

- bitt, *ibid.* **1993**, 58, 4837–4843; E. Vedejs, O. Daugulis, S. T. Diver, *ibid.* **1996**, 61, 430–431; S. D. Rychnovsky, T. L. McLernon, H. Rajapakse, *ibid.* **1996**, 61, 1194–1195; E. Vedejs, X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1809–1810.
- [11] Trennung von Allylalkoholen durch asymmetrische Katalyse: a) V. S. Martin, S. S. Woodard, T. Katsuki, Y. Yamada, M. Ikeda, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6237–6240; b) Y. Kitano, T. Matsumoto, F. Sato, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1323–1325; c) M. Kitamura, K. Manabe, R. Noyori, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 4719–4720; d) M. Kitamura, I. Kasahara, K. Manabe, R. Noyori, H. Takaya, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 708–710.
- [12] Übersichten über chemische, kinetische Trennung: H. B. Kagan, J. C. Fiaud, *Top. Stereochem.* **1988**, 18, 249–330; J. M. Brown, *Chem. Br.* **1989**, 25, 276–280; R. Noyori, M. Tokunaga, M. Kitamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 68, 36–55.
- [13] Beispiele für die katalytische, asymmetrische Reduktion einfacher Alkylarylketone: a) T. Ohkuma, H. Ooka, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2675–2676; b) E. J. Corey, R. K. Bakshi, S. Shibata, *ibid.* **1987**, 109, 5551–5553; c) H. Nishiyama, H. Sakaguchi, T. Nakamura, M. Horiata, M. Kondo, K. Itoh, *Organometallics* **1989**, 8, 846–848.
- [14] Für **6** mit hohem ee, siehe: [11d] (kinetische Trennung). Siehe auch: a) M. Kawasaki, Y. Suzuki, S. Terashima, *Chem. Lett.* **1984**, 239–242; b) T. Sato, Y. Goto, Y. Wakabayashi, T. Fujisawa, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 4123–4126 (stöchiometrische asymmetrische Reduktion).
- [15] G. Balavoine, A. Moradpour, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5152–5158.
- [16] S. Takano, M. Moriya, Y. Higashi, K. Ogasawara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 177–178; S. Takano, M. Moriya, K. Ogasawara, *ibid.* **1993**, 614–615.
- [17] a) S. J. Danishefsky, B. Simoneau, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2599–2604; b) A. B. Jones, M. Yamaguchi, A. Patten, S. J. Danishefsky, J. A. Ragan, D. B. Smith, S. L. Schreiber, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 17–19.
- [18] R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1994**.
- [19] Übersichtsartikel: C. Walsh, *Enzymatic Reaction Mechanisms*, W. H. Freeman, San Francisco, **1979**, Kap. 10; B. Danieli, G. Lesma, D. Passarella, S. Riva in *Advances in the Use of Synthons in Organic Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: A. Dondoni) JAI, Greenwich, **1993**, S. 143–219; J. B. Jones, *Tetrahedron* **1986**, 42, 3351–3403; E. Schoffers, A. Golebiowski, C. R. Johnson, *ibid.* **1996**, 52, 3769–3826. Neue Beispiele für den Einsatz von Oxygenasen: M. Takemoto, K. Achikawa, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, 6, 2925–2928; G. Fantin, M. Fogagnolo, P. P. Giovannini, A. Medici, P. Pedrini, *ibid.* **1995**, 6, 3047–3053.
- [20] G.-Z. Wang, J.-E. Bäckvall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 337–339.
- [21] M. B. Carter, B. Schiött, A. Gutiérrez, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11667–11670.
- [22] T. Hayashi, Y. Matsumoto, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3426–3428.
- [23] E. J. Corey, C. J. Helal, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 9153–9156.
- [24] Y. H. Kim, D. H. Park, I. S. Byun, I. K. Yoon, C. S. Park, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 4511–4512.
- [25] G. W. Gokel, D. Marquarding, I. K. Ugi, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 3052–3058.
- [26] K. Mori, S. Tamada, M. Uchida, N. Mizumachi, Y. Tachibana, M. Matsui, *Tetrahedron* **1978**, 34, 1901–1905.
- [27] N. Tanno, S. Terashima, *Chem. Pharm. Bull.* **1983**, 31, 837–851.
- [28] S. Takano, Y. Higashi, T. Kamikubo, M. Moriya, K. Ogasawara, *Synthesis* **1993**, 948–950.
- [29] K. Hiroya, Y. Kurihara, K. Ogasawara, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2445–2448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2287–2289.

