

reduktiven Abbau von Polysacchariden<sup>[8]</sup> anfallenden 1,5-Anhydroalditolen<sup>[9]</sup>. Darüber hinaus werden Derivate vieler anderer chiraler Moleküle, darunter wichtiger Bausteine für Naturstoffsynthesen, z. B. Hydroxsäuren (Abb. 1), Polyole, Triole, vicinale Diole, Alkohole (Abb. 2), Aminoalkohole, Amine und Aminosäuren, getrennt. Die Trennfaktoren für trifluoracetylierte  $\alpha$ -chirale Amine mit Werten zwischen 1.2 und 1.3 sind bei Retentionszeiten von wenigen Minuten an Phase II außergewöhnlich hoch. Eine Übersicht über die Trennergebnisse gibt Tabelle 1.

Tabelle 1. Trennfaktoren ( $\alpha$ ) für eine Auswahl gaschromatographischer Enantiomerentrennungen an modifizierten Cyclodextrinen.

| Verbindung<br>(Trifluoracetyl derivat) | $\alpha$ -Wert | zuerst<br>eluiertes<br>Enantiomer | Phase<br>[a] | Säulen-<br>temp.<br>[°C] |
|--|----------------|-----------------------------------|--------------|--------------------------|
| Glycerinaldehyd                        | 1.021          | D                                 | I            | 72                       |
| Erythrose                              | 1.033          | D                                 | I            | 80                       |
| $\alpha$ -Ribopyranose                 | 1.064          | D                                 | I            | 115                      |
| $\beta$ -Ribopyranose                  | 1.150          | L                                 | I            | 115                      |
| $\alpha$ -Glucopyranose                | 1.117          | L                                 | I            | 115                      |
| $\beta$ -Glucopyranose                 | 1.166          | L                                 | I            | 115                      |
| $\alpha$ -Methylgalactopyranosid       | 1.070          | D                                 | I            | 110                      |
| $\beta$ -Methylgalactopyranosid        | 1.106          | D                                 | I            | 110                      |
| 1,5-Anhydrogalactit                    | 1.080          | D                                 | I            | 120                      |
| Arabin                                 | 1.111          | D                                 | I            | 110                      |
| Sorbit                                 | 1.033          | L                                 | I            | 110                      |
| Milchsäuremethylester                  | 1.151          | D                                 | I            | 55                       |
| 2-Hydroxybuttersäuremethylester        | 1.048          | ?                                 | I            | 62                       |
| 3-Hydroxybuttersäuremethylester        | 1.034          | ?                                 | I            | 62                       |
| Weinsäuredimethylester                 | 1.071          | L                                 | I            | 90                       |
| Galactosäuremethylester                | 1.087          | D                                 | I            | 100                      |
| Isopropylidenglycerin                  | 1.034          | S                                 | I            | 70                       |
| 1-Phenylethanol                        | 1.028          | R                                 | I            | 70                       |
| trans-Cyclohexan-1,2-diol              | 1.037          | ?                                 | I            | 90                       |
| Phenylglycol                           | 1.023          | S                                 | I            | 100                      |
| 1,2-Butandiol                          | 1.021          | ?                                 | I            | 45                       |
| 1,2-Octandiol                          | 1.063          | ?                                 | I            | 90                       |
| 1,2,4-Butantriol                       | 1.028          | S                                 | I            | 70                       |
| 1-Phenylethylamin                      | 1.200          | R                                 | II           | 120                      |
| 2-Pentylamin                           | 1.250          | R                                 | II           | 90                       |
| 2-Octylamin                            | 1.279          | ?                                 | II           | 90                       |
| 2-Aminobutan-1-ol                      | 1.049          | R                                 | I            | 80                       |
| Valinol                                | 1.120          | R                                 | II           | 90                       |
| Threonin                               | 1.074          | D                                 | I            | 95                       |
| Alanin                                 | 1.036          | D                                 | I            | 80                       |
| Phenylalanin                           | 1.028          | D                                 | I            | 130                      |

[a] 40m-Glas-Kapillare für Phase I; 11m-Glas-Kapillare für Phase II.

