

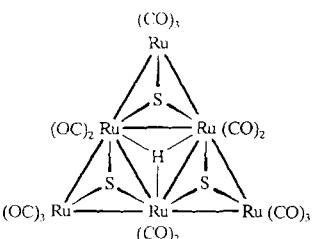
- (50:50) ließ sich auch durch Verfeinerung in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $Aba\bar{2}$ (Nr. 41) nicht aufheben. Es wurden keine H-Atompositionen berechnet. Kristalldaten von **4**: $P2/c$, $a = 9.533(1)$, $b = 8.514(2)$, $c = 12.376(2)$ Å, $\beta = 105.95(1)^\circ$, $V = 965.8$ Å 3 , $T = -173^\circ\text{C}$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.34$ g cm $^{-3}$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 17.10$ cm $^{-1}$, 28 569 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, +l$), analytische Absorptionskorrektur (Transmission 0.5–0.9), 4973 unabhängige Reflexe, davon 3863 beobachtet ($I > 3\sigma(I)$), $R = 0.040$, $R_w = 0.062$, 100 verfeinerte Parameter, Restelektronendichte $e = 2.5$ Å $^{-3}$ auf der kristallographischen zweizähligen Achse, 1.8 Å von beiden Co-Atomen entfernt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55400, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] H. Werner, A. Salzer, *Angew. Chem.* 84 (1972) 949; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 930.
 - [8] A. W. Duff, K. Jonas, R. Goddard, H. J. Kraus, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5479.
 - [9] W. M. Lamanna, W. B. Gleason, D. Britton, *Organometallics* 6 (1987) 1583.
 - [10] A. R. Kudinov, M. I. Rybinskaya, Y. T. Struchkov, A. I. Yanovskii, P. V. Petrovskii, *J. Organomet. Chem.* 336 (1987) 187.
 - [11] J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3219.
 - [12] F. Mark, MPI für Strahlenchemie, Mülheim a. d. Ruhr, unveröffentlicht.
 - [13] a) R. E. Ginsburg, L. M. Cirjak, L. F. Dahl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 468; *Inorg. Chem.* 21 (1982) 940; b) M. Schulz, S. Stahl, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 394 (1990) 469.
 - [14] a) P. Louca, J. A. K. Howard, *Acta Crystallogr. Sect. C* 43 (1987) 1908; b) I. Bernal, J. D. Korp, G. M. Reisner, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 139 (1977) 321.
 - [15] J. R. Blackborrow, D. Young: *Metal Vapour Synthesis in Organometallic Chemistry*, Springer, Berlin 1979, Kap. 1.
 - [16] Zum Nachweis von reaktiven M-L-Fragmenten bei tiefen Temperaturen siehe: M. P. Andrews, S. M. Mattar, G. A. Ozin, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 744.
 - [17] M. P. Andrews, G. A. Ozin, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 1245.
 - [18] W. M. Lamanna, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2096.
 - [19] P. L. Timms, *Angew. Chem.* 87 (1975) 295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 273.

Das Clusteranion $[\text{Ru}_6\text{H}(\text{CO})_{15}\text{S}_3]^-$: ein planares sechskerniges Metallgerüst mit nahezu perfekter C_{3v} -Symmetrie

Von Ulf Bodensieck, Helen Stoeckli-Evans
und Georg Süss-Fink*

Seit der Strukturuntersuchung des Osmiumkomplexes $[\text{Os}_6(\text{CO})_{17}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_4]$ durch Lewis et al. ist bekannt, daß ein sechskerniges Clustergerüst planar sein kann^[1]. Obwohl inzwischen mehrere solcher „raft cluster“ synthetisiert wurden, ist die ebene Anordnung der Metallatome eines sechskernigen Clusters eher die Ausnahme^[2].

Bei dem Versuch, die an dem System Rutheniumcarbonyl-Alkylthioharnstoff beobachtete Aktivierung von C_{sp^2} -H-Bindungen^[3] auf Methan auszudehnen, haben wir überraschenderweise das neue Clusteranion $[\text{Ru}_6\text{H}(\text{CO})_{15}\text{S}_3]^-$ **1** erhalten, das einen annähernd planaren, sechskernigen Rutheniumverband mit C_{3v} -Symmetrie enthält. Anion **1**, in



* Prof. Dr. G. Süss-Fink, Prof. Dr. H. Stoeckli-Evans, U. Bodensieck
Institut de Chimie, Université de Neuchâtel
Avenue de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel (Schweiz)

dem drei äußere Ru_3S -Tetraeder ein inneres Ru_3H -Tetraeder einschließen, besticht durch die Ästhetik seiner molekularen Architektur.