Die vielkernigen gemischten Metallcluster-Dianionen $[\text{Ru}_{12}\text{H}_2\text{Cu}_6\text{Cl}_2(\text{CO})_{34}]^{2-}$ und $[\text{Ru}_8\text{H}_2\text{Cu}_7\text{Cl}_3(\text{CO})_{24}]^{2-}$

Michael A. Beswick, Jack Lewis, Paul R. Raithby* und M. Carmen Ramirez de Arellano

Die Synthese kupferhaltiger Cluster ist von Interesse wegen der Bedeutung von Verbindungen mit Kupfer in unterschiedlichen Oxidationszuständen für katalytische Verfahren.^[1] Bei der Mehrzahl der charakterisierten vielkernigen Cluster ist Kupfer mit Hauptgruppenelementen wie Selen und Tellur verknüpft.^[2] Relativ wenige Cluster mit mehr als sechs Metallatomen wurden isoliert, in denen Kupfer mit Übergangsmetallcarbonyl-Komplexfragmenten verknüpft ist. Synthesen von gemischten Übergangsmetall-Kupfer-Clustern nutzen normalerweise die Reaktion eines einkernigen, kationischen Kupferkomplexes mit einem Carbonylmetallat-Cluster, wobei das Kupfer-Komplexfragment an die Peripherie der vorgebildeten Clustereinheit gebunden wird.^[3] Kondensationsreaktionen zwischen Carbonylmetallat-Clustern und elektrophilen einkernigen Metallkomplexen führen ebenfalls zu großen, heteronuclearen Carbonylmetallclustern.^[4–6]

Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung neuartiger, gemischter Ruthenium-Kupfer-Cluster. Die Reaktion des Monoanions $[\text{Ru}_6\text{H}(\text{CO})_{18}]^-$ mit $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+$ (Überschuß) in CH_2Cl_2 in Gegenwart von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]\text{Cl}$ unter Rückfluß führt nach Dünnschichtchromatographie (DC) zu $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Ru}_8\text{H}_2\text{Cu}_7\text{Cl}_3(\text{CO})_{24}]$ **1** in 60–70% Ausbeute.

Nach vorläufiger spektroskopischer Charakterisierung des Komplexes **1**^[7] wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Geeignete Kristalle wurden durch Übersichten einer Lösung von **1** (in CH_2Cl_2) mit Ethanol erhalten.^[8] Die Struktur des Dianions läßt sich als ein Heptakupfercluster-Kern beschreiben, der sich zwischen zwei Tetrarutheniumclustern befindet (Abb. 1, oben); das Metallgerüst ist in Abbildung 1 (unten) dargestellt. Mit einer formalen Ladung von –3 für jedes Rutheniumtetraeder, entsprechend $[\text{Ru}_4\text{H}(\text{CO})_{12}]^{3-}$, ergibt sich für jedes der sieben Cu-Atome eine formale Oxidationsstufe von +1.

Die Geometrie des Cu_7 -Kerns kann als zwei über eine gemeinsame Dreiecksfläche verknüpfte quadratische Pyramiden beschrieben werden. Drei Chloridliganden verbrücken symmetrisch jeweils zwei der Cu-Atome des Kerns. An das siebte Cu-Atom, Cu(5), sind keine Ligandengruppen gebunden, sondern es wird von acht Metallatomen, den sechs anderen Cu-Atomen sowie Ru(2) und Ru(5), koordiniert. Die unmittelbare Umgebung von Cu(5) ist damit ähnlich der im metallischen Kupfer. Die Atome Cu(2) und Cu(6) sind mit sieben Metallatomen verknüpft: Sie sind untereinander sowie an sechs weitere Metallatome gebunden. Dagegen sind Cu(1), Cu(3), Cu(4) und Cu(7) nur an fünf Metallatome gebunden. Die Cu-Cu-Abstände liegen im Bereich von 2.513(4) bis 2.947(5) Å. Sie spiegeln nicht die idealisierte Spiegelsymmetrie des Clusterkerns wider; die drei chloridüberdachten Kanten sind erheblich länger (Mittelwert 2.84 Å) als die anderen zehn (Mittelwert 2.57 Å). Innerhalb jedes Ru_4 -Tetraeders sind die drei Ru-Ru-Kanten, die durch die Cu-Atome überdacht sind, erheblich länger (Mittelwert 2.94 Å)

