

Zweikernige Rutheniumcluster mit μ_2 - η^2 -Carbamoylato-Brückenliganden. Synthese und Festkörperstruktur von $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-HNOCPH})_2(\text{MeCN})_2$

Frank Neumann, Helen Stoeckli-Evans und Georg Süss-Fink *

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel (Suisse)

(Eingegangen den 26. Juli 1989)

Abstract

Dodecacarbonyltriruthenium reacts with amides to give polymeric clusters of the type $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-HNOCR})_2]_n$ (**1**: R = Me, **2**: R = Et, **3**: R = ⁱPr, **4**: R = Ph). These substances are only soluble under depolymerisation in solvents having good coordination properties such as dimethyl sulfoxide or acetonitrile, or in the presence of suitable ligands. The triphenylphosphane and acetonitrile complexes $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-HNOCPH})_2(\text{PPh}_3)_2$ (**5**) and $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-HNOCPH})_2(\text{MeCN})_2$ (**6**) have been isolated as dinuclear derivatives. Compound **6** crystallizes in the space group $P\bar{1}$, a 10.274(5), b 10.872(6), c 13.394(5) Å, α 113.68(3), β 92.20(2) and γ 102.74(2)°. The two ruthenium atoms are bridged by the two carbamoylato ligands in a head-to-tail arrangement; the Ru–Ru distance being 2.688(1) Å. The CO groups are *trans* with respect to the bridging ligands, to give rise to a sawhorse-like structure.

Zusammenfassung

Dodecacarbonyltriruthenium reagiert mit Säureamiden zu polymeren Clustern des Typs $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-HNOCR})_2]_n$ (**1**: R = Me, **2**: R = Et, **3**: R = ⁱPr, **4**: R = Ph). Diese Verbindungen sind nur in gut koordinierenden Solventien wie Dimethylsulfoxid oder Acetonitril, oder in Gegenwart geeigneter Liganden unter Depolymerisierung löslich; als zweikernige Derivate wurden die Triphenylphosphan- bzw. Acetonitrilkomplexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-HNOCPH})_2(\text{PPh}_3)_2$ (**5**) und $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-HNOCPH})_2(\text{MeCN})_2$ (**6**) isoliert. Die Verbindung **6** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Parametern a 10.274(5), b 10.872(6), c 13.394(5) Å, α 113.68(3), β 92.20(2) and γ 102.74(2)°. Die zwei Rutheniumatome werden von den Carbamoylatoliganden in einer "Kopf–Schwanz"-Anordnung überbrückt; der Ru–Ru-Abstand beträgt 2.688(1) Å. Die CO-Gruppen stehen *trans* zu den Brückenliganden und bilden eine sägebockartige Struktur.

Einleitung

Zweikernkomplexe des Rutheniums in niedrigen Oxydationstufen mit μ_2 - η^2 -Brückenliganden wurden erstmals 1969 von Lewis et al. durch die Pyrolyse von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in Carbonsäuren synthetisiert. Die dabei gebildeten polymeren Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCR})_2]_n$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}$ oder $n\text{-C}_4\text{H}_9$) bestehen aus dimeren Ru_2 -Einheiten, die von den Carboxylatoliganden überbrückt werden [1]. Durch infrarot- und ramanspektroskopische Untersuchungen liess sich zeigen, dass die zweikernigen Rutheniumeinheiten im Polymer über die Carboxylato-Sauerstoffatome durch Ausbildung von Ru-O-Bindungen miteinander verkettet sind [2]. Dieses Verknüpfungsprinzip wurde zunächst von Shvo et al. durch eine Kristallstrukturuntersuchung des Komplexes $\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOC}^s\text{Bu})_4(^s\text{BuCOOH})_2$ bestätigt, der aus zwei über Ruthenium-Sauerstoff-Bindungen verknüpften dimeren Einheiten besteht [3]. Später gelang Strähle und Mitarbeitern eine Strukturanalyse des polymeren $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCPh})_2]_n$, die die Ru-O-Verknüpfung der zweikernigen Bausteine bestätigte [4]. Die Depolymerisierung der Ketten ist sowohl mit koordinierenden Lösungsmitteln als auch mit Phosphanen und Arsanen unter Bildung der Zweikernkomplexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCR})_2\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{THF}, \text{MeCN}, \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3$) leicht möglich [1] und wurde am Beispiel des Tri-*n*-butylphosphans von Piacenti et al. systematisch untersucht [5]. Homogenkatalytisch aktive Komplexe zur enantioselektiven Hydrierung können durch Modifizierung der Cluster mit chiralen Brückenliganden und chiralen Phosphanen gewonnen werden [6,7]. Die erstmals von Oro et al. beschriebenen Komplexe des Typs $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-PZ})_2$ ($\text{PZ} = \text{Pyrazolato}; 3,5\text{-Dimethylpyrazolato}, 3\text{-Methylpyrazolato}, \text{Indazolato}$) stellen eine weitere Klasse leicht zugänglicher chelatverbrückter Zweikerncluster dar und können sowohl durch Reduktion von $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit Zink unter CO-Atmosphäre in Gegenwart von Pyrazolen hergestellt werden [8], als auch durch Pyrolyse von Rutheniumcarbonyl in pyrazolhaltigen Heptanlösungen [9]. Eine Strukturuntersuchung des 3,5-Dimethylpyrazolderivates $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-3,5-Me}_2\text{pz})_2$ bestätigt auch hier die Existenz eines zweikernigen "Sägebock-Gerüsts" der Symmetrie C_{2v} , mit über die Stickstoffatome gebundenen Ligandbrücken [8], einer Struktur, wie sie auch für die analogen carboxylatoverbrückten Cluster $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCR})_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) [4] und den phosphan-substituierten Komplex $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOC}^n\text{Pr})_2[\text{P}(\text{}^i\text{Bu})_3]_2$ gefunden wurde [10]. Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung der carbamoylatoverbrückten polymeren Cluster $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-HNOCR})_2]_n$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{}^i\text{Pr}, \text{Ph}$) sowie über deren Depolymerisierung durch Acetonitril bzw. Triphenylphosphan an zwei ausgewählten Beispielen.

