, ber.: C, 59.12; H, 5.14.

- 16: $\text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$ (1181.28 g/mol), gelber Feststoff, Ausbeute 483 mg (87%),
gef.: C, 61.09; H, 5.84, ber.: C, 61.01; H, 5.80.
- 17: $\text{C}_{66}\text{H}_{80}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$ (1265.44 g/mol), gelber Feststoff, Ausbeute 559 mg (94%),
gef.: C, 62.79; H, 6.36, ber.: C, 62.64; H, 6.37.
- 18: $\text{C}_{72}\text{H}_{92}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$ (1349.61 g/mol), gelber Feststoff, Ausbeute 596 mg (94%),
gef.: C, 63.95; H, 6.75, ber.: C, 64.08; H, 6.87.
- 19: $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$ (724.70 g/mol), gelbe, viskose Flüssigkeit, Ausbeute 206 mg
(61%), gef.: C, 41.09; H, 6.06, ber.: C, 39.78; H, 6.12.
- 20: $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$ (808.86 g/mol), gelbe, viskose Flüssigkeit, Ausbeute 299 mg
(79%), gef.: C, 44.66; H, 6.68, ber.: C, 44.55; H, 6.98.
- 21: $\text{C}_{36}\text{H}_{68}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$ (893.02 g/mol), gelbe, viskose Flüssigkeit, Ausbeute 326 mg
(78%), gef.: C, 49.64; H, 7.56, ber.: C, 48.42; H, 7.68.
- 22: $\text{C}_{42}\text{H}_{80}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$ (977.18 g/mol), gelber Feststoff, Ausbeute 384 mg (84%),
gef.: C, 51.83; H, 8.01, ber.: C, 51.62; H, 8.25.
- 23: $\text{C}_{52}\text{H}_{68}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$ (1085.19 g/mol), gelbe, viskose Flüssigkeit, Ausbeute 272 mg
(58%)
- 24: $\text{C}_{62}\text{H}_{88}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$ (1225.46 g/mol), gelbe, viskose Flüssigkeit, Ausbeute 336 mg
(59%)
- 25: $\text{C}_{68}\text{H}_{100}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$ (1309.62 g/mol), gelbe, viskose Flüssigkeit, Ausbeute 339 mg
(55%), gef.: C, 62.59; H, 7.61, ber.: C, 62.37; H, 7.70.
- 26: $\text{C}_{74}\text{H}_{112}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$ (1393.79 g/mol), gelber Feststoff, Ausbeute 364 mg (56%),
gef.: C, 63.82; H, 8.02, ber.: C, 63.77; H, 8.10.
- 27: $\text{C}_{80}\text{H}_{124}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$ (1477.95 g/mol), gelber Feststoff, Ausbeute 331 mg (48%),
gef.: C, 65.03; H, 7.93, ber.: C, 65.01; H, 8.46.
- 28: $\text{C}_{64}\text{H}_{92}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$ (1253.52 g/mol), gelber Feststoff, Ausbeute 338 mg (54%),
gef.: C, 61.45; H, 7.31, ber.: C, 61.32; H, 7.40.
- 29: $\text{C}_{74}\text{H}_{112}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$ (1393.79 g/mol), gelbe, viskose Flüssigkeit, Ausbeute 415 mg
(64%), gef.: C, 63.98; H, 8.24, ber.: C, 63.77; H, 8.10.
- 30: $\text{C}_{80}\text{H}_{124}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$ (1477.95 g/mol), gelber Feststoff, Ausbeute 433 mg (62%),
gef.: C, 65.20; H, 8.29, ber.: C, 65.01; H, 8.46.
- 31: $\text{C}_{86}\text{H}_{136}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$ (1562.11 g/mol), gelber Feststoff, Ausbeute 494 mg (67%),
gef.: C, 66.27; H, 8.49, ber.: C, 66.13; H, 8.78.
- 32: $\text{C}_{92}\text{H}_{148}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$ (1646.27 g/mol), gelber Feststoff, Ausbeute 384 mg (84%),
gef.: C, 67.22; H, 8.78, ber.: C, 67.12; H, 9.06.

3.3 Synthese der zweikernigen Phosphato-Cluster **33** und **34**.

Zu einer Lösung von 100 mg (0.16 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in THF werden 130 mg (0.52 mmol) Diphenylphosphat gegeben unter Rühren bei 100 °C im Druckschlenkrohr 18 h lang erhitzt. Zur Darstellung von **33** zieht man nach dem Erkalten der Reaktionslösung das Lösungsmittel im Vakuum ab, um alle flüchtigen Bestandteile zu entfernen. Den erhaltenen Rückstand nimmt man in ca. 5 ml Acetonitril auf und stellt die Lösung zur Kristallisation bei 0 °C in den Kühlschrank. Der acetonitrilsubstituierte Komplex $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu\text{-OOP}(\text{OPh})_2]_2(\text{NCCH}_3)_2$ (**33**) fällt in Form von hellgelben Nadeln an.

Zur Darstellung von **34** gibt man nach dem Erkalten 123 mg (0.47 mmol) PPh_3 direkt zur Reaktionslösung und läßt zur Vervollständigung der Reaktion noch eine Stunde bei RT rühren. Nach Abziehen des Lösungsmittels und aller flüchtigen Bestandteile kristallisiert man den Rückstand aus einem THF/Hexan-Gemisch bei -20 °C um. Der Cluster $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu\text{-OOP}(\text{OPh})_2]_2(\text{PPh}_3)_2$ (**34**) fällt in Form eines gelben Pulvers an.

Die Verbindungen **33** und **34** konnten bisher nicht analysenrein erhalten werden, da eine Chromatographie wegen der Zersetzung der Substanzen auf dem Trägermaterial nicht möglich ist und es nicht gelang, das als Nebenprodukt anfallende $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ durch Umkristallisation quantitativ zu entfernen.

3.4 Synthese der zweikernigen Sulfonato-Cluster **35** bis **40**.

Zu einer Lösung von 0.16 mmol (100 mg) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in 30 ml THF werden 0.47 mmol der entsprechenden Sulfonsäure (**35**: (41 µl) Trifluormethylsulfonsäure, **36**:

(30 µl) Methansulfonsäure, 37: (38 µl) Ethansulfonsäure, 38: (117 mg) (+)-Campher-10-sulfonsäure(0), 39: (74 mg) Benzolsulfonsäure, 40: (89 mg) p-Toluolsulfonsäure) gegeben und im Druckschlenkrohr 18h lang unter Rühren auf eine Heizbadtemperatur von 100°C (35-37,39), bzw. 120°C (38,40) erhitzt. Nach dem Erkalten der orangefarbenen Reaktionslösung zieht man das Lösungsmittel am Vakuum ab, um flüchtige Reaktionsbestandteile zu entfernen. Der gelb-orange, feste Rückstand wird in 20 ml THF aufgenommen, mit 0.47 mmol (123 mg) PPh₃ versetzt und 2h bei 20°C gerührt. Von der klaren, hellgelben Lösung wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus CH₂Cl₂/Pentan (36-40), bzw. THF/Hexan (35) umkristallisiert. Man erhält die Verbindungen 35-40 in Form gelber bis gelboranger Kristalle in analysenreiner Form.

35: C₄₂H₃₀F₆O₁₀P₂Ru₂S₂ (1136.89 g/mol), orangerote Kristalle, Ausbeute 233 mg (85%), gef.: C, 44.75; H, 2.90, ber.: C, 44.37; H, 2.66.

36: C₄₂H₃₆O₁₀P₂Ru₂S₂ (1028.95 g/mol), gelbe Kristalle, Ausbeute 217 mg (88%), gef.: C, 49.32; H, 4.17, ber.: C, 49.03; H, 3.53.

37: C₄₄H₄₀O₁₀P₂Ru₂S₂·0.75CH₂Cl₂ (1120.70 g/mol), gelbe Kristalle, Ausbeute 213 mg (88%), gef.: C, 48.09; H, 3.94, ber.: C, 47.95; H, 3.73.

38: C₆₀H₆₀O₁₂P₂Ru₂S₂·1.5CH₂Cl₂ (1428.74 g/mol), gelbe Kristalle, Ausbeute 295 mg (94%), gef.: C, 51.25; H, 4.54, ber.: C, 51.70; H, 4.45.

39: C₅₂H₄₀O₁₀P₂Ru₂S₂·0.75CH₂Cl₂ (1216.79 g/mol), gelbe Kristalle, Ausbeute 253 mg (92 %), gef.: C, 52.12; H, 3.60, ber.: C, 52.06; H, 3.44.

40: C₅₄H₄₄O₁₀P₂Ru₂S₂ (1181.15 g/mol), orangegelbe Kristalle, Ausbeute 283 mg (95 %), gef.: C, 54.47; H, 3.75, ber.: C, 54.91; H, 3.75.

4. DARSTELLUNG DER DREIKERNIGEN RUTHENIUMCLUSTER

4.1 Synthese der Sulfonsäurenitren-Cluster **41** und **42**.

Zu einer Lösung von 100 mg (0.16 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in 25 ml THF gibt man 0.78 mmol [127 mg Benzolsulfonsäureamid (**41**), bzw. 123 mg Toluolsulfonsäureamid (**42**)] und erhitzt die Reaktionslösung unter Rühren bei 100 °C Ölbadtemperatur 24 h lang. Nach dem Erkalten der braunen Lösung zieht man das Lösungsmittel am Vakuum ab, nimmt den Rückstand in wenig Methylenchlorid auf und trennt das Substanzgemisch auf präparativen Dünnschichtchromatographie-Platten mit einem Gemisch von $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Cyclohexan}$ (4/1) als Laufmittel. Man erhält drei gelbe Banden, von denen zwei ein Gemisch aus $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ darstellen, während die dritte Bande den Dreikerncluster enthält. Das Produkt wird mit THF extrahiert und der erhaltene Rückstand aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ kristallisiert.

Im Fall von **41** können 14mg Substanz isoliert werden, im Fall von **42** sind es 15 mg, eine Mikroelementaranalyse liegt nicht vor.

4.2 Synthese der Sulfoxonitren-Cluster **43** und **44**

Eine Lösung von 200 mg (0.312 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit 50 mg (0.312 mmol) Methylphenyl-sulfoximin in 25 ml THF wird bei 100 °C unter Rühren 2 h lang erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und auf präparative Dünnschichtplatten aufgetragen. Zur

Trennung des Produktgemisches verwendet man eine Mischung von CH_2Cl_2 /Cyclohexan (3/1) als Laufmittel. Man erhält zwei gelbe Banden, die mit THF extrahiert werden. Nach Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan erhält man 180 mg (81%) **43** in analysenreiner Form. **44**, das durch IR- und NMR-Spektroskopie einwandfrei identifiziert werden konnte fällt mit ca. 8 mg als Nebenprodukt an.

43: $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{NO}_{10}\text{Ru}_3\text{S}$ (710.52 g/mol), orange-gelbe Quader, Ausbeute 108 mg (81%),
gef.: C, 27.50; H, 1.32; ber.: C, 27.05; H, 1.28.

Eine Lösung von 81 mg (0.127 mmol) **43** wird unter 1.5 bar CO ca. 20 h lang bei RT gerührt. Nach vorsichtigem Abziehen des Lösungsmittels bei RT wird der erhaltene Rückstand in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und das Produkt mit einem Gemisch von CH_2Cl_2 /Cyclohexan (3/2) dünnschichtchromatographisch aufgearbeitet. Nach Extraktion der Bande mit THF und Verdampfen des Lösungsmittels bei RT erhält man 90 mg (0.121 mmol, 97%) **44**. Das so gewonnene **44** läßt sich durch Erhitzen auf 100 °C in THF (2 h) quantitativ wieder in **43** überführen.

4.3 Synthese der Sulfonsäurehydrazido-Cluster **45** bis **48**.

Eine Lösung von 0.16 mmol (100 mg) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und 0.16 mmol (**45**: 27 mg Benzolsulfonsäurehydrazin, **46**: 30 mg Toluolsulfonsäurehydrazin, **47**: 34 mg Mesitylsulfonsäurehydrazin) des jeweiligen Sulfonsäurehydrazids in ca. 25 ml THF wird bei 110 °C für 4 h im Druckschlenkrohr erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und mit einer Mischung von CH_2Cl_2 /Cyclohexan (3/1)

dünnschichtchromatographisch gereinigt. Die Substanzen werden mit THF extrahiert und aus einem Gemisch von CH_2Cl_2 /Hexan kristallisiert und im Hochvakuum getrocknet.

45: $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_{11}\text{Ru}_3\text{S}$ (727.51 g/mol), gelbe Nadeln, Ausbeute 102 mg (90%), gef.: C, 25.05; H, 1.15; N, 3.73; ber.: C, 24.67; H, 1.10; N, 3.84.

46: $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_{11}\text{Ru}_3\text{S}$ (741.53 g/mol), gelbe Nadeln, Ausbeute 93 mg (80%), gef.: C, 26.21; H, 1.60; N, 3.71; ber.: C, 25.92; H 1.36; N, 3.78.

47: $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_{11}\text{Ru}_3\text{S}$ (769.59 g/mol), gelb-orange Quader, Ausbeute 100 mg (83%), gef.: C, 28.12; H, 1.81; N, 3.53; ber.: C, 28.09; H, 1.83; N, 3.64.

Zu einer Lösung von 100 mg (0.13 mmol) **47** in CH_2Cl_2 gibt man 33 μl einer 54 %igen Lösung von HBF_4 in Diethylether (0.23 mmol HBF_4) und läßt die Lösung für 1 h bei RT zur Vervollständigung der Reaktion rühren. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Kristallisation des Rückstandes aus CH_2Cl_2 /Pentan bei RT erhält man **48** in Form hellgelber Nadel in einer Ausbeute von 95 mg (85%).

48: $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}_{11}\text{Ru}_3\text{S} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (942.33 g/mol), hellgelbe Nadeln, Ausbeute 95 mg (85%), gef.: C, 24.14; H, 2.00; N, 3.02; ber.: C, 24.16; H, 1.82; N, 2.97.

4.4 Synthese der monophosphinsubstituierten Sulfonsäurehydrazido-Cluster **49** bis **51**.

Zu einer Lösung von 156 mg (0.2 mmol) **47** in 25 ml THF gibt man 53 mg (0.2 mmol) PPh_3 und erhitzt die Mischung eine Stunde lang unter Rückfluß. Nach dem Erkalten der Lösung zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab und kristallisiert den erhaltenen Rückstand aus einem Gemisch von CH_2Cl_2 /Hexan bei RT um. Man erhält **49** in Form gelber quaderförmiger Kristalle in guter Ausbeute (171 mg, 85%).

49: $C_{35}H_{29}N_2O_{10}PSRu_3$ (1003.87 g/mol), gelbe Quader, Ausbeute 171 mg (85%),
gef.: C, 41.43; H, 2.79; N, 2.69; ber.: C, 41.88; H, 2.91; N, 2.79.

Zu einer Lösung von 192 mg (0.25 mmol) **47** in 20 ml THF wird bei RT 75 mg (0.25 mmol) Diphenyl-phenylethynylphosphin gegeben und 16 h lang magnetisch gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei RT kristallisiert man den erhaltenen Rückstand aus einem CH_2Cl_2 /Hexan-Gemisch bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ um. Man erhält **50** in Form plättchenförmiger Kristalle in analysenreiner Form in guter Ausbeute (195 mg, 0.19 mmol, 76%).

50: $C_{37}H_{29}N_2O_{10}PRu_3 \cdot 1.5CH_2Cl_2$ (1026.84 g/mol), gelbe Plättchen, Ausbeute 195 mg (76%), gef.: C, 41.28; H, 3.23; N, 2.47; ber.: C, 41.17; H, 2.87; N, 2.49.

Eine Lösung von 100 mg (0.097 mmol) **47** in 20 ml Toluol wird mit 40 mg (0.117 mmol) Dicobaltoctacarbonyl versetzt. Die anfangs starke CO-Entwicklung läßt rasch nach und ist optisch schon nach ca. 30 min beendet. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man noch weitere 2.5 h bei RT weiterrühren. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel abgezogen und in CH_2Cl_2 aufgenommen. Zu der gelösten Substanz wird eine kleine Menge Kieselgel (ca. 100 mg) gegeben. Das Lösungsmittel wird soweit abgezogen, bis das Kieselgel rieselfähig und die Substanz auf das Kieselgel aufgezogen ist. Die auf das Kieselgel aufgezogene Substanz wird auf eine durch Aufschlämmung von Kieselgel in auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühltes Pentan und darauffolgende Sedimentierung präparierte Tieftemperaturchromatographiesäule (Durchmesser 2 cm, Länge 8 cm) gegeben. Die Trennung erfolgt durch kontinuierliche Veränderung des Laufmittelgemisches. Die erste Fraktion, $Co_4(CO)_{12}$ wird mit Toluol/Pentan 1/10 eluiert; es können noch zwei weitere Fraktionen mit einer Substanzmenge $< 2\text{ mg}$ eluiert

werden (Pentan/ CH_2Cl_2 : 10/1, Pentan/ CH_2Cl_2 : 2/1). Die Produktfraktion wird mit reinem Dichlormethan eluiert. Man erhält nach Kristallisation aus einem CH_2Cl_2 /Hexan-Gemisch 100 mg (0.076 mmol, 78%) reines **51** in Form tiefvioletter Kristalle.

51: $\text{C}_{43}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_{16}\text{PCo}_2\text{Ru}_3\text{-CH}_2\text{Cl}_2$ (1378.70 g/mol), tiefviolette Quader, Ausbeute 100 mg (78%), gef.: C, 38.98; H, 2.54; N, 2.09; ber.: C, 38.67; H, 2.29; N, 2.05.

4.5 Synthese der diphosphinsubstituierten Sulfonsäure-hydrazido-Cluster **52** bis **54**.

Zu einer Lösung von 215 mg (0.3 mmol) **46** in 20ml THF tropft man bei RT eine Lösung von 114 mg (0.3 mmol) dppm in 10ml THF. Es ist eine spontane CO-Entwicklung zu beobachten die ca. 30min nach Beendung der dppm-Zugabe nachläßt. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man noch 8h nachrühren. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum nimmt man den Rückstand in wenig CH_2Cl_2 auf und reinigt das Produkt durch Dünnschichtchromatographie mit CH_2Cl_2 /Cyclohexan (5/1). Nach Extraktion des Produkts mit THF und darauffolgende Kristallisation aus THF/Hexan bei -20 °C erhält man **52** in Form eines gelben Pulvers in einer Ausbeute von 65% (205 mg, 0.194 mmol).

52: $\text{C}_{40}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Ru}_3\text{-THF}$ (1142.98 g/mol), gelbes Pulver, Ausbeute 205 mg (65%), gef.: C, 46.37; H, 4.03; N, 2.23; ber.: C, 46.40; H, 3.63; N, 2.46.