[*] Dr. P. R. Raithby, Dr. M. A. Beswick, Prof. the Lord Lewis, Dr. M. C. Ramirez de Arellano
Department of Chemistry
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Telefax: Int. + 1223/336-362
E-mail: prr1@cam.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom EPSRC, von Johnson Matthey plc (M.A.B.) und von der Europäischen Union (Human Capital and Mobility, M.C.R. de A.) gefördert.

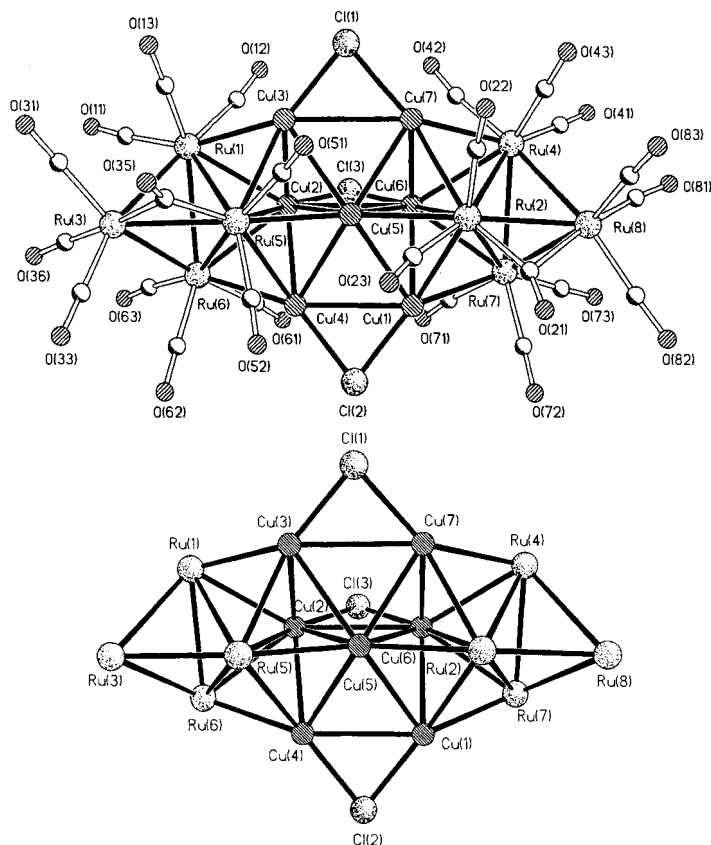


Abb. 1. Oben: Molekülstruktur des Dianions $[\text{Ru}_8\text{H}_2\text{Cu}_6\text{Cl}_3(\text{CO})_{24}]^{2-}$ in **1**. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ru(1)-Cu(3), 2.616(4); Ru(1)-Cu(2), 2.727(5); Ru(1)-Ru(3), 2.800(5); Ru(1)-Ru(5), 2.905(5); Ru(1)-Ru(6), 2.997(5); Ru(2)-Cu(5), 2.609(4); Ru(2)-Cu(1), 2.622(4); Ru(2)-Cu(7), 2.640(5); Ru(2)-Cu(6), 2.753(5); Ru(2)-Ru(8), 2.817(5); Ru(2)-Ru(4), 2.880(5); Ru(2)-Ru(7), 2.948(5); Ru(3)-Ru(5), 2.825(5); Ru(3)-Ru(6), 2.831(5); Ru(4)-Cu(7), 2.686(5); Ru(4)-Cu(6), 2.754(5); Ru(4)-Ru(8), 2.835(5); Ru(4)-Ru(7), 2.988(5); Ru(5)-Cu(5), 2.590(4); Ru(5)-Cu(4), 2.645(5); Ru(5)-Cu(3), 2.648(5); Ru(5)-Cu(2), 2.745(5); Ru(5)-Ru(6), 2.907(5); Ru(6)-Cu(4), 2.645(5); Ru(6)-Cu(2), 2.679(5); Ru(7)-Cu(1), 2.610(5); Ru(7)-Cu(6), 2.669(5); Ru(7)-Ru(8), 2.778(5); Cu(1)-Cl(2), 2.196(5); Cu(1)-Cu(6), 2.567(5); Cu(1)-Cu(5), 2.617(5); Cu(1)-Cu(4), 2.699(5); Cu(2)-Cl(3), 2.210(5); Cu(2)-Cu(3), 2.513(4); Cu(2)-Cu(4), 2.540(4); Cu(2)-Cu(5), 2.582(5); Cu(2)-Cu(6), 2.947(5); Cu(3)-Cl(1), 2.204(4); Cu(3)-Cu(5), 2.638(5); Cu(3)-Cu(7), 2.886(5); Cu(4)-Cl(2), 2.214(5); Cu(4)-Cu(5), 2.587(5); Cu(5)-Cu(6), 2.518(4); Cu(5)-Cu(7), 2.568(4); Cu(6)-Cl(3), 2.227(5); Cu(6)-Cu(7), 2.525(4); Cu(7)-Cl(1), 2.231(5); unten: Metallkern von **1**.

