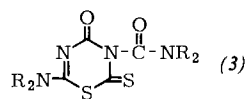


stallinen „Dimeren“ (3) [(3a): R = CH₃, Fp = 198–199 °C (Zers.); (3b): R = C₂H₅, Fp = 104 °C (Zers.)], sehr wahrscheinlich durch Cycloaddition von einem Molekül (1) und einem Molekül (2).



Eingegangen am 17. Januar 1967, ergänzt am 31. Januar 1967 [Z 431]

[*] Prof. Dr. J. Goerdeler und Dipl.-Chem. D. Wobig
Organisch-chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

[1] Diese sind nach J. Goerdeler, H. Schenk u. K. Jonas, Chem. Ber. 98, 2954 (1965), 99, 3572 (1966), durch thermische Spaltung von 2-Aminothiazolin-4,5-dionen als metastabile Verbindungen herstellbar.

Zweikernige Komplexe mit Ru^{II} + Ru^{III}

Von J. K. Nicholson[*][**]

In zweikernigen Carboxylat-Komplexen des Rutheniums findet man die Rutheniumatome formal in den Oxidationsstufen II und III. Die dabei beobachteten unerwartet hohen magnetischen Momente wurden einem spin-ungepaarten System zugeschrieben^[1]. Uns gelang es nun, einen spin-gepaarten Tri-n-butylphosphin-Ruthenium-Komplex [Ru₂^{II,III}Cl₅{P(n-C₄H₉)₃}₄]^[2] herzustellen, welcher das für ein Einzel-elektron zu erwartende magnetische Moment besitzt.

Läßt man eine konzentrierte äthanolische RuCl₃-Lösung nach Zusatz von Tri-n-butylphosphin (Molverh. 1:2,2) unter Stickstoff 3 Tage bei 20 °C stehen, so scheidet sich ein Komplex [RuCl₃{P(n-C₄H₉)₃}₂]₂ (1'), Fp = 132–134 °C, ab. Nachdem man die dunkelroten Kristalle an der Luft abfiltriert hat, kristallisiert über einen Zeitraum von 24 Std. aus der Mutterlösung ein dunkelroter Komplex [Ru₂Cl₅{P(n-C₄H₉)₃}₄] (2'), Fp = 95,5–96 °C.

Komplex (1') hat ein magnetisches Moment von 1,93 B.M./Ru^[3], wie für einen spin-gepaarten Komplex des Ru^{III} zu erwarten ist^[4]. Gemäß dem thermoelektrisch nach Simon und Tomlinson gefundenen Molekulargewicht (gef. 1004 in 10-proz. Lösung; ber. 1224) ist der Komplex (1') in Dichlormethan weitgehend dimer. Komplex (2') hat das Molekulargewicht 1165 ± 24^[5] (ber. 1189). Das magnetische Moment von 0,75 B.M./Ru^[3] beweist, daß pro Molekül ein ungepaartes Elektron vorhanden ist. Das IR-Spektrum zeigt keine Absorptionsbanden im Bereich von 4,0 bis 6,0 μ (Bereich der Metallhydrid-Valenzschwingungen), d.h. von dem koordinativ ungesättigten System ist kein Hydrid-Ligand aufgenommen worden.

Komplex (2') muß daher mit je einem Ru-Atom im Oxidationszustand II und III formuliert werden. Dabei ist allerdings noch nicht sichergestellt^[6], ob die beiden Ru-Atome

gleichartig durch Liganden umgeben sind. Chemische Befunde lassen es vermuten: (2') reagiert bei 0 °C in Äthanol mit CO quantitativ zur trans-Form (3), welche sich in Lösung quantitativ zur cis-Form (4) umlagert^[7,8].

Bei > 0 °C verläuft die Isomerisierung (3) → (4) so rasch, daß (3) nicht mehr rein isoliert werden kann. Komplex (1') reagiert in ähnlicher Weise zu (3) und (4). Unter den zahlreichen für (1') und (2') denkbaren Ligandenanordnungen geben (1) und (2) die nach der CO-Reaktion wahrscheinlichsten wieder.

Die Komplexe [RuCl₃{P(n-C₃H₇)₃}₂]₂, Typ (1'), und [Ru₂^{II,III}Cl₅{P(n-C₅H₁₁)₃}₄], Typ (2'), konnten gleichfalls isoliert werden und scheinen mit CO analog den Tri-n-butylphosphin-Komplexen zu reagieren.

Eingegangen am 17. Januar 1967, ergänzt am 7. Februar 1967 [Z 433]

[*] Dr. J. K. Nicholson
Monsanto Research S.A.
CH-8045 Zürich, Binzstraße 39

[**] Für experimentelle Mitarbeit sei Herrn G. Häusermann herzlich gedankt.

[1] T. A. Stephenson u. G. Wilkinson, J. inorg. nuclear Chem. 28, 2285 (1966).

[2] Für alle Komplexe wurden für sämtliche Elemente befriedigende Elementaranalyse-Werte erhalten.

[3] Bestimmt von Dr. G. Olivé und Dr. S. Olivé, MRSA Zürich, in Tetrahydrofuran, unter Zugrundelegung der Molekulargewichte 1224,2 für (1') und 1188,8 für (2').

[4] J. Lewis u. B. N. Figgis in: Progr. inorg. Chem. 6, 174 (1964).

[5] Bestimmt von Dr. P. J. Wheatley, MRSA Zürich, aus der nach der Schwebemethode ermittelten Dichte (d 1,23 ± 0,01 g/cm³) und den röntgenographisch ermittelten Zellkonstanten.

[6] Eine röntgenographische Strukturbestimmung wird gegenwärtig bei uns vorgenommen.

[7] J. Chatt u. B. L. Shaw, J. chem. Soc. (London) 1964, 3466.

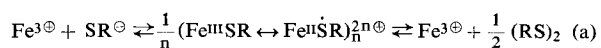
[8] J. M. Jenkins, M. S. Lupin u. B. L. Shaw, J. chem. Soc. (London) A 1966, 1787.

Dithioacetylacetonato-Eisen-Komplexe^[**]

Von K. Knauer, P. Hemmerich und J. W. D. van Voorst[*]

Die Bedeutung stabiler Eisenmercaptid-Cluster in ESR- und redox-aktiven Nicht-häm-Eisenproteinen (z.B. Ferredoxin^[1] und Fe-Flavoproteinen^[2]) erfordert die Suche nach Modellen, die die Stabilität von Fe_S^S, FeS- und Fe_S^SFe-Gruppierungen als Funktion der Oxidationsstufe wiedergeben und die Strukturzuordnung spektraler Daten erleichtern^[3].

Ein System Eisen/Mercaptid wird allgemein durch Gleichung (a) beschrieben. Die Lage der Gleichgewichte, der Wert n,



die kinetische Stabilität der intermediären Komplexe sowie deren Struktur und Magnetochemie werden Funktionen der Fe-Ligandfelder sowie der sterischen und elektronischen Struktur von R sein.

Es wurde früher gezeigt, daß organische Disulfide RSSR und Cu^I^[4] zu tiefenfarbigen Cu_S^SCu-Clustern reagieren können. Eine ähnliche Stabilisierung könnte beim „low-spin“-d⁶-Eisen vorliegen. Dabei stehen sich zwei Erfordernisse – starkes (Hilfs-)ligandfeld zur Erhaltung der „low-spin“-Konfiguration und Bindung des schwachen Liganden RSSR – entgegen.

Wir fanden nun ein stabiles Fe_S^S-System (1); es entsteht aus Dithioacetylaceton^[5] in statu nascendi und Fe³⁺ gemäß Gl. (b). Die schwarzvioletten Kristalle lösen sich in H₂O bei pH ≤ 3