Analog zur Synthese von **52** wird **53** durch Zutropfen einer Lösung von 105 mg (0.256 mmol) dppp zu einer Lösung von 190 mg (0.256 mmol) **46** in 20 ml THF hergestellt. Nach Zugabe des Reaktionspartners läßt man ca. 16 h bei RT rühren bevor man

das Lösungsmittel am Vakuum bei RT abzieht. Den erhaltenen Rückstand nimmt man in wenig CH_2Cl_2 auf und trennt das Produkt dünnschichtchromatographisch mit einem Gemisch von CH_2Cl_2 /Cyclohexan (3/1) auf. Das nach der Extraktion mit THF erhaltene Rohprodukt wird bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ durch Kristallisation aus einem THF/Hexan-Gemisch gereinigt. **53** kristallisiert in Form fasriger gelber Nadeln in guter Ausbeute (188 mg, 0.171 mmol, 69%).

53: $\text{C}_{42}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Ru}_3 \cdot 0.5\text{ CH}_2\text{Cl}_2$ (1094.92 g/mol), gelbe Nadeln, Ausbeute 188 mg (69%), gef.: C, 44.59; H, 3.71; N, 2.36; ber.: C, 44.88; H, 3.37; N, 2.36.

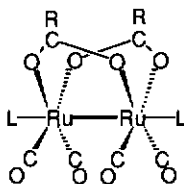
Eine Lösung von 186 mg (0.25 mmol) **46** in 30 ml THF wird mit 140 mg (0.252 mmol) festem dppf versetzt und für 24 h bei RT gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei RT wird der orangefarbene Rückstand in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel: CH_2Cl_2 /Cyclohexan: 4/1) gereinigt. Man erhält nach Extraktion der Hauptbande mit THF und darauffolgender Kristallisation des Rohproduktes aus CH_2Cl_2 /Hexan 220 mg (0.177 mmol, 71%) **54** in Form intensiv orangefarbener Kristalle.

54: $\text{C}_{49}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{FeRu}_3 \cdot 0.5\text{ CH}_2\text{Cl}_2$ (1235.85 g/mol), orange Quader, Ausbeute 220 mg (71%), gef.: C, 46.12; H, 3.31; N, 2.29; ber.: C, 46.51; H, 3.08; N, 2.19.

Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Reaktivität von Trin Rutheniumdodecacarbonyl gegenüber ausgewählten organischen Säuren und deren Derivaten, sowie die Eigenschaften der Reaktionsprodukte zu untersuchen.

Der Schwerpunkt im ersten Teil der Arbeit liegt auf der Untersuchung der Reaktivität von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ gegenüber sterisch anspruchsvolleren Carbonsäuren und den physikalischen Eigenschaften der Carboxylato-Cluster mit langkettigen Resten in Bezug auf mögliche flüssigkristalline Eigenschaften. Die Reaktionen ergeben in guten Ausbeuten die zu untersuchenden zweikernigen Cluster des Typs $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCR})_2\text{L}_2$.



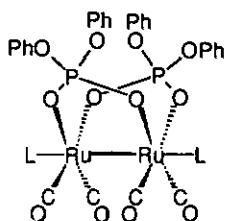
1-32

Es zeigt sich, daß der Einsatz sterisch anspruchsvoller Systeme keine Änderung in der Struktur hervorruft. Das von zwei Carboxylato-Gruppen überbrückte $\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ -Grundgerüst bleibt in allen Fällen erhalten. Der Einsatz langkettiger Carbonsäuren, auch in Kombination mit langkettigen Phosphinen ergab leider keinerlei Hinweise auf flüssigkristalline Eigenschaften der Substanzen.

	1	2	3	4
R	Anthracen-9-yl	Diphenylmethyl-	4-Hydroxy-phenyl-	9-Hydroxy-9-
L	CH ₃ CN	CH ₃ CN	methyl- CH ₃ CN	fluorenyl- CH ₃ CN
	5	6	7	8
R	Adamant-1-yl	trans-2-Methyl-2-	Ferrocenyl-	Anthracen-9-yl
L	CH ₃ CN	propenyl- CH ₃ CN	CH ₃ CN	PPh ₃
	9	10	11	12
R	Diphenylmethyl-	4-Hydroxy-phenyl-	9-Hydroxy-9-	Adamant-1-yl
L	PPh ₃	methyl- PPh ₃	fluorenyl- PPh ₃	PPh ₃
	13	14	15	16
R	trans-2-Methyl-2-	Ferrocenyl-	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₉ H ₁₉
L	propenyl- PPh ₃	PPh ₃	PPh ₃	PPh ₃
	17	18	19	20
R	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₅ H ₃₁	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₉ H ₁₉
L	PPh ₃	PPh ₃	PMe ₃	PMe ₃
	21	22	23	24
R	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₅ H ₃₁	Me	n-C ₆ H ₁₃
L	PMe ₃	PMe ₃	PPh ₂ (n-C ₁₀ H ₂₁)	PPh ₂ (n-C ₁₀ H ₂₁)
	25	26	27	28
R	n-C ₉ H ₁₉	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₅ H ₃₁	Me
L	PPh ₂ (n-C ₁₀ H ₂₁)	PPh ₂ (n-C ₁₀ H ₂₁)	PPh ₂ (n-C ₁₀ H ₂₁)	PPh ₂ (n-C ₁₆ H ₃₃)
	29	30	31	32
R	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₉ H ₁₉	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₅ H ₃₁
L	PPh ₂ (n-C ₁₆ H ₃₃)	PPh ₂ (n-C ₁₆ H ₃₃)	PPh ₂ (n-C ₁₆ H ₃₃)	PPh ₂ (n-C ₁₆ H ₃₃)

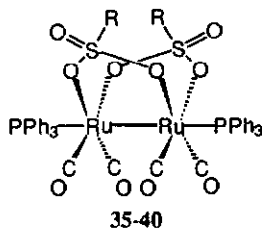
Da die Carbonsäuregruppierung eine wesentliche Rolle in der Stabilisierung des entstehenden Produkts erfüllt, stellte sich die Frage in wie weit man von der Carbonsäurefunktion zu anderen organischen Säuren gehen kann, ohne die zweikernige Grundstruktur der Cluster zu zerstören.

Der Einsatz von Diphenylphosphat führt zur Isolierung der zweikernigen Cluster $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOP(Ph)}_2]_2\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$, **33**; PPh_3 , **34**), in denen zwei Diphenylphosphato-Liganden die Rutheniumatome verbrücken und eine zu den Carboxylato-Clustern analoge Grundstruktur aufweisen.

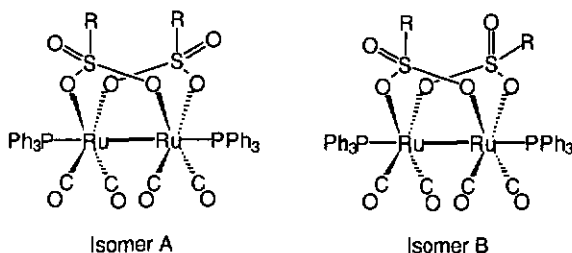


$\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$, **33**, $\text{L} = \text{PPh}_3$, **34**.

Durch die Umsetzung von Sulfonsäuren mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ gelingt es die isostrukturellen Cluster $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOS(O)R}]_2(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{R} = \text{CF}_3$, **35**; Me , **36**; Et , **37**; (+)-Camph, **38**; Ph , **39**; Tol , **40**) herzustellen, deren Grundstruktur durch eine Röntgenstrukturanalyse von $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOS(O)Tol}]_2(\text{PPh}_3)_2$ (**40**) bewiesen wurde.



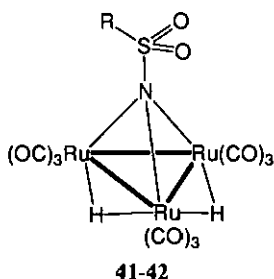
Die tetraedrische Grundstruktur der Sulfonsäuren führt dabei im Fall der aliphatischen Derivate 35-37 nachweislich zur Bildung zweier Isomere in denen die aliphatischen Reste eine unterschiedliche Orientierung am Schwefelatom aufweisen. Die Interpretation der ^1H -NMR-spektroskopischen Daten ergibt, daß die aliphatischen Reste in einem Fall gleichsinnig (Isomer A), im anderen Fall (Isomer B) jedoch unterschiedlich orientiert sind.



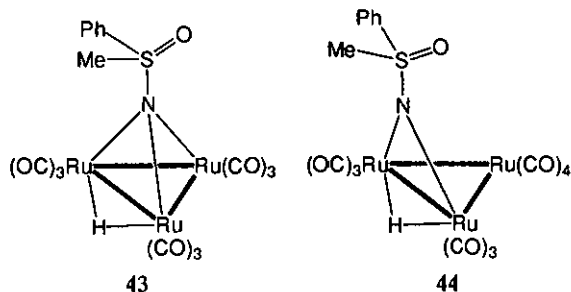
Sowohl die Diphenylphosphato-Cluster als auch die Sulfonato-Cluster sind deutlich instabiler als die Carboxylato-Cluster. So können die Substanzen in Lösung nicht an Luft gehandhabt werden und zeigen bei der chromatographischen Trennung deutliche Zersetzungserscheinungen. Den wichtigsten Beitrag zur Stabilisierung der Carboxylato-Cluster stellt die bei den Diphenylphosphato- und Sulfonato-Clustern fehlende Delokalisierung der freien Elektronen der Carboxylato-Gruppe über den ganzen Metallacyclus dar.

Der zweite Teil der Arbeit befaßt sich mit der Reaktivität ausgewählter Sulfonsäure- und Sulfonderivate gegenüber $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und der Reaktivität einiger Reaktionsprodukte.

So konnte gezeigt werden, daß es beim Einsatz von Sulfonamiden im Gegensatz zum Einsatz von Carbonsäureamiden nicht zur Bildung von zweikernigen Clustern⁵⁴, sondern zur Bildung dreikerniger Nitren-Cluster kommt. Die Verbindungen $\text{HRu}_3[\mu_3\text{-N-S(O)}_2\text{Ph}]$ (**41**) und $\text{HRu}_3[\mu_3\text{-N-S(O)}_2\text{Tol}]$ (**42**) können in geringer Ausbeute isoliert werden. Von Verbindung **42** konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gezogen werden.



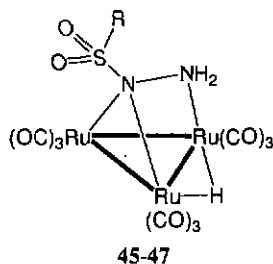
Aus der Umsetzung von Methyl-phenyl-sulfoximin mit Trinutheniumdodecacarbonyl kann in guter Ausbeute der elektronisch ungesättigte Cluster $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-N-SOMePh})$ (**43**) isoliert werden, bei dem das Metallgerüst ebenfalls durch eine Nitren-gruppierung überdacht wird. Durch Umsetzung von **43** mit CO gelingt es, den elektronisch gesättigten Cluster $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-NSOMePh})$ (**44**) herzustellen.



Die Cluster **43** und **44** stellen zwei Verbindungen dar, die sich schon unter milden Bedingungen ohne Bildung von Nebenprodukten ineinander überführen lassen. So genügt es **44** für kurze Zeit in THF auf 100° C zu erhitzen, um **43** in quantitativer Ausbeute zu erhalten. Im $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen die beiden Verbindungen ein vollkommen unterschiedliches Verhalten. So handelt es sich bei **43** um eine Verbindung, deren CO-Gerüst bei Raumtemperatur so schnell umlagert, daß nur ein einheitliches Signal für die CO-Gruppen zu finden ist, während **44** bei Raumtemperatur so starr ist, daß alle 10 CO-Gruppen sauber aufgelöst sind.

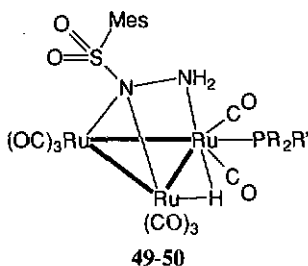
Da es sich bei dem Methyl-phenyl-sulfoximin um einen optisch aktiven Liganden handelt stellt sich die Frage, ob es während der Darstellung mit dem optisch reinen Liganden zu einer Racemisierung des Liganden kommt. Die Umsetzung der *R*- und der *S*-Form des Liganden zu $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-NSOMePh})$ und die nachfolgende Untersuchung der Reaktionsprodukte mittels eines CD-Spektrophotometers zeigen deutlich, daß die optische Aktivität des Liganden erhalten bleibt und es unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht zu einer Racemisierung kommt. Die Möglichkeit einer Inversion während der Reaktion läßt sich durch die Röntgenstrukturanalyse der *R*-Form von $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-NSOMePh})$ ausschliessen, die eindeutig die *R*-Konfiguration am Schwefelatom beweist.

Die Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit Sulfonsäurehydraziden führt zu dreikernigen Clustern des Typs $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{R}]$ (*R* = Ph, **45**; Tol, **46**; Mes, **47**), in denen der Sulfonsäurehydrazido-Ligand henkelartig das Metallgerüst überbrückt.

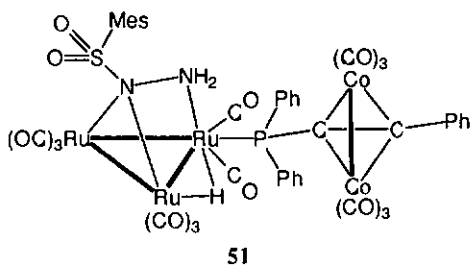


Die Orientierung des Liganden über dem Metallfragment konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse von **47** bestimmt werden. Eine ähnliche Struktur mit einem $\mu_3\text{-}\eta^2$ -verbrückten N_2 -Liganden, jedoch unterschiedlich orientierten organischen Resten weisen die Cluster des Typs $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HNNR})_2^{92}$ und $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-RN-NHR})^{93}$ auf.

Die Sulfonsäurehydrazido-Cluster zeigen eine gute Reaktivität. So gelingt die Protonierung des Metallfragments von **47** mit HBF_4 unter Ausbildung des kationischen Clusters $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Mes}]\text{BF}_4$ (**48**) ohne jegliche Schwierigkeiten. Die Reaktion von **47** mit monovalenten Phosphinen führt zur Isolierung der Verbindungen $\text{HRu}_3(\text{CO})_8[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Mes}](\text{PR}_2\text{R}')$ ($\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{Ph}$, **49**; $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{C}_2\text{Ph}$, **50**), in denen der Phosphin-Ligand äquatorial an das die NH_2 -Gruppierung tragende Rutheniumatom gebunden ist.



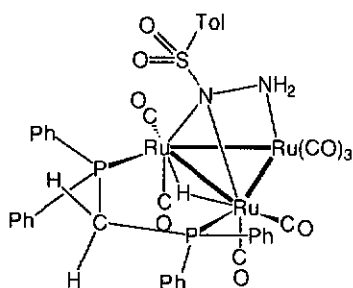
49 stellt ein thermisch stabiles Produkt dar, wohingegen **50** ein thermisch labiles Produkt darstellt, das beim Erhitzen zur Bildung noch nicht identifizierter Produkte führt. Es gelingt jedoch **50** durch Umsetzung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in ein stabiles Derivat zu überführen. So addiert die C-C-Dreifachbindung des Phosphin-Liganden in **50** $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ unter Abspaltung zweier CO-Liganden, was zur Ausbildung einer $\text{PPh}_2[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-CCPh})]$ -Gruppierung führt.



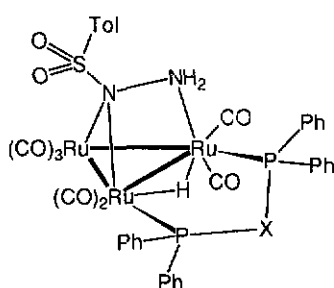
Es gelang von den Verbindungen **49** und **51** geeignete Kristalle zu züchten und die Struktur der Verbindungen durch eine Röntgenstrukturanalyse zu sichern.

Die Umsetzung von $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Tol}]$ (**46**) mit den Diphosphinen dppm , dppp und dppfc führt zur Bildung der Verbindungen $\text{HRu}_3(\text{CO})_7[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Mes}][\mu_2\text{-}\eta^2\text{-Ph}_2\text{P-X-PPh}_2]$ [$\text{X} = \text{CH}_2$, **52**; $(\text{CH}_2)_3$, **53**; Fc , **54**], in denen die Diphosphine jedoch unterschiedlich an das Metallfragment gebunden sind.

So ist in **52** der dppm -Ligand an die beiden Rutheniumatome gebunden, die durch die μ_2 -Brücke des Sulfonsäurehydrazido-Liganden überbrückt werden, wohingegen der dppp - und der dppfc -Ligand in **53** bzw. **54** seitlich an dem Metallfragment gebunden ist.



52

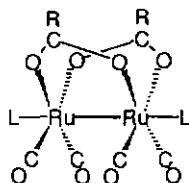
53 [R = (CH₂)₃], 54 (X = Fe)

Als hilfreich für die Strukturaufklärung erweisen sich die aus den $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR- und ^1H -NMR-Spektren erhaltenen Informationen, die bei **52** die Äquivalenz der Phosphoratome und die starke Differenzierung der Ligandprotonen des dppm-Liganden zeigen. Im Fall von **53** und **54** findet man für die Phosphoratome, die durch die unterschiedliche Koordinierungsweise nicht mehr äquivalent sind zwei Dubletts und für die Protonen der Liganden ein wesentlich komplexeres Spektrum, das auf die Tatsache zurückzuführen ist, daß alle Protonen magnetisch inäquivalent sind. Es gelang von **52** und **54** Kristalle zu züchten, deren Qualität eine Röntgenstrukturanalyse ermöglichte. Das wichtigste Detail der Röntgenstrukturanalyse von **52** stellt der Abstand eines Sauerstoffatoms des Sulfonsäurehydrazido-Liganden zu einem Wasserstoffatom der Methylengruppe im dppm-Liganden von 2.36(2) Å dar, der deutlich unterhalb der Van der Waals-Radien beider Atome von 2.6 Å liegt und daher als bindende Wechselwirkung betrachtet werden muß. Die Röntgenstrukturanalyse von **54** zeigt sehr schön die im ^1H -NMR-Spektrum festgestellte Inäquivalenz der Ligandprotonen. Aufgrund der nahezu identischen IR-Spektren von **53** und **54** kann man es als gesichert ansehen, daß **53** eine zu **54** äquivalente Struktur besitzt.

Summary

The objective of this work has been to investigate the reactivity of triruthenium-dodecacarbonyl towards selected organic acids, their derivatives, as well as the properties of the furnished products.

The main focus in the first part of this work is based on the examination of the reactivity of $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ towards sterically hindered carboxylic acids. The physical properties of the resulting binuclear carboxylato clusters containing long-chain organic residues are investigated in respect to the possible liquid-crystal properties they can form. The reactions of these acids with $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ give reasonable yields of the binuclear ruthenium clusters, of the type $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCR})_2\text{L}_2$.