Ergebnisse und Diskussion

Dodekacarbonyltriruthenium, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, reagiert mit einem dreifachen Überschuss an Säureamiden zu den polymeren carbamoylatoverbrückten Komplexen $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-HNOCR})_2]_n$ (**1**: $\text{R} = \text{Me}$, **2**: $\text{R} = \text{Et}$, **3**: $\text{R} = \text{}^i\text{Pr}$, **4**: $\text{R} = \text{Ph}$). Für **1** und **2** wird die Reaktion in THF unter Rückfluss durchgeführt, die Synthese von **3** und **4** erfolgt dagegen in *n*-Heptan im Druckschlenkrohr. Die polymeren Substanzen fallen gegen Ende der Reaktion als Feststoffe aus und können nach mehrmaligem Waschen mit geeigneten Lösungsmitteln und anschließender Trock-

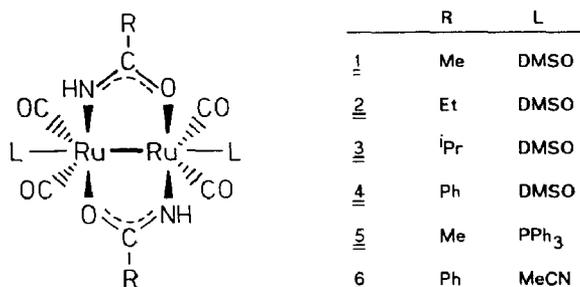


Fig. 1. Struktur der Solvensaddukte von **1**–**4** und der Komplexe **5** und **6**.

nung im Hochvakuum in analysenreiner Form gewonnen werden. Die gelborangen bis orangen Feststoffe sind nur in Lösungsmitteln mit guten Donoreigenschaften wie Acetonitril und Dimethylsulfoxid unter Bildung der Solvensaddukte $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-HNOCR})_2\text{L}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{}^i\text{Pr}, \text{Ph}$; $\text{L} = \text{MeCN}, \text{DMSO}$) oder in Anwesenheit anderer Donormoleküle löslich. So kann **1** in siedendem THF nach Zugabe zweier Äquivalente Triphenylphosphan in $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-HNO-CMe})_2(\text{PPh}_3)_2$ (**5**) übergeführt werden, $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-HNOCPh})_2]_n$ (**4**) dagegen reagiert bei Raumtemperatur in Acetonitril zu dem solvensstabilisierten Cluster $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-HNOCPh})_2(\text{MeCN})_2$ (**6**). Durch Kristallisation aus der Acetonitrillösung bei -30°C konnten für eine Strukturuntersuchung geeignete Kristalle erhalten werden.

Die Infrarot-Lösungsspektren der Solvensaddukte (in DMSO) von **1**–**4** sowie der Komplexe **5** und **6** (in CH_2Cl_2) zeigen das charakteristische Absorptionmuster einer $\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ -„Sägebockeinheit“ im Bereich terminaler Carbonylliganden (Tabelle 1), wie es auch für carboxylatoverbrückte Komplexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCR})_2\text{L}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$; $\text{L} = \text{MeCN}$) [1,2] und pyrazolatoverbrückte Komplexe $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-PZ})_2\text{L}_2$ ($\text{PZ} = \text{Pyrazolato}$; $\text{L} = \text{PPh}_3, (\text{Ph}_2\text{PC}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}$) [9] beobachtet werden kann. Die geringere Symmetrie der Cluster **1**–**6** hat demnach keinen direkt erkennbaren Einfluss auf die Carbonylstreckschwingungen. Der Carbamoylatoligand kann im Festkörper-IR-Spektrum anhand seiner beiden NCO-Streckschwingungsbanden erkannt werden, die asymmetrische $\nu(\text{NCO})$ -Schwingung liegt dabei im Bereich der symmetrischen OCO-Schwingung vergleichbarer Carboxylatokomplexe [1,2]. Die Zuordnung der symmetrischen NCO-Absorption stützt sich, dass in dem entsprechenden Bereich mehrere Absorptionsbanden zu finden sind, auf die Tatsache, dass die $\nu_s(\text{OCO})$ -Schwingung der sehr ähnlichen Carboxylatokomplexe etwa 140 cm^{-1} niedriger liegt als die asymmetrische OCO-Schwingung [1,2,9] (Tabelle 1). Da das „Sägebock-Absorptionmuster“ der terminalen Carbonylliganden für **1**–**4** auch im Spektrum der KBr-Presslinge erkennbar bleibt, wobei noch zusätzliche Banden auftreten, lässt sich vermuten, dass die $\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ -Einheit den Grundbaustein der Polymere darstellt. Die Verknüpfung erfolgt wahrscheinlich über die Sauerstoffatome der Carbamoylato-Brücken unter Ausbildung von Ru–O-Bindungen (Fig. 2), wie sie auch schon in dem Propionatokomplex $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCPh})_2]_n$ aufgrund infrarot- und ramanspektroskopischer Untersuchungen gefunden wurden [2] und am Beispiel von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCPh})_2]_n$ röntgenographisch bestätigt werden konnten [4]. Um die Bildung der Ruthenium–Sauerstoff-Bindungen in den Komplexen **1**–**4** zu ermöglichen, müssen die NH-Gruppen der Brückenliganden an verschiedene Rutheniumatome gebunden sein („Kopf–Schwanz-Anordnung“), da