als die drei nicht überdachten (Mittelwert 2.81 Å). Dies ist ähnlich in $[\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]^-$,^[9] bei dem die durch die Hydridliganden überdachten Ru-Ru-Kanten länger sind als die anderen Metall-Metall-Kanten. Das Dianion in **1** weist zwei asymmetrisch verbrückende Carbonylliganden auf, wobei jede Ru_4 -Einheit einen enthält [C(21)-Ru(8) 2.298(12), C(21)-Ru(2) 1.934(12) und C(35)-Ru(5) 1.960(12), C(35)-Ru(3) 2.249(12) Å]. Die Hydridliganden konnten weder anhand der Elektronendichtedifferenzkarte noch durch die berechnete Energiehyperfläche genau lokalisiert werden.^[10]

Die Struktur von **1** ist ähnlich der des Komplexes $[\{\text{Ru}_4\text{H}(\text{CO})_{12}\text{B}\}_2\text{Cu}_4\text{Cl}]$, bei der zwei Ru_4B -Einheiten mit einem zentralen Cu_4 -Tetraeder verknüpft sind; dies ist ein seltenes Beispiel für einen Kupferpolyeder, der den zentralen Kern eines gemischten Metallclusters bildet.^[11] Es ist bemerkenswert, daß das Kupferpolyeder in diesem Beispiel ebenso wie in **1** über verbrückende Chloridliganden verfügt, die den Kupferkern möglicherweise gegenüber einer Fragmentierung stabilisieren.

Die Art des gemischten Metallclusters, den man bei der Reaktion erhält, hängt vom verwendeten Lösungsmittel ab. Wenn $[\text{Ru}_6\text{H}(\text{CO})_{18}]^-$ in MeCN in Gegenwart von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]\text{Cl}$ mit

$[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+$ in großem Überschuß behandelt wird, erhält man nach präparativer DC mit CH_2Cl_2 als Eluent das Salz $[(\text{Ph}_3)_2\text{N}]_2[\text{Ru}_{12}\text{H}_2\text{Cu}_6\text{Cl}_2(\text{CO})_{34}]$ **2**. Der Komplex wurde spektroskopisch und röntgenographisch charakterisiert^[12] (um die Clustergeometrie zu ermitteln). Geeignete Kristalle wurden durch Übersichten einer Lösung des Clusters in CH_2Cl_2 mit Ethanol erhalten.^[13] Die Struktur des Dianions in **2** ist in Abbildung 2 (oben), die Geometrie des Metallgerüsts in Abbildung 2 (unten) dargestellt.