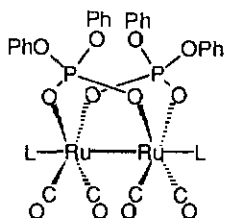
1-32

It was found that the use of sterically hindered systems did not effect the fundamental structure of these clusters. The $\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ fragment, bridged by two carboxylato groups, is preserved in all examples. The products obtained from the use of carboxylic acids with long aliphatic residues, even in combination with phosphines containing long aliphatic residues, gave no liquid-crystals.

	1	2	3	4
R	Anthracen-9-yl	Diphenylmethyl-	4-Hydroxy-phenyl-	9-Hydroxy-9-
L	CH ₃ CN	CH ₃ CN	methyl- CH ₃ CN	fluorenyl- CH ₃ CN
	5	6	7	8
R	Adamant-1-yl	trans-2-Methyl-2-	Ferrocenyl-	Anthracen-9-yl
L	CH ₃ CN	propenyl- CH ₃ CN	CH ₃ CN	PPh ₃
	9	10	11	12
R	Diphenylmethyl-	4-Hydroxy-phenyl-	9-Hydroxy-9-	Adamant-1-yl
L	PPh ₃	methyl- PPh ₃	fluorenyl- PPh ₃	PPh ₃
	13	14	15	16
R	trans-2-Methyl-2-	Ferrocenyl-	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₉ H ₁₉
L	propenyl- PPh ₃	PPh ₃	PPh ₃	PPh ₃
	17	18	19	20
R	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₅ H ₃₁	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₉ H ₁₉
L	PPh ₃	PPh ₃	PMe ₃	PMe ₃
	21	22	23	24
R	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₅ H ₃₁	Me	n-C ₆ H ₁₃
L	PMe ₃	PMe ₃	PPh ₂ (n-C ₁₀ H ₂₁)	PPh ₂ (n-C ₁₀ H ₂₁)
	25	26	27	28
R	n-C ₉ H ₁₉	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₅ H ₃₁	Me
L	PPh ₂ (n-C ₁₀ H ₂₁)	PPh ₂ (n-C ₁₀ H ₂₁)	PPh ₂ (n-C ₁₀ H ₂₁)	PPh ₂ (n-C ₁₆ H ₃₃)
	29	30	31	32
R	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₉ H ₁₉	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₅ H ₃₁
L	PPh ₂ (n-C ₁₆ H ₃₃)	PPh ₂ (n-C ₁₆ H ₃₃)	PPh ₂ (n-C ₁₆ H ₃₃)	PPh ₂ (n-C ₁₆ H ₃₃)

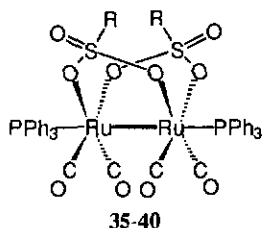
The bridging carboxylato group is of crucial importance for the stabilisation of the products which has been formed during the reaction. The question arises if it is possible to replace the carboxylic acid against other organic acids without modification of the binuclear structure type.

The use of diphenylphosphate leads to the diphenylphosphonato-bridged binuclear ruthenium clusters, $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu_2-\eta^2\text{-OOP(Ph)}_2]_2\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$, **33**; PPh_3 , **34**). Their structures are analogous to the structures of the well known carboxylato clusters.

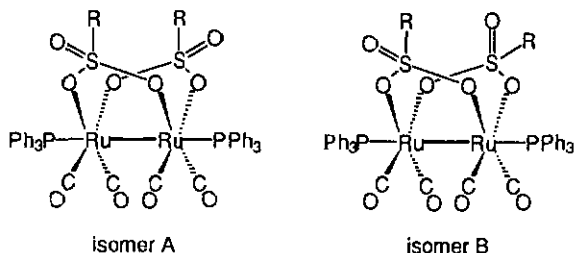


$\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$, **33**, $\text{L} = \text{PPh}_3$, **34**.

It is also possible to isolate the isostructural clusters $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu_2-\eta^2\text{-OOS(O)R}]_2(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{R} = \text{CF}_3$, **35**; Me , **36**; Et , **37**; (+)-Camph, **38**; Ph , **39**; Tol , **40**) from the reaction of $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ with sulfonic acids. Their structure have been confirmed by an X-ray structure analysis of $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu_2-\eta^2\text{-OOS(O)Tol}]_2(\text{PPh}_3)_2$ (**40**).



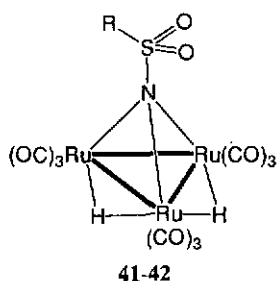
For the aliphatic derivatives 35-37 the ^1H NMR spectra indicate the formation of two isomers (isomer A and isomer B) with a difference in the orientation of the organic residue with respect to the metal backbone. The formation of these isomers is based on the tetrahedral co-ordination of the sulphur atom.



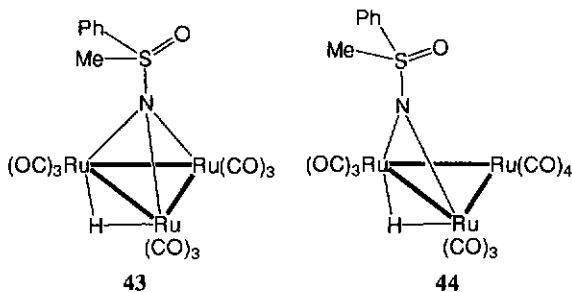
The diphenylphosphato clusters as well as the sulfonato clusters are found to be less stable than the carboxylato clusters. It is not possible to handle their solutions in air as they rapidly undergo a significant decomposition during chromatographic purification. The most important contribution in the stabilisation of these binuclear clusters is presumed to be the electron delocalization over the five-membered metallacycle. This is possible in the carboxylato systems, however, is missing in the diphenylphosphato and sulfonato systems.

The second part of this work dealt with the reactivity of some of the selected sulfonic acid, sulfone derivatives towards $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ and the reactivity of their products.

The sulfonic amides do not give the binuclear ruthenium clusters, as it is the case for carboxylic amides⁵⁴, but instead give the trinuclear clusters $\text{HRu}_3[\mu_3\text{-NS(O)}_2\text{Ph}]$ (41) and $\text{HRu}_3[\mu_3\text{-NS(O)}_2\text{Tol}]$ (42) containing nitrene ligands. It was possible to carry out an X-ray structure analysis on crystals obtained from 42.



Surprisingly the reaction of methyl-phenyl-sulfoximine with trirutheniumdodecarbonyl affords the electronically unsaturated trinuclear cluster $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-N-SOMePh})$ (**41**), in reasonable yield. Here the ruthenium triangle is also capped by a nitrene group. The reaction of **41** with carbon monoxide gives the electronically saturated cluster $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-NSOMePh})$ (**42**).

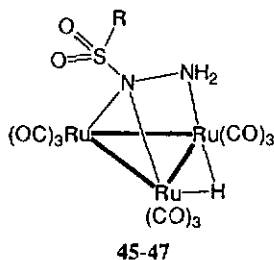


The clusters **43** and **44** represent two compounds which are easily interconvertible. It is sufficient to heat a solution of **44**, in THF to 100 °C, for a short period of time for a complete conversion to **43**. The $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ NMR shows a completely different behaviour for the two compounds. Compound **43** represents a compound in which the CO system is highly fluxional, with only one signal being visible at room temperature, whereas for

44, the $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ NMR spectrum reveals a highly rigid CO system and ten different signals are seen for the ten carbonyl ligands.

It was possible to show that the asymmetric sulphur atom does not undergo racemisation during the reaction with $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. The use of the *R*- and the *S*-methyl-phenyl-sulfoximine yields the optically pure clusters $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}(R)\text{-NSOMePh}]$ and $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}(S)\text{-NSOMePh}]$. These are characterized by CD spectrophotometry. The X-ray structure analysis of $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}(R)\text{-NSOMePh}]$ revealed that the initial *R*-configuration of the ligand is preserved in the resulting cluster. Based on this examination it is also possible to exclude the inversion of the optically active ligand.

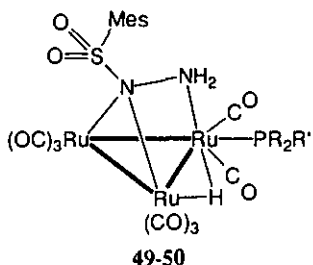
The reaction of $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ with sulfonylhydrazides affords trinuclear clusters of the type $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{R}]$ ($\text{R} = \text{Ph}$, 45; Tol , 46; Mes , 47). In these clusters the ligand caps the metal framework, like a "molecular handle".



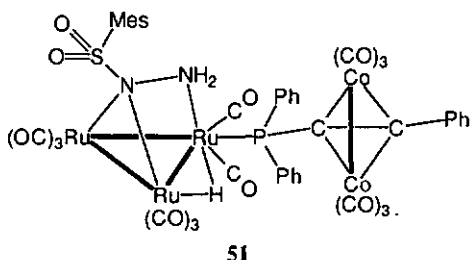
The orientation of the ligand in the clusters 45-47 was determined by an X-ray structure analysis of 47. A similar structure containing a $\mu_3\text{-}\eta^2$ -capping N_2 -ligand, but with different orientation of organic residues is known for the clusters of the type $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HNNR}_2]^{92}$ and $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-RNNHR}]^{93}$.

The sulfonylhydrazido cluster exhibits an enhanced reactivity. HBF_4 protonates the metal framework of 47 under formation of the cationic cluster $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}$

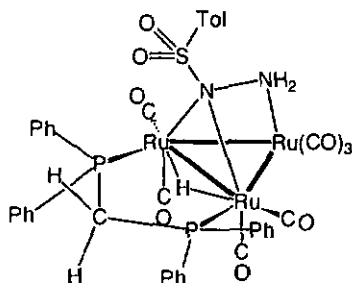
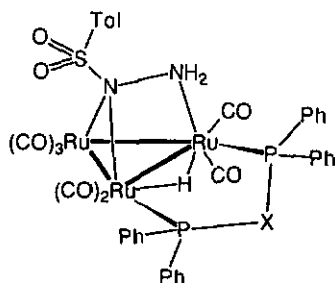
$\text{H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Mes}]\text{BF}_4$ (**48**). The reaction of **47** with monovalent phosphines leads to the compounds $\text{HRu}_3(\text{CO})_8[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Mes}](\text{PR}_2\text{R}')$ ($\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{Ph}$, **49**; $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{C}_2\text{Ph}$, **50**). In these compounds the phosphines are bonded in the equatorial position to the ruthenium atom. Here the ruthenium atom is found to be bonded to the NH_2 -group in the ligand.



Compound **49** represents a thermally stable product, whereas **50** is readily labile and breaks down at temperatures significantly higher than room temperature to give as yet unidentified products. It is possible to convert **50** into a stable product by means of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. The C-C-triple bond in the phosphine ligand adds to the $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ with the elimination of two molecules CO and the formation of $\text{HRu}_3(\text{CO})_7[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Mes}]\text{PPh}_2[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-CCPh})]$ (**51**). The structures of **49** and **51** have been confirmed by X-ray crystallography.



The reaction of $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3-\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Tol}]$ (**46**) with the diphosphines dppm, dppp and dppfc results in the formation of the compounds $\text{HRu}_3(\text{CO})_7[\mu_3-\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Tol}](\mu_2-\eta^2\text{-Ph}_2\text{P-X-PPh}_2)$ ($\text{R} = \text{CH}_2$, **52**; C_3H_6 , **53**; Fc, **54**), in which the diphosphines are co-ordinated differently. In **52**, the dppm-ligand bonds to the $\mu_2\text{-N}$ bridge carrying ruthenium atoms, whereas the dppp ligand in **53** and the dppfc ligand in **54** is found to be bonded to two ruthenium atoms in a side-on co-ordination.

**52****53** [$\text{R} = (\text{CH}_2)_3$], **54** ($\text{X} = \text{Fc}$)

The ^1H and the $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spectra for **52-54** give conclusive interpretation of their structures. They show for **52**, that in the $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spectrum the phosphorus atoms are equivalent, however, in the ^1H NMR spectrum there is an important differentiation for the ligand protons. In the case of **53** and **54**, the phosphorus atoms, as expected, are non-equivalent, appearing as a set of doublets whereas in the proton spectrum, a complex pattern was observed for the magnetically non-equivalent ligand protons.

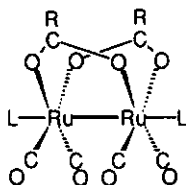
For **52** and **54**, it was possible to obtain crystals with a suitable quality for an X-ray structure analysis. The most important detail in the X-ray structure of **52** is the short distance of $2.36(2) \text{ \AA}$ between one of the oxygen atoms of the sulfonohydrazido ligand and one of the hydrogen atoms in the methylene group in the dppm ligand. Because of

the fact that this distance is below the Van der Waals radii of both atoms it is necessary to treat it as a bonding interaction. The X-ray structure of **54** confirms the inequivalence of the ligand protons which has been postulated by ^1H NMR spectroscopy. Compounds **53** and **54** exhibit similar IR spectra and are assumed to be similar in structure.

Résumé

Dans le cadre de cette thèse, la réactivité de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ vis-à-vis d'acides organiques et de leurs dérivés a été étudiée, ainsi que les propriétés des produits formés.

La première partie de ce travail est consacrée à la réactivité de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ en présence d'acides carboxyliques contenant des substituants organiques encombrés et à l'exploration de leurs propriétés physiques relatives aux propriétés des cristaux-liquide. De nombreux clusters dinucléaires du type $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCR})_2\text{L}_2$ sont obtenus par cette réaction avec un très bon rendement.



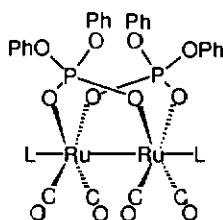
1-32

Curieusement, aucune modification structurale n'est observée même en engageant des acides encombrés; le fragment $\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ ponté par deux unités carboxylato étant toujours conservé. L'utilisation des acides carboxyliques à chaîne longue, en combinaison avec des phosphines contenant des chaînes longues aussi, n'a donné aucune indication de propriétés cristaux-liquide dans des produits formés.

	1	2	3	4
R	Anthracen-9-yl	Diphénylméthyl-	4-Hydroxy-phényl- méthyl-	9-Hydroxy-9- fluorényl-
L	CH ₃ CN	CH ₃ CN	CH ₃ CN	CH ₃ CN
	5	6	7	8
R	Adamant-1-yl	trans-2-Méthyl-2- propényl-	Ferrocényl-	Anthracen-9-yl
L	CH ₃ CN	CH ₃ CN	CH ₃ CN	PPh ₃
	9	10	11	12
R	Diphénylméthyl-	4-Hydroxy-phényl- méthyl-	9-Hydroxy-9- fluorényl-	Adamant-1-yl
L	PPh ₃	PPh ₃	PPh ₃	PPh ₃
	13	14	15	16
R	trans-2-Méthyl-2- propényl-	Ferrocényl-	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₉ H ₁₉
L	PPh ₃	PPh ₃	PPh ₃	PPh ₃
	17	18	19	20
R	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₅ H ₃₁	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₉ H ₁₉
L	PPh ₃	PPh ₃	PMe ₃	PMe ₃
	21	22	23	24
R	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₅ H ₃₁	Me	n-C ₆ H ₁₃
L	PMe ₃	PMe ₃	PPh ₂ (n-C ₁₀ H ₂₁)	PPh ₂ (n-C ₁₀ H ₂₁)
	25	26	27	28
R	n-C ₉ H ₁₉	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₅ H ₃₁	Me
L	PPh ₂ (n-C ₁₀ H ₂₁)	PPh ₂ (n-C ₁₀ H ₂₁)	PPh ₂ (n-C ₁₀ H ₂₁)	PPh ₂ (n-C ₁₆ H ₃₃)
	29	30	31	32
R	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₉ H ₁₉	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₅ H ₃₁
L	PPh ₂ (n-C ₁₆ H ₃₃)	PPh ₂ (n-C ₁₆ H ₃₃)	PPh ₂ (n-C ₁₆ H ₃₃)	PPh ₂ (n-C ₁₆ H ₃₃)

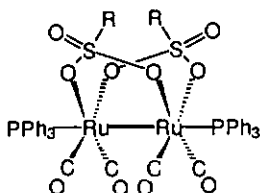
Etant donné que le système dinucléaire $\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ tolère les ligands carboxylato en pont avec une si grande variation des substituants, il se posait la question si d'autres oxacides pourraient aussi se fixer à cette entité.

La réaction de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec le diphenylphosphate donne naissance à des complexes dinucléaires du type $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu_2-\eta^2\text{-OOP(Ph)}_2]_2\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$, **33**; PPh_3 , **34**) contenant deux ligands pontant diphenylphosphato. Ces complexes ont une structure similaire à celles des complexes carboxylato.



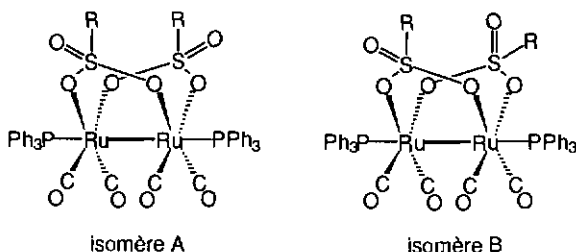
$\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$, **33**, $\text{L} = \text{PPh}_3$, **34**.

Avec des acides sulfoniques, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ donne des clusters dinucléaires du type $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu_2-\eta^2\text{-OOS(O)R}]_2(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{R} = \text{CF}_3$, **35**; Me , **36**; Et , **37**; (+)- Camph , **38**; Ph , **39**; Tol , **40**). La structure de **40** a été confirmée par une analyse aux rayons X.



35-40

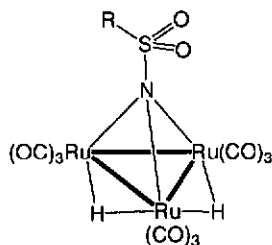
En ce qui concerne les dérivés aliphatiques 35-37, le spectre RMN ^1H indique la formation de deux isomères (isomère A et isomère B) qui ont une orientation différente des groupements organiques par rapport à l'ossature métallique. Ce phénomène est basé sur la structure tétraédrique de l'atome de soufre.



Les clusters diphénylphosphato ainsi que les clusters sulfonato sont moins stables que les clusters carboxylato. Ils se dégradent en solution à l'air, et partiellement même sous azote lors de leur séparation chromatographique. Ceci s'explique par le fait que, contrairement aux complexes carboxylato, une délocalisation électronique à travers le metallacycle, vraisemblablement la contribution la plus importante à la stabilité, n'est pas possible dans le cas des complexes diphénylphosphato et sulfonato.