Tabelle 1

IR- und ¹H-NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen 1-6

Komplex	1	2	3	4	5	6
<i>IR^a</i>						
$\nu(\text{CO})$	2025vs, 1978m 1947vs, 1916w	2025vs, 1978m 1947vs, 1917w	2025vs, 1978m 1947vs, 1916w	2027vs, 1981m 1951vs	2014vs, 1968m 1940vs	2026vs, 1975m 1943vs, 1911w
$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})^b$	1587s-vs	1574vs	1569vs	1562s	1590vs	1559s
$\nu_s(\text{NCO})^b$	1421s	1421s	1427m	1433m	1434m	1444s
$\nu(\text{NH})^b$	3367m	3366m	3367w-m	3350w-m	3365m	3381m
<i>¹H-NMR^c</i>						
$\delta(\text{NH})$	6.14 (s, br, 2H)	6.09 (s, br, 2H)	6.10 (s, br, 2H) 2.43 (m, 2H, $J = 6.8 \text{ Hz}$) ^d	6.83 (s, br, 2H)	4.44, 4.13, 4.10 ^e	6.22, 6.06, 5.92 ^e
$\delta(\text{CH})$						
$\delta(\text{CH}_2)$		2.16 (q, 4H, $J = 7.6 \text{ Hz}$)				
$\delta(\text{CH}_3)$	1.91 (s, 2H)	0.94 (t, 6H, $J = 7.6 \text{ Hz}$)	0.97 (d, 6H, $J = 6.9 \text{ Hz}$) 0.92 (d, 6H, $J = 6.9 \text{ Hz}$)		1.52 (s, 6H)	2.06 (s, 6H)
$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$				7.94-7.14 (m, 10H)	7.56-7.32 (m, 30H)	7.65-7.32 (m, 10H)

^a 1-4 in DMSO; 5, 6 in CH₂Cl₂, cm⁻¹. ^b KBr-Presslinge, cm⁻¹. ^c 1-4 in DMSO-*d*₆; 5, 6 in CDCl₃ ppm. ^d Teilweise vom Lösungsmittel überlagert. ^e Drei breite Singulets, das Integral entspricht insgesamt zwei NH-Protonen.

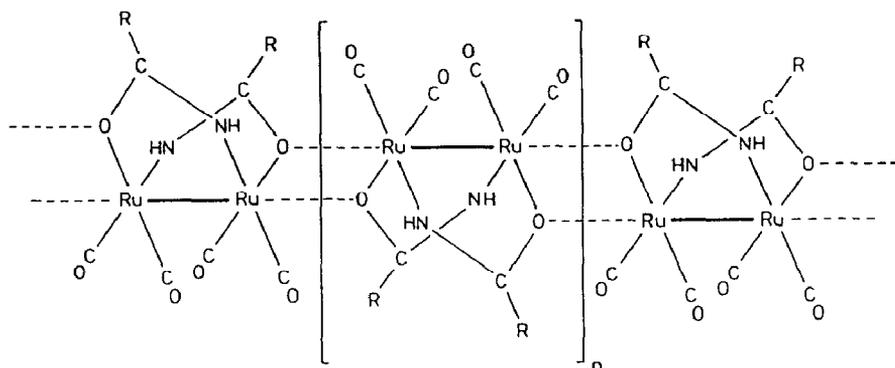


Fig. 2. Strukturvorschlag für die polymeren Cluster 1–4 im Festzustand.

ansonsten keine polymere Form aufgebaut werden kann. Die stickstoffgebundenen Wasserstoffatome sind nicht in Brückenbindungen einbezogen, wie das Auftreten einer stets scharfen $\nu(\text{NH})$ -Absorption oberhalb 3350 cm^{-1} für alle Komplexe 1–6 bestätigt. Im Spektrum von 6 können zusätzlich die beiden $\nu(\text{CN})$ -Banden des zu den Brückenliganden *cis*-koordinierten Acetonitrils bei 2313 und 2279 cm^{-1} identifiziert werden.

Im Protonen-NMR-Spektrum geben sich die stickstoffgebundenen Wasserstoffe der $\text{DMSO-}d_6$ -Addukte von 1–4 durch ein breites Singulett zu erkennen. Die Äquivalenz der Brückenliganden ist eindeutig an den Signalen für die Methylgruppen zu erkennen: für 1 tritt ein Singulett auf, 2 zeigt ein Triplett und bei 3 werden zwei Dubletts für die vier CH_3 -Gruppen beobachtet. Die Phenylprotonen des Komplexes 4 erzeugen nur ein Multiplett (Tabelle 1). Da die Komplexe 1–4 in kaltem $\text{DMSO-}d_6$ nur schlecht löslich sind, muss man, um klare Lösungen zu erhalten, kräftig erhitzen. Danach treten im $^1\text{H-NMR}$ neben den alten Signalen neue Resonanzen geringerer Intensität, aber gleicher Multiplizität, teils als Schultern, teils als isolierte Signale, auf. Der Effekt ist für die NH-Wasserstoffatome mit Ausnahme von 1 am besten sichtbar, der Unterschied in der chemischen Verschiebung beträgt $0.1\text{--}0.2\text{ ppm}$, die Signalintensitäten verhalten sich ungefähr wie $5/2$. Die Vermutung, dass im Festkörper unterschiedliche Polymere vorliegen, die unterschiedliche Löslichkeiten in $\text{DMSO-}d_6$ besitzen, kann durch folgendes Experiment widerlegt werden: $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-HNOC}^i\text{Pr})_2]_n$ (3) wird mit kaltem $\text{DMSO-}d_6$ versetzt, und die Suspension wird über eine feinporige Fritte filtriert; das anschliessend aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt nur eine Sorte von Signalen. Danach wird die Lösung kurzzeitig stark erhitzt und erneut vermessen, wobei die beschriebenen zusätzlichen Signale auftreten. Zur Kontrolle wird der Filtrerrückstand mehrmals mit kaltem $\text{DMSO-}d_6$ gewaschen und in heissem $\text{DMSO-}d_6$ gelöst. Handelt es sich bei dem zurückgebliebenen Feststoff um ein andersartig aufgebautes Polymer, so sollten die zusätzlichen Resonanzen stark an Intensität gewinnen; jedoch ist dieses Spektrum identisch zu dem der kalt filtriert und später erhitzten Lösung. Es kann daher als sicher angenommen werden, dass bei höherer Temperatur eine irreversible Veränderung der Solvensaddukte stattfindet. Auch der Versuch, durch mehrtägiges Erhitzen auf 120°C die eine Substanz vollständig in die andere umzuwandeln, gelingt nicht: Die Spektren sind nahezu identisch zu den oben beschriebenen, allerdings treten in geringem Masse Zersetzungsprodukte auf.

