

zahl von Pt sind die Elektronen der σ -Bindungen in PtF_6 viel stärker zum Platinatom hin polarisiert. Das kann in der Folge zu einer Verringerung der Elektronendichte an der Außenseite der Fluorliganden führen und so eine Abnahme der van-der-Waals-Radien bewirken. Wenn diese Erklärung richtig ist, muß die annähernde Konstanz der MF-Bindungslängen in der Reihe das Ergebnis der Überlagerung einer Bindungsverlängerung durch Abnahme des Mehrfachbindungscharakters mit einer Bindungsverkürzung durch die Übergangsmetallkontraktion sein.

Dieses Modell macht auch die Bereitwilligkeit verständlich, mit der die Fluorliganden in RuF_6 , RhF_6 und PtF_6 Elektronen aus der MF-Bindung abgeben und so die Dissoziation



erleichtern.

Es scheint, daß die mit steigender Kernladungszahl von M verminderte Fähigkeit, F^- zu koordinieren mit der Abnahme der Zahl der zur Verfügung stehenden t_{2g} -Orbitale verbunden ist; mit fortschreitender Auffüllung dieser Bahnfunktionen wird die Bildung der Ionen MF_7^- und MF_8^{2-} erschwert. Jedes addierte F^- beansprucht ein t_{2g} -Orbital, wodurch die Möglichkeit zur MF- π -Bindung weiter herabgesetzt wird; gleichzeitig

nimmt die Polarisierung der σ -Elektronen wie auch die abstoßende Wechselwirkung zwischen benachbarten Fluorliganden zu, weil die zuvor in π -Bindungsanteilen enthaltenen Fluorelektronen „nichtbindend“ werden. Die Elektronenaffinität kann natürlich auch einfach mit dem Bestreben der Fluorliganden erklärt werden, die durch das stark polarisierende Zentralatom verminderte Elektronendichte wiederherzustellen.

Die Oxidpentafluoride sind merklich kleiner als ihre analogen Hexafluoride. Das kann zum Teil am Dipolmoment dieser Moleküle liegen, ausschlaggebend sind jedoch andere Faktoren, vielleicht verstärkte π -Bindung. Da die t_{2g} -Elektronen nur einen sehr kleinen Abschirmeffekt zeigen, ist nicht zu erwarten, daß die verschiedenen d-Elektronenkonfigurationen von OsOF_5 (d^1) und OsF_6 (d^2) großen Einfluß auf die Polarisierung der σ -Elektronen der Liganden haben. Für die Liganden ist in OsOF_5 die Möglichkeit zur π -Bindung größer, und deshalb sollte insgesamt die Polarisierung der σ -Elektronendichte kleiner sein als in OsF_6 . In der Folge würde dann auch die Elektronenaffinität von OsOF_5 kleiner sein.

Es wird noch viel quantitative Forschungsarbeit notwendig sein, um die Fülle der von diesen bemerkenswerten Verbindungen aufgeworfenen Fragen befriedigend zu beantworten.

Eingegangen am 22. April 1968 [A 638]

Dodekacarbonyltriruthenium

VON M. I. BRUCE UND F. G. A. STONE^(*)

Herrn Professor H. J. Emeléus zum 65. Geburtstag gewidmet

Metallcarbonyle und ihre Derivate sind seit den bahnbrechenden Arbeiten von Mond und Mitarbeitern – und besonders in den letzten zwanzig Jahren – Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Unsere Kenntnis des chemischen Verhaltens der Carbonyle der schwereren Übergangsmetalle ist jedoch bisher aus Mangel an guten Darstellungsverfahren ziemlich begrenzt geblieben. In jüngster Zeit wurden neue präparative Methoden zur Synthese von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ entwickelt und in der Folge durch Reaktionen dieser Verbindung viele bis dahin unbekannte Rutheniumcarbonyl-Komplexe entdeckt.

1. Einleitung

Dodekacarbonyltriruthenium wurde schon 1910 aufgefunden, aber nicht als solches erkannt: Mond et al.^[1] beobachteten die Bildung rosa-bis orangefarbener, flüchtiger Kristalle bei der Einwirkung von Kohlenmonoxid auf Ruthenium-Metall bei 300 °C und 350–450 atm. Später wurde eine schokoladenbraune, nichtflüchtige, amorphe Verbindung – unlöslich in

Benzol, aber löslich in Wasser – als ein Reaktionsprodukt derselben Umsetzung beschrieben; dieser Verbindung wurde die Formel $\text{Ru}(\text{CO})_2$ ^[2] zugeordnet.

Eine gründlichere Untersuchung^[3] des Systems Ruthenium-schwarz/Kohlenmonoxid zeigte, daß bei 180 °C und 200 atm $\text{Ru}(\text{CO})_5$ als farblose, flüchtige Flüssigkeit entsteht, die im Sonnenlicht oder bei 50 °C in Benzol leicht in den schon beschriebenen orangefarbenen, kristallinen Komplex übergeht, welchem unrichtig die Formel $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$ – hauptsächlich in Analogie zu $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ – gegeben wurde.

[*] Dr. M. I. Bruce und Prof. Dr. F. G. A. Stone
Department of Inorganic Chemistry, the University
Bristol 8 (England)

[1] L. Mond, N. Hirtz u. M. D. Cowap, Proc. chem. Soc. (London) 26, 67 (1910); J. chem. Soc. (London) 97, 798 (1910); Z. anorg. allg. Chem. 68, 207 (1910).

[2] L. Mond u. A. E. Wallis, J. chem. Soc. (London) 121, 29 (1922).

[3] W. Manchot u. W. J. Manchot, Z. anorg. allg. Chem. 226, 385 (1936).