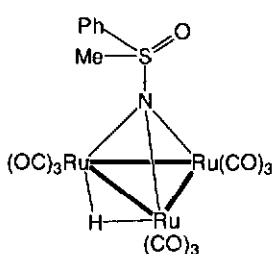
Dans la deuxième partie de cette thèse, les réactions de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec quelques dérivés d'acides sulfoniques et de sulfones ont été étudiées.

Contrairement aux carbonamides⁵⁴, les sulfonamides ne forment pas de complexes dinucléaires avec le $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Les clusters trinucléaires $\text{HRu}_3[\mu_3\text{-NS(O)}_2\text{Ph}]$ (**41**) et $\text{HRu}_3[\mu_3\text{-NS(O)}_2\text{Tol}]$ (**42**) ont été isolés. Comme le montre l'analyse aux rayons X de **42**, ces complexes sont caractérisés par un ligand μ_3 -nitrene.

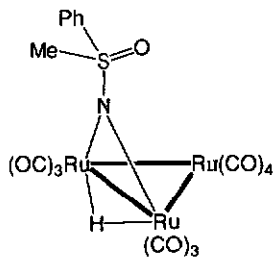


41-42

La méthyl-phényl-sulfoximine réagit avec $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ pour donner également un complexe p_3 -nitrene mais qui est, électroniquement insaturé: Le cluster $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(p_3\text{-NSOMePh})$ (**43**), dont la structure a été élucidée par une analyse aux rayons X, ne comporte que 48 électrons. En accord avec son caractère insaturé, **43** réagit avec le monoxyde de carbone pour donner le complexe saturé $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(p_3\text{-NSOMePh})$ (**44**).



43



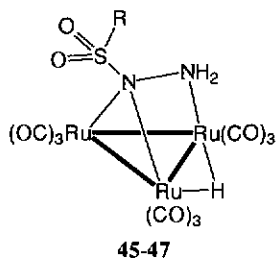
44

Les clusters **43** et **44** sont deux produits facilement interconvertibles. Il suffit de chauffer une solution de **44** dans du THF à 100 °C pendant deux heures pour le convertir quantitativement en **43**. Le spectre RMN $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ montre des comportements entièrement différents pour les deux clusters: **43** représente un système dans lequel les

ligands CO sont fluctuons à température ambiante, mis en évidence par un seul signal carbonyle. Par contre, le spectre RMN $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ de **44** montre que tous les carbonyles de **44** sont inéquivalents, par dix signaux différents.

On a pu montrer que le soufre asymétrique dans la molécule méthyl-phényl-sulfoximine ne subit pas de racémisation lors de la réaction avec $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. La réaction avec les ligands optiquement actifs, soit la forme *R* soit la forme *S*, donne les clusters énantiomères $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}(R)\text{-NSOMePh}]$ et $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}(S)\text{-NSOMePh}]$ qui ont été caractérisés par spectrophotométrie CD. La structure aux rayons X du $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}(R)\text{-NSOMePh}]$ révèle, que la configuration initiale (*R*) est préservée dans le cluster résultant. Basé sur ces observations, on peut ainsi exclure l'inversion du centre asymétrique dans le ligand.

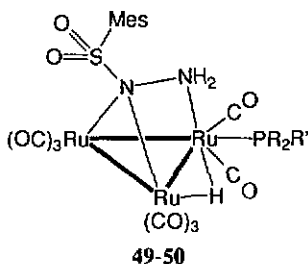
Un autre type de cluster se forme dans les réactions de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ avec des sulfonohydrazides: Dans les clusters $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{R}]$ (*R* = Ph, **45**; Tol, **46**; Mes, **47**) le ligand sulfonohydrazido est coordonné à l'ossature métallique dans la forme d'une anse.



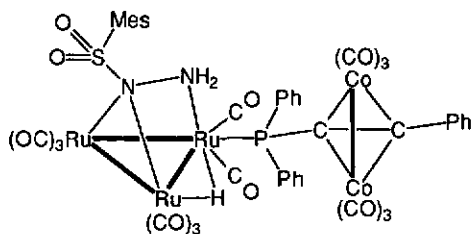
L'orientation du ligand dans les clusters **45-47** a été déterminée par structure aux rayons X du cluster **47**. Les clusters $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HNNR}_2)^{92}$ et $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}$

$\eta^2\text{-RNNHR}$)⁹³ contiennent aussi un ligand $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-N}_2$, mais avec des substituants organiques orientés différemment.

Les clusters sulfonohydrazido **45-47** montrent une réactivité élevée. HBF_4 protone l'ossature métallique de **47** pour former le cluster dicationique $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Mes}]\text{BF}_4$ (**48**). La réaction de **47** avec des phosphines monovalentes donne naissance à des clusters $\text{HRu}_3(\text{CO})_8[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Mes}](\text{PR}_2\text{R}')$ ($\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{Ph}$, **49**; $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{C}_2\text{Ph}$, **50**). Dans ces produits les phosphines sont liées en position équatoriale au ruthénium coordonné au groupement NH_2 .

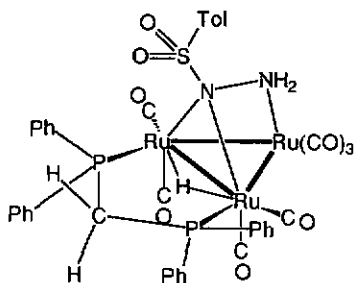


Le complexe **49** est un produit thermiquement stable, tandis que **50** se transforme lentement, déjà à température ambiante, pour donner des produits non identifiés. Il est possible de convertir **50** dans un produit stable à l'aide de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. La triple-liaison C-C de la phosphine, réagit avec $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en éliminant deux molécules CO pour former le cluster $\text{HRu}_3(\text{CO})_7[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Mes}]\text{PPh}_2[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-CCPh})]$ (**51**). Les structures de **49** et **51** sont confirmées par analyse aux rayons X.

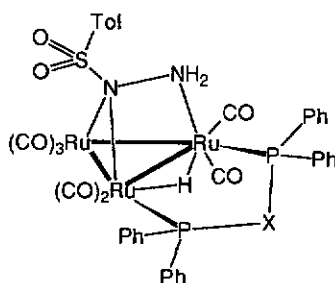


51

La réaction de $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Tol}]$ (**46**) avec les diphosphines dppm, dppp et dppfc donne des clusters du type $\text{HRu}_3(\text{CO})_7[\mu_3\text{-}\eta^2\text{-H}_2\text{NNS}(\text{O})_2\text{Tol}][\mu_2\text{-}\eta^2\text{-Ph}_2\text{P-X-PPh}_2]$ ($\text{R} = \text{CH}_2$, **52**; C_3H_6 , **53**; Fc , **54**), dans lesquels les diphosphines sont coordonnées différemment. Dans **52**, le ligand dppm est lié aux deux atomes de ruthénium pontés par le groupe $\mu_2\text{-N}$, tandis que le ligand dppp dans **53** et le ligand dppfc dans **54** sont liés aux deux atomes de ruthénium pontés par une unité $\mu_2\text{-}\eta^2\text{-NNH}_2$.



52

53 [$\text{R} = (\text{CH}_2)_3$], 54 ($\text{X} = \text{Fc}$)

Les spectres RMN du proton et du phosphore pour **52-54** donnent une interprétation concluante quant à leurs structures. Ils montrent pour **52** que les atomes de phosphore sont équivalents, tandis que les protons du ligand dppm sont différents. Dans les cas de

53 et **54** les signaux de phosphore apparaissent comme un jeu de doublets, alors que l'on trouve des structures très complexes pour les signaux des protons inéquivalents du ligand diphosphoré.

Pour **52** et **54**, il était possible d'obtenir des cristaux de qualité suffisante afin d'effectuer une analyse aux rayons X. Le détail le plus important dans la structure de **52** est la distance entre un atome d'oxygène du ligand sulfonohydrazido et un atome d'hydrogène du groupe méthylène dans le ligand dppm. Cette distance de 2.36(2) Å est au-dessus de la somme des rayons de Van der Waals pour les deux atomes, c'est pourquoi il faut interpréter cette distance comme une interaction liante. L'analyse aux rayons X de **54** confirme l'inéquivalence des protons déjà visible dans le spectre RMN ^1H . Sur la base de la similitude des spectres infrarouge, on peut supposer pour **53** une structure similaire à celle de **54**.

Anhang

A. RÖNTGENSTRUKTURPARAMETER

Die Röntgenstrukturanalysen von **40** wurden mit direkten Methoden (SOLVER) gelöst und mit Hilfe des NRCVAX-Programmpaketes¹²⁴ verfeinert. Die Nichtwasserstoffatome wurden aus den Differenzdichtekarten entnommen, die Wasserstoffatome in ihre berechneten Positionen gesetzt und die Strukturen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate basierend auf F verfeinert, wobei die Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert wurden. Die in den Tabellen angegebenen R-Werte berechnen sich wie folgt:

$$R_f = \frac{\sum(F_o - F_c)}{\sum(F_o)}$$

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum w(F_o - F_c)^2}{\sum(wF_o^2)}} \quad \text{mit } w^{-1} = \sigma^2(F_o) + k(F_o^2)$$

wobei in w der instrumentelle Fehlerfaktor k eingeht.

Der als "Goodness of fit" bezeichnete GoF ergibt sich aus

$$GoF = \sqrt{\frac{\sum(w(F_o - F_c)^2)}{n - p}}$$

mit n = Anzahl der Reflektionen, p = Anzahl der Parameter

Die in den Koordinatentabellen angegebenen isotropen Temperaturfaktoren B_{iso} ergeben sich aus U_{eq} durch Multiplikation mit $8\pi^2$.

Die Strukturen 42, 43, 47, 49, 51, 52 und 54 wurden mit SHELXS86¹²⁵ durch direkte Methoden gelöst und mit SHELXL93¹²⁶ verfeinert. In allen Fällen außer bei 52 konnten neben den Nichtwasserstoffatomen auch die meisten Wasserstoffatome in der Differenzdichtekarte gefunden werden. Aufgrund der Schwierigkeiten Wasserstoffatome mit guten Parametern zu verfeinern wurde jedoch auf eine freie Verfeinerung verzichtet und die Wasserstoffatome in ihren berechneten Positionen eingesetzt und als sogenannte "*riding groups*" verfeinert, wobei SHELXL93 die Wasserstoffatompositionen nach jedem Rechenzyklus in die berechneten Positionen zurücksetzt. Die den Wasserstoffatomen zugewiesenen U-Werte entsprechen dabei dem 1.2 fachen des U-Wertes für das Nachbaratom. Dabei wurden folgende Parameter verwendet:

AFIX 43 aromatische, AFIX 23 für methylenische und AFIX 137 für Methylwasserstoffatome, sowie AFIX 23 für die endständigen NH₂-Gruppen der Hydrazid-Reste in den Clustern 47, 49, 51, 52 und 54, wobei die vom Programm vorgegebenen Bindungslängen für idealisierte Gruppen nicht verändert wurden.

Die Metallhydride wurden aus der Differenzelektronendichtekarte entnommen und in ihrer Position und ihrem U-Wert frei verfeinert.

Da SHELXL93 die Verfeinerung auf Basis von F^2 durchführt ergeben sich andere Bedingungen zur Berechnung der R -Werte. Zum Vergleich werden noch die auf den konventionellen R -Werten beruhenden Werte angegeben. Die verschiedenen Werte ergeben sich wie folgt:

$$R1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum F_o}$$

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum wF_o^4}}$$

wobei sich w wie folgt errechnet

$$w^{-1} = [\sigma^2 (Fo^2) + (waP)^2 + wbP] \quad \text{mit } P = \frac{(Fo^2 + 2Fc^2)}{3}$$

Der als "Goodnes of Fir" (Goof) bezeichnete Parameter S ergibt sich aus

$$S = \sqrt{\frac{\sum w(Fo^2 - Fc^2)^2}{n - p}} \quad \text{mit } n = \text{Anzahl der Reflektionen, } p = \text{Anzahl der Parameter}$$

Die in den Koordinatentabellen angegebenen Positionen entsprechen den relativen Koordinaten multipliziert mit 10^4 . Die äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren sind als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Uij-tensors definiert und besitzen die Einheit $10^3 \text{\AA}^2$.

Die Abbildungen zu den Röntgenstrukturanalysen wurden mit Hilfe der Programme ZORTEP¹²⁷ (anisotrope thermische Ellipsoide) oder SCHAKAL 92/V256¹²⁸ (stick-and-ball Darstellungen) hergestellt.

Verbindung	40	40
empirische Formel	$C_{108}H_{88}O_{20}P_4S_4Ru_4$	$C_{27}H_{22}O_5PSRu$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$	$A 2/n$
a (Å)	17.566(1)	17.602(2)
b (Å)	15.539(1)	16.659(2)
c (Å)	37.889(4)	20.534(2)
α (°)	90	90
β (°)	93.84(1)	106.57(1)
γ (°)	90	90
V (Å ³)	10318.9(14)	5774.6(10)
M_r (Formeleinheit) [g]	2362.26	590.57
Z	4	4
ρ [g cm ⁻³]	1.521	1.359
μ [mm ⁻¹]	1.41	1.46
Kristalldimension [mm]	0.50 x 0.30 x 0.30	0.46 x 0.44 x 0.36
$2\theta_{max}$ [°]	50	50
Aufnahmetechnik	omega/theta	omega/theta
gemessene Reflexe	18143	5073
unabhängige Reflexe	18143	5073
beobachtete Reflexe	8278	3701
$I_{net} \geq x \sigma I_{net}$	2.5	2.5
verwendete Reflexe	8278	3701
verfeinerte Parameter	1261	316
R _f / R _w (>2.5 σ)	0.052 / 0.069	0.060 / 0.120
GooF	1.63	2.01
k	0.001	0.003
max. shift/ σ	0.072	0.000
max. e ⁻ -Dichte [e ⁻ Å ⁻³]	0.50	1.740
min. e ⁻ -Dichte [e ⁻ Å ⁻³]	-0.60	-0.480
Absorptionskorrektur	keine	keine
Meßtemperatur (K)	293	293
<i>Zellverfeinerung</i>		
Reflexe (+ äquivalente)	18	24
Winkelbereich (2 θ)	28 - 35	30 - 37

Verbindung		42	
<i>Kristalldaten</i>		<i>Datensammlung</i>	
Kristallfarbe	gelb	Scan	omega/theta
Kristallgröße [mm]	0.91 x 0.19 x 0.19	gemessene Reflexe	8220
empirische Formel	C ₃₂ H ₁₈ N ₂ O ₂₂ Ru ₆ S ₂	unabhängige Reflexe	8220
M _r (Formeleinheit) [g]	1453.02	beobachtete Reflexe	5655
Kristallsystem	monoklin	F ² > x σ(F ²)	2
Raumgruppe	P 2 ₁ /n	Θ min / max [°]	1.54 / 25.03
a (σa) [Å]	14.054(2)	Index-Bereich (h, k, l)	-16 - 16, 0 - 17, 0 - 27
b (σb) [Å]	14.920(2)	Standards	3
c (σc) [Å]	22.995(4)	Intensitätsvariation (%)	< 2
α (σα) [°]	90	<i>Verfeinerungsdetails</i>	
β (σβ) [°]	105.03(4)	R1(>2σF ²)/R1(alle)	0.0430 / 0.0878
γ (σγ) [°]	90	wR2(>2σF ²)/wR2(alle)	0.0911 / 0.1174
V (σV) [Å ³]	4656.8(12)	verwendete Reflexe	7822
<i>Zellverfeinerung</i>		verfeinerte Parameter	593
Reflexe (+ äquivalente)	14	Goof	1.067
Winkelbereich [Θ]	14 - 17	wa	0.05
Z	4	wb	9.1216
ρ [gcm ⁻³]	2.073	max. shift/σ	1.069
μ [mm ⁻¹]	2.065	max. e ⁻ -Dichte [e ⁻ Å ⁻³]	0.764
Meßtemperatur (K)	293	min. e ⁻ -Dichte [e ⁻ Å ⁻³]	-0.679
Absorptionskorrektur	keine		

Verbindung		43	
<i>Kristalldaten</i>		<i>Datensammlung</i>	
Kristallfarbe	gelb-orange	Scan	omega/theta
Kristallgröße [mm]	0.46 x 0.46 x 0.08	gemessene Reflexe	3685
empirische Formel	C ₁₆ H ₉ NO ₁₀ Ru ₃ S	unabhängige Reflexe	3600
M _r (Formeleinheit) [g]	710.51	beobachtete Reflexe	3102
Kristallsystem	orthorhombisch	$R^2 > \sigma(R^2)$	2
Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Θ min / max [°]	2.14 / 30
a (Å)	11.891 (1)	Index-Bereich (h, k, l)	-5 - 16, -6 - 18, -6 - 19
b (Å)	12.857 (1)	Standards	2
c (Å)	14.187 (2)	Intensitätsvariation (%)	< 2
α (°)	90	<i>Verfeinerungsdetails</i>	
β (°)	90	R1(>2 σF^2)/R1(alle)	0.0460 / 0.0609
γ (°)	90	wR2(>2 σF^2)/wR2(alle)	0.0840 / 0.0954
V (Å ³)	2168.9(4)	verwendete Reflexe	3600
<i>Zellverfeinerung</i>		verfeinerte Parameter	284
Reflexe (+ äquivalente)	20	Goof	1.072
Winkelbereich [°]	14 - 20	wa	0.0263
Z	4	wb	12.4451
ρ [g cm ⁻³]	2.176	max. shift/ σ	-0.094
μ [mm ⁻¹]	2.211	max. e ⁻ -Dichte [e ⁻ Å ⁻³]	1.298
Meßtemperatur (K)	153	min. e ⁻ -Dichte [e ⁻ Å ⁻³]	-1.064
Absorptionskorrektur	keine		
Absoluter Strukturparameter (Flack-Parameter)		-0.07 (8)	

Verbindung		47	
<i>Kristalldaten</i>		<i>Datensammlung</i>	
Kristallfarbe	gelb	Scan	omega/theta
Kristallgröße [mm]	0.72 x 0.38 x 0.19	gemessene Reflexe	9045
empirische Formel	$C_{36}H_{28}N_4O_{11}Ru_6S_2$	unabhängige Reflexe	8859
M_r (Formeleinheit) [g]	1539.16	beobachtete Reflexe	7091
Kristallsystem	monoklin	$F^2 > x \sigma(F^2)$	2
Raumgruppe	$P 2_1/c$	Θ min / max [°]	1.67 / 25
a (Å)	16.338(1)	Index-Bereich (h, k, l)	-19 - 19, 0 - 18, 0 - 23
b (Å)	15.298(2)	Standards	3
c (Å)	20.140(2)	Intensitätsvariation (%)	< 2
α (°)	90	<i>Verfeinerungsdetails</i>	
β (°)	90.196(8)	$R1(>2\sigma F^2)/R1(\text{alle})$	0.0393 / 0.0576
γ (°)	90	$wR2(>2\sigma F^2)/wR2(\text{alle})$	0.0973 / 0.1059
V (Å ³)	5033.7(9)	verwendete Reflexe	8859
<i>Zellverfeinerung</i>		verfeinerte Parameter	646
Reflexe (+ äquivalente)	22	Goof	1.075
Winkelbereich [°]	14 - 19	wa	0.0682
Z	4	wb	3.5647
ρ [gcm ⁻³]	2.031	max. shift/ σ	13.374
μ [mm ⁻¹]	1.917	max. e ⁻ -Dichte [e ⁻ Å ⁻³]	0.917
McBtemperatur (K)	293	min. e ⁻ -Dichte [e ⁻ Å ⁻³]	-1.842
Absorptionskorrektur	keine		
Extinktionskoeffizient		0.00088(4)	