Tabelle 2

¹³C{¹H}-NMR-Daten der Komplexe **1–4**^a

Komplex	δ(CO)	δ(NCO)	δ(CH)	δ(CH ₂)	δ(CH ₃)	δ(C ₆ H ₄)
1	202.9, 202.0	181.5			24.2	
2	202.8, 202.0	185.3		30.7	11.0	
3	202.9, 202.0	188.3	36.1		20.3, 20.1	
4	202.6, 201.9	178.4				135.4, 130.3 128.3, 126.4

^a Gemessen in DMSO-*d*₆ bei Umgebungstemperatur, ppm.

Die ¹³C{¹H}-NMR-Spektren entsprechen der Erwartung. Die Kohlenstoffatome der Carbonylgruppen geben zu zwei Signalen Anlass, gleichartige Kohlenstoffatome der beiden Carbamoylatogruppen sind magnetisch Äquivalent und erzeugen ein Resonanzsignal. Analog zu den Protonen-NMR-Spektren sind auch hier alle Signale doppelt, aber mit geringer Intensität vorhanden, sofern sie nicht von anderen Signalen überlagert oder im Rauschen verborgen sind. Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen betragen maximal 0.5 ppm. In der Tabelle 2 sind nur die δ-Werte für die intensiveren Signale angegeben.

Die zweikernigen Komplexe **5** und **6** zeigen im ¹H-NMR-Spektrum für die NH-Wasserstoffatome jeweils drei breite schwache Signale, für **5** bei ungewöhnlich hohem Feld (Tab. 1). Dass dies nicht auf einen ähnlichen Effekt wie bei **1–4** zurückzuführen ist, zeigt eine ¹H-NMR-Messung der zur Strukturanalyse von **6** verwendeten Kristalle: die Resonanzen der Wasserstoffatome am Stickstoff blieben unverändert. Auch treten für die CH₃-Gruppen in **5** und **6** nur Singulets auf, allerdings ist die Resonanz des koordinierten Acetonitrils in **6** durch eingeschlossenes CH₃CN grösser als erwartet. Ein ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **5** lässt für die Methylgruppen ebenfalls nur ein Singulett bei δ = 24.9 ppm erkennen, bis auf die Kohlenstoffatome der Phenylringe konnten aber trotz langer Messzeit keine weiteren Resonanzen sicher beobachtet werden. Der Triphenylphosphan-Substituent tritt im ³¹P{¹H}-NMR als Singulett bei δ = 6.8 ppm (in CDCl₃, Referenz: δ(H₃PO₄) = 0 ppm) auf.

Um zusätzliche Aussagen über das Verhalten der carbamoylatoverbrückten Komplexe machen zu können, wurde versucht, am Stickstoffatom einfach methylsubstituierte Säureamide wie *N*-Methylacetamid zu entsprechenden Verbindungen umzusetzen. Dass dies nicht gelang, könnte ein indirekter Hinweis auf das Vorliegen eines Polymers der vorgeschlagenen Art (Fig. 2) sein. Eine CH₃-Gruppe am Stickstoff verhindert möglicherweise aus sterischen Gründen die Verknüpfung der Ru₂-Einheiten über Ru–O-Bindungen. Der Versuch, mit Acetamidin-Hydrochlorid analoge Zweikerncluster zu erhalten, war ebenfalls nicht erfolgreich. Wie kürzlich beschrieben, reagieren die Pyrazolatocluster Ru₂(CO)₆(μ₂-η²-PZ)₂ [PZ = Pyrazolato (pz) und 3,5-Dimethylpyrazolato (3,5-Me₂pz)] mit Carbonsäuren zu carboxylatoverbrückten Komplexen des Typs Ru₂(CO)₄(μ₂-η²-OOCR)₂(μ₁-η¹-HPZ)₂ (R = Me, CF₃, Et; HPZ = Hpz, 3,5-Me₂Hpz). Dabei wird der vormals verbrückende Pyrazololigand unter Protonierung jeweils eines Stickstoffatoms in eine axiale Position *cis* zum Brückenliganden gedrängt [9]. Um zu prüfen, ob Komplexe mit Carbamoylatobrücken eine analoge Reaktion eingehen, wurde [Ru₂(CO)₄(μ₂-η²-HNOCMe)₂]_n (**I**) in Acetonitril depolymerisiert und mit einem Überschuss an