Daneben wurde ein dichroitisches (grün-rot) Produkt erhalten, das, obwohl in den meisten Solventien unlöslich, mit Pyridin intensiv grün gefärbte Lösungen bildete; die Autoren hielten es für $\text{Ru}(\text{CO})_4$.

Hieber und Fischer^[4] berichteten 1940 über die Synthese eines Rutheniumcarbonyls aus CO und RuS_2 bei 200 °C und 200–300 atm in Gegenwart von Cu, Zn oder Pb.

Vieles aus diesen frühen Arbeiten über die Carbonyle von Ruthenium und anderen Metallen wurde von Emeléus und Anderson^[5] zusammengefaßt – in einem Buch, das durch seine Konzeption, das Aufzeigen nahezu unbegrenzter Möglichkeiten zur Entwicklung neuer experimenteller Methoden auf physikalisch-chemischer Grundlage sowie zur Erforschung damals noch wenig bekannter Arbeitsgebiete viel zur Evolution der modernen anorganischen Chemie beigetragen hat.

2. Physikalische Eigenschaften von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$

Die Röntgenstrukturanalyse des vermeintlichen $\text{Os}_2(\text{CO})_9$ ^[6] ergab, daß diese Verbindung ein trimeres Tetracarbonyl $[\text{Os}(\text{CO})_4]_3$ ist, in dessen Molekülstruktur die Os-Atome die Ecken eines Dreiecks besetzen und direkt, d. h. nicht über CO-Brücken, miteinander verknüpft sind^[7]. Das orangefarbene, kristalline Rutheniumcarbonyl „ $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$ “ erwies sich als isostrukturelles $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$ ^[6]. Eine genaue Beschreibung seiner Molekülstruktur wurde erst in jüngster Zeit vorgenommen^[8]. Wie Abbildung 1 zeigt, hat $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ D_{3h} -Symmetrie; keine der drei Metall-Metall-Bindungen wird, im Unterschied zu

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.

Fp (°C)	154–155 (Zers.)
IR	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}): 2059 (st), 2029 (st), 2010 (m); [a], [19] 2061, 2032, 2015; [b], [10] 2066, 2026, 2004; [c], [11] $\nu(\text{Ru-C})$ (cm^{-1}): 544, 575, 589; [c], [11]
UV	λ_{max} (nm): 490 [d], 391, 310 [d], 275 [d], 238; [13] ϵ : 390, 5350, 1000, 10000, 24100; [13]
Elementarzelle	a/b = 0,5496, b/b = 1,000, b/c = 0,9861, $\beta = 100^\circ 46'$; [e], [3] 0,546, 1,000, 0,984, $100^\circ 47'$; [f], [7]
Bindungslängen (Å) [8]	Ru–Ru: $2,85 \pm 0,003$ Ru–C: $1,92 \pm 0,03$ C–O: $1,15 \pm 0,03$
Bindungswinkel (°) [8]	C ¹ –Ru–C ¹ : $178,2 \pm 1,2$ C ¹ –Ru–C ² : $90,1 \pm 1,3$ C ² –Ru–C ² : $103,3 \pm 1,4$ C ¹ = C-Atom über und unter der Ru_3 -Ebene C ² = C-Atom in der Ru_3 -Ebene

[a] In C_6H_{12} ; [b] in CCl_4 ; [c] in Nujol. [d] (Schulter). [e] Optisch; [f] röntgenographisch.

Die Farbe des dreikernigen Rutheniumcarbonyls wurde ausführlich diskutiert^[12] und die Absorption bei 391 nm Metall-Metall-Wechselwirkungen zugeordnet^[13]. Das hochaufgelöste Massenspektrum läßt erkennen, daß bei sukzessiver Abspaltung aller zwölf CO-Gruppen ein stabiler Ru_3^+ -Cluster entsteht; eine Wanderung von CO unter Bildung von $\text{Ru}(\text{CO})_n^+$ -Ionen ($n > 4$), wie bei $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ^[14,15], wurde nicht beobachtet.

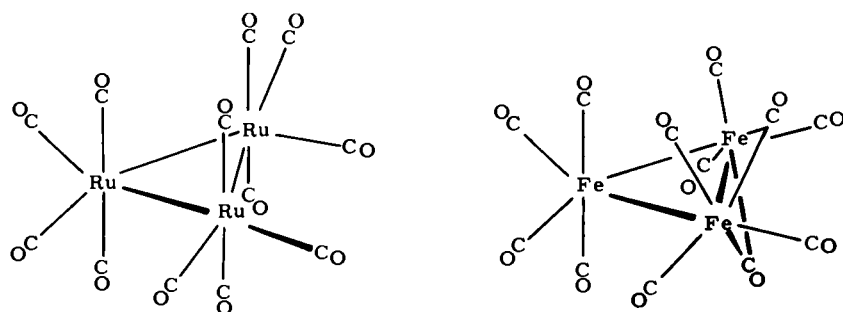


Abb. 1. Molekülstrukturen der Trimetalldodecacarbonyle von Ruthenium und Eisen im kristallisierten Zustand.

$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ^[9], durch brückenbildende CO-Gruppen verstärkt.

$\text{Ru}_3\text{CO}_{12}$ löst sich in Benzol, Toluol, Chloroform sowie CCl_4 , hingegen nicht in Methanol oder Wasser; die Verbindung ist in festem Zustand wie auch in Lösung beständig gegen Luft- und Lichteinwirkung. Einige physikalische Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

[4] W. Hieber u. H. Fischer, DRP 695 589 (1940); Chem. Abstr. 35, 5657 (1941).

[5] H. J. Emeléus u. J. S. Anderson: Modern Aspects of Inorganic Chemistry. 1. u. 3. Aufl., Routledge and Kegan Paul, London 1938 u. 1960.