Verbindung		49	
<i>Kristalldaten</i>		<i>Datensammlung</i>	
Kristallfarbe	gelb	Scan	omega/theta
Kristallgröße [mm]	0.68 x 0.45 x 0.15	gemessene Reflexe	6652
empirische Formel	C ₃₅ H ₂₉ N ₂ O ₁₀ PRu ₃ S	unabhängige Reflexe	6652
M _r (Formeleinheit) [g]	1003.84	beobachtete Reflexe	5393
Kristallsystem	monoklin	F ² > x σ(F ²)	2
Raumgruppe	P 2 ₁ /c	Θ min / max [°]	1.84 / 24.98
a (σa) [Å]	9.509(1)	Index-Bereich (h, k, l)	-11 - 11, 0 - 26, 0 - 21
b (σb) [Å]	22.132(2)	Standards	3
c (σc) [Å]	18.382(2)	Intensitätsvariation (%)	< 2
α (σα) [°]	90	<i>Verfeinerungsdetails</i>	
β (σβ) [°]	98.85(1)	R1(>2σF ²)/R1(alle)	0.0447 / 0.0608
γ (σγ) [°]	90	wR2(>2σF ²)/wR2(alle)	0.1038 / 0.1188
V (σV) [Å ³]	3822.5(7)	verwendete Reflexe	6482
<i>Zellverfeinerung</i>		verfeinerte Parameter	476
Reflexe (+ äquivalente)	22	GooF	1.080
Winkelbereich [Θ]	14 - 18.5	wa	0.0555
Z	4	wb	5.5411
ρ [gcm ⁻³]	1.744	max. shift/σ	-3.922
μ [mm ⁻¹]	1.323	max. e ⁻ -Dichte [e ⁻ Å ⁻³]	0.674
Meßtemperatur (K)	293	min. e ⁻ -Dichte [e ⁻ Å ⁻³]	-1.016
Absorptionskorrektur	keine		

Verbindung		51	
<i>Kristalldaten</i>		<i>Datensammlung</i>	
Kristallfarbe	dunkel bräunlich-rot	Scan	omega/theta
Kristallgröße [mm]	0.46 x 0.46 x 0.42	gemessene Reflexe	10596
empirische Formel	$C_{44}H_{31}Cl_2Co_2N_2O_{16}$ PRu ₃ S	unabhängige Reflexe	9966
M_r (Formeleinheit) [g]	1398.71	beobachtete Reflexe	8515
Kristallsystem	triklin	$F^2 > x \sigma(F^2)$	2
Raumgruppe	P -1	Θ min / max [°]	1.63 - 24.99
a (Å)	12.572(2)	Index-Bereich (h, k, l)	-13 - 14, -15 - 16, 0 - 22
b (Å)	13.724(3)	Standards	3
c (Å)	19.114(4)	Intensitätsvariation (%)	< 2.5
α (°)	78.340(10)	<i>Verfeinerungsdetails</i>	
β (°)	70.900(10)	$R1(>2\sigma F^2)/R1(\text{alle})$	0.0433 / 0.0536
γ (°)	66.080(10)	$wR2(>2\sigma F^2)/wR2(\text{alle})$	0.1329 / 0.1446
V (Å ³)	2839.5(10)	verwendete Reflexe	9764
<i>Zellverfeinerung</i>		verfeinerte Parameter	638
Reflexe (+ äquivalente)	22	Goof	1.153
Winkelbereich [°]	14 - 20	wa	0.0751
Z	2	wb	4.7486
ρ [gcm ⁻³]	1.636	max. shift/ σ	-0.004
μ [mm ⁻¹]	1.572	max. e ⁻ -Dichte [e ⁻ Å ⁻³]	1.391
Meßtemperatur (K)	293	min. e ⁻ -Dichte [e ⁻ Å ⁻³]	-0.492
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (PSI-Scans)		
Transmissionsfaktor min / max [cm ⁻¹]	0.2923 / 0.3901		

Verbindung		52	
<i>Kristalldaten</i>		<i>Datensammlung</i>	
Kristallfarbe	orange	Scan	omega/theta
Kristallgröße [mm]	0.42 x 0.23 x 0.08	gemessene Reflexe	5136
empirische Formel	$C_{47}H_{31}N_2O_{11}P_2Ru_3S$	unabhängige Reflexe	4534
M_r (Formeleinheit) [g]	1196.95	beobachtete Reflexe	3404
Kristallsystem	triklin	$F^2 > x \sigma(F^2)$	2
Raumgruppe	$P \bar{1}$	Θ min / max [°]	1.69 - 20.00
a (Å) [Å]	12.714(7)	Index-Bereich (h, k, l)	-11 - 12, -12 - 12, 0 - 15
b (Å) [Å]	13.283(7)	Standards	2
c (Å) [Å]	16.229(8)	Intensitätsvariation (%)	ca. 75
α (°) [°]	79.20(4)	<i>Verfeinerungsdetails</i>	
β (°) [°]	78.40(4)	$R1(>2\sigma F^2)/R1(\text{alle})$	0.0798 / 0.1142
γ (°) [°]	65.96(4)	$wR2(>2\sigma F^2)/wR2(\text{alle})$	0.2020 / 0.2591
V (Å ³) [Å ³]	2435(2)	verwendete Reflexe	4324
<i>Zellverfeinerung</i>		verfeinerte Parameter	319
Reflexe (+ äquivalente)	12	Goof	1.113
Winkelbereich [Θ]	10 - 12.5	wa	0.1224
Z	2	wb	48.3025
ρ [gcm ⁻³]	1.633	max. shift/σ	-0.488
μ [mm ⁻¹]	1.087	max. e ⁻ -Dichte [e ⁻ Å ⁻³]	1.378
Meßtemperatur (K)	173	min. e ⁻ -Dichte [e ⁻ Å ⁻³]	-1.881
Absorptionskorrektur	keine		

Verbindung		54	
<i>Kristalldaten</i>		<i>Datensammlung</i>	
Kristallfarbe	orange-gelb	Scan	omega/theta
Kristallgröße [mm]	0.38 x 0.30 x 0.19	gemessene Reflexe	9408
empirische Formel	$C_{50}H_{42}Cl_4FeN_2O_9P_2$	unabhängige Reflexe	9408
	Ru_3S		
M_r (Formeleinheit) [g]	1409.72	beobachtete Reflexe	7358
Kristallsystem	monoklin	$F^2 > x \sigma(F^2)$	2
Raumgruppe	$P 2_1/n$	$\Theta \text{ min} / \text{max} [^\circ]$	1.50 - 24.99
a (σa) [Å]	14.4440(10)	Index-Bereich (h, k, l)	-17 - 16, 0 - 24, 0 - 22
b (σb) [Å]	20.540(2)	Standards	3
c (σc) [Å]	18.691(3)	Intensitätsvariation (%)	< 1
α ($\sigma \alpha$) [°]	90	<i>Verfeinerungsdetails</i>	
β ($\sigma \beta$) [°]	104.99(1)	$R1(>2\sigma F^2)/R1(\text{alle})$	0.0555 / 0.0800
γ ($\sigma \gamma$) [°]	90	$wR2(>2\sigma F^2)/wR2(\text{alle})$	0.1243 / 0.1444
V (σV) [Å ³]	5356.5(11)	verwendete Reflexe	9124
<i>Zellverfeinerung</i>		verfeinerte Parameter	698
Reflexe (+ äquivalente)	22	Goof	1.088
Winkelbereich [°]	14 - 19	wa	0.0616
Z	4	wb	21.2768
ρ [gcm ⁻³]	1.748	max. shift/ σ	0.007
μ [mm ⁻¹]	1.449	max. e ⁻ -Dichte [e ⁻ Å ⁻³]	1.273
Meßtemperatur (K)	913	min. e ⁻ -Dichte [e ⁻ Å ⁻³]	-0.787
Absorptionskorrektur	keine		

B. RÖNTGENSTRUKTURKOORDINATEN

B.1a Atomkoordinaten und B_{iso}-Werte von 40, Raumgruppe P 2₁/n

Molekül 1

	x	y	z	B _{iso}
Ru 1	-0.73836(4)	-0.18568(5)	-0.100889(21)	2.55(3)
Ru 2	-0.77565(4)	-0.35859(5)	-0.095574(20)	2.48(3)
P 1	-0.71159(15)	-0.03479(16)	-0.11352(7)	2.86(11)
P 2	-0.80469(15)	-0.51222(17)	-0.09779(7)	2.79(10)
S 1	-0.63632(15)	-0.31259(17)	-0.14412(7)	3.07(10)
S 2	-0.87306(16)	-0.25909(18)	-0.15581(7)	3.49(11)
O 1	-0.6805(4)	-0.2321(4)	-0.14633(18)	3.2(3)
O 2	-0.6767(4)	-0.3787(4)	-0.12547(19)	4.0(3)
O 3	-0.5591(4)	-0.3010(6)	-0.13104(21)	4.9(4)
O 4	-0.8341(4)	-0.1822(5)	-0.14041(19)	4.0(3)
O 5	-0.8282(4)	-0.3375(4)	-0.14813(18)	3.8(3)
O 6	-0.9503(4)	-0.2658(6)	-0.14703(22)	5.6(5)
C 1	-0.6316(6)	-0.3516(6)	-0.18712(25)	3.1(4)
C 2	-0.5883(8)	-0.3089(9)	-0.2102(3)	5.6(7)
C 3	-0.5818(9)	-0.3443(12)	-0.2442(4)	7.5(9)
C 4	-0.6122(9)	-0.4212(12)	-0.2539(4)	8.3(9)
C 5	-0.6560(13)	-0.4607(11)	-0.2306(4)	9.8(12)
C 6	-0.6645(10)	-0.4281(9)	-0.1970(3)	6.9(8)
C 7	-0.5943(13)	-0.4598(17)	-0.2880(4)	13.5(16)
C 8	-0.8725(6)	-0.2456(7)	-0.2022(3)	3.6(5)
C 9	-0.8061(8)	-0.2142(10)	-0.2172(4)	6.1(7)
C10	-0.8091(8)	-0.2037(11)	-0.2520(3)	6.7(8)
C11	-0.8731(8)	-0.2182(10)	-0.2750(3)	5.8(7)
C12	-0.9381(7)	-0.2405(10)	-0.2592(3)	6.0(7)
C13	-0.9384(7)	-0.2549(9)	-0.2232(3)	5.2(6)
C14	-0.8715(10)	-0.2051(14)	-0.3137(4)	9.0(11)
C15	-0.6418(6)	0.0158(6)	-0.0819(3)	3.1(4)
C16	-0.6497(6)	0.0074(7)	-0.0454(3)	4.1(5)
C17	-0.6012(7)	0.0459(8)	-0.0211(3)	5.1(6)
C18	-0.5402(7)	0.0928(8)	-0.0319(3)	4.8(6)
C19	-0.5291(6)	0.1012(7)	-0.0674(3)	4.3(5)
C20	-0.5804(6)	0.0641(6)	-0.0927(3)	3.5(5)
C21	-0.7940(6)	0.0374(6)	-0.1127(3)	3.1(4)
C22	-0.8658(7)	0.0061(7)	-0.1175(3)	4.4(5)
C23	-0.9278(8)	0.0611(9)	-0.1157(3)	5.5(6)
C24	-0.9192(7)	0.1425(9)	-0.1077(4)	5.8(7)
C25	-0.8470(9)	0.1756(9)	-0.1010(5)	8.0(10)
C26	-0.7838(9)	0.1234(8)	-0.1039(4)	6.8(8)
C27	-0.6752(7)	-0.0135(7)	-0.1564(3)	4.6(6)
C28	-0.7068(8)	0.0464(10)	-0.1798(4)	6.8(8)
C29	-0.6764(10)	0.0605(13)	-0.2125(4)	9.4(11)

C30	-0.6148 (12)	0.0136 (15)	-0.2214 (5)	10.9 (13)
C31	-0.5793 (10)	-0.0450 (10)	-0.1975 (4)	8.2 (10)
C32	-0.6105 (8)	-0.0616 (8)	-0.1646 (4)	5.5 (6)
C33	-0.8467 (6)	-0.5547 (7)	-0.1402 (3)	3.6 (5)
C34	-0.9108 (7)	-0.5123 (8)	-0.1556 (3)	4.6 (6)
C35	-0.9498 (9)	-0.5503 (11)	-0.1850 (3)	6.9 (8)
C36	-0.9237 (10)	-0.6242 (12)	-0.1994 (4)	8.0 (9)
C37	-0.8626 (9)	-0.6636 (12)	-0.1847 (4)	7.7 (9)
C38	-0.8209 (8)	-0.6324 (8)	-0.1547 (3)	5.7 (7)
C39	-0.7217 (6)	-0.5832 (6)	-0.0869 (3)	3.3 (4)
C40	-0.6552 (7)	-0.5663 (8)	-0.1003 (3)	4.7 (6)
C41	-0.5917 (8)	-0.6186 (9)	-0.0926 (4)	6.1 (8)
C42	-0.5957 (7)	-0.6866 (8)	-0.0711 (4)	5.6 (7)
C43	-0.6635 (8)	-0.7059 (9)	-0.0570 (4)	7.0 (8)
C44	-0.7264 (7)	-0.6530 (8)	-0.0639 (4)	5.2 (6)
C45	-0.8744 (6)	-0.5496 (6)	-0.0670 (3)	3.1 (5)
C46	-0.9334 (6)	-0.6028 (7)	-0.0760 (3)	3.9 (5)
C47	-0.9790 (7)	-0.6336 (8)	-0.0504 (3)	4.8 (6)
C48	-0.9629 (8)	-0.6100 (8)	-0.0149 (4)	5.6 (7)
C49	-0.9061 (8)	-0.5562 (8)	-0.0056 (3)	5.2 (6)
C50	-0.8598 (7)	-0.5249 (8)	-0.0310 (3)	4.4 (6)
C51	-0.7969 (6)	-0.1567 (6)	-0.0634 (3)	3.6 (5)
O51	-0.8297 (5)	-0.1374 (6)	-0.03985 (22)	6.0 (4)
C52	-0.6558 (6)	-0.1958 (6)	-0.0691 (3)	3.0 (4)
O52	-0.6012 (4)	-0.2008 (5)	-0.04957 (21)	4.5 (4)
C53	-0.8617 (5)	-0.3325 (6)	-0.0720 (3)	3.0 (4)
O53	-0.9137 (4)	-0.3187 (6)	-0.05702 (22)	5.1 (4)
C54	-0.7201 (5)	-0.3653 (7)	-0.0529 (3)	3.2 (4)
O54	-0.6858 (5)	-0.3708 (6)	-0.02652 (20)	5.1 (4)

Molekül 2

	x	y	z	Biso
Ru 1	0.27455(4)	0.67157(5)	0.087269(19)	2.25(3)
Ru 2	0.23987(4)	0.84593(5)	0.086688(20)	2.36(3)
P 1	0.30201(14)	0.51960(16)	0.09730(6)	2.44(10)
P 2	0.22016(15)	0.99902(17)	0.09564(7)	2.82(11)
S1	0.38145(16)	0.78631(18)	0.14088(7)	3.34(11)
S2	0.14340(15)	0.73072(16)	0.13751(7)	3.10(11)
O1	0.3388(5)	0.7046(4)	0.13592(18)	4.1(4)
O2	0.3416(4)	0.8577(4)	0.12112(19)	3.9(3)
O3	0.4596(4)	0.7809(6)	0.13373(20)	4.9(4)
O4	0.1846(5)	0.6588(5)	0.12253(20)	4.7(4)
O5	0.1866(4)	0.8118(4)	0.13476(18)	3.7(3)
O6	0.0658(5)	0.7361(6)	0.12338(22)	5.6(4)
C1	0.3771(6)	0.8104(7)	0.1863(3)	3.2(4)
C2	0.3475(7)	0.7521(8)	0.2089(3)	4.5(5)
C3	0.3444(7)	0.7738(9)	0.2443(3)	5.0(6)
C4	0.3744(7)	0.8496(9)	0.2577(3)	5.1(6)
C5	0.4036(9)	0.9055(9)	0.2333(4)	6.2(8)
C6	0.4064(7)	0.8874(8)	0.1995(3)	4.8(6)
C7	0.3728(9)	0.8695(11)	0.2959(4)	7.5(9)
C8	0.1438(6)	0.7080(7)	0.1831(3)	3.1(4)
C9	0.1757(7)	0.6340(7)	0.1969(3)	4.3(5)
C10	0.1743(10)	0.6198(9)	0.2333(4)	6.8(8)