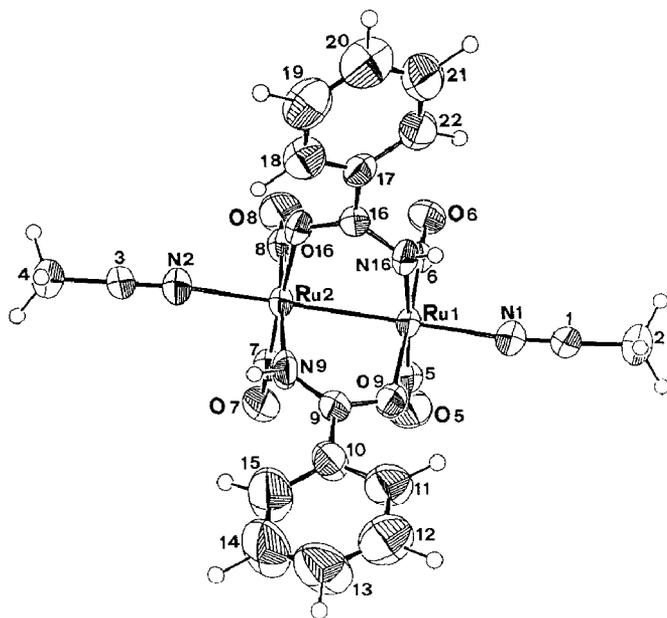


Fig. 3. Festkörperstruktur von $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-HNOCPh})_2(\text{MeCN})_2$ (**6**): ORTEP-Plot (Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit [17]).

Eisessig oder Trifluoressigsäure versetzt. Mit CF_3COOH läuft die Reaktion unter Bildung von $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCF}_3)_2(\text{MeCN})_2$ bei Raumtemperatur innerhalb von 30 min vollständig ab, mit CH_3COOH dagegen ist die Umsetzung zu $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCH}_3)_2(\text{MeCN})_2$ erst nach 48 stündigem Erhitzen unter Rückfluss komplett. Die Identifizierung konnte zweifelsfrei anhand der Infrarotspektren der zum Vergleich direkt synthetisierten Carboxylatokomplexe vorgenommen werden.

Die Kristallstruktur von $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-HNOCPh})_2(\text{MeCN})_2$ (**6**)

Kristallines $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-HNOCPh})_2(\text{MeCN})_2$ (**6**) besteht aus monomeren Einheiten und besitzt die in Fig. 3 dargestellte Form (vgl. auch Tab. 3 und Tab. 4). Jedes Rutheniumatom befindet sich in einer annähernd oktaedrischen Umgebung; der Ru–Ru-Abstand beträgt 2.688(1) Å und ist somit vergleichbar mit dem anderer Zweikernkomplexe wie $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOC}^n\text{Pr})_2(\text{P}^i\text{Bu}_3)_2$ (2.728(1) Å) [10], $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-Br})_2(\text{P}^i\text{Bu}_3)_2$ (2.672(2) Å) [11], $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCPh})_2$ (2.704(1) Å) [4] und $\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-3,5-Me}_2\text{pz})_2$ (2.705(2) Å) [8]. Die Carbamoylato-Brückenliganden befinden sich in einer ‘‘Kopf–Schwanz’’-Anordnung, d.h., die Stickstoffatome sind nicht an das gleiche Rutheniumatom gebunden. Derartige Orientierungen sind auch in den Komplexen $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-mbt})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ (mbt = Mercaptobenzothiazolato) [12] und $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-NC}_5\text{H}_4\text{O})_2(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{NC}_5\text{H}_4\text{O}$ = 2-Oxopyridinato) [13] zu finden. Komplexe mit ‘‘Kopf–Kopf’’-Orientierung der Brückenliganden sind dagegen unseres Wissens nach noch nicht strukturell beschrieben worden. In **6** stehen die beiden Brücken fast rechtwinklig zueinander, die entsprechenden N–Ru–O-Winkel betragen 86.4 bzw. 87.1°. Die Ru–Ru–N-Winkel in den Brücken (81.2° Mittelwert) sind deutlich kleiner als die entsprechenden Ru–Ru–O-Winkel mit einem mittleren Wert von 85.9°. Die in der