[6] E. R. Corey u. L. F. Dahl, J. Amer. chem. Soc. 83, 2203 (1961).

[7] E. R. Corey u. L. F. Dahl, Inorg. Chem. 1, 521 (1962).

[8] E. R. Corey, E. R. deGil u. L. F. Dahl, noch unveröffentlicht.

[9] C. H. Wei u. L. F. Dahl, J. Amer. chem. Soc. 88, 1821 (1966).

[10] W. Beck u. K. Lottes, Chem. Ber. 94, 2578 (1961).

[11] H. P. Fritz u. E. F. Paulus, Z. Naturforsch. 18b, 435 (1963).

[12] D. A. Pospekhov, Ž. obšč. Chim. 20, 1737 (1950).

[13] E. W. Abel u. R. A. N. MacLean, unveröffentlicht.

[14] R. B. King, J. Amer. chem. Soc. 88, 2075 (1966).

[15] J. Lewis, A. R. Manning, J. R. Miller u. J. M. Wilson, J. chem. Soc. (London) A 1966, 1663.

[16] G. Braca, G. Sbrana u. P. Pino, Chim. e Ind. (Milano) 46, 206 (1964); DRP 1216276 (1966); Chem. Abstr. 65, 8409 (1966).

thode wurde später zur Herstellung von $\text{Ru}(\text{CO})_5$ modifiziert [17].

Läßt man CO/H_2 auf Rutheniumstearat in Kohlenwasserstoff-Lösung einwirken (200°C , 240 atm) [18], so entsteht $\text{Ru}(\text{CO})_5$, das bei seiner Zersetzung $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ liefert (Ausbeute 60%).

Die einfachste und ergiebigste Synthese ist die Niederdruck-Carbonylierung ($p < 10$ atm) von RuCl_3 in Methanol bei 65°C in Gegenwart von Zink als Halogenacceptor [19]; das rein anfallende $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ bildet große, orangefarbene Kristalle auf der Oberfläche des Zinks. Die Ausbeuten schwanken um 70%, können aber 80% übersteigen, wenn man die Reaktionslösung in einem Kreislauf wiederverwendet. In Abwesenheit von Zink entsteht nur wenig $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$; das Hauptprodukt ist $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$. Eine Suspension dieses dimeren Carbonylchlorides in einer wässrigen Lösung von K_2CO_3 disproportioniert langsam zu $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und wahrscheinlich $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_4]$ [20].

Bei Atmosphärendruck führt die Einwirkung von CO auf alkoholische Lösungen von RuCl_3 nicht zum $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, in Anwesenheit von Elektronendonatoren werden aber Carbonylchlorid-Komplexe gebildet, z. B. $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}]_3\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}_2$ oder $\text{cis}-[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ [21]. Die Darstellung derartiger Komplexverbindungen gelang bisher mit Aminien [22, 23], Phosphinen [21, 22], Arsinen [21, 22], Stibinen [22], einer Anzahl von schwefelhaltigen Liganden [23, 24], SnCl_3 -Gruppen [22–24] sowie auch einigen Dien-Komponenten [25].

4. Chemische Reaktionen von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$

Mit den Fortschritten in der Darstellung nahm auch die Kenntnis des chemischen Verhaltens von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und seiner Derivate zu.

Chlor, Brom oder Jod reagieren mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ zu ein- oder mehrkernigen oder auch polymeren Komplexen, die sich in vier Typen unterscheiden lassen: $\text{Ru}(\text{CO})_4\text{X}_2$, $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{X}_2]_2$, $[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{X}_2]_3$ und $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{X}_2]_n$ [26]. Bei analogen Umsetzungen scheint $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ nur die entsprechenden einkernigen und

polymeren Komplexe zu bilden, obgleich $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Br}_2$ [27] wie $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ [26] ebenfalls dimer sein sollte.

$[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{J}_2]_n$ wurde zuerst von *Manchot* und *Manchot* [3] erhalten. Für die dimeren Carbonylhalogenide $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{X}_2]_2$ ist eine Molekülstruktur anzunehmen, in der die Ru-Atome oktaedrisch koordiniert sind und die beiden Oktaeder über Halogen-Brücken eine Kante gemeinsam haben. Diese Struktur erlaubt Isomere, und tatsächlich sind von $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ auch zwei Formen, eine weiße und eine gelbe, bekannt [19]. In den trimeren Komplexen $[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{X}_2]_3$ bleibt die Ru_3 -Inselstruktur wahrscheinlich erhalten.

Auch bei den Reaktionen von Thiolen mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ erhält man unterschiedliche Produkte: $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{SR}]_2$, $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{SR})_2]_n$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_4\text{H}_9$, C_6H_5) und $\text{Ru}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$ [26]. Da $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{SC}_2\text{H}_5]_2$ [28] Brücken- SC_2H_5 -Gruppen und Metall-Metall-Bindung aufweist, sollten entsprechende Rutheniumverbindungen eine ähnliche Struktur haben. Wie schon für $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{X}_2]_n$ [29] wird auch für $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{SR})_2]_n$ [26] eine kettenförmige Struktur vorgeschlagen.

Die Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit Triphenylphosphin wurde mehrfach untersucht; sie führte in allen Fällen zu dreikernigen Komplexen mit der Zusammensetzung $\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ [26, 30–32], doch wurden in den IR-Spektren der jeweiligen Produkte Unterschiede in der Lage der CO-Valenzschwingung beobachtet. Offenbar werden unter Erhaltung des Metallatom-Clusters Isomerengemische gebildet, deren Zusammensetzung vom Lösungsmittel abhängt [32]. Bei vergleichbaren Reaktionen mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ entstehen nur die einkernigen Komplexe $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ [33]. Unter schonendsten Bedingungen kann auch $\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [34] in 2% Ausbeute isoliert werden; Kristalle dieser Verbindung enthalten zwei Isomere im Verhältnis 1:1 [35].

Längeres Rückflußerhitzen von Triphenylphosphin mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in Chloroform ergibt einen orangefarbenen Komplex, der ebenfalls ein Isomerengemisch zu sein scheint [32].

Mit Tri-*n*-butylphosphin oder Triphenylphosphit reagiert $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ zu $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PR}_3)_3$; wird das Carbonyl aber in Lösung unter CO-Druck mit einem Überschuß an PR_3 erhitzt, bilden sich einkernige Komplexe $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2$ [31] eines Strukturtyps, der zuerst von *Collman* und *Roper* [36] beschrieben wurde. Mit Triphenylarsin wurde $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ [32]

[17] F. Calderazzo u. F. L'Eplattenier, Inorg. Chem. 6, 1220 (1967).

[18] M. A. McGee u. G. H. Whitfield, Brit. Pat. 983 792 (1965), I.C.I. Ltd.; Chem. Abstr. 62, 15 809 (1965).

[19] M. I. Bruce u. F. G. A. Stone, Chem. Commun. 1966, 684; J. chem. Soc. (London) A 1967, 1238.

[20] M. I. Bruce, unveröffentlicht.

[21] J. Chatt, B. L. Shaw u. A. E. Field, J. chem. Soc. (London) 1964, 3466.

[22] T. A. Stephenson u. G. Wilkinson, J. inorg. nuclear. Chem. 28, 945 (1966).

[23] J. V. Kingston, J. W. S. Jamieson u. G. Wilkinson, J. inorg. nuclear. Chem. 29, 133 (1967).

[24] J. V. Kingston u. G. Wilkinson, J. inorg. nuclear. Chem. 28, 2709 (1966).

[25] S. D. Robinson u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) A 1966, 300.

[26] B. F. G. Johnson, R. D. Johnston, P. L. Josty, J. Lewis u. I. G. Williams, Nature (London) 213, 901 (1967).

[27] W. Hieber u. G. Bader, Z. anorg. allg. Chem. 201, 329 (1931).

[28] L. F. Dahl u. C. H. Wei, Inorg. Chem. 2, 328 (1963).

[29] F. A. Cotton u. B. F. G. Johnson, Inorg. Chem. 3, 1609 (1964).

[30] J. P. Candlin, K. K. Joshi u. D. T. Thompson, Chem. and Ind. 1966, 1960.

[31] F. Piacenti, M. Bianchi, E. Benedetti u. G. Sbrana, J. inorg. nuclear. Chem. 29, 1389 (1967).

[32] M. I. Bruce, C. W. Gibbs u. F. G. A. Stone, unveröffentlicht.

[33] A. F. Clifford u. A. X. Mukherjee, Inorg. Chem. 2, 151 (1963).

[34] R. J. Angelici u. E. E. Siefert, Inorg. Chem. 5, 1457 (1966).

[35] D. J. Dahm u. R. A. Jacobson, Chem. Commun. 1966, 496.

[36] J. P. Collman u. W. R. Roper, J. Amer. chem. Soc. 87, 4008 (1965).

dargestellt, das viel leichter mit CCl_4 oder CHCl_3 reagiert als der analoge Triphenylphosphin-Komplex.

Das dem $[(\text{CH}_3)_2\text{PFe}(\text{CO})_3]_2$ ^[37] analoge $[(\text{CH}_3)_2\text{PRu}(\text{CO})_3]_2$ ^[30] läßt sich aus $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und dem zweizähligen Liganden Tetramethyldiphosphin herstellen. Die Ru-Verbindung reagiert mit Jod vermutlich unter Spaltung der RuRu-Bindung zu $[(\text{CH}_3)_2\text{PRu}(\text{CO})_3]_2$. Die vierzähligen Liganden $[o\text{-(C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_6\text{H}_4]_3\text{P}$ (QP) und $[o\text{-(C}_6\text{H}_5)_2\text{AsC}_6\text{H}_4]_3\text{As}$ (QAs) bilden bei 100 °C in Chlorbenzol mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ die Komplexe $\text{Ru}(\text{CO})(\text{QP})$ bzw. $\text{Ru}(\text{CO})(\text{QAs})$ ^[38], wobei der Ru_3 -Cluster zerstört wird.

Die Einwirkung von feuchtem Stickstoffdioxid in Dichlormethan führt zu polymerem $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]_n$ ^[30]; früher^[3] wurde ein instabiler, roter, kristalliner Nitrosylkomplex mit der unwahrscheinlichen Formel $\text{Ru}(\text{NO})_5$ als Produkt der Reaktion von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit NO bei 120 °C angegeben.

Unter geeigneten Bedingungen lassen sich die Metall-Metall-Bindungen in $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ spalten, und es entstehen $[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{2-}$ -Anionen. Am besten eignet sich Natrium in flüssigem Ammoniak für diesen Zweck; nach Verdampfen des NH_3 bleibt als rötlich-gelber Rückstand $\text{Na}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ ^[39]. Durch Behandeln mit Phosphorsäure erhält man daraus $\text{H}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ ^[40], ein Analogon zum lange bekannten Carbonylhydrid $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, dem es in seinen Eigenschaften ähnlich ist. $\text{H}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ ist eine sehr unbeständige, farblose Flüssigkeit, die sich oberhalb -40 °C rasch unter Bildung einer rotbraunen Festsubstanz, wahrscheinlich $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, zersetzt. Im Gegensatz dazu ist $\text{H}_2\text{Os}(\text{CO})_4$ noch oberhalb 100 °C stabil^[41]. In der Molekülstruktur des dreikernigen Ru-Carbonylhydrides könnten die Metallatome gestaffelt angeordnet sein, wie das im $\text{HRe}_2\text{Mn}(\text{CO})_{14}$ ^[42] der Fall ist. Im ^1H -NMR-Spektrum von $\text{H}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ ist $\tau = 17,6$, im IR-Spektrum $\nu(\text{RuH}) = 1980 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{RuD})$ von $\text{D}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ liegt bei 1380 cm^{-1} .

$\text{H}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ reagiert mit Phosphinen zu den Komplexverbindungen $\text{H}_2\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2$, die bequemer auch durch Reduktion der leicht zugänglichen Carbonylchloride $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) mit LiAlH_4 ^[40] dargestellt werden können (z. B. $\text{H}_2\text{Ru}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$; ^1H -NMR: $\tau = 18,48$ (Triplet), $J_{\text{PH}} = 24 \text{ Hz}$). Erwartungsgemäß lassen sich diese substituierten Carbonylhydride mit CHCl_3 oder CCl_4 in $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ und mit $(\text{CH}_3)_3\text{MCl}$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Sn}$) in die Komplexe $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{CO})_2[\text{M}(\text{CH}_3)_3]$ überführen.

Verschiedene mehrkernige Rutheniumcarbonylhydride sind beschrieben worden. Durch Einwirkung von CO und H_2 auf Lösungen von RuCl_3 in Gegenwart von

Silberstaub entsteht $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ ^[43,44]. Massenspektrometrisch wurde $\text{H}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}$ ^[44] nachgewiesen. In Anlehnung an die Darstellung von $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ ^[46] konnte das gemischte Carbonylhydrid $\text{HRuCo}_3(\text{CO})_{12}$ ^[45] durch Rückflußerhitzen von Ru- und Co-Carbonylen in Aceton und nachfolgendes Ansäuern des Reaktionsproduktes synthetisiert werden.

Das Carbonylmetallatanion $[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{2-}$ reagiert mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuCl}$ zu $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAu}]_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ (Zers.-Pkt. = 170 °C, $\nu(\text{CO})$: 2026, 1952, 1935 cm^{-1} (CS_2))^[47].

Zur Zeit besteht großes Interesse an Komplexverbindungen mit σ -Bindungen zwischen Si, Ge oder Sn und Übergangsmetallen. Erst kürzlich erschien eine Zusammenfassung zahlreicher neuer Organozinn-eisen-carbonyl-Komplexe^[48]. Es war deshalb naheliegend, auch nach Rutheniumcarbonyl-Derivaten der Elemente der 4. Hauptgruppe zu suchen. Aus $[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{2-}$ und R_3SnCl ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) erhält man *trans*- $(\text{R}_3\text{Sn})_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ ^[49]; die Produkte sind an der Luft beständig. Die *trans*-Konfiguration ergibt sich aus der Beobachtung einer einzigen CO-Valenzschwingung im IR-Spektrum dieser Komplexe (z. B. *trans*- $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{Sn}]_2\text{Ru}(\text{CO})_4$; Fp = 99 °C, $\nu(\text{CO})$: 2021 cm^{-1}). Im Gegensatz dazu führt dieselbe Reaktion mit $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ zu *cis*- $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ (gelbe Flüssigkeit, Kp = 80 °C/10⁻² Torr, $\nu(\text{CO})$: 2084 (st), 2024 (st), 2012 (s), 2003 (st) cm^{-1}). Ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-Produkten entsteht mit $\text{R}'_3\text{SnCl}$ ($\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9$). Bei der Umsetzung von Tetracarbonyl-dihydrido-ruthenium mit $(\text{CH}_3)_3\text{SnH}$ oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ werden ähnliche Komplexe gebildet^[40].

Am besteneignet zur Darstellung von $(\text{R}_3\text{Sn})_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ ist jedoch die Reaktion von Triorganostannanen mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ^[49] (vgl. Schema 1), eine Methode, die sich entsprechend modifiziert schon früher bei der Synthese der analogen Eisenverbindungen^[48] bewährte. Dabei tritt als Nebenprodukt $\text{R}_{10}\text{Sn}_4\text{Ru}_2(\text{CO})_6$ auf, das einen neuartigen, diamagnetischen Komplexotyp repräsentiert. Da auch bei der Pyrolyse von $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ etwas $(\text{CH}_3)_{10}\text{Sn}_4\text{Ru}_2(\text{CO})_6$ (*1*) gefunden wurde, ist anzunehmen, daß diese mehrkernigen SnRu-Verbindungen im Verlauf der Reaktion durch thermische Zersetzung der einkernigen Spezies gebildet werden; ihre Molekülstruktur wurde am Beispiel von (*1*) ($\nu(\text{CO})$: 2036 (s), 2000 (st), 1982 (m) cm^{-1}) röntgenographisch bestimmt^[50].

Reaktionen zwischen $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und Triorganosilanen zeigen einen anderen Verlauf und führen mit hohen

[37] R. G. Hayter, Inorg. Chem. 3, 711 (1964).

[38] M. T. Halfpenny u. L. M. Venanzi, persönliche Mitteilung.

[39] J. D. Cotton, unveröffentlicht.

[40] M. J. Bruce, J. D. Cotton u. F. G. A. Stone, J. chem. Soc. (London) A 1968, im Druck.

[41] F. L'Éplattenier u. F. Calderazzo, Inorg. Chem. 6, 2092 (1967).

[42] M. R. Churchill u. R. Bau, Inorg. Chem. 6, 2086 (1967).

[43] J. W. S. Jamieson, J. V. Kingston u. G. Wilkinson, Chem. Commun. 1966, 569.

[44] B. F. G. Johnson, R. D. Johnston, J. Lewis u. B. H. Robinson, Chem. Commun. 1966, 851.

[45] M. J. Mays u. R. N. F. Simpson, Chem. Commun. 1967, 1024.

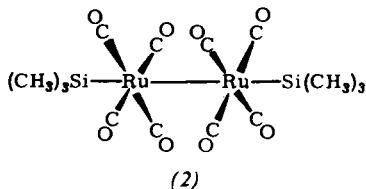
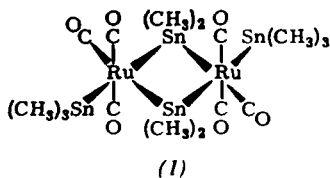
[46] P. Chini, L. Colli u. M. Peraldo, Gazz. chim. ital. 90, 1005 (1960).

[47] C. T. Sears, unveröffentlicht.

[48] J. D. Cotton, S. A. R. Knox, I. Paul u. F. G. A. Stone, J. chem. Soc. (London) A 1967, 382.

[49] J. D. Cotton, S. A. R. Knox u. F. G. A. Stone, Chem. Commun. 1967, 965.

[50] S. Watkins u. P. Woodward, unveröffentlicht.



Ausbeuten zu Komplexen wie $[(CH_3)_3SiRu(CO)_4]_2$ (2) (Fp = 129 °C; sublimiert bei 50 °C/10⁻³ Torr). Hingegen bilden $Fe_3(CO)_{12}$ und $(CH_3)_3SiH$ unter vergleichbaren Bedingungen keine stabile SiFe-Verbindung. Auch Cl_3SiH reagiert mit $Ru_3(CO)_{12}$ zu $[Cl_3SiRu(CO)_4]_2$ (3) [51], mit $Fe_3(CO)_{12}$ aber zu *cis*- $(Cl_3Si)_2Fe(CO)_4$ und $[Cl_2SiFe(CO)_4]_2$ [52]. Es ist bisher nicht gelungen, die zu (1), (2) oder (3) analogen Eisenkomplexe darzustellen. $[Cl_2SiFe(CO)_4]_2$ entsprechende dimere Zinnverbindungen $[R_2SnFe(CO)_4]_2$ sind bekannt. $(CH_3)_3SnH$ gibt mit (2) $[(CH_3)_3Sn]_2Ru(CO)_4$ und $(CH_3)_3SiH$, reagiert jedoch nicht mit (3); anscheinend erhöhen die Cl-Substituenten in (3) die Stabilität der SiRu- und RuRu-Bindungen.

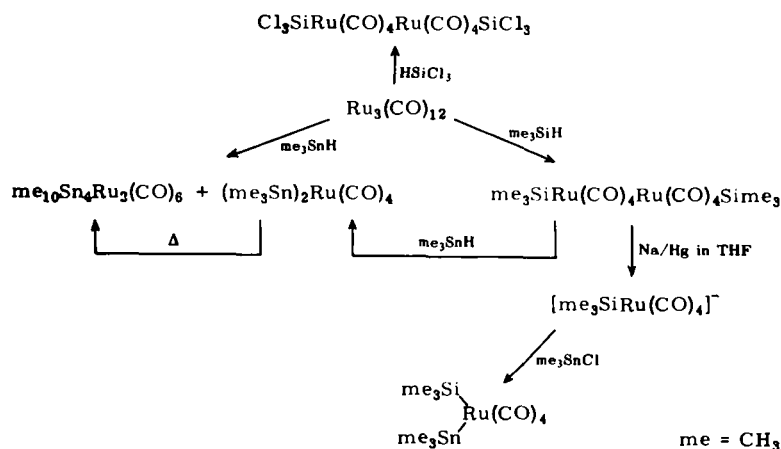
von (2) findet man neben dem Molekölion eine große Spitze für $(CH_3)_3SiRu(CO)_4^+$.

In einer ungewöhnlichen Reaktion setzt sich (2) mit Triphenylphosphin zu $[(C_6H_5)_3P]_2Ru(CO)_3$ und $[(CH_3)_3Si]_2Ru(CO)_2[P(C_6H_5)_3]_2$ um, (3) reagiert unter gleichen Bedingungen nicht.

Weiterhin wurde die Einwirkung von $Ru_3(CO)_{12}$ auf verschiedene Kohlenwasserstoffe untersucht. Anders als bei entsprechenden Reaktionen mit $Fe_3(CO)_{12}$ bleibt in mehreren Ru-Komplexen die Metallatom-Inselstruktur erhalten, so z. B. in $C_8H_{12}Ru_3(CO)_{10}$ [30] aus 1,3-Cyclooctadien oder $[(C_6H_5)_2C_2]_3Ru_3(CO)_9$ [53] aus Diphenylacetylen.

Diphenylacetylen bildet in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen verschiedene Komplexe. G. Ceitini et al. [54] untersuchten solche Produkte dünn-schichtchromatographisch und fanden Verbindungen der Zusammensetzung $(C_6H_5)_2C_2Ru_3(CO)_9$, $[(C_6H_5)_2C_2]_2Ru_3(CO)_8$, $(C_6H_5)_2C_2Ru_2(CO)_6$, $[(C_6H_5)_2C_2]_2Ru_2(CO)_6$, $[(C_6H_5)_2C_2]_2Ru_2(CO)_7$ und $[(C_6H_5)_2C_2]_2Ru(CO)_4$. Die Formeln einiger dieser Komplexe entsprechen jenen von Produkten aus Acetylen und $Fe_3(CO)_{12}$ [55], in manchen Fällen kann man ihnen analoge Strukturen zuordnen – beispielsweise ist das aus $Ru_3(CO)_{12}$ und Diphenylacetylen bei 200 °C in Dekalin hergestellte $[(C_6H_5)_2C_2]_2Ru_2(CO)_6$ wahrscheinlich identisch mit (4) [53].

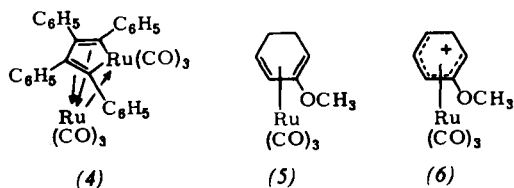
Die Produkte aus Umsetzungen mit anderen Acetylen-derivaten zeigen zusätzlich eine Abhängigkeit von der



Schema 1. Organosilicium- und Organozinnkomplexe aus $Ru_3(CO)_{12}$.

Die Entdeckung, daß sich ein Anion $[(CH_3)_3SiRu(CO)_4]^-$ aus (2) herstellen läßt, führte in der Folge zur Synthese von $(CH_3)_3Sn[(CH_3)_3Si]Ru(CO)_4$ – einem Komplex, in dem zwei verschiedene Elemente der 4. Hauptgruppe direkt an Ruthenium gebunden sind. Die Bildung von $[(CH_3)_3SiRu(CO)_4]^-$ aus (2) erinnert an die bekannte Entstehung von $[(C_6H_5)_3PMn(CO)_4]^-$ aus $[(C_6H_5)_3PMn(CO)_4]_2$. Das IR-Spektrum von (2) im Carbonylbereich ($\nu(CO)$: 2040 (s), 2015 (sst), 2010 (s, Schulter) cm^{-1}) ist im Einklang mit der Erwartung, daß die Strukturen von (2) und $[R_3PMn(CO)_4]_2$ sehr ähnlich sind; im hochaufgelösten Massenspektrum

Art der Substituenten [53]. Aus 4,4'-Dichlordiphenylacetylen entsteht dunkelrotes $[(ClC_6H_4)_2C_2]_3Ru_3(CO)_9$ entsprechend dem schon erwähnten



[53] C. T. Sears u. F. G. A. Stone, J. organometallic Chem. 11, 644 (1968).

[54] G. Ceitini, O. Gambino, E. Sappa u. M. Valle, Atti Accad. Sci. Torino, I, Cl. Sci. fisiche, mat. natur 101, 813 (1967).

[55] E. H. Bray u. W. Hübel, J. organometallic Chem. 3, 38 (1965); s. auch die dort zitierte Literatur.

[51] S. A. R. Knox u. F. G. A. Stone, unveröffentlicht.

[52] W. Jetz u. W. A. G. Graham, J. Amer. chem. Soc. 89, 2773 (1967).

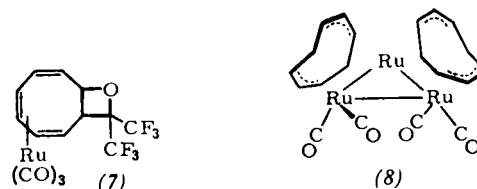
$[(C_6H_5)_2C_2]_3Ru_3(CO)_9$ und orangefarbenes $[(ClC_6H_4)_2C_2]_2Ru(CO)_8$, das vielleicht eine ähnliche Struktur hat wie das Isomer von $[(C_6H_5)_2C_2]_2Fe_3(CO)_8$ [56], 3-Hexin [53] und Hexafluor-2-buten [57] erzeugen tetrasubstituierte Tricarbonyl-oxocyclopentadienyl-ruthenium-Komplexe $(R_4C_4CO)Ru(CO)_3$ ($R = C_2H_5, CF_3$); daneben wurden sehr kleine Mengen nicht näher charakterisierter mehrkerniger Komplexe gefunden. Acetylendicarbonsäure-dimethylester trimerisiert beim Erhitzen mit $Ru_3(CO)_{12}$ quantitativ zu $C_6(CO_2CH_3)_6$ [53].

1,3-Cyclohexadiene reagieren mit $Ru_3(CO)_{12}$ zu den entsprechenden Tricarbonyl-cyclohexadienyl-ruthenium-Verbindungen [26]. Das Produkt von 2,5-Dihydroanisol und $Ru_3(CO)_{12}$ ist allein das Isomer (5); mit $Fe_3(CO)_{12}$ entsteht dagegen ein Isomerengemisch. Die Abspaltung eines Protons aus (5) mit Triphenylmethyl-tetrafluorborat führt zum Kation (6).

Aus Tetracyclon und $Ru_3(CO)_{12}$ bekommt man Tricarbonyl-tetracyclonyl-ruthenium [57], das mit Tetraphenylcyclobutadienyl-palladium(II)-bromid unter Ligandenaustausch $\pi-(C_6H_5)_4C_4Ru(CO)_3$ [53] gibt. Tricarbonylcyclobutadienyl-ruthenium [58] wurde aus 3,4-Dichlorcyclobuten und dem Anion $[Ru(CO)_4]^{2-}$ hergestellt.

Beim Erhitzen von Cyclooctatetraen mit $Ru_3(CO)_{12}$ in Kohlenwasserstoff-Lösung am Rückfluß werden wenigstens vier Komplexe gebildet. Die Verbindung $\pi-C_8H_8Ru(CO)_3$ [59,60] ist das Analogon zu $\pi-C_8H_8Fe(CO)_3$ [61], das aufgrund seiner Eigenschaft als stereochemisch nicht starres Molekül eingehend untersucht worden ist [62–65]. Das 1H -NMR-Spektrum [59,60] des Ru-Komplexes ist ebenfalls temperaturabhängig, läßt sich aber bei tiefen Temperaturen besser auflösen; es konnte gezeigt werden, daß in Lösungen von $\pi-C_8H_8Ru(CO)_3$ wie auch ziemlich sicher von $\pi-C_8H_8Fe(CO)_3$ eine Bindung des Cyclooctatetraens an das Metallatom als „1,3-Dien“ [63,65] wahrscheinlicher ist als eine 1,5-Koordination [64].