Das Clusteranion **1** entsteht in einer unübersichtlichen Reaktion bei der Umsetzung von $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ mit Tetramethylthioharnstoff unter Inertgasdruck (65 bar Methan oder Stickstoff) in THF-Lösung bei 150°C ; bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches fällt es als Tetramethylformamidinium-Salz aus Dichlormethan analysenrein aus. Unter Normaldruck unterbleibt die Bildung von **1**.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **1**^[4] (Abb. 1) zeigt einen annähernd planaren, sechskernigen Metallver-

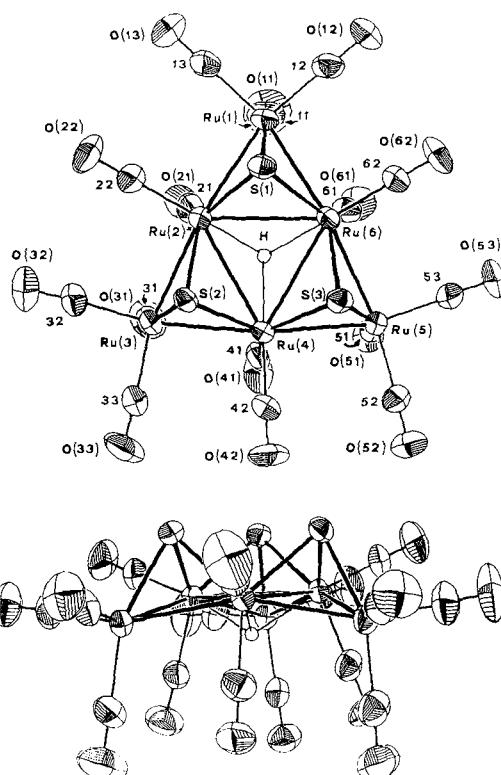


Abb. 1. Aufsicht (oben) und Seitenansicht (unten) des Clusteranions $[\text{Ru}_6\text{H}(\text{CO})_{15}\text{S}_3]^-$ **1** (ORTEP, Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, C-Atome der CO-Liganden nur mit einfachen Zahlen versehen). Wichtige Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [$^\circ$]: Ru(1)-Ru(2) 2.779(1), Ru(1)-Ru(6) 2.767(1), Ru(2)-Ru(3) 2.776(1), Ru(2)-Ru(4) 3.027(1), Ru(2)-Ru(6) 3.003(1), Ru(3)-Ru(4) 2.790(1), Ru(4)-Ru(5) 2.763(1), Ru(4)-Ru(6) 3.034(1), Ru(5)-Ru(6) 2.772(1), Ru(1)-S(1) 2.302(1), Ru(2)-S(1) 2.384(1), Ru(2)-S(2) 2.370(1), Ru(3)-S(2) 2.303(1), Ru(4)-S(2) 2.375(1), Ru(4)-S(3) 2.372(1), Ru(5)-S(3) 2.308(1), Ru(6)-S(1) 2.379(1), Ru(6)-S(3) 2.371(1); Ru(2)-Ru(1)-Ru(6) 65.58(1), Ru(1)-Ru(2)-Ru(3) 157.92(2), Ru(1)-Ru(2)-Ru(6) 57.01(1), Ru(3)-Ru(2)-Ru(4) 57.27(1), Ru(4)-Ru(2)-Ru(6) 60.41(1), Ru(2)-Ru(3)-Ru(4) 65.89(1), Ru(2)-Ru(4)-Ru(3) 56.84(2), Ru(2)-Ru(4)-Ru(6) 59.40(1), Ru(3)-Ru(4)-Ru(5) 153.32(2), Ru(5)-Ru(4)-Ru(6) 56.92(1), Ru(4)-Ru(5)-Ru(6) 66.48(2), Ru(1)-Ru(6)-Ru(2) 57.40(2), Ru(1)-Ru(6)-Ru(5) 156.63(2), Ru(2)-Ru(6)-Ru(4) 60.19(1), Ru(4)-Ru(6)-Ru(5) 56.60(1).

band in Form eines großen Dreiecks, das aus vier kleinen Dreiecken zusammengesetzt ist. Die äußeren drei kleinen Ru_3 -Dreiecke sind jeweils von einem μ_3 -Sulfidoliganden überdeckt, das innere Ru_3 -Dreieck auf der den Sulfidoliganden gegenüberliegenden Seite des Metallgerüsts dagegen von einem μ_3 -Hydridoliganden. Die Rutheniumatome Ru(1), Ru(3), Ru(5) an den Ecken des großen Dreiecks sind im Mittel um 0.55 Å aus der durch Ru(2), Ru(4), Ru(6) definierten Ebene nach der den Sulfidoliganden abgewandten Seite herausgedrückt.

Die μ_3 -Verbrückung des Hydridoliganden folgt auch aus der ungewöhnlichen Hochfeldlage seines NMR-Signals

($\delta = -33.36$). Im Gegensatz dazu enthält das von Kaesz et al. synthetisierte Anion $[\text{Ru}_6\text{H}(\text{CO})_{18}(\text{OCNMe}_2)_2]^-$ 2 einen μ_2 -Hydridoliganden ($\delta = -17.08$), und der sechskernige Metallverband in 2 ist gefaltet^[5]. In Anion 1 sind die Abstände zwischen den Rutheniumatomen, die das äußere Dreieck begrenzen, mit 2.77 Å im Mittel kürzer als die des inneren Dreiecks, die im Mittel 3.02 Å lang sind. Dagegen sind in dem als sechsgliedrigen Metallring beschriebenen Anion 2 die Ru-Ru-Abstände des inneren Dreiecks mit durchschnittlich 3.22 Å deutlich länger, was mit einer nur partiellen transanularen Wechselwirkung erklärt wird^[5].

Der sechskernige Rutheniumverband in 1 wird durch fünfzehn CO-Liganden stabilisiert, wobei jedes der sechs Ru-Atome einen axialen CO-Liganden trägt; darüber hinaus weisen Ru(2), Ru(4) und Ru(6) je einen äquatorialen, Ru(1), Ru(3) und Ru(5) dagegen je zwei äquatoriale CO-Liganden auf. Die drei μ_3 -Sulfidoliganden sind alle auf der gleichen Seite des Rutheniumverbandes angeordnet. Der μ_3 -Hydridoligand muß sich daher aus sterischen Gründen auf der gegenüberliegenden Seite befinden, wie aus der Darstellung von 1 als raumerfüllendes Modell (Abb. 2) hervorgeht.

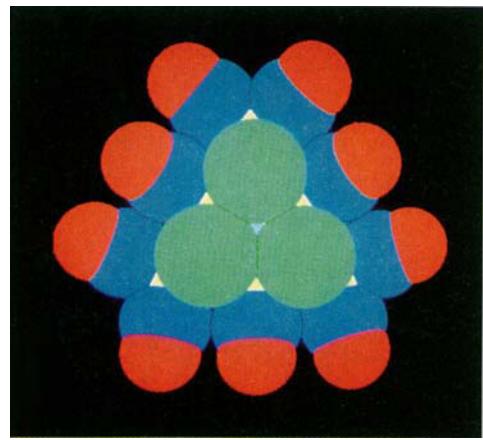


Abb. 2. SCHAKAL-Darstellung [6] des Clusteranions $[\text{Ru}_6\text{H}(\text{CO})_{18}\text{S}_3]^-$ 1 (Ru gelb, S grün, H grau, C blau, O rot).

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter N_2 in absoluten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. In einem Edelstahlautoklaven (100 mL Arbeitsvolumen) werden 320 mg (0.5 mmol) $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ und 86 mg (0.65 mmol) $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CS}$ in 20 mL THF gelöst; die Mischung wird mit 65 bar Methan unter Druck gesetzt und unter Rühren auf 150°C erhitzt. Nach 2 h wird der Reaktor abgekühlt, nach Ablassen des Gases wird die rotbraune Reaktionslösung zur Trockene gebracht. Nach dem Aufnehmen in Dichlormethan fällt Anion 1 als $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}]^+$ -Salz in Form rotbrauner Kristalle aus. Ausbeute 38 mg (14%). IR (THF): $\bar{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2079 \text{ w}, 2051 \text{ vs}, 2001 \text{ vs}, 1987(\text{sh})\text{m}, 1933 \text{ vw}$ (v(CO)). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 8.04$ (s, 1 H; CH), 3.53 (s, br, 6 H; Me), 3.38 (s, br, 6 H; Me), -33.36 (s, 1 H; Ru₃H). Befriedigende C,H,N-Analyse.

Eingegangen am 6. Mai 1991 [Z 4613]

- [1] R. J. Goudsmit, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, K. H. Whitmire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 640.
- [2] D. M. P. Mingos, A. S. May in D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams (Hrsg.): *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, VCH Publishers, New York 1990, S. 52.
- [3] U. Bodensieck, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 267.
- [4] Röntgenstrukturuntersuchung: Der Datensatz wurde auf einem Stoe-Siemens-AED2-Vierkreisdiffraktometer (MoK_{α} , Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, ω/Θ -Aufnahmetechnik) gemessen und die Struktur unter Verwendung von NRCVAX [7] gelöst und verfeinert. $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CH}]^+$ -Salz von 1: Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 11.580(1)$, $b = 16.264(1)$, $c = 18.174(3) \text{ \AA}$, $\beta = 93.45(1)^\circ$, $V = 3416.6(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.381 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu =$

18.6 cm^{-1} , $\Theta_{\text{max.}} = 25^\circ$; 4803 unabhängige Reflexe, numerische Absorptionskorrektur durch SHELX-76 [8] (Transmissionsfaktoren 0.643 (max) und 0.450 (min)), Indexpgrenzen $h: -13/13$, $k: 0/19$, $l: 0/21$; 4685 Reflexe mit $|I| > 3 \sigma(I)$: obwohl einige Wasserstoffatome aus Differenzdichtekarten bestimmt werden konnten, wurden alle in berechnete Positionen eingesetzt ($U_{\text{iso}} = U_{\text{eq(C)}} + 0.01$). Das Hydrid-Wasserstoffatom wurde in der letzten Differenzdichtekarte gefunden. Seine Koordinaten wurden fixiert und nur sein U_{iso} -Wert verfeinert (0.074 Å³). Die Verfeinerung mit gewichteten anisotropischen Temperaturfaktoren für die Nicht-Wasserstoffatome nach der Methode der kleinsten Quadrate ergab $R = 0.029$, $R_w = 0.046$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_0) + 0.0025(F_0^2)$. Restelektronendichte in der letzten Differenzdichtekarte 0.57 (max) nahe einem Rutheniumatom und -1.33(min) Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

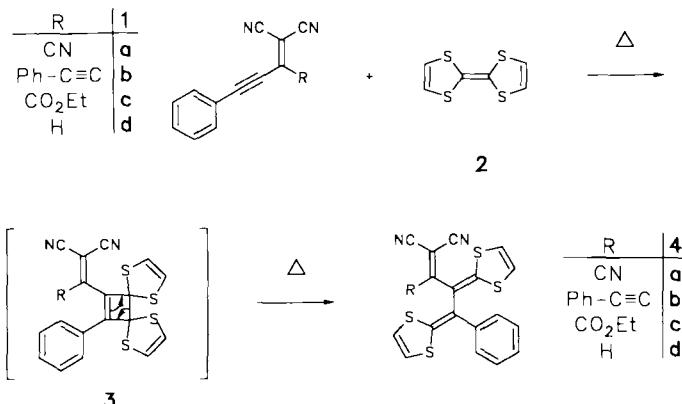
- [5] N. M. Boag, C. B. Knobler, H. D. Kaesz, *Angew. Chem. 95* (1983) 243; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22* (1983) 249; *Angew. Chem. Suppl.* (1983) 198.
- [6] E. Keller, *SCHAKAL 88, a FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Universität Freiburg 1988.
- [7] E. J. Gabe, Y. Le Page, J.-P. Charland, F. L. Lee, *NRCVAX, an Interactive Program System for Structure Analysis*, *J. Appl. Cryst. 22* (1989) 384.
- [8] G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge 1976.

Über eine Metathesereaktion von Tetrathiafulvalen (TTF) **

Von Henning Hopf*, Martin Kreutzer und Peter George Jones*

Professor Horst Prinzbach zum 60. Geburtstag gewidmet

Vor kurzem berichteten wir^[1] über leistungsfähige Methoden zur Herstellung von Cyan(ethinyl)ethenen des Typs 1 und über ihr Verhalten als Dienophile in [2 + 4]-Cycloadditionen. Wegen des Elektronenzugs der Cyansubstituenten auf das π -Elektronensystem bieten sich diese Verbindungen auch als Aczeptoren für Charge-Transfer(CT)-Komplexe an, wobei besonders solche des Tetrathiafulvalens 2 und verwandter Verbindungen interessieren. 2 bildet bekanntlich mit einer ganzen Anzahl von Acceptorssystemen elektrisch leitfähige „organische Metalle“^[2, 3]. Wir haben deshalb zunächst das Enin 1a mit 2 umgesetzt und nach zwei Tagen



[*] Prof. Dr. H. Hopf, Dipl.-Chem. M. Kreutzer
Institut für Organische Chemie der Universität
Hagenring 30, W-3300 Braunschweig

Prof. Dr. P. G. Jones
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Hagenring 30, W-3300 Braunschweig

[**] Neue planare π -Systeme, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der BASF gefördert. - 2. Mitteilung: H. Hopf, M. Kreutzer, P. G. Jones, *Chem. Ber.* 124 (1991) 1471.