Tabelle 3

Wichtige Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) in **6**

Ru(1)–Ru(2)	2.688(1)	N(9)–C(9)	1.282(8)
Ru(1)–N(1)	2.188(5)	O(9)–C(9)	1.280(7)
Ru(1)–C(5)	1.868(7)	C(9)–C(10)	1.498(8)
Ru(1)–C(6)	1.819(7)	C(10)–C(11)	1.364(9)
Ru(1)–O(9)	2.135(4)	C(10)–C(15)	1.365(10)
Ru(1)–N(16)	2.096(5)	C(11)–C(12)	1.380(11)
Ru(2)–N(2)	2.180(5)	C(12)–C(13)	1.337(13)
Ru(2)–C(7)	1.836(7)	C(13)–C(14)	1.301(13)
Ru(2)–C(8)	1.867(7)	C(14)–C(15)	1.394(11)
Ru(2)–N(9)	2.101(5)	N(16)–C(16)	1.306(7)
Ru(2)–O(16)	2.125(4)	O(16)–C(16)	1.274(7)
N(1)–C(1)	1.140(8)	C(16)–C(17)	1.489(8)
C(1)–C(2)	1.429(10)	C(17)–C(18)	1.370(8)
N(2)–C(3)	1.136(8)	C(17)–C(22)	1.378(9)
C(3)–C(4)	1.449(10)	C(18)–C(19)	1.402(10)
C(5)–O(5)	1.132(8)	C(19)–C(20)	1.352(11)
C(6)–O(6)	1.157(7)	C(20)–C(21)	1.382(12)
C(7)–O(7)	1.140(8)	C(21)–C(22)	1.380(10)
C(8)–O(8)	1.140(7)		
Ru(2)–Ru(1)–N(1)	165.5(1)	Ru(2)–N(2)–C(3)	172.2(6)
Ru(2)–Ru(1)–C(5)	96.4(5)	N(2)–C(3)–C(4)	179.4(7)
Ru(2)–Ru(1)–C(6)	92.1(2)	Ru(1)–C(5)–O(5)	178.0(6)
Ru(2)–Ru(1)–O(9)	86.0(1)	Ru(1)–C(6)–O(6)	179.3(5)
Ru(2)–Ru(1)–N(16)	81.5(1)	Ru(2)–C(7)–O(7)	179.7(3)
N(1)–Ru(1)–C(5)	94.9(2)	Ru(2)–C(8)–O(8)	178.6(6)
N(1)–Ru(1)–C(6)	97.1(2)	Ru(2)–N(9)–C(9)	129.1(5)
N(1)–Ru(1)–O(9)	84.5(2)	Ru(1)–O(9)–C(9)	120.9(4)
N(1)–Ru(1)–N(16)	87.2(2)	N(9)–C(9)–O(9)	121.2(5)
C(5)–Ru(1)–C(6)	89.1(3)	N(9)–C(9)–C(10)	123.4(5)
C(5)–Ru(1)–O(9)	92.7(2)	O(9)–C(9)–C(10)	115.3(5)
C(5)–Ru(1)–N(16)	177.9(2)	C(9)–C(10)–C(11)	120.9(6)
C(6)–Ru(1)–O(9)	177.4(3)	C(9)–C(10)–C(15)	121.7(6)
C(6)–Ru(1)–N(16)	91.0(3)	C(11)–C(10)–C(15)	117.1(7)
O(9)–Ru(1)–N(16)	87.1(2)	C(10)–C(11)–C(12)	121.0(8)
Ru(1)–Ru(2)–N(2)	165.9(1)	C(11)–C(12)–C(13)	119.5(9)
Ru(1)–Ru(2)–C(7)	92.4(2)	C(12)–C(13)–C(14)	121.2(9)
Ru(1)–Ru(2)–C(8)	96.3(2)	C(13)–C(14)–C(15)	120.3(10)
Ru(1)–Ru(2)–N(9)	80.9(2)	C(10)–C(15)–C(14)	120.4(9)
Ru(1)–Ru(2)–O(16)	85.9(1)	Ru(1)–N(16)–C(16)	128.1(4)
N(2)–Ru(2)–C(7)	96.9(2)	Ru(2)–O(16)–C(16)	121.8(3)
N(2)–Ru(2)–C(8)	94.5(2)	N(16)–C(16)–O(16)	121.1(6)
N(2)–Ru(2)–N(9)	88.2(2)	N(16)–C(16)–C(17)	122.0(5)
N(2)–Ru(2)–O(16)	84.5(2)	O(16)–C(16)–C(17)	116.9(5)
C(7)–Ru(2)–C(8)	88.5(3)	C(16)–C(17)–C(18)	119.2(6)
C(7)–Ru(2)–N(9)	92.0(3)	C(16)–C(17)–C(22)	121.8(5)
C(7)–Ru(2)–O(16)	177.8(2)	C(18)–C(17)–C(22)	119.0(6)
C(8)–Ru(2)–N(9)	177.2(2)	C(17)–C(18)–C(19)	119.8(7)
C(8)–Ru(2)–O(16)	93.1(2)	C(18)–C(19)–C(20)	120.8(7)
N(9)–Ru(2)–O(16)	86.4(2)	C(19)–C(20)–C(21)	119.7(8)
Ru(1)–N(1)–C(1)	173.2(5)	C(20)–C(21)–C(22)	119.6(8)
N(1)–C(1)–C(2)	178.2(8)	C(17)–C(22)–C(21)	121.1(7)

Tabelle 4

Relative Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von **6** [$\times 10^4$]

$$(U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (\bar{a}_i \bar{a}_j))$$

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{eq} (Å ²)
Ru(1)	1188.9(4)	2339.3(5)	2113.3(4)	412(1)
Ru(2)	3857.5(4)	3058.9(5)	2777.0(4)	432(1)
N(1)	-982(5)	1376(6)	1752(4)	572(12)
C(1)	-2104(6)	867(6)	1461(6)	651(16)
C(2)	-3504(8)	221(11)	1061(8)	1117(23)
N(2)	5889(5)	3241(6)	3456(4)	590(12)
C(3)	6969(6)	3495(6)	3851(5)	665(16)
C(4)	8343(8)	3825(11)	4366(6)	1007(22)
C(5)	1019(6)	4140(8)	2482(5)	558(15)
O(5)	884(6)	5216(6)	2683(5)	898(15)
C(6)	1442(6)	2180(6)	735(5)	490(13)
O(6)	1614(5)	2071(5)	-142(4)	689(11)
C(7)	3917(6)	4916(8)	3440(5)	546(14)
O(7)	3955(5)	6069(5)	3857(4)	761(12)
C(8)	4388(6)	3306(6)	1538(5)	543(14)
O(8)	4733(5)	3480(6)	795(4)	891(14)
N(9)	3164(6)	2742(6)	4132(5)	564(13)
O(9)	963(4)	2484(4)	3732(3)	541(10)
C(9)	1961(6)	2552(6)	4372(5)	481(13)
C(10)	1621(6)	2443(6)	5416(5)	591(15)
C(11)	341(9)	1837(9)	5495(6)	812(20)
C(12)	17(10)	1765(10)	6464(8)	1025(28)
C(13)	976(12)	2285(11)	7335(8)	1154(29)
C(14)	2186(11)	2953(13)	7316(6)	1368(33)
C(15)	2529(9)	3077(12)	6358(6)	1186(28)
N(16)	1456(5)	349(6)	1722(4)	509(12)
O(16)	3719(4)	893(4)	2032(3)	531(9)
C(16)	2587(6)	-12(6)	1726(4)	460(13)
C(17)	2622(5)	-1492(6)	1340(5)	468(13)
C(18)	3599(6)	-1816(6)	1842(6)	665(17)
C(19)	3677(9)	-3198(9)	1458(8)	885(24)
C(20)	2787(10)	-4223(9)	606(8)	875(24)
C(21)	1802(8)	-3902(8)	94(8)	923(21)
C(22)	1731(6)	-2540(6)	463(6)	705(17)
N(X)	5564(32)	112(39)	4871(32)	2238(135)
C(X)	6524(41)	404(40)	4400(32)	2204(150)