Mit hinreichend aktiven Partnern wie $(CF_3)_2CO$ oder auch $(CF_3)_2C=C(CN)_2$ reagiert $\pi-C_8H_8Ru(CO)_3$ unter 1,2-Addition [66]; die dabei entstehenden Produkte, z.B. (7), sollten dem Diels-Alder-Addukt von $\pi-C_8H_8Fe(CO)_3$ mit Tetracyanäthylen [67,68] entsprechen. Mit Jod oder Phosphinen kann man das Cyclo-



octatetraen in $\pi-C_8H_8Ru(CO)_3$ austauschen und kommt so zu den Komplexen $[Ru(CO)_3J_2]_2$ bzw. *trans*-(R_3P) $_2Ru(CO)_3$. Umsetzungen mit Quecksilberhalogeniden oder -thiocyanat führen zu den zweikernigen Verbindungen $[Ru(CO)_3(HgX)X]_2$ ($X = Cl, Br, SCN$), welche mit Pyridin unter Erhaltung der $RuHg$ -Bindung zu $Ru(CO)_3py(HgX)X$ [69] weiterreagieren. Die anderen drei bisher bekannten Carbonylcyclooctatetraenyl-ruthenium-Komplexe sind $\pi-C_8H_8Ru_2(CO)_6$ [69,70], $\pi-C_8H_8Ru_2(CO)_5$ [69,70] und $(\pi-C_8H_8)_2Ru_3(CO)_4$ [70]. Für die zuletztgenannte Verbindung wurde röntgenographisch die Struktur (8) [71] gefunden; sie ist besonders ungewöhnlich, weil sie als Metallatom-Cluster zugleich auch sterisch flexibel ist.

Bei längerdauerndem Erhitzen von $Ru_3(CO)_{12}$ in Benzol oder Cyclohexan unter Stickstoff auf 150 °C bildet sich ein neues Cluster-Carbonyl, $Ru_6(CO)_{18}$ [72]. Erhitzen von $Ru_3(CO)_{12}$ in Toluol, Xylol oder Mesitylen am Rückfluß erzeugt hingegen andere Verbindungen, z.B. rotes $Ru_6(CO)_{17}C$ und purpurfarbendes $Ru_6(CO)_{14}C(Aren)$ [73]; das einzelne C-Atom dürfte kaum aus den Kohlenwasserstoffen stammen, sondern eher aus dem Abbau einer CO-Gruppe.

Durch UV-Bestrahlung von Gemischen aus $Ru_3(CO)_{12}$ und $Os_3(CO)_{12}$ erhält man über Austauschreaktionen $Ru_2Os(CO)_{12}$ und $RuOs_2(CO)_{12}$ [74].

5. Zusammenfassung

Ein Vergleich der chemischen Eigenschaften von $Fe_3(CO)_{12}$ und $Ru_3(CO)_{12}$ zeigt, daß in der erstgenannten Verbindung die Metall-Metall-Bindungen leichter gespalten werden und nur unter schonendsten Bedingungen Derivate mit Fe_3 -Clustern dargestellt werden können. Im Gegensatz dazu ist die Ru_3 -Inselstruktur viel stabiler und ermöglicht die Synthese mannigfaltiger Komplexverbindungen mit neuartigen Strukturtypen und RuRu-Bindung. Es erscheint sehr aussichtsreich, die Untersuchungen mit $Ru_3(CO)_{12}$ und auch $Os_3(CO)_{12}$ fortzusetzen.

Eingegangen am 1. Februar 1968 [A 641]

[56] R. P. Dodge u. V. Schomaker, J. organometallic Chem. 3, 274 (1965).

[57] M. I. Bruce u. J. R. Knight, J. organometallic Chem. 12, 411 (1968).

[58] R. G. Amiet, P. C. Reeves u. R. Pettit, Chem. Commun. 1967, 1208.

[59] M. I. Bruce, M. Cooke, M. Green u. F. G. A. Stone, Chem. Commun. 1967, 523.

[60] W. K. Bratton, F. A. Cotton, A. Davison, A. Musco u. J. W. Faller, Proc. nat. Acad. Sci. USA 58, 1324 (1967).

[61] T. A. Manuel u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 82, 366 (1960).

[62] B. Dickens u. W. N. Lipscomb, J. chem. Physics 37, 2084 (1962).

[63] F. A. L. Anet, H. D. Kaesz, A. Maasbol u. S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. 89, 2489 (1967); F. A. L. Anet, J. Amer. chem. Soc. 89, 2491 (1967).

[64] F. A. Cotton, A. Davison u. J. W. Faller, J. Amer. chem. Soc. 88, 4507 (1966).

[65] C. E. Keller, B. A. Shoulders u. R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. 88, 4760 (1966).

[66] M. Green u. D. C. Wood, Chem. Commun. 1967, 1062.

[67] A. Davison, W. McFarlane, L. Pratt u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1962, 4821.

[68] M. D. Rausch u. G. N. Schrauzer, Chem. and Ind. 1959, 957.

[69] M. I. Bruce, M. Cooke u. M. Green, J. organometallic Chem., im Druck.

[70] F. A. Cotton, A. Davison u. A. Musco, J. Amer. chem. Soc. 89, 6796 (1967).

[71] M. J. Bennett, F. A. Cotton u. P. Legzdins, J. Amer. chem. Soc. 89, 6797 (1967).

[72] F. Piacenti, M. Bianchi u. E. Benedetti, Chem. Commun. 1967, 775.

[73] B. F. G. Johnson, R. D. Johnston u. J. Lewis, Chem. Commun. 1966, 851.

[74] B. F. G. Johnson, J. Lewis u. I. G. Williams, persönliche Mitteilung.