C11	0.1456 (9)	0.6750 (10)	0.2547 (3)	6.4 (8)
C12	0.1130 (8)	0.7492 (10)	0.2413 (4)	6.2 (7)
C13	0.1098 (7)	0.7680 (7)	0.2044 (3)	4.2 (5)
C14	0.1482 (11)	0.6610 (13)	0.2956 (4)	8.9 (11)
C15	0.3715 (5)	0.4729 (6)	0.0687 (3)	2.8 (4)
C16	0.3554 (7)	0.4840 (8)	0.0321 (3)	4.5 (6)
C17	0.4029 (8)	0.4489 (8)	0.0088 (3)	5.3 (6)
C18	0.4651 (8)	0.4015 (8)	0.0207 (4)	5.9 (7)
C19	0.4828 (7)	0.3910 (8)	0.0569 (3)	4.6 (5)
C20	0.4340 (6)	0.4267 (7)	0.0810 (3)	3.7 (5)
C21	0.2213 (6)	0.4469 (6)	0.0906 (3)	3.1 (4)
C22	0.2286 (6)	0.3618 (8)	0.0783 (4)	5.4 (7)
C23	0.1678 (8)	0.3066 (8)	0.0754 (5)	7.0 (9)
C24	0.0986 (8)	0.3331 (8)	0.0850 (4)	6.4 (8)
C25	0.0885 (7)	0.4136 (9)	0.0969 (4)	5.5 (7)
C26	0.1482 (7)	0.4695 (8)	0.0998 (3)	4.9 (6)
C27	0.3409 (5)	0.4965 (6)	0.14230 (25)	2.8 (4)
C28	0.3058 (7)	0.4438 (8)	0.1653 (3)	4.6 (6)
C29	0.3354 (9)	0.4315 (11)	0.1990 (4)	7.0 (9)
C30	0.4049 (8)	0.4706 (9)	0.2109 (3)	6.0 (7)
C31	0.4416 (7)	0.5215 (9)	0.1874 (3)	5.0 (6)
C32	0.4092 (6)	0.5365 (7)	0.1545 (3)	3.9 (5)
C33	0.1739 (6)	1.0293 (6)	0.1354 (3)	3.1 (4)
C34	0.1994 (8)	0.9876 (8)	0.1667 (3)	4.7 (6)
C35	0.1690 (9)	1.0088 (9)	0.1977 (4)	6.4 (8)
C36	0.1136 (9)	1.0724 (10)	0.1991 (3)	6.7 (8)
C37	0.0873 (9)	1.1139 (10)	0.1687 (4)	7.0 (8)
C38	0.1186 (8)	1.0934 (8)	0.1364 (3)	5.3 (6)
C39	0.3069 (6)	1.0651 (6)	0.0995 (3)	3.0 (4)
C40	0.3054 (7)	1.1470 (8)	0.1134 (3)	4.6 (6)
C41	0.3676 (9)	1.2009 (8)	0.1126 (4)	6.2 (7)
C42	0.4320 (7)	1.1738 (8)	0.0956 (4)	5.2 (6)
C43	0.4353 (6)	1.0931 (8)	0.0830 (4)	5.5 (7)
C44	0.3721 (6)	1.0385 (7)	0.0851 (3)	4.5 (6)
C45	0.1661 (6)	1.0492 (6)	0.0587 (3)	3.5 (5)
C46	0.0850 (7)	1.0418 (8)	0.0545 (4)	5.2 (7)
C47	0.0454 (8)	1.0782 (9)	0.0255 (4)	6.5 (7)
C48	0.0839 (10)	1.1211 (10)	0.0015 (4)	8.3 (9)
C49	0.1632 (10)	1.1243 (12)	0.0039 (4)	7.7 (9)
C50	0.1987 (7)	1.0912 (9)	0.0315 (4)	5.8 (7)
C51	0.2122 (5)	0.6543 (6)	0.0466 (3)	2.8 (4)
O51	0.1730 (5)	0.6427 (6)	0.02215 (19)	5.1 (4)
C52	0.3551 (5)	0.6875 (6)	0.0600 (3)	3.0 (4)
O52	0.4064 (4)	0.6993 (5)	0.04290 (21)	4.6 (4)
C53	0.1526 (6)	0.8335 (6)	0.0586 (3)	3.7 (5)
O53	0.0960 (4)	0.8244 (5)	0.04070 (23)	5.2 (4)
C54	0.2867 (6)	0.8620 (7)	0.0465 (3)	3.6 (5)
O54	0.3183 (5)	0.8720 (6)	0.01987 (21)	5.3 (4)

B.1b Atomkoordinaten und B_{iso}-Werte von 40, Raumgruppe A 2/n

	x	y	z	B _{iso}
Ru 1	0.24063 (3)	0.46572 (4)	0.31481 (3)	2.49 (3)
P 1	0.22665 (12)	0.45561 (13)	0.42986 (10)	2.81 (9)
S 1	0.12685 (12)	0.34329 (13)	0.21018 (10)	3.14 (8)
O 1	0.1800 (4)	0.3549 (3)	0.2803 (3)	3.4 (3)
O 2	0.3428 (4)	0.3868 (4)	0.3401 (3)	3.8 (3)
O 3	0.0460 (4)	0.3604 (4)	0.2046 (4)	4.3 (3)
C 1	0.1350 (5)	0.2409 (5)	0.1946 (4)	3.6 (4)
C 2	0.0890 (7)	0.1900 (7)	0.2176 (6)	5.1 (5)
C 3	0.0957 (9)	0.1059 (6)	0.2058 (7)	6.2 (7)
C 4	0.1504 (9)	0.0794 (8)	0.1723 (7)	6.7 (7)
C 5	0.1939 (10)	0.1350 (7)	0.1499 (7)	7.0 (7)
C 6	0.1895 (8)	0.2135 (7)	0.1627 (6)	6.0 (6)
C 7	0.1568 (14)	-0.0108 (9)	0.1620 (10)	10.5 (13)
C 8	0.1821 (5)	0.3672 (5)	0.4559 (4)	3.5 (4)
C 9	0.1247 (7)	0.3265 (7)	0.4081 (5)	5.4 (5)
C10	0.0890 (8)	0.2556 (9)	0.4271 (7)	7.1 (7)
C11	0.1087 (7)	0.2348 (7)	0.4957 (7)	5.8 (6)
C12	0.1626 (7)	0.2792 (7)	0.5436 (6)	5.6 (6)
C13	0.1996 (7)	0.3454 (6)	0.5235 (5)	4.6 (5)
C14	0.3192 (5)	0.4669 (5)	0.4968 (4)	3.4 (4)
C15	0.3820 (7)	0.4186 (8)	0.4957 (6)	6.0 (6)
C16	0.4528 (8)	0.4254 (12)	0.5478 (7)	9.0 (9)
C17	0.4615 (7)	0.4773 (9)	0.5994 (7)	6.9 (7)
C18	0.4006 (10)	0.5231 (9)	0.5995 (7)	8.0 (8)
C19	0.3293 (8)	0.5204 (8)	0.5507 (6)	6.5 (6)
C20	0.1650 (5)	0.5384 (5)	0.4452 (4)	3.5 (4)
C21	0.0913 (7)	0.5248 (7)	0.4538 (8)	6.1 (7)
C22	0.0479 (9)	0.5890 (9)	0.4665 (10)	8.5 (11)
C23	0.0731 (9)	0.6655 (8)	0.4638 (9)	7.3 (8)
C24	0.1437 (9)	0.6797 (7)	0.4535 (7)	6.6 (7)
C25	0.1903 (7)	0.6157 (6)	0.4445 (6)	5.1 (5)
C26	0.3011 (5)	0.5570 (6)	0.3381 (5)	3.6 (4)
O26	0.3383 (5)	0.6137 (5)	0.3537 (4)	6.1 (4)
C27	0.1505 (6)	0.5262 (5)	0.2868 (5)	3.6 (4)
O27	0.0936 (5)	0.5633 (5)	0.2701 (4)	6.1 (4)

B.2 Atomkoordinaten und U_{eq} -Werte von 42, Raumgruppe P 2₁/n

Molekül 1

	x	y	z	U_{eq}
Ru(1)	5622(1)	364(1)	1945(1)	43(1)
Ru(2)	7307(1)	1322(1)	2339(1)	41(1)
Ru(3)	5515(1)	2249(1)	1919(1)	43(1)
S(1)	6314(2)	1447(1)	825(1)	50(1)
O(1)	6877(5)	2242(3)	789(2)	68(2)
O(2)	5339(4)	1386(4)	437(2)	71(2)
N(1)	6261(4)	1326(3)	1523(2)	38(1)
C(1)	7001(5)	509(5)	699(3)	46(2)
C(2)	6503(6)	-278(5)	485(3)	58(2)
C(3)	7044(7)	-1027(6)	435(4)	66(2)
C(4)	8066(6)	-1018(5)	602(4)	59(2)
C(5)	8526(6)	-229(6)	801(4)	69(2)
C(6)	8005(6)	537(6)	855(4)	63(2)
C(7)	8646(8)	-1868(7)	587(5)	94(3)
C(8)	4392(6)	84(5)	1354(4)	60(2)
O(8)	3668(5)	-98(5)	1029(4)	104(3)
C(9)	6319(5)	-684(5)	1822(4)	52(2)
O(9)	6734(5)	-1323(4)	1779(3)	73(2)
C(10)	5251(6)	-196(5)	2591(4)	66(2)
O(10)	4969(6)	-505(5)	2970(4)	108(3)
C(11)	8146(5)	336(5)	2273(3)	50(2)
O(11)	8664(4)	-234(4)	2264(3)	68(2)
C(12)	8232(6)	2232(5)	2234(4)	57(2)
O(12)	8763(5)	2756(4)	2147(3)	78(2)
C(13)	7726(6)	1235(6)	3196(3)	61(2)
O(13)	7932(6)	1180(6)	3699(3)	104(3)
C(14)	6006(6)	3331(5)	1643(4)	55(2)
O(14)	6311(5)	3962(4)	1485(3)	81(2)
C(15)	4276(6)	2299(5)	1310(4)	58(2)
O(15)	3524(5)	2290(5)	986(3)	93(2)
C(16)	4993(6)	2869(5)	2503(4)	57(2)
O(16)	4724(5)	3190(4)	2872(3)	87(2)
H(1Ru)	5050(53)	1160(50)	2202(32)	68(23)
H(2Ru)	6530(51)	2139(47)	2557(31)	60(21)

Molekül 2

	x	y	z	U(eq)
Ru(1A)	7278(1)	2834(1)	-968(1)	47(1)
Ru(2A)	8379(1)	4301(1)	-1032(1)	47(1)
Ru(3A)	7211(1)	4285(1)	-203(1)	45(1)
S(1A)	5941(1)	4662(1)	-1574(1)	48(1)
O(1A)	5057(3)	4244(4)	-1499(3)	68(2)
O(2A)	6048(4)	5616(3)	-1482(2)	63(1)
N(1A)	6888(4)	4154(3)	-1133(2)	40(1)
C(1A)	6045(5)	4434(5)	-2310(3)	50(2)
C(2A)	6487(6)	5030(6)	-2607(4)	63(2)
C(3A)	6530(7)	4836(6)	-3183(4)	73(2)
C(4A)	6140(7)	4075(7)	-3478(4)	71(2)
C(5A)	5677(7)	3476(7)	-3172(4)	75(3)
C(6A)	5616(5)	3658(5)	-2594(4)	59(2)
C(7A)	6174(9)	3882(9)	-4114(5)	112(4)
C(8A)	7287(6)	2369(6)	-1722(4)	63(2)
O(8A)	7285(6)	2025(5)	-2173(3)	97(2)
C(9A)	6024(7)	2284(5)	-953(4)	68(2)
O(9A)	5296(5)	1977(5)	-950(4)	104(2)
C(10A)	8152(7)	1909(6)	-598(4)	71(2)
O(10A)	8701(6)	1367(5)	-372(4)	114(3)
C(11A)	8533(7)	5588(6)	-1130(4)	69(2)
O(11A)	8608(7)	6320(4)	-1202(4)	121(3)
C(12A)	8465(6)	3968(6)	-1813(5)	66(2)
O(12A)	8530(5)	3768(5)	-2277(3)	95(2)
C(13A)	9737(6)	4049(6)	-710(5)	79(3)
O(13A)	10545(5)	3917(6)	-508(5)	129(3)
C(14A)	5917(6)	4031(6)	-97(4)	62(2)
O(14A)	5185(5)	3864(5)	-18(3)	93(2)
C(15A)	7065(6)	5571(6)	-141(4)	56(2)
O(15A)	6996(5)	6319(4)	-86(3)	78(2)
C(16A)	7828(7)	4173(6)	637(4)	71(2)
O(16A)	8233(6)	4098(6)	1127(3)	111(3)
H(1RuA)	7504(56)	3097(54)	-207(34)	74(25)
H(2RuA)	8376(47)	4471(43)	-358(29)	50(18)

B.3 Atomkoordinaten und U_{eq} -Werte von 43, Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$.

	x	y	z	$U(eq)$
Ru(1)	-876(1)	9387(1)	-90(1)	15(1)
Ru(2)	1269(1)	9846(1)	293(1)	15(1)
Ru(3)	-258(1)	10497(1)	1554(1)	16(1)
S(1)	-535(2)	11882(2)	-376(2)	15(1)
O(1)	-1665(5)	12203(5)	-128(5)	20(1)
N(1)	-124(6)	10854(6)	106(5)	16(2)
C(1)	-479(7)	11702(6)	-1605(6)	14(2)
C(2)	-1455(9)	11625(8)	-2094(7)	23(2)
C(3)	-1380(11)	11413(9)	-3058(7)	33(3)
C(4)	-367(10)	11293(8)	-3503(7)	28(2)
C(5)	615(10)	11373(8)	-3004(7)	29(2)
C(6)	593(8)	11586(7)	-2035(7)	19(2)
C(7)	438(7)	12889(7)	-112(7)	19(2)
C(11)	-445(8)	9135(7)	-1373(7)	23(2)
O(11)	-164(7)	8986(5)	-2125(5)	28(2)
C(12)	-2443(8)	9695(7)	-355(8)	25(2)
O(12)	-3364(6)	9880(6)	-527(6)	37(2)
C(13)	-1036(8)	7940(7)	133(6)	20(2)
O(13)	-1114(6)	7073(5)	326(5)	27(2)
C(21)	2523(8)	10527(8)	872(7)	22(2)
O(21)	3301(6)	10832(5)	1252(5)	28(2)
C(22)	2002(8)	9629(8)	-902(7)	25(2)
O(22)	2457(6)	9514(6)	-1585(5)	30(2)
C(23)	1554(8)	8507(8)	761(7)	21(2)
O(23)	1680(6)	7675(6)	1029(6)	36(2)
C(31)	-1684(9)	11116(8)	1972(8)	28(2)
O(31)	-2488(7)	11483(7)	2207(7)	44(2)
C(32)	686(8)	11548(8)	2081(6)	19(2)
O(32)	1198(6)	12186(5)	2415(5)	24(2)
C(33)	107(9)	9596(8)	2569(7)	25(2)
O(33)	348(8)	9029(6)	3152(6)	42(2)
H(1RU)	-1041(65)	9507(62)	1229(51)	0(19)

B.4 Atomkoordinaten und U_{eq} -Werte von 47, Raumgruppe P 2₁/c.

Molekül 1

	x	y	z	U_{eq}
Ru(1)	5051(1)	9601(1)	1556(1)	33(1)
Ru(2)	6629(1)	10323(1)	1947(1)	34(1)
Ru(3)	6266(1)	8656(1)	2163(1)	33(1)
S(1)	6117(1)	10058(1)	3551(1)	39(1)
O(1)	5874(3)	10958(2)	3618(2)	59(1)
O(2)	6953(2)	9823(3)	3655(2)	58(1)
N(1)	5052(2)	9940(3)	2591(2)	32(1)
N(2)	5914(2)	9766(2)	2745(2)	31(1)
C(1)	5436(3)	9386(4)	4006(2)	40(1)
C(2)	5688(3)	8537(4)	4188(2)	45(1)
C(3)	5108(4)	7973(5)	4454(3)	64(2)
C(4)	4317(4)	8207(5)	4554(3)	69(2)
C(5)	4092(4)	9037(6)	4420(3)	69(2)
C(6)	4639(3)	9670(4)	4152(3)	52(1)
C(7)	6545(4)	8177(5)	4158(3)	70(2)
C(8)	3690(5)	7585(8)	4837(5)	119(4)
C(9)	4305(5)	10599(5)	4073(3)	76(2)
C(11)	4420(3)	8555(4)	1632(3)	44(1)
O(11)	4021(3)	7945(3)	1644(2)	67(1)
C(12)	4167(3)	10419(4)	1330(3)	43(1)
O(12)	3640(3)	10857(3)	1205(2)	69(1)
C(13)	5313(4)	9311(4)	685(3)	48(1)
O(13)	5486(4)	9138(3)	149(2)	80(2)
C(21)	6565(4)	11597(4)	2022(3)	51(1)
O(21)	6582(3)	12326(3)	2016(3)	84(2)
C(22)	7668(3)	10198(4)	2366(3)	47(1)
O(22)	8304(2)	10140(3)	2586(2)	61(1)
C(23)	7137(4)	10274(5)	1108(3)	61(2)
O(23)	7428(4)	10226(5)	602(3)	112(2)
C(31)	7301(3)	8345(3)	2551(3)	45(1)
O(31)	7926(3)	8143(3)	2725(3)	67(1)
C(32)	5675(3)	7664(4)	2492(3)	45(1)
O(32)	5359(3)	7046(3)	2676(3)	69(1)
C(33)	6544(4)	8100(4)	1361(3)	50(1)
O(33)	6719(4)	7751(3)	882(2)	82(2)
H(1Ru)	5658(28)	10557(32)	1484(22)	33(12)

Molekül 2

	x	y	z	U(eq)
Ru(1A)	202(1)	9745(1)	1513(1)	35(1)
Ru(2A)	1320(1)	10736(1)	2193(1)	34(1)
Ru(3A)	1702(1)	9050(1)	2071(1)	33(1)
S(1A)	992(1)	9402(1)	3602(1)	41(1)
O(1A)	1825(2)	9597(3)	3764(2)	56(1)
O(2A)	705(3)	8524(3)	3673(2)	62(1)
N(1A)	53(2)	9500(3)	2555(2)	37(1)
N(2A)	892(2)	9660(3)	2781(2)	33(1)
C(1A)	300(3)	10128(4)	4003(2)	46(1)
C(2A)	-528(4)	9894(5)	4075(3)	64(2)
C(3A)	-1052(4)	10541(8)	4304(3)	88(3)
C(4A)	-803(6)	11391(8)	4471(4)	98(3)
C(5A)	-5(6)	11553(5)	4429(3)	82(2)
C(6A)	575(4)	10968(4)	4199(3)	60(2)
C(7A)	-900(4)	9010(6)	3968(4)	90(3)
C(8A)	-1430(8)	12039(9)	4721(5)	174(7)
C(9A)	1457(5)	11268(5)	4214(4)	82(2)
C(11A)	-659(3)	8947(4)	1232(3)	51(1)
O(11A)	-1209(3)	8554(4)	1072(3)	90(2)
C(12A)	-428(4)	10788(4)	1452(3)	50(1)
O(12A)	-815(3)	11396(3)	1371(3)	81(2)
C(13A)	634(3)	9933(5)	667(3)	56(2)
O(13A)	928(3)	10023(5)	159(2)	88(2)
C(21A)	675(3)	11723(4)	2472(3)	47(1)
O(21A)	337(3)	12330(3)	2632(3)	75(1)
C(22A)	2313(3)	11057(3)	2638(3)	44(1)
O(22A)	2924(2)	11280(3)	2851(2)	64(1)
C(23A)	1651(4)	11293(4)	1407(3)	52(1)
O(23A)	1838(3)	11648(4)	938(3)	84(2)
C(31A)	2691(3)	9213(3)	2568(3)	41(1)
O(31A)	3301(2)	9289(3)	2824(2)	53(1)
C(32A)	1622(3)	7805(4)	2220(3)	51(1)
O(32A)	1610(4)	7065(3)	2286(3)	96(2)
C(33A)	2310(3)	8995(4)	1280(3)	44(1)
O(33A)	2663(3)	8981(4)	799(2)	72(1)
H(1RuA)	709(37)	8811(40)	1534(28)	62(18)

B.5 Atomkoordinaten und U_{eq} -Werte von 49, Raumgruppe $P 2_1/c$.

	x	y	z	$U(eq)$
Ru(1)	3655(1)	5074(1)	2523(1)	39(1)
Ru(2)	2024(1)	5627(1)	1217(1)	45(1)
Ru(3)	4811(1)	5794(1)	1554(1)	46(1)
S(1)	3141(2)	7029(1)	2000(1)	54(1)
P(1)	2227(2)	4670(1)	3356(1)	40(1)
O(1)	2975(5)	7203(2)	1244(3)	71(1)
O(2)	4410(5)	7212(2)	2468(3)	71(1)
N(1)	3188(5)	6019(2)	2738(2)	42(1)
N(2)	3136(5)	6257(2)	1991(2)	44(1)
C(1)	1635(6)	7244(2)	2415(3)	51(1)
C(2)	294(7)	7299(3)	1966(4)	59(2)
C(3)	-867(7)	7433(3)	2317(5)	69(2)
C(4)	-754(7)	7539(3)	3049(5)	70(2)
C(5)	582(8)	7510(3)	3472(4)	65(2)
C(6)	1801(7)	7368(2)	3176(4)	55(2)
C(7)	3189(8)	7395(3)	3708(4)	75(2)
C(8)	-5(9)	7249(4)	1134(4)	92(3)
C(9)	-2030(10)	7692(5)	3417(6)	117(3)
C(10)	3013(6)	4087(2)	3997(3)	43(1)
C(11)	2882(7)	4082(3)	4743(3)	58(2)
C(12)	3373(7)	3586(3)	5175(4)	64(2)
C(13)	3967(7)	3100(3)	4878(4)	62(2)
C(14)	4117(7)	3103(3)	4152(4)	63(2)
C(15)	3661(6)	3595(3)	3714(3)	54(2)
C(16)	499(6)	4318(2)	3021(3)	42(1)
C(17)	48(7)	4238(3)	2283(3)	60(2)
C(18)	-1281(8)	3980(3)	2044(4)	73(2)
C(19)	-2113(7)	3792(3)	2529(4)	63(2)
C(20)	-1654(7)	3851(3)	3262(4)	69(2)
C(21)	-361(7)	4118(3)	3516(4)	61(2)
C(22)	1788(6)	5290(2)	3934(3)	44(1)
C(23)	2846(7)	5540(3)	4445(3)	56(2)
C(24)	2593(9)	6050(3)	4844(4)	69(2)
C(25)	1282(10)	6318(3)	4712(4)	75(2)
C(26)	234(8)	6083(3)	4199(4)	72(2)
C(27)	471(7)	5567(3)	3809(3)	56(2)
C(28)	5368(7)	5041(3)	3199(4)	55(2)
O(28)	6356(5)	5015(2)	3629(3)	82(2)
C(29)	4050(6)	4353(3)	2086(3)	51(1)
O(29)	4296(5)	3912(2)	1797(3)	72(1)
C(30)	3(8)	5699(3)	1302(4)	68(2)
O(30)	-1156(6)	5722(4)	1333(4)	118(2)
C(31)	2035(8)	6109(3)	361(3)	67(2)
O(31)	2009(7)	6371(3)	-171(3)	105(2)
C(32)	1892(8)	4931(4)	637(4)	69(2)
O(32)	1821(8)	4489(3)	316(3)	113(2)
C(33)	5192(8)	6336(3)	789(4)	71(2)
O(33)	5521(8)	6613(3)	329(4)	115(2)
C(34)	6439(7)	5985(3)	2245(4)	66(2)

O(34)	7404(6)	6106(3)	2672(3)	101(2)
C(35)	5614(7)	5139(3)	1109(4)	59(2)
O(35)	6095(6)	4748(2)	829(3)	85(2)
H(1Ru)	2016(50)	5175(21)	1929(25)	36(13)

B.6 Atomkoordinaten und U_{eq} -Werte von 51, Raumgruppe P -1.

	x	y	z	$U(eq)$
Ru(1)	7358(1)	4704(1)	7566(1)	35(1)
Ru(2)	6633(1)	6854(1)	7990(1)	41(1)
Ru(3)	5783(1)	6497(1)	7001(1)	39(1)
Co(1)	8715(1)	1122(1)	8486(1)	50(1)
Co(2)	10818(1)	894(1)	8358(1)	49(1)
P(1)	9052(1)	3560(1)	8020(1)	36(1)
S(1)	7881(1)	7487(1)	6074(1)	41(1)
N(1)	8387(4)	5564(3)	6726(2)	36(1)
N(2)	7489(4)	6643(3)	6813(2)	35(1)
O(1)	6971(4)	8512(3)	6222(3)	56(1)
O(2)	8023(4)	7026(4)	5428(2)	53(1)
C(1)	9314(5)	7463(4)	6070(3)	42(1)
C(2)	9349(6)	8143(5)	6523(3)	49(1)
C(3)	10460(7)	8103(5)	6515(4)	62(2)
C(4)	11541(6)	7443(6)	6073(4)	62(2)
C(5)	11482(6)	6818(5)	5610(4)	59(2)
C(6)	10393(5)	6804(5)	5595(3)	46(1)
C(7)	8286(7)	8950(6)	6980(4)	67(2)
C(8)	12730(8)	7421(8)	6098(6)	101(3)
C(9)	10490(6)	6086(6)	5057(4)	65(2)
C(10)	9540(5)	2131(4)	8019(3)	40(1)
C(11)	9979(5)	1323(4)	7585(3)	43(1)
C(12)	10351(5)	1047(4)	6814(3)	43(1)
C(13)	11567(6)	658(6)	6431(4)	62(2)
C(14)	11950(7)	403(6)	5702(4)	69(2)
C(15)	11103(8)	535(5)	5352(4)	66(2)
C(16)	9904(8)	916(6)	5709(4)	65(2)
C(17)	9510(6)	1172(5)	6445(3)	54(2)
C(18)	10388(5)	3840(4)	7426(3)	40(1)
C(19)	10754(6)	4575(6)	7587(4)	59(2)
C(20)	11735(8)	4791(7)	7105(5)	79(2)
C(21)	12348(7)	4303(7)	6446(5)	77(2)
C(22)	11944(6)	3620(6)	6263(4)	68(2)
C(23)	10959(5)	3396(5)	6749(3)	51(1)
C(24)	8968(5)	3725(4)	8970(3)	44(1)
C(25)	7863(6)	4110(6)	9477(3)	60(2)
C(26)	7767(8)	4217(7)	10197(4)	81(2)
C(27)	8800(9)	3955(7)	10417(4)	83(2)

C(28)	9881(8)	3607(7)	9924(4)	74(2)
C(29)	9984(6)	3474(5)	9194(3)	57(2)
C(30)	7313(5)	3887(5)	6893(3)	46(1)
O(30)	7240(5)	3429(4)	6496(3)	72(1)
C(31)	6198(6)	4286(5)	8304(3)	51(1)
O(31)	5475(5)	4048(5)	8758(3)	79(2)
C(32)	7815(7)	6920(5)	8402(4)	58(2)
O(32)	8482(6)	6928(5)	8678(4)	102(2)
C(33)	5669(7)	8341(5)	7905(4)	63(2)
O(33)	5058(6)	9214(4)	7900(4)	101(2)
C(34)	5517(7)	6664(6)	8897(4)	66(2)
O(34)	4869(6)	6501(6)	9439(3)	104(2)
C(35)	4829(5)	7949(5)	6740(4)	54(2)
O(35)	4215(4)	8786(4)	6603(3)	79(2)
C(36)	5961(5)	5960(5)	6110(4)	53(2)
O(36)	6048(5)	5657(5)	5571(3)	80(2)
C(37)	4439(5)	6143(5)	7552(3)	53(2)
O(37)	3609(5)	5925(5)	7870(3)	86(2)
C(38)	7976(7)	1457(6)	9446(4)	67(2)
O(38)	7536(7)	1625(5)	10051(3)	107(2)
C(39)	7384(8)	1590(6)	8152(4)	71(2)
O(39)	6560(6)	1840(6)	7953(4)	101(2)
C(40)	9045(8)	-308(6)	8545(4)	68(2)
O(40)	9267(7)	-1190(5)	8562(4)	106(2)
C(41)	10607(7)	983(5)	9333(4)	67(2)
O(41)	10456(7)	1007(5)	9946(3)	98(2)
C(42)	12078(7)	1298(6)	7968(4)	63(2)
O(42)	12905(6)	1559(5)	7734(4)	97(2)
C(43)	11621(8)	-537(6)	8242(4)	76(2)
O(43)	12115(7)	-1409(5)	8156(4)	123(3)
H(1Ru)	7477(65)	5463(58)	8169(39)	80(23)
C(1S)	5221(2)	11110(2)	6104(2)	132(5)
Cl(1)	4681(2)	11404(2)	5344(2)	131(1)
Cl(2)	6132(2)	11785(2)	6076(2)	184(2)

B.7 Atomkoordinaten und U_{eq} -Werte von 52, Raumgruppe P-1.

	x	y	z	$U(eq)$
Ru(1)	2319(1)	236(1)	1987(1)	19(1)
Ru(2)	2907(1)	1852(1)	2353(1)	17(1)
Ru(3)	1018(1)	1448(1)	3279(1)	17(1)
S(1)	442(4)	3810(4)	1738(3)	19(1)
O(1)	1046(10)	4060(10)	961(8)	27(3)
O(2)	317(10)	4402(9)	2436(7)	22(3)
N(1)	1200(12)	1786(11)	1414(8)	19(4)
N(2)	1162(11)	2450(11)	2067(9)	17(3)
C(1)	-925(15)	3978(13)	1578(12)	19(5)
C(2)	-1205(16)	4292(12)	741(11)	20(5)
C(3)	-2350(18)	4523(13)	633(13)	28(5)
C(4)	-3164(14)	4406(14)	1290(13)	24(5)
C(5)	-2865(18)	4072(15)	2141(12)	26(5)
C(6)	-1752(17)	3870(13)	2243(12)	23(5)
C(7)	-4386(19)	4670(20)	1178(14)	51(6)
C(8)	1376(14)	3705(14)	3953(11)	17(4)
P(1)	2723(4)	3221(4)	3193(3)	17(1)
C(9)	2815(11)	4562(11)	2771(8)	16(4)
C(10)	2594(13)	5018(11)	1953(9)	21(5)
C(11)	2649(15)	6048(12)	1616(9)	24(5)
C(12)	2886(18)	6640(13)	2110(10)	39(6)
C(13)	3123(18)	6194(13)	2932(11)	41(6)
C(14)	3076(15)	5158(12)	3258(10)	29(5)
C(15)	3893(12)	2626(10)	3832(9)	20(5)
C(16)	3734(13)	2233(14)	4677(9)	33(5)
C(17)	4666(16)	1739(15)	5153(10)	40(6)
C(18)	5776(15)	1646(15)	4756(12)	43(6)
C(19)	5946(13)	2050(16)	3906(13)	46(6)
C(20)	5005(12)	2531(15)	3460(10)	36(5)
P(2)	500(4)	2817(4)	4212(3)	18(1)
C(21)	-1004(12)	3758(11)	4301(8)	21(5)
C(22)	-1393(12)	4893(11)	4060(10)	25(5)
C(23)	-2588(14)	5544(12)	4091(11)	31(5)
C(24)	-3408(12)	5078(14)	4399(11)	31(5)
C(25)	-3017(12)	3946(14)	4669(11)	30(5)
C(26)	-1849(11)	3321(11)	4640(9)	13(4)
C(27)	738(12)	2339(11)	5319(9)	25(5)
C(28)	26(14)	2981(12)	5970(9)	28(5)
C(29)	300(16)	2639(15)	6803(10)	38(5)
C(30)	1224(16)	1668(15)	6992(10)	40(6)
C(31)	1902(15)	1020(13)	6355(10)	30(5)
C(32)	1583(14)	1340(12)	5544(8)	22(5)
C(33)	3367(15)	-271(15)	1019(13)	27(5)
O(33)	4069(14)	-654(13)	452(9)	49(4)
C(34)	1278(18)	-485(17)	1979(13)	32(5)
O(34)	684(13)	-918(12)	1992(10)	51(4)
C(35)	3289(20)	-863(21)	2716(14)	33(6)
O(35)	3863(14)	-1591(13)	3158(11)	45(4)
C(38)	-417(19)	1387(14)	3270(10)	21(5)

O(38)	-1278(14)	1297(11)	3316(8)	41(4)
C(39)	1256(18)	182(19)	4085(14)	32(5)
O(39)	1418(11)	-596(11)	4540(9)	32(3)
C(36)	3594(16)	2335(17)	1304(14)	32(5)
O(36)	4060(12)	2631(12)	690(10)	44(4)
C(37)	4341(19)	898(15)	2580(11)	20(4)
O(37)	5271(14)	238(12)	2714(9)	43(4)
O(1S)	9142(13)	1435(12)	1073(9)	49(4)
C(1S)	9051(21)	1619(18)	152(13)	49(6)
C(2S)	7884(26)	1580(26)	108(16)	77(9)
C(3S)	7640(25)	887(27)	925(17)	82(10)
C(4S)	8152(21)	1180(23)	1561(16)	63(8)
O(2S)	7940(14)	7992(13)	475(9)	54(4)
C(5S)	8631(20)	7097(19)	1018(12)	45(6)
C(6S)	7757(22)	6897(19)	1791(13)	50(6)
C(7AS)	6596(31)	7498(38)	1446(29)	89(26)
C(7BS)	6674(148)	8016(93)	1832(88)	83(81)
C(8S)	6734(21)	8381(22)	808(16)	65(8)

B.8 Atomkoordinaten und Ueq-Werte von 54, Raumgruppe $P 2_1/n$.

	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	1468(1)	1395(1)	8704(1)	20(1)
Ru(2)	1958(1)	2087(1)	7466(1)	19(1)
Ru(3)	291(1)	2270(1)	7781(1)	24(1)
Fe(1)	3985(1)	189(1)	8173(1)	22(1)
P(1)	2189(1)	383(1)	9143(1)	21(1)
P(2)	3435(1)	1702(1)	7282(1)	20(1)
S(1)	-51(1)	1281(1)	6334(1)	29(1)
N(1)	736(4)	918(3)	7675(3)	23(1)
N(2)	675(4)	1466(3)	7174(3)	21(1)
O(1)	-140(4)	1854(2)	5893(3)	38(1)
O(2)	-888(3)	979(3)	6465(3)	38(1)
C(1)	594(5)	694(4)	5976(4)	30(2)
C(2)	413(5)	31(4)	6067(4)	33(2)
C(3)	957(6)	-425(4)	5808(4)	38(2)
C(4)	1651(6)	-248(4)	5454(4)	42(2)
C(5)	1785(6)	418(4)	5351(4)	41(2)
C(6)	1263(5)	886(4)	5610(4)	35(2)
C(7)	2251(7)	-746(5)	5207(5)	58(3)
C(8)	3368(5)	177(3)	9036(3)	22(1)
C(9)	3786(5)	-435(3)	8976(4)	28(2)
C(10)	4779(5)	-338(4)	9053(4)	34(2)
C(11)	4977(5)	346(4)	9168(4)	32(2)
C(12)	4106(5)	657(4)	9160(4)	25(2)
C(13)	3723(5)	841(3)	7322(3)	22(1)

C(14)	3036(5)	330(3)	7156(3)	23(1)
C(15)	3531(5)	-273(4)	7161(4)	32(2)
C(16)	4527(5)	-127(3)	7327(4)	31(2)
C(17)	4647(5)	547(3)	7421(4)	27(2)
C(18)	1360(5)	-248(3)	8670(4)	26(2)
C(19)	521(5)	-337(4)	8907(4)	35(2)
C(20)	-191(6)	-753(4)	8515(5)	49(2)
C(21)	-80(6)	-1080(4)	7911(5)	45(2)
C(22)	739(6)	-997(4)	7670(5)	40(2)
C(23)	1461(5)	-580(3)	8051(4)	30(2)
C(24)	2348(5)	177(4)	10126(4)	28(2)
C(25)	2362(5)	-468(4)	10350(4)	37(2)
C(26)	2544(6)	-623(5)	11089(5)	50(2)
C(27)	2729(6)	-144(5)	11617(4)	48(2)
C(28)	2728(6)	502(4)	11407(4)	43(2)
C(29)	2538(5)	664(4)	10663(4)	35(2)
C(30)	3657(4)	1926(3)	6397(3)	23(1)
C(31)	3819(6)	1483(4)	5889(4)	39(2)
C(32)	3971(8)	1683(5)	5222(5)	61(3)
C(33)	3994(7)	2336(5)	5054(5)	51(2)
C(34)	3837(6)	2780(4)	5556(5)	43(2)
C(35)	3674(5)	2585(4)	6210(4)	33(2)
C(36)	4489(4)	2047(3)	7946(4)	21(1)
C(37)	5360(5)	2122(3)	7772(4)	32(2)
C(38)	6165(5)	2343(4)	8290(5)	39(2)
C(39)	6109(6)	2488(4)	9000(4)	42(2)
C(40)	5264(5)	2437(4)	9185(4)	38(2)
C(41)	4449(5)	2213(3)	8662(4)	25(2)
C(42)	508(5)	1296(3)	9216(4)	29(2)
O(42)	-48(4)	1242(3)	9551(3)	44(1)
C(43)	2167(6)	1958(4)	9421(4)	33(2)
O(43)	2635(5)	2319(3)	9828(3)	48(2)
C(44)	1634(5)	2574(3)	6586(4)	28(2)
O(44)	1455(4)	2889(3)	6059(3)	43(1)
C(45)	2477(5)	2832(3)	7975(4)	27(2)
O(45)	2750(4)	3306(2)	8278(3)	38(1)
C(46)	-888(5)	2001(4)	7983(4)	33(2)
O(46)	-1589(4)	1864(3)	8098(4)	55(2)
C(47)	-273(6)	2864(4)	6993(5)	37(2)
O(47)	-616(5)	3241(3)	6564(4)	59(2)
C(48)	569(6)	2914(4)	8526(5)	40(2)
O(48)	733(5)	3301(3)	8985(4)	59(2)
H(1Ru)	2322(32)	1579(39)	8239(34)	78(32)
C(49)	7947(8)	6907(5)	8914(6)	67(3)
Cl(1)	8371(3)	6270(1)	8490(2)	86(1)
Cl(2)	8259(3)	7671(1)	8624(2)	82(1)
Cl(3)	12907(4)	5311(3)	1575(3)	67(1)
C(50A)	12782(21)	6146(11)	1502(20)	164(39)
Cl(4A)	11805(10)	6432(5)	1832(6)	70(3)
C(50B)	12446(28)	6088(16)	1378(34)	67(24)
Cl(4B)	11384(12)	6167(10)	1685(10)	56(5)
C(51)	10285(16)	5178(9)	765(9)	69(7)
Cl(5)	11434(6)	5482(4)	1317(4)	113(3)
Cl(6)	10406(7)	4948(5)	-133(6)	137(4)

Literaturliste

- 1 F.A. Cotton, *Quart.Rev.*, 20 (1966) 389.
- 2 V.V. Blaguina, A.I. Kokorin, V.P. Oleshko und V.Ya. Shafirovich, *Dokl. Akadem. Nauk SSSR*, 314(4) (1990) 882.
- 3 G. Süss-Fink und G. Meister, *Adv.Organomet.Chem.*, 35 (1993) 41.
- 4 J. Dewar und H.O. Jones, *Proc.Roy.Soc. (London)*, a 76 (1905) 558; a 78 (1907) 97, 108.
- 5 C.H. Wei und L.F. Dahl, *J.Am.Chem.Soc.*, 83 (1961) 1351.
- 6 R. Mason und A.I.M. Rae, *J.Chem.Soc. A.* (1968) 778.
- 7 L. Mond, H. Hirtz und M.D. Cowap, *J.Chem.Soc.* 97, (1910) 789.
- 8 G.R. Crooks, B.F.G. Johnson, J. Lewis, I.G. Williams und G. Gamlen, *J.Chem.Soc. A* (1969) 2761.
- 9 E.O. Fischer und A. Vogler, *Z.Naturforsch. 17b*, (1963) 421.
- 10 F. Neumann, H. Stoeckli-Evans und G. Süss-Fink, *J.Organomet.Chem.*, 379 (1989) 139.
- 11 D.S. Bohle und H. Vahrenkamp, *Inorg.Chem.*, 29 (1990) 1097.
- 12 M.I. Bruce und F.G.A. Stone, *J.Chem.Soc. (A)*, (1967) 1238.
- 13 G. Braca, G. Sbrana, E. Benedetti und P. Pino, *Chim.Ind (Milan)*, 51 (1969) 1245.
- 14 A. Mantovani und S. Cenini, *Inorg.Chem.*, 11 (1972) 1381.
- 15 G. Braca, G. Sbrana, P. Pino und E. Benedetti, *Chim.Ind (Milan)*, 49 (1967) 1381.
- 16 M.I. Bruce, M. Cooke und M. Green, *J.Organomet.Chem.*, 13 (1968) 227.
- 17 S. Merlino und G. Montagnoli, *Acta Crystallogr.*, B24 (1968) 424.
- 18 S. Merlino und G. Montagnoli, *Atti Accad. Sci. Torino*, 76 (1969) 335.
- 19 R. Mason, K.M. Thomas, D.F. Gill und B.L. Shaw, *J.Organomet.Chem.*, 40 (1972) C67.
- 20 S.C. Tripathi, C.S. Srivastava, R.P. Mani und A.K. Shrimai, *Inorg.Chim.Acta*, 15 (1975) 249.
- 21 M.S. Lupin und B.L. Shaw, *J.Chem.Soc. A.* (1968) 741.
- 22 H. Schuhmann, J. Opitz und J. Pickart, *Chem.Ber.*, 113 (1980) 1385.
- 23 A. Colomzie, G. Lavigne und J.-J. Bonnet, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, (1986) 899.
- 24 H. Jungbluth, H. Stoeckli-Evans und G. Süss-Fink, *J.Organomet.Chem.*, 377 (1989) 339.
- 25 G.R. Knox und A. Pryde, *J.Organomet.Chem.*, 74 (1974) 105.
- 26 B.F.G. Johnson, R.D. Johnston, P.L. Josty, J. Lewis und I.G. Williams, *Nature*, 213 (1967) 901.
- 27 W.R. Cullen, A. Talaba und S.J. Rettig, *Organometallics*, 11 (1992) 3152.
- 28 R.E. Dessy, A.L. Rheingold und G.D. Howard, *J.Am.Chem.Soc.*, 94 (1972) 746.
- 29 M. Cooke, M. Green und D. Kirkpatrick, *J.Chem.Soc. A.* (1968) 1507.
- 30 M.I. Bruce, G. Shaw und F.G.A. Stone, *J.Chem.Soc. Dalton Trans.*, (1972) 2094.
- 31 A. Béguin, H.-C. Bötcher, M. Dai, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink und B. Walther, *Chimia*, 47 (1993) 192.

- 32 B.E. Job, R.A.N. McLean und D.J. Thompson, *Chem. Comm.*, (1966) 895.
- 33 G.-Y. Kiel und J. Takats, *Organometallics*, 8 (1989) 839.
- 34 D.W. Engel, K.G. Moodley, L. Subramony und R.J. Haincs, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) 393.
- 35 S.Jeannin, Y.Jeannin und G.Lavigne, *Transition Met. Chem.*, 1 (1976) 186.
- 36 S.J.Sherlock, M.Cowie, E.Singleton und M.M. de V.Steyn, *J. Organomet. Chem.*, 362 (1989) 353.
- 37 L.H.Stahl, L.H.Polm, K.Vrieze, F.Ploeger und C.H.Stam, *J. Organomet. Chem.*, 199 (1980) C13.
- 38 S.F.Colson und S.D.Robinson, *Polyhedron*, 7 (1988) 417.
- 39 J.A.Cabeza, V.Riera, M.A. Pellinghelli und A.Tiripicchio, *J. Organomet. Chem.*, 376 (1989) C23.
- 40 J.A.Cabeza, J.M. Fernández-Colinas, V.Riera, M.A.Pellinghelli und A.Tiripicchio, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1991) 371.
- 41 J.A.Cabeza, J.M. Fernández-Colinas, S.Garcia-Granda, V.Riera und J.F. van der Maelen, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1991) 168.
- 42 J.A.Cabeza, J.M. Fernández-Colinas, S.Garcia-Granda, V.Riera und J.F. van der Maelen, *Inorg. Chem.*, 31 (1992) 1233.
- 43 J.A.Cabeza, J.M. Fernández-Colinas, V.Riera, S.Garcia-Granda und J.F. van der Maelen, *Inorg. Chim. Acta*, 185 (1991) 187.
- 44 B.R.Cockerton und A.J.Doeming, *J. Organomet. Chem.*, 426 (1992) C36.
- 45 P.L.Andreu, J.A.Cabeza, V.Riera, Y.Jeannin und D.Miguel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1990) 2201.
- 46 P.Neumann, H.Stoekli-Evans und G.Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 379 (1989) 151.
- 47 J.A.Cabeza, C.Landázuri, L.A.Oro, A.Tiripicchio und M.Tiripicchio-Camellini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1989) 1093.
- 48 F. Neumann und G.Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 367 (1989) 175.
- 49 M.Langenbahn, H.Stoekli-Evans und G.Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 397 (1990) 347.
- 50 M.Langenbahn, H.Stoekli-Evans und G.Süss-Fink, *Helvetica Chim. Acta*, 74 (1991) 549.
- 51 M.Q.Asham, I.Bernal und J.L.Baer, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 260.
- 52 S.P.Best, P.Chandley, R.J.H.Clark, S.McCarty, M.B.Hursthouse und P.A.Bates, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1989) 581.
- 53 T.Malinski, D.Chang, F.N.Feldmann, J.L.Baer und K.M.Kadish, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 3225.
- 54 F.Neumann, H.Stoekli-Evans und G.Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 379 (1989) 139.
- 55 G.Süss-Fink, G.Herrmann, P.Morys, J.Éllermann und A.Veit, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) 263.
- 56 M.Spohn, T.Vogt und J.Strähle, *Z.Naturforsch.*, 41b (1986) 1373.
- 57 M.Bianchi, P.Frediani, U.Matteoli, G.Menchi, F.Piacenti und G.Petrucchi, *J. Organomet. Chem.*, 259 (1983) 207.
- 58 S.J. Sherlock, M.Cowie, E.Singleton und M.M.deV.Steyn, *Organometallics*, 7 (1988) 1663.
- 59 M.Rotem, Y.Shvo, I.Goldberg und U.Shmueli, *Organometallics*, 3 (1984) 1758.

- 60 M. Rotem, I. Goldberg und Y. Shvo, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 185.
- 61 M. Rotem, I. Goldberg und Y. Shvo, *Inorg. Chim. Acta*, 97 (1985) L27.
- 62 U. Matteoli, G. Menchi, M. Bianchi, P. Frediani und F. Piacenti, *Gaz. Chim. Ital.*, 115 (1985) 269.
- 63 U. Matteoli, G. Menchi, M. Bianchi und F. Piacenti, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) 233.
- 64 G.F. Schmidt und G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 362 (1989) 179.
- 65 J.-L. Wolfender, F. Neumann und G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 389 (1990) 351.
- 66 M. Kitamura, T. Ohkuma, S. Inoue, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, T. Ohta, H. Takaya und R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 629.
- 67 G. Süss-Fink, J.-L. Wolfender, F. Neumann und H. Stoeckli-Evans, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 447.
- 68 D. Rose und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1791.
- 69 J.D. Gilbert, D. Rose und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2765.
- 70 A.J. Lidsay, G. Wilkinson, M. Motevalli und M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1985) 2321.
- 71 M. Spohn, J. Strähle und W. Hiller, *Z. Naturforsch.*, 41b (1986) 541.
- 72 D.S. Bohle und H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 1097.
- 73 J.R. Shapley, G.M. St. George, M.R. Churchill und F.J. Hollandcr, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 3295.
- 74 H. Jungbluth, Dissertation, RWTH Aachen, (1990).
- 75 H. Schuhmann und J. Opitz, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 989.
- 76 A.-M. Giroud-Godquin und P.M. Maitlis, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 370.
- 77 A. Skoulios und V. Luzzati, *Nature*, 183, (1959), 1310; A. Skoulios und V. Luzzati, *Acta Crystallogr.*, 14 (1961) 278; B. Gallot, *ibid.*, 15 (1962) 826; B. Gallot und A. Skoulios, *ibid.*, 14 (1961) 419; P. Spegt und A. Skoulios, *ibid.*, 16 (1963) 301; P. Spegt, *ibid.*, 17 (1964) 198.
- 78 H. Abied, D. Guillon, A. Skoulios, A.-M. Godquin-Giroud und J.C. Marchon, *Liq. Cryst.*, 2 (1987) 269.
- 79 O. Poizat, D.P. Strommen, P. Maldivi, A.-M. Godquin-Giroud und J.C. Marchon, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 4853; P. Maldivi, A.-M. Godquin-Giroud, J.C. Marchon, D. Guillon und A. Skoulios, *Chem. Phys. Lett.*, 157 (1989) 552.
- 80 A.M. Godquin-Giroud, J.C. Marchon, D. Guillon und A. Skoulios, *J. Phys. Lett.*, 45 (1984) L681.
- 81 S.A. Hudson und P.M. Maitlis, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 861.
- 82 F. L'Éplattienier, P. Matthys und F. Calderazzo, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 342.
- 83 E. Sappa und L. Milone, *J. Organomet. Chem.*, 61 (1973) 383.
- 84 S. Badhuri, K.S. Gopalkrishnan, G.M. Sheldrick, W. Clegg und D. Stalke, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 2339.
- 85 S. Badhuri, K.S. Gopalkrishnan, W. Clegg, P.G. Jones, G.M. Sheldrick, und D. Stalke, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 1765.
- 86 E.W. Abel, T. Blackmore und R.J. Whitley, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 10 (1974) 941.
- 87 M.I. Bruce, M.Z. Iqbal und F.G.A. Stone, *J. Organomet. Chem.*, 31 (1971) 275.

- 88 J.A. Smieja, J.E. Gozum und W.L. Gladfelter, *Organometallics*, **6** (1987) 1911.
- 89 H. Bantel, B. Hansert, A.K. Powell, M. Tasi und H. Vahrenkamp, *Angew.Chem.*, **101** (1989) 1084; B. Hansert, A.K. Powell und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, **124** (1991) 2697.
- 90 P.L. Andreu, J.A. Cabeza, V. Riera, Y. Jeannin, D. Miguel, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, (1990) 2201.
- 91 N. Lugan, F. Laurent, G. Lavigne, T.P. Newcomb, E.W. Liiatta und J.-J. Bonnet, *Organometallics*, **11** (1992) 1351.
- 92 T. Jenke, H. Stoeckli-Evans und G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, **391** (1992) 395.
- 93 B. Hansert, M. Tasi, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini und H. Vahrenkamp, *Organometallics*, **10** (1991) 4070.
- 94 W.R. Cullen und D.A. Harbourn, *Inorg.Chem.*, **9** (1970) 1839; M.I. Bruce, J.G. Matison und B.K. Nicholson, *J.Organomet.Chem.*, **247** (1983) 321; E.J. Forbes, N. Goodhand, D.L. Jones und T.A. Harnor, *J.Organomet.Chem.*, **182** (1979) 143; S.K. Malik und A. Poë, *Inorg.Chem.*, **17** (1978) 1484.
- 95 M.I. Bruce, G. Shaw und F.G.A. Stone, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, (1972) 2094.
- 96 F. Klarnberg und E.L. Mütterties, *J.Am.Chem.Soc.*, **90** (1968) 3296.
- 97 F. Iwasaki, M.J. Mays, P.R. Raithby, P.L. Taylor und P.J. Wheatley, *J.Organomet.Chem.*, **213** (1981) 185.
- 98 S.A. MacLaughlin, A.J. Carty und N.J. Taylor, *Can.J.Chem.*, **60** (1982) 87.
- 99 J.T. Magee und C.L. Lloyd, *Organometallics*, **11** (1992) 26.
- 100 J.J. de Boer, J.A. van Doorn und C. Masters, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, (1978) 1005.
- 101 M.I. Bruce, C.W. Gibbs und F.G.A. Stone, *Z.Naturforsch., Teil B*, **23** (1968) 1543.
- 102 R.L. Bennet, M.I. Bruce und F.G.A. Stone, *J.Organomet.Chem.*, **38** (1972) 325.
- 103 J.P. Candlin und A.C. Shortland, *J.Organomet.Chem.*, **16** (1969) 289.
- 104 B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.G. Lodge, P.R. Raithby, K. Henrick und M. McPartlin, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, (1979) 719.
- 105 A.J. Deeming, R. Ettore, B.F.G. Johnson und J. Lewis, *J.Chem.Soc. A*, (1971) 1797; E. Sappa, O. Gambino und G. Cetini, *J.Organomet.Chem.*, **35** (1972) 375.
- 106 G.R. Crooks, B.F.G. Johnson, J. Lewis und I.G. Williams, *J.Chem.Soc. A*, (1969) 797; M.R. Churchill, J.W. Ziller und J.B. Keister, *J.Organomet.Chem.*, **297** (1985) 93.
- 107 S. Jeannin, Y. Jeannin und G. Lavigne, *Inorg.Chem.*, **17** (1978) 2103.
- 108 L. Hoferkamp, G. Rheinwald, H. Stoeckli-Evans und G. Süss-Fink, *Helv.Chim.Acta*, **75** (1992) 2227.
- 109 S. Rossi, K. Kallinen, J. Pursiainen, T.T. Pakkanen und T.A. Pakkanen, *J.Organomet.Chem.*, **440** (1992) 367.
- 110 U. Bodensieck, H. Stoeckli-Evans und G. Süss-Fink, *Chem.Ber.*, **123** (1990) 1603.
- 111 U. Bodensieck, H. Stoeckli-Evans und G. Süss-Fink, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, **3** (1990) 267.

- 112 U. Bodensieck, H. Stoeckli-Evans und G. Süss-Fink, *Chem. Ber.*, **123** (1990) 1603; U. Bodensieck, J. Santiago, H. Stoeckli-Evans und G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, **433** (1992) 141.
- 113 T. Jenke, H. Stoeckli-Evans, U. Bodensieck und G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, **401** (1991) 347.
- 114 G. Lavigne, N. Lugan und J.J. Bonnet, *Nouv. J. Chim.*, **5** (1981) 423.
- 115 S. Aime, O. Gambino, L. Milone und E. Sappa, *Inorg. Chim. Acta*, **15** (1975) 53.
- 116 H.D. Flack, *Acta Cryst.*, **A39**, (1983) 876; G. Bernadinelli und H.D. Flack, *Acta Cryst.*, **A41** (1985) 500.
- 117 a) F. Calderazzo, C. Floriani und F. L'Éplattenier, *J. Organomet. Chem.*, **352** (1969) 1378; b) R.L. Bennet, M.I. Bruce, B.L. Goodall, M.Z. Iqbal und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1787; c) L.H. Stall, L.H. Polm, R.W. Balk, G. van Koten, K. Vrieze und A.M.F. Brouwers, *Inorg. Chem.*, **19** (1980) 3343; d) L.H. Staal, L.H. Polm, K. Vrieze, F. Ploeger und C.H. Stam, *J. Organomet. Chem.*, **199** (1980) C13; e) J.A. Cabeza, L.A. Oro, A. Tiripicchio und M. Tiripicchio-Camellini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 1437; f) F. Neumann und G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, **367** (1989) 175; g) R. Szostak, C.E. Strouse und H.D. Kaesz, *J. Organomet. Chem.*, **191** (1980) 243; h) G. Süss-Fink, T. Jenke, H. Heitz, M.A. Pellhinggelli und A. Tiripicchio, *J. Organomet. Chem.*, **379** (1989) 311; i) E. Sappa und L. Milone, *J. Organomet. Chem.*, **61** (1973) 383
- 118 a) E.J. Wacherer, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, **99** (1987) 353; b) E.J. Wacherer, M. Tasi, B. Hansert, A.K. Powell, M.-T. Garland, J.-F. Halci, J.-Y. Saillard und H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.*, **28** (1989) 3564
- 119 D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3. Aufl., Pergamon Press, Oxford, 1988.
- 120 M.I. Bruce, C.M. Jensen, N.L. Jones, *Inorg. Synth.*, **25** (1989) 259.
- 121 C.R. Johnson, *Aldrichimica Acta*, **18** (1985) 3 und darin zitierte Arbeiten.
- 122 J.A. Davies, J.G. Mierzwik und R. Syed, *J. Coord. Chem.*, **17** (1988) 25.
- 123 H. Lang und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, **369** (1989) 131.
- 124 E.J. Gabe, Y. Le Page, I.-P. Charland und F.L. Lee, *J. Appl. Crystallogr.*, **22** (1989) 384.
- 125 G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, **A46** (1990) 467.
- 126 G.M. Sheldrick, *J. Appl. Cryst.*, in preparation.
- 127 C.K. Johnson ORTEP, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, modified for PC by L. Zsolnai and H. Pritzkow, Universität Heidelberg, Deutschland, 1994.
- 128 E. Keller, "SCHAKAL 92/V256, A FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models", Kristallographisches Institut der Universität Freiburg, Deutschland, 1990.