Brücke liegenden Stickstoff- und Sauerstoffatome der Carbamoylatoliganden sind ausserdem leicht verdrillt bezogen auf die Ru–Ru-Achse, sie liegen im Mittel um 0.131 Å (für N) bzw. 0.191 Å (für O) ober- oder unterhalb der durch die Atome Ru(1), Ru(2) und C(9) bzw. C(16) definierten Ebenen. Für die Phenylgruppen konnte eine Verdrillung von 24.4° bezüglich der Ebene durch C(9), O(9), N(9), sowie von 36.2° bezüglich der durch C(16), O(16), N(16) aufgespannten Ebene bestimmt werden, dabei stehen die Ringsysteme mit einem Diederwinkel von 82.4° fast orthogonal zueinander. Im Gegensatz dazu wurde bei Ru₂(CO)₆(μ₂-η²-OOCPh)₂ keine Verdrillung der Ringebenen festgestellt [4]. Die Ru–N-Bindung der

CH₃CN-Liganden in **6** ist etwa um 13.4° von der Ru–Ru-Achse weggebogen, wie in vergleichbaren Komplexen ebenfalls beobachtet werden konnte [4,13].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden routinemässig unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel sind nach den üblichen Methoden absolutiert und mit N₂ gesättigt worden. Zur Synthese von **3** und **4** wurde ein Druckschlenkrohr eingesetzt, das einem Innendruck von 8 bar standhalten kann. Die Säureamide wurden käuflich (Fluka) erworben und ohne weitere Reinigung verwendet.

IR-Spektren: Perkin–Elmer 1720 X; NMR-Spektren: Bruker WP 200; Elementaranalysen: Carlo Erba Elementar Analyzer 1106 (Mikroanalytisches Laboratorium der RWTH Aachen).

Synthese der Komplexe **1** und **2**

Zu einer Lösung von 0.50 mmol (320 mg) Ru₃(CO)₁₂ in 70 ml THF werden 1.53 mmol (**1**: 90 mg Acetamid, **2**: 112 mg Propionamid) gegeben und die Mischung unter Rückfluss und magnetischem Rühren erhitzt (**1**: 46 h, **2**: 96 h). Gegen Ende der Reaktion fällt ein gelboranger Feststoff aus. Nach dem Absitzen des Produktes wird die darüberstehende Lösung abdekantiert, der Feststoff mehrmals mit 20 ml THF gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

1: [Ru₂(CO)₄(μ₂-η²-HNOCMe)₂]_n, gelboranger Feststoff, Ausbeute 295 mg (91%). Gef.: C, 23.02; H, 2.05; N, 6.28. C₈H₈N₂O₆Ru₂ · 0.1 C₄H₈O (437.51) ber.: C, 23.06; H, 2.03; N, 6.40%.

2: [Ru₂(CO)₄(μ₂-η²-HNOCeT)₂]_n, gelboranger Feststoff, Ausbeute 243 mg (71%). Gef.: C, 26.48; H, 2.66; N, 6.03. C₁₀H₁₂N₂O₆Ru₂ (458.36) ber.: C, 26.20; H, 2.64; N, 6.11%.

Synthese der Komplexe **3** und **4**

In einem Druckschlenkrohr werden 0.05 mmol (320 mg) Ru₃(CO)₁₂ in 60 ml n-Heptan mit 1.53 mmol des entsprechenden Acetamides (**3**: 133 mg Isobutyramid, **4**: 186 mg Benzamid) versetzt und unter magnetischen Rühren auf 120 °C Heizbadtemperatur erhitzt (Reaktionsdauer **3**: 5 h, **4**: 3 h). Nach Reaktionsende wird das Lösungsmittel dekantiert und die zurückbleibenden Feststoffe mehrmals gewaschen (**3**: drei- bis viermal 20 ml THF, **4**: dreimal 20 ml heisses Toluol, dann zweimal 20 ml Pentan). Anschliessend werden die Substanzen im Hochvakuum sorgfältig getrocknet.

3: [Ru₂(CO)₄(μ₂-η²-HNOCⁱPr)₂]_n, oranger Feststoff, Ausbeute 192 mg (53%). Gef.: C, 30.31; H, 3.42; N, 5.79. C₁₂H₁₆N₂O₆Ru₂ · 0.1 C₄H₈O (493.62) ber.: C, 30.17; H, 3.43; N, 5.68%.

4: [Ru₂(CO)₄(μ₂-η²-HNOCPh)₂]_n, oranger Feststoff, Ausbeute 109 mg (26%). Gef.: C, 38.84; H, 2.33; N, 4.78. C₁₈H₁₂N₂O₆Ru₂ (554.44) ber.: C, 38.99; H, 2.18; N, 5.05%.

Synthese von Ru₂(CO)₄(μ₂-η²-HNOCMe)₂(PPh₃)₂ (**5**)

0.05 mmol (215 mg) [Ru₂(CO)₄(μ₂-η²-HNOCMe)₂]_n (**1**) werden in 70 ml THF in Gegenwart von 1.00 mmol (262 mg) Triphenylphosphan 16 h lang unter Rückfluss und magnetischen Rühren erhitzt; dabei klärt sich die gelbe Suspension völlig auf.

Die Umsetzung verläuft quantitativ. Die Lösung wird zur Trockene gebracht, der Rückstand in 60 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und über Filterflocken filtriert. Anschliessend wird auf ca. 15 ml eingeeengt, mit 20 ml Pentan überschichtet und 5 bei -30°C ausgefällt.