Da in allen Fällen die leichtflüchtigen, schnell und einfach herstellbaren *O*- oder *N*-trifluoracetylierten Derivate verwendet werden können, sind die meisten Trennungen mit sehr kurzen Retentionszeiten und bei niedrigen Temperaturen, also im Bereich besonders hoher Trenneffizienz der gaschromatographischen Säule, möglich.

Eine breitere Anwendung des als Trennphase für die Gaschromatographie beschriebenen permethylierten  $\beta$ -Cyclodextrins für die Enantiomerentrennung<sup>[10, 11]</sup> scheiterte bisher am hohen Schmelzpunkt dieses Derivats ( $> 155^\circ\text{C}$ ). Durch Mischen mit Polysiloxanen gelang es, permethyliertes  $\beta$ -Cyclodextrin auch bei Temperaturen unter  $100^\circ\text{C}$  zur Enantiomerentrennung einzusetzen<sup>[12]</sup>. Besonders interessant sind bei den Cyclodextrinen ihre unterschiedlichen Ringgrößen und die vielen funktionellen Gruppen, was die Herstellung von Trennphasen, die für bestimmte Trennprobleme maßgeschneidert sind, ermöglichen sollte.

Eingegangen am 16. Februar 1988 [Z 2623]

CAS-Registry-Nummern:  
3: 14551-48-3 / 4: 14551-50-7 / 5: 14551-51-8.

- [1] a) V. Schurig, *Angew. Chem.* 96 (1984) 733; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 747; b) W. A. König: *The Practice of Enantiomer Separation by Capillary Gas Chromatography*, Hüthig, Heidelberg 1987.
- [2] „Fused-Silica“-Kapillaren mit den chiralen Phasen Chiralis-val® und XE-60-L-Valin-(S)- $\alpha$ -phenylethylamid sind bei Fa. Chrompack, Middelburg, Niederlande, erhältlich.
- [3] a) I. Benecke, W. A. König, *Angew. Chem.* 94 (1982) 709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 709; b) W. A. König, E. Steinbach, K. Ernst, *ibid.* 96 (1984) 516 bzw. 23 (1984) 527.
- [4] a) B. Feibusch, A. Balan, B. Altman, E. Gil-Av, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1979, 1230; b) B. Koppenhoefer, E. Bayer, *J. Chromatogr. Libr.* 32 (1985) 1.
- [5] D. W. Armstrong, T. J. Ward, R. D. Armstrong, T. E. Beesley, *Science (Washington)* 232 (1986) 1132, zit. Lit.
- [6] T. Koscieski, D. Sybilska, S. Belniak, J. Jurczak, *Chromatographia* 21 (1986) 413.
- [7]  $\alpha$ -Cyclodextrin wurde in Dimethylsulfoxid mit dreifachem molarem Überschuß an *n*-Pentylbromid und NaOH umgesetzt (nach I. Ciucanu, F. Kerek, *Carbohydr. Res.* 131 (1984) 209). Dabei erhält man nahezu quantitativ die in Stellung 2 und 6 der Glucosabäusteine pentylierten Cyclodextrine. Die Positionen 3 ließen sich in THF mit NaH/*n*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Br durch viertägiges Kochen unter Rückfluß pentylieren. Die in Position 3 acetylierten Cyclodextrine wurden aus den 2,6-dipentylierten Derivaten, Acetanhydrid/Triethylamin (je 3 Moläquivalenten) und 5 Mol-% 4-Dimethylaminopyridin durch 24 h Kochen unter Rückfluß hergestellt.
- [8] J. G. Jun, G. R. Gray, *Carbohydr. Res.* 163 (1987) 247.
- [9] W. A. König, P. Mischnick-Lübbeke, B. Brassat, S. Lutz, *Carbohydr. Res.*, im Druck.
- [10] Z. Juvancz, G. Alexander, J. Szejtli, *J. High Res. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 10 (1987) 105.
- [11] J. Szejtli, *Starch/Stärke* 39 (1987) 357.
- [12] V. Schurig, H.-P. Nowotny, *J. Chromatogr.* 441 (1988) 155.

## $\mu$ -Hydroxo- und $\mu$ -Oxo-bis( $\mu$ -acetato)diruthenium-Komplexe mit schwachen intramolekularen Ru...Ru-Wechselwirkungen\*\*

Von Peter Neubold, Karl Wieghardt\*, Bernd Nuber und Johannes Weiss

Elektronenspektroskopische, magnetische und elektrochemische Eigenschaften von zweikernigen Übergangsmetallkomplexen mit dem Strukturelement [M<sub>2</sub><sup>III</sup>( $\mu$ -O)( $\mu$ -CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> werden intensiv untersucht, weil vor allem die Komplexe des Eisens und Mangans als Modellkomplexe für einige Metalloproteine dienen, in denen die Metallzentren durch  $\mu$ -Oxo- und  $\mu$ -Hydroxo-bis( $\mu$ -carboxylato)-Brücken zusammengehalten werden<sup>[1-2]</sup>.

Kürzlich haben wir gezeigt, daß es im Falle analoger Molybdän(III)-Komplexe zur Bildung einer Mo=Mo-Bindung ( $\sigma^2\pi^4$ ) kommt, wenn ein  $\mu$ -Hydroxo-verbrückter Komplex unter Bildung von [Mo<sub>2</sub>( $\mu$ -O)( $\mu$ -CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> deprotoniert wird<sup>[3]</sup>. Der ebenfalls hergestellte gemischtvalerente Mo<sup>III</sup>-Mo<sup>IV</sup>-Komplex enthält eine schwächere Mo-Mo-Bindung der Ordnung 2.5 ( $\sigma^2\pi^3$ )<sup>[3b]</sup>. Es erschien daher interessant, die entsprechende Chemie des Rutheniums zu untersuchen, da hier nur eine Ru<sup>III</sup>-Ru<sup>III</sup>-Einfachbindung zu erwarten war ( $\sigma^2\pi^4\pi^4$ ) und die Oxidation zum Ru<sup>III</sup>-Ru<sup>IV</sup>-Komplex eine Erhöhung der Bindungsordnung auf 1.5 ( $\sigma^2\pi^4\pi^3$ ) erwarten ließ.

Die Hydrolyse von LRuCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (L = *N,N',N''*-Trimesyl-1,4,7-triazacyclonan) in NaOAc-haltiger wässriger

[\*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dipl.-Chem. P. Neubold  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität  
Postfach 102148, D-4630 Bochum  
Dr. B. Nuber, Prof. Dr. J. Weiss  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.  
Der Firma Degussa, Hanau, danken wir für eine großzügige Spende von RuCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O.

Lösung führt zu einer tiefvioletten Lösung, aus der nach Zugabe von  $\text{NaPF}_6$  violette Kristalle von **1** in 85% Ausbeute erhalten wurden. **1** wird in 2 M Salzsäure protoniert, und es lassen sich dunkelgrüne Mikrokristalle von **2** isolieren. Lösen von **2** in  $\text{H}_2\text{O}$  führt unter Deprotonierung quantitativ wieder zu **1**. Spektralphotometrisch wurde die Dissoziationskonstante von **1** bei 20°C bestimmt:  $\text{p}K_a = 1.9$ .

- 1  $[\text{L}_2\text{Ru}^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2][\text{PF}_6]_2 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$
- 2  $[\text{L}_2\text{Ru}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2][\text{PF}_6]_2$
- 3  $[\text{L}_2\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2][\text{PF}_6]_3$

**1** wurde in wässriger Lösung mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  zum gemischvalenten  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{IV}}$ -Dimer **3** oxidiert, das als orangebraunes  $\text{PF}_6^-$  Salz isoliert wurde. In Abbildung 1 sind die Elektronenspektren der neuen Komplexe zusammengestellt.

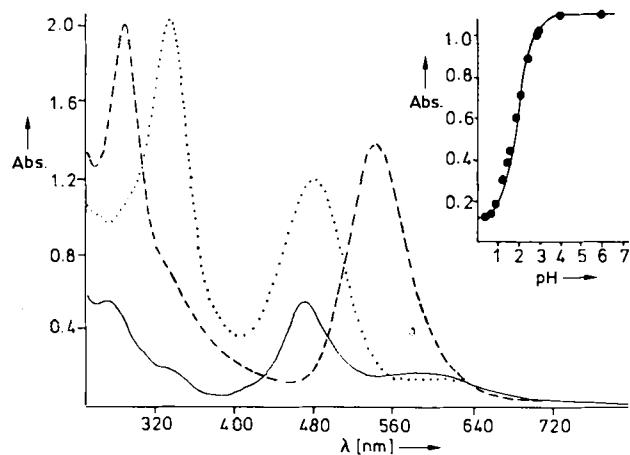


Abb. 1. Elektronenspektren von **1** ( $\text{H}_2\text{O}$ ), **2** (5 M HCl) und **3** ( $\text{H}_2\text{O}$ ). ( $[\text{1}] = 2.15 \times 10^{-4} \text{ M}$  (---);  $[\text{2}] = 2.15 \times 10^{-4} \text{ M}$  (—);  $[\text{3}] = 2.15 \times 10^{-4} \text{ M}$  (· · · · ·); 1cm-Küvette); der Einschub zeigt die Absorption von **1** bei 540 nm als Funktion des pH-Wertes.

Das Cyclovoltammogramm von **1** in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (0.1 M  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ; Pt-Elektrode) zeigt einen reversiblen Einelektronen-Transfer bei  $E_{1/2} = +0.59 \text{ V}$  gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE)<sup>[4]</sup> sowie eine irreversible Reduktion bei  $-0.88 \text{ V}$  gegen die NHE. Coulometrisch wurde für den reversiblen Übergang  $1.0 \pm 0.1$  Elektron/Dimer bestimmt.

Messungen der molaren magnetischen Suszeptibilität zwischen 100 und 293 K nach der Faraday-Methode ergaben, daß **1** diamagnetisch ist, während **2** ein temperaturabhängiges magnetisches Moment pro Dimer von  $\mu_{\text{eff}} = 0.68 \mu_B$  (98 K) und  $1.82 \mu_B$  (293 K) aufweist. **2** zeigt intramolekulare antiferromagnetische Kopplung der beiden low-spin- $\text{Ru}^{\text{III}}$ -Zentren ( $H = -2JS_1S_2$ ,  $S_1 = S_2 = 1/2$ ,  $J = -218 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.4(1)$ ). Für **3** wurde ein schwach temperaturabhängiges Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 1.85 \mu_B$ /Dimer (98 K) und  $2.04 \mu_B$  (293 K), wie es für einen  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{IV}}$ -Komplex mit einem ungepaarten Elektron/Dimer zu erwarten ist, gefunden.

Die Abbildungen 2 und 3 zeigen die Strukturen der Komplexbildungen in **1** und **3**, wie sie durch Röntgenstrukturanalysen<sup>[5]</sup> bestimmt wurden. In Tabelle 1 sind einige wichtige Strukturparameter von Komplexen mit  $[\text{M}_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2]^{n\ominus}$ - sowie  $[\text{M}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2]^{m\ominus}$ -Gittern zusammengestellt. Die Strukturen der Kationen in **1** und **3** sind einander sehr ähnlich: Es werden zwei Ru-Zentren durch eine Oxo- und zwei Acetatbrücken ver-

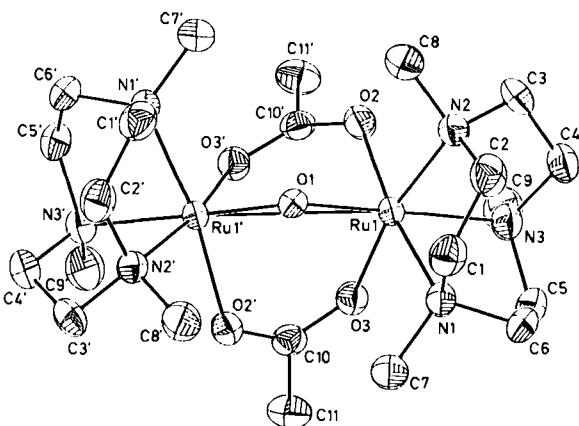


Abb. 2. Struktur des Kations von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ]: Ru1-N1 2.112(4); Ru1-N2 2.109(4); Ru1-N3 2.168(4); Ru1-O1 1.884(2); Ru1-O2 2.072(3); Ru1-O3 2.091(3); Ru1-Ru1' 3.258(1).

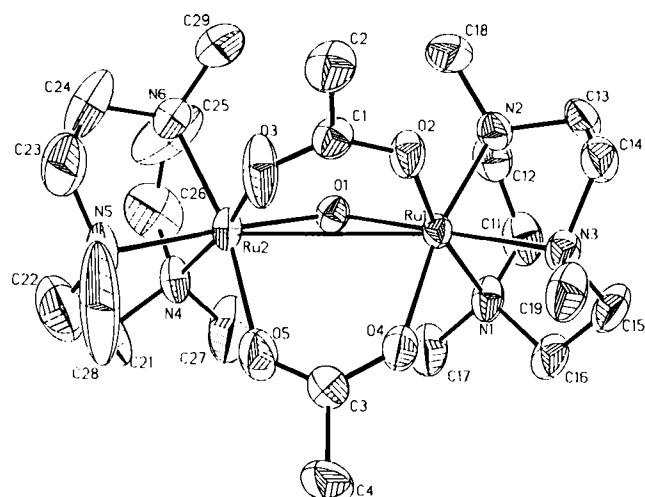


Abb. 3. Struktur des Kations von **3** im Kristall. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ]: Ru1-N1 2.098(5); Ru1-N2 2.086(7); Ru1-N3 2.137(7); Ru2-N4 2.089(6); Ru2-N5 2.143(8); Ru2-N6 2.105(7); Ru1-O1 1.837(5); Ru1-O2 2.059(4); Ru1-O4 2.070(6); Ru2-O1 1.849(5); Ru2-O3 2.039(5); Ru2-O5 2.051(5); Ru1-Ru2 3.342(1).

- 4  $[\text{L}_2\text{Mo}_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2][\text{ClO}_4]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 5  $[\text{L}_2\text{Mo}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2][\text{ClO}_4]_3[\text{BF}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 6  $[\text{L}_2\text{Mo}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2][\text{ClO}_4]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 7  $\{[\text{HB}(\text{pz})_3]\}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2][\text{ClO}_4] \cdot 0.5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$
- 8  $[\text{L}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2][\text{ClO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Tabelle 1. Strukturparameter ausgewählter Komplexe mit  $[\text{M}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2]^{n\ominus}$ - und  $[\text{M}_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2]^{m\ominus}$ -Strukturelement [a].

| Komplex  | $\text{M-O}_{\text{Oxo/Hydroxo}}$ [ $\text{\AA}$ ] | $\text{M-N}_{\text{trans}}$ [ $\text{\AA}$ ] [b] | $\text{M-N}_{\text{cis}}$ [ $\text{\AA}$ ] [c] | $\text{M-O-M}$ [ $^\circ$ ] | $\text{M-M}$ [ $\text{\AA}$ ] | Lit.         |
|----------|--|--|--|-----------------------------|-------------------------------|--------------|
| <b>2</b> | 1.884  | 2.168  | 2.110  | 119.7                       | 3.258                         | diese Arbeit |
| <b>3</b> | 1.843  | 2.140  | 2.094  | 130.1                       | 3.342                         | diese Arbeit |
| <b>4</b> | 2.090  | 2.197  | 2.196  | 115.4                       | 3.555                         | [3]          |
| <b>5</b> | 1.945  | 2.294  | 2.253  | 95.7                        | 2.885                         | [3]          |
| <b>6</b> | 1.920  | 2.256  | 2.208  | 101.3                       | 2.969                         | [3b]         |
| <b>7</b> | 1.956  | 2.102  | 2.102  | 123.1                       | 3.439                         | [12]         |
| <b>8</b> | 1.800  | 2.268  | 2.198  | 119.7                       | 3.120                         | [1a]         |

[a] Bindungslängen sind gemittelte Werte (mit Ausnahme des M-M-Abstandes). [b] M-N-Abstand in *trans*-Stellung zur  $\text{M-O}_{\text{Oxo/Hydroxo}}$ -Bindung. [c] M-N-Abstand in *cis*-Stellung zur  $\text{M-O}_{\text{Oxo/Hydroxo}}$ -Bindung.

knüpft (flächenverknüpfte) Oktaeder mit idealisierter  $C_{2v}$ -Symmetrie des  $[\text{N}_6\text{Ru}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2]$ -Skeletts), und alle Ru-Zentren sind facial an einen Aminliganden koordiniert. Die vergleichbaren Ru-N- und Ru-O-Abstände in **3** sind an beiden Ru-Zentren innerhalb der experimentellen Fehlgrenzen gleich. Dies ist nicht aus Symmetriegründen kristallographisch bedingt; es deutet auf eine Delokalisierung der Valenzen in **3** hin<sup>[14]</sup>. Die Einelektronen-Oxidation von **1** zu **3** führt zu einer kleinen aber signifikanten Verkürzung aller Ru-O- und Ru-N-Abstände (0.041 bzw. 0.022 Å); der Ru···Ru-Abstand nimmt jedoch um 0.084 Å zu. Dies ist bemerkenswert und entspricht nicht der Erwartung nach dem einfachen Bindungsmodell (siehe oben). Der gleiche Effekt wurde in den Molybdänkomplexen **5** und **6** ( $\Delta(\text{Mo}\cdots\text{Mo})=0.084$  Å) (Tabelle 1) beobachtet. Hier ist das Vorliegen einer Mo-Mo-Bindung allerdings durch den um jeweils 0.37 Å kürzeren Metall-Metall-Abstand im Vergleich mit den Ru-Komplexen **1** und **3** deutlicher belegt.

Nach Bindungsanalysen von *McCarley* et al.<sup>[6]</sup>, *Hoffmann* et al.<sup>[7]</sup> und *Cotton* et al.<sup>[8]</sup> können durch Überlappung der  $t_{2g}$ -Metallorbitale in flächenverknüpften Oktaedern eine  $\sigma$ - und zwei, in  $C_{2v}$  nicht entartete  $\pi$ -Bindungen zwischen den beiden Metallzentren geknüpft werden. In den Molybdänkomplexen **5** und **6** (siehe Tabelle 1) liegen Mo-Mo-Bindungen der Ordnung 3 ( $\sigma^2\pi^4$ ) bzw. 2.5 ( $\sigma^2\pi^3$ ) vor. **1** hat eine Ru-Ru-Einfachbindung ( $\sigma^2\pi^4\pi^4$ ), **3** sollte eine Bindungsordnung von 1.5 ( $\sigma^2\pi^4\pi^3$ ) haben, d.h. beim Übergang **1**→**3** sollte eine Verkürzung des Ru-Ru-Abstands zu beobachten sein. Beim Übergang **5**→**6** wurde – wie erwartet – eine Verlängerung des Mo-Mo-Abstands gefunden.

Die Ru···Ru-Wechselwirkungen in den Komplexen **1** und **3** sind schwach. Der Diamagnetismus von **1** ist ungewöhnlich und kann als Indiz für eine Ru-Ru-Bindung ( $\sigma^2\pi^4\pi^4$ ) gewertet werden, denn die bekannten Ru<sup>III</sup>-O-Ru<sup>III</sup>-Komplexe zeigen antiferromagnetische Kopplung<sup>[9]</sup>. **1** und **3** sind sicherlich Grenzfälle für direkte Metall-Metall-Bindungen. Daß der Ru-Ru-Abstand in **3** größer ist als in **1**, ist nicht einfach erklärbar<sup>[10]</sup>.

In der protonierten Form **2** sind die Ru-O<sub>Hydroxo</sub>-Bindungen wahrscheinlich länger als die Ru-O<sub>O<sub>xo</sub></sub>-Bindungen in **1**. In den analogen Hydroxo/Oxo-Komplexen von Mo<sup>III</sup>, **4** und **5**, sowie Fe<sup>III</sup>, **7** und **8**, tritt eine Verlängerung der M-O-Bindungen um 0.145 bzw. 0.156 Å auf (Tabelle 1). Eine Aufweitung der Ru-O-Bindung in **2** führt dann zu einem größeren Ru-Ru-Abstand in **2** als in **1**, und die schwache Ru-Ru-Bindung in **1** wird bei der Protonierung zu **2** gelöst. Folgerichtig wird in **2** eine intramolekulare antiferromagnetische Kopplung der beiden Ru<sup>III</sup>-Zentren beobachtet.

Interessanterweise beträgt in *Waltons* diamagnetischen Komplexkation  $[\text{Os}_2^{IV}(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2]^{4+}$  der Os···Os-Abstand 3.440 Å<sup>[13]</sup>; er ist also um 0.098 Å länger als die Ru-Ru-Bindung in **3**. Hier kann nicht mehr von einer Os-Os-Doppelbindung ( $\sigma^2\pi^4\pi^2$ ) gesprochen werden.

### Arbeitsvorschriften

**LRuCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O:** Zu einer Suspension von 1 g (2.1 mmol)  $[\text{Ru}^{II}\text{Cl}_2(\text{dmso})_4]$  in 25 mL absolutem Ethanol wurden 0.8 g (8 mmol) *N,N,N',N'*-Trimethyl-1,4,7-triazyclonanon (L) gegeben; es wurde 30 min bei 60°C gerührt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der rot-orange Rückstand in 20 mL konz. Salzsäure aufgenommen und 30 min unter Rückfluß erhitzt. Dabei fällt das orange Produkt mikrokristallin aus. Aus dem Filtrat fällt nach Einengen weiteres Produkt aus (Ausbeute: ca. 60%). – UV/VIS (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda=397$  nm ( $\epsilon=2260$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>), 340 (sh), 300 (1300). Magnetisches Moment:  $\mu_{eff}(293\text{ K})=2.35\text{ }\mu_B$ .

**1:** Eine Suspension von 0.25 g (0.6 mmol)  $[\text{Ru}^{II}\text{Cl}_2(\text{dmso})_4]$  in 15 mL einer wäßrigen Lösung von 1 g NaOAc wurde 30 min unter Rückfluß erhitzt. Zu der violetten, heißen Lösung wurden 0.75 g NaPF<sub>6</sub> in 20 mL H<sub>2</sub>O gegeben. Bei 0°C fallen violette Kristalle von **1** aus. Umkristallisieren aus H<sub>2</sub>O (Ausbeute: 85%).

**2:** 0.10 g (0.1 mmol) **1** wurden in 5 mL 2 M HCl bei 20°C gelöst, wobei ein Farbumschlag von violett nach grün beobachtet wurde. Nach Zugabe von 0.15 g NaPF<sub>6</sub> in 5 mL 2 M HCl fällt grünes **2** bei 0°C aus (Ausbeute: 95%).

**3:** Zu einer Lösung von 0.15 g (0.15 mmol) **1** in 10 mL H<sub>2</sub>O wurden 0.10 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> in 2 mL H<sub>2</sub>O gegeben, woraufhin ein Farbumschlag von violett nach braun stattfand. Nach Zugabe von 0.20 g NaPF<sub>6</sub> in 3 mL H<sub>2</sub>O fiel braunes **3** aus (Ausbeute: 94%). Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von  $[\text{L}_2\text{Ru}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2]\text{ClO}_4\cdot[\text{PF}_6]$  wurden aus wäßriger Lösung von **3** durch Zugabe von NaClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O gezüchtet.

Alle Komplexe ergaben korrekte Elementaranalysen (C, H, N, Ru).

Eingegangen am 23. März 1988 [Z 2676]

- [1] a) J. R. Hartman, R. L. Rardin, P. Chaudhuri, K. Pohl, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7387; b) S. J. Lippard, Übersicht: *Angew. Chem. 100* (1988) 353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 344.
- [2] a) K. Wieghardt, U. Bossek, D. Ventur, J. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 347; b) K. Wieghardt, U. Bossek, J. Bonvoisin, P. Beuvillain, J. J. Girerd, B. Nuber, J. Weiss, J. Heinze, *Angew. Chem. 98* (1986) 1026; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1030; c) J. E. Sheats, R. S. Czernuszevic, G. C. Dismukes, A. L. Rheingold, V. Petroureas, J. Stubbe, W. H. Armstrong, R. H. Beer, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1435.
- [3] a) A. Neves, U. Bossek, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Angew. Chem. 100* (1988) 718; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 685; b) K. Wieghardt, U. Bossek, A. Neves, B. Nuber, J. Weiss, unveröffentlicht.
- [4] Redoxpotentiale wurden gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode (gesätt. LiCl, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) gemessen und auf die NHE durch Subtraktion von 140 mV umgerechnet.
- [5] 2: Syntex-R3-Diffraktometer, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung, Graphit-Monochromator. Orthorhomatische Raumgruppe *Ibca* ( $D_{2h}^{27}$ , Nr. 73),  $a=13.631(4)$ ,  $b=14.992(8)$ ,  $c=35.465(14)$  Å,  $V=7247.5$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{bc}=1.79$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z=8$ ,  $T=22^\circ\text{C}$ ,  $\mu(\text{Mo}_K)=10.1$  cm<sup>-1</sup>. 2880 unabhängige Reflexe mit  $I \geq 2.5\sigma(I)$ , empirische Absorptionskorrektur basierend auf  $\psi$ -Scans von sieben Reflexen mit  $6.6 < 2\theta < 44^\circ$  mit relativer Transmission 0.80–1.00, anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nicht-H-Atome, H-Atome in berechneten Positionen.  $R=0.041$ ,  $R_w=0.038$ ,  $w=1/\sigma^2(I)$  für 239 Parameter. – 3: Syntex-R3-Diffraktometer, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung. Monokline Raumgruppe *C2/c* ( $C_{2h}^6$ ),  $a=35.270(6)$ ,  $b=10.661(2)$ ,  $c=21.650(4)$  Å,  $\beta=114.43(1)^\circ$ ,  $V=7411$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{bc}=1.83$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z=8$ ,  $T=22^\circ\text{C}$ ,  $\mu(\text{Mo}_K)=10.8$  cm<sup>-1</sup>. 5243 unabhängige Reflexe mit  $I \geq 2.5\sigma(I)$ , empirische Absorptionskorrektur basierend auf  $\psi$ -Scans von sieben Reflexen mit  $2.7 < 2\theta < 20.4^\circ$  mit relativer Transmission 0.82–1.00, anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nicht-H-Atome, H-Atome in berechneten Positionen.  $R=0.052$ ,  $R_w=0.047$ ,  $w=1/\sigma^2(I)$  für 488 Parameter. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53092, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] J. L. Templeton, W. C. Dorman, J. C. Clardy, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1263.
- [7] R. H. Summerville, R. H. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3821.
- [8] F. A. Cotton, D. A. Ucko, *Inorg. Chim. Acta* 6 (1972) 161.
- [9] Siehe zum Beispiel: a) T. R. Weaver, T. J. Meyer, S. A. Adeyemi, G. M. Brown, R. P. Eckberg, W. E. Hatfield, E. C. Johnson, R. W. Murray, D. Untereker, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3039; b) D. W. Phelps, E. M. Kahn, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 2486.
- [10] Ähnliches Verhalten wurde für die Komplexe  $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{1+}$  und  $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2+}$  beobachtet. Der Tc-Tc-Abstand in der reduzierten Form ( $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{+1}$ -Tc-Tc-Bindung) ist um 0.030 Å kürzer als in der oxidierten Form ( $\sigma^2\pi^4\delta^2$ -Tc-Tc-Bindung), obwohl in  $[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{1+}$  ein Elektron ein antibindendes  $\delta^+$ -MO besetzt [11].
- [11] F. A. Cotton, L. Daniels, A. Davison, C. Orvig, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3051.
- [12] W. H. Armstrong, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4632.
- [13] J. E. Armstrong, W. R. Robinson, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1301.
- [14] Es könnte auch eine statistische Fehlordnung der Kationen in **3** vorliegen, die dann eine Äquivalenz der lokalisierten Ru<sup>III</sup>/Ru<sup>IV</sup>-Valenzen vortäuschen würde. Im Elektronenspektrum von **3** wird allerdings eine Intervalenzbande bei 1590 nm ( $\epsilon=276$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) beobachtet, so daß eine delokalisierte Beschreibung mit zwei Ru-Zentren in der Oxidationsstufe +3.5 vorzuziehen ist.