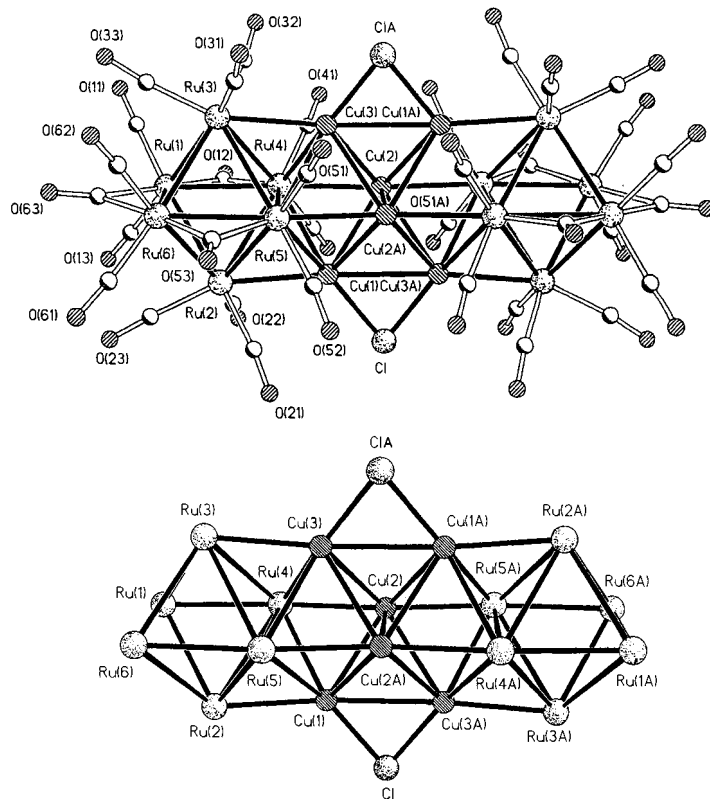


Abb. 2. Oben: Molekülstruktur des Dianions $[\text{Ru}_{12}\text{H}_2\text{Cu}_6\text{Cl}_2(\text{CO})_{34}]^{2-}$ in **2**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru(1)-Ru(6), 2.845(2); Ru(1)-Ru(4), 2.846(2); Ru(1)-Ru(2), 2.848(2); Ru(1)-Ru(3), 2.863(2); Ru(2)-Cu(1), 2.663(2); Ru(2)-Ru(6), 2.883(2); Ru(2)-Ru(4), 2.933(2); Ru(2)-Ru(5), 2.934(2); Ru(3)-Cu(3), 2.636(2); Ru(3)-Ru(6), 2.870(2); Ru(3)-Ru(4), 2.940(2); Ru(3)-Ru(5), 2.963(2); Ru(4)-Cu(2), 2.603(2); Ru(4)-Cu(1), 2.675(2); Ru(4)-Cu(3), 2.719(2); Ru(4)-Ru(5), 3.056(2); Ru(5)-Cu(2a), 2.602(2); Ru(5)-Cu(3), 2.694(2); Ru(5)-Cu(1), 2.715(2); Ru(5)-Ru(6), 2.824(2); Cu(1)-Cl, 2.213(4); Cu(1)-Cu(2), 2.619(3); Cu(1)-Cu(2a), 2.668(3); Cu(1)-Cu(3a), 2.768(3); Cu(2)-Cu(2a), 2.472(3); Cu(2)-Cu(3), 2.610(3); Cu(2)-Cu(3a), 2.653(3); Cu(3)-Cl(a), 2.207(4); Cu(3a)-Cl-Cu(1), 77.55(12); unten: Geometrie des Metallkerns von **2**.

Die Struktur des Dianions kann als ein Hexakupfercluster-Kern beschrieben werden, der von zwei Hexarutheniumclustern eingeschlossen ist, wobei sich das Dianion auf einem kristallographischen Inversionszentrum in der Mitte der Cu(2)-Cu(2a)-Bindung befindet. Die beiden Hexarutheniumeinheiten behalten die oktaedrische Umgebung des Clusterkerns des Vorläufer-Anions $[\text{Ru}_6\text{H}(\text{CO})_{18}]^-$ bei, obwohl der Hydridligand in diesem Fall interstitiell ist;^[14] das Hydridsignal im ^1H -NMR-Spektrum von **2** bei $\delta = -17.8$ weist dagegen auf einen verbrückenden Hydridliganden hin. Jede der Rutheniumeinheiten weist 17 Carbonylliganden auf, 14 terminale und drei symmetrisch kantenverbrückende. Jedes der beiden Rutheniumoktaeder kann als ein $[\text{Ru}_6\text{H}(\text{CO})_{17}]^{3-}$ -Ion angesehen werden, das aus dem ursprünglichen Monoanion durch Abspaltung eines Carbonylliganden hervorgegangen ist. Der Kupferkern läßt sich

alternativ als zwei Tetraeder beschreiben, die über die gemeinsame Kante Cu(2)-Cu(2a) verknüpft sind; dies ergibt zwei schmetterlingsförmige Anordnungen: Cu(1), Cu(2), Cu(2a), Cu(3) und Cu(1a), Cu(2), Cu(2a), Cu(3a). Die beiden Kanten Cu(1)-Cu(3a) und Cu(3)-Cu(1a) sind jeweils symmetrisch durch Chloridionen überdacht. Die gesamte Struktur kann als lineare Anordnung von vier Oktaedern betrachtet werden, so daß sich ein Molekül mit einer fünfsprossigen Leiterstruktur ergibt. Mit einer Ladung von -3 für jede der Rutheniumeinheiten hat jedes der sechs Cu-Atome (wie bei **1**) formal die Oxidationsstufe $+1$. Wie bei **1** sind die Ru-Ru-Kanten, die durch die Cu-Atome überdacht sind, erheblich länger (Mittelwert 2.97 \AA) als die nicht überdachten (Mittelwert 2.85 \AA). Auch die durch die Chloridliganden überdachten Cu-Cu-Kanten sind länger ($2.768(3) \text{ \AA}$) als die nicht überdachten (Mittelwert 2.64 \AA), und die zentrale Cu(2)-Cu(2a)-Kante ist mit $2.472(3) \text{ \AA}$ noch kürzer.

Kupferkationen können somit unter geeigneten Reaktionsbedingungen Clustereinheiten liefern, die anionische Übergangsmetallcluster unter Bildung gemischter Metallcluster höherer Nuclearität verknüpfen. Es scheint, daß Chloridionen verfügbar sein müssen, damit dieser Vorgang stattfinden kann, und sei es, daß sie von einem chlorierten Lösungsmittel abstrahiert werden. Die Chloridbrücken innerhalb des Kupfer-Komplexfragments des vielkernigen Clusters stabilisiert diesen gegen eine Fragmentierung.

Durch Ändern der Reaktionsbedingungen und des verwendeten Rutheniumcluster-Anions ist es möglich, gemischte Metallcluster mit spezifischen Ru:Cu-Verhältnissen in hoher Ausbeute zu synthetisieren: Bei **1** und **2** beträgt das Verhältnis $8:7$ bzw. $2:1$. Diese Cluster könnten als Vorstufen von Ru, Cu-Verbindungen mit spezifischen Elementverhältnissen dienen.

Experimentelles

1 und **2**: $[(\text{Ph}_3)_2\text{N}][\text{Ru}_6\text{H}(\text{CO})_{18}]$ (100 mg, 0.06 mmol) wurde mit $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]\text{Cl}$ (100 mg, 0.17 mmol) und $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)$ (250 mg, 0.80 mmol) 4 h in 50 mL CH_2Cl_2 (MeCN für **2**) unter Rückfluß erhitzt. Das hellrote Gemisch wurde dunkelbraun. Die Lösung wurde heiß filtriert, im Vakuum auf 10 mL eingeeengt und das Gemisch durch DC (Laufmittel: CH_2Cl_2) getrennt. In der Reihenfolge der Elution wurden $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, das Edukt $[\text{Ru}_6\text{H}(\text{CO})_{18}]^-$ und der neue, gemischte Metallcluster **1** (Ausbeute 60–70%, bis 60 mg) erhalten; **2** wurde als alleiniges Produkt isoliert (Ausbeute: 70%, 75 mg).

Eingegangen am 13. August 1996 [Z 9452]

Stichworte: Cluster · Kupfer · Ruthenium · Strukturaufklärung

- [1] K. Christmann, G. Ertl, H. Shimizu, *J. Catal.* **1980**, *61*, 397; H. Shimizu, K. Christmann, G. Ertl, *ibid.* **1980**, *61*, 412; R. D. Adams, W. A. Herrman, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2255.
- [2] S. Dehnen, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2287; I. Dance, K. Fisher, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 637; L. C. Roof, J. W. Kolis, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1037.
- [3] I. D. Salter, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, *29*, 249; L. J. Farrugia, *ibid.* **1990**, *31*, 301.
- [4] B. T. Heaton, L. Strona, S. Martinengo, D. Strumolo, V. G. Albano, D. Braga, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2175; A. Cerotti, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, G. Piva, M. Sansoni, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 697.
- [5] S. R. Drake, K. Hendrick, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, J. Morris, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 928.
- [6] M. D. Vargas, J. N. Nicholls, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1986**, *30*, 123.
- [7] Spektroskopische Daten von **1**: IR(CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}] = 2052 (\text{vs})$, 2019 (vs), 1987 (s), 1962 (s), 1801 (m, br.); FAB-MS mit negativen Ionen: $m/z = 2034$ ($[\text{Ru}_6\text{H}_2\text{Cu}_7\text{Cl}_3(\text{CO})_{24}]^{2-}$), 2574 ($[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+[\text{Ru}_6\text{H}_2\text{Cu}_7\text{Cl}_3(\text{CO})_{24}]^{2-}$); $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 7.34\text{--}7.71$ (m, 30H), -17.93 (s, 2H); Elementaranalyse ber. (gef.): C 37.06 (36.39), H 2.01 (1.89), N 0.90 (0.88).
- [8] Kristalldaten für **1**: $\text{C}_{96}\text{H}_{62}\text{Cl}_3\text{Cu}_7\text{N}_2\text{O}_{24}\text{P}_4\text{Ru}_8$, $M = 3109.03$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 16.202(13)$, $b = 16.726(18)$, $c = 19.815(18) \text{ \AA}$, $\alpha = 82.13(8)^\circ$, $\beta = 73.45(5)^\circ$, $\gamma = 86.45(6)^\circ$, $V = 5097(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.026 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 3016$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.786 \text{ mm}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$. Siemens-R3mV-Diffraktometer; 13219 Reflexe gemessen ($7.0^\circ < 2\theta < 45.0^\circ$); Strukturlösung und -verfeinerung gegen F^2 , SHELX86 und SHELXL93 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen), alle 13219 Reflexe als beobachtet eingestuft (Ru, Cu, Cl, P, N sowie nicht fehlgeordnete O und C anisotrop); $R_1 = 0.103$, $wR_2 = 0.282$. In dieser Struktur waren der Carbonylligand C(73)O(73) und drei der Phenylringe fehlgeordnet und wurden auf zwei teilbesetzten Lagen verfeinert. Der relative hohe R -Wert ist auf die Fehlordnung sowie auf den nur schwach beugenden Kristall zurückzuführen [13b].
- [9] P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 920.
- [10] A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2509.
- [11] S. M. Draper, A. D. Hattersley, C. E. Housecroft, A. L. Rheingold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1365.
- [12] Spektroskopische Daten für **2**: IR(CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}] = 2054 (\text{vs})$, 2033 (vs), 2023 (m, sh), 1974 (m, br.), 1810 (m, br.); $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 7.34\text{--}7.71$ (m, 30H), -17.8 (s, 2H); Elementaranalyse ber. (gef.): C 34.45 (32.72), H 1.69 (1.52).
- [13] a) Kristalldaten von **2**: $\text{C}_{106}\text{H}_{62}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_2\text{O}_{34}\text{P}_4\text{Ru}_{12}$, $M = 3696.44$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 16.736(4)$, $b = 26.494(7)$, $c = 13.282(7) \text{ \AA}$, $\beta = 102.24(3)^\circ$, $V = 5755(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.133 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 3560$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.785 \text{ mm}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$. Siemens-R3mV-Diffraktometer; 8311 Reflexe gemessen ($5.0^\circ < 2\theta < 45.0^\circ$); Strukturlösung und -verfeinerung gegen F^2 , SHELX86 und SHELXL93 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen), 7666 unabhängige Reflexe, die alle als beobachtet eingestuft wurden (Ru, Cu, Cl, P, O und N anisotrop; Phenyl-H mit den entsprechenden C-Atomen im Reitermodell); $R_1 = 0.118$, $wR_2 = 0.108$. Der relativ hohe R -Wert ist auf die schlechte Qualität des Kristalls zurückzuführen. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-138“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-0333; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [14] P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, K. D. Rouse, J. Allibon, S. A. Mason, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 295.