5: $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-HNOCMe})_2(\text{PPh}_3)_2$, gelber Feststoff, Ausbeute 137 mg (29%). Gef.: C, 55.44; H, 3.96; N, 2.79. $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Ru}_2$ (954.84) ber.: C, 55.34; H, 4.01; N, 2.93%.

Synthese von $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-HNOCPh})_2(\text{MeCN})_2$ (6)

0.05 mmol (277 mg) $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-HNOCPh})_2]_n$ (**4**) werden in 70 ml Acetonitril 16 h bei Raumtemperatur magnetisch gerührt. Die Umsetzung verläuft quantitativ, der zur Trockene gebrachte Feststoff ist nach Trocknung im Hochvakuum spektroskopisch rein. Aus einer filtrierten und stark konzentrierten Acetonitrillösung können bei -35°C für eine Festkörperstrukturuntersuchung geeignete Kristalle von $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-HNOCPh})_2(\text{MeCN})_2$ (**6**) erhalten werden.

Reaktion von $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-HNOCMe})_2]_n$ (1) mit Carbonsäuren

0.16 mmol (70 mg) $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-HNOCMe})_2]_n$ werden in 40 ml Acetonitril suspendiert und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 0.91 mmol (104 mg, 70 μl) CF_3COOH oder 3.20 mmol (192 mg, 184 μl) CH_3COOH wird 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt bzw. 48 h unter Rückfluss erhitzt. Anschliessend wird zur Trockene gebracht und mehrere Tage bei 40°C im Hochvakuum getrocknet. Man erhält in quantitativen Ausbeuten $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-OOCR})_2(\text{MeCN})_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{CF}_3$) als gelbe Feststoffe.

Kristalldaten und Röntgenstrukturanalyse von 6

Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, Gitterkonstanten a 10.274(5), b 10.872(6), c 13.394(5) Å, α 113.68(3), β 92.20(2) und γ 102.74(2)°, V 1322.8 Å³, $Z = 2$, D_x 1.648 g cm⁻³, μ 11.6 cm⁻¹; alle Röntgenmessungen mit Mo- K_α -Strahlung (Stoe-Siemens Vierkreisdiffraktometer, $\lambda = 0.71073$ Å, Raumtemperatur).

Intensitätsdaten. ω/θ -Betrieb, $\theta_{\text{max}} = 22.5^\circ$; 3213 unabhängige Reflexe; nur Lp-Korrektur; 2612 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$. Strukturbestimmung mit SHELXS-86 [14]. Alle weiteren Berechnungen mit SHELX-76 [15]. Die Atome H(N9) und H(N16) wurden aus Differenzdichtekarten bestimmt, die verbleibenden H-Atome wurden in idealisierte Positionen (C–H 1.08 Å, H–C–H 109.5°) mit mittleren isotropen Temperaturfaktoren (CH_3 : U_{iso} (verfeinert) = 0.197 Å², C_6H_5 : U_{iso} (verfeinert) = 0.128 Å²) eingefügt. Ein fehlgeordnetes Molekül CH_3CN wurde mit der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung in einem Symmetriezentrum lokalisiert; Verfeinerung mit gewichteten mittleren anisotropen Temperaturfaktoren nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate ergab $R = 0.034$ und $R_w = 0.034$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.00073(F_o^2)$. Restelektronendichte in abschliessender Differenzdichtekarte +0.71(max) neben Ru(1), -0.46(min) e Å⁻³. Nicht in SHELX-76 [15] enthaltene Formfaktorwerte für Komplexneutralatome wurden der Literatur [16] entnommen.

Dank

Für finanzielle Unterstützung sind wir dem Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique, der Karl-Winnacker-Stiftung sowie der Stiftung Volkswagenwerk zu grossem Dank verpflichtet. Dem Johnson Matthey Technologie Centre danken wir für eine Spende von Ruthenium(III)-chlorid-hydrat.

Literatur

- 1 G.R. Crooks, B.F.G. Johnson, J. Lewis, I.G. Williams und G. Gamlen, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 2761.
- 2 G. Süss-Fink, G. Herrmann, P. Morys, J. Ellermann und A. Veit, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) 263.
- 3 M. Rotem, I. Goldberg, U. Shmueli und Y. Shvo, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 185.
- 4 M. Spohn, T. Vogt und J. Strähle, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 1373.
- 5 M. Bianchi, P. Frediani, U. Matteoli, G. Menchi, F. Piacenti und G. Petrucci, *J. Organomet. Chem.*, 259 (1983) 207.
- 6 G.F. Schmidt und G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 362 (1989) 179.
- 7 U. Matteoli, G. Menchi, P. Frediani, M. Bianchi und F. Piacenti, *J. Organomet. Chem.*, 285 (1985) 281.
- 8 J.A. Cabeza, C. Landazuri, L.A. Oro, A. Tiripicchio und M. Tiripicchio-Camellini, *J. Organomet. Chem.*, 322 (1987) C16.
- 9 F. Neumann und G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 367 (1989) 175.
- 10 H. Schumann, J. Opitz und J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.*, 128 (1977) 253.
- 11 H. Schumann und J. Opitz, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 1385.
- 12 S. Jeannin, Y. Jeannin und G. Lavigne, *Trans. Met. Chem.*, 1 (1976) 186.
- 13 S.J. Sherlock, M. Cowie, E. Singleton und M.M. de V. Steyn, *J. Organomet. Chem.*, 361 (1989) 353.
- 14 G.M. Sheldrick, "SHELXS-86". Program for Crystal Structure Determination, University of Göttingen, Federal Republic of Germany, (1986).
- 15 G.M. Sheldrick, "SHELX-76". Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England, (1976).
- 16 "International Tables for X-ray Crystallography", Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974.
- 17 C.K. Johnson, ORTEP-II, Report 5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA.