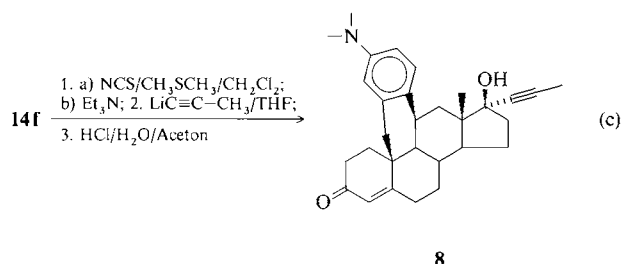


an **14f** die Einführung einer 17 $\alpha$ -Propinylgruppe zu **8** demonstriert [Gl. (c); NCS = *N*-Chlorsuccinimid].



Die beschriebene regiospezifische 6-*endo-trig*-Cyclisierung der 19-(2-Halogenaryl)-9(11)-androst-1-ene-Derivate **10** ist somit ein genereller Weg zur Synthese von Antigestagenen der Androstanreihe. Strukturmodifikationen des A/B-Teiles dieser Steroid-Antihormone, wie sie aus potenten synthetischen Gestagenen<sup>[20]</sup> bekannt sind, werden damit überhaupt erst oder zumindest in einfacherer Weise möglich. Darüber hinaus eröffnet die doppelte Fixierung des 11 $\beta$ -Substituenten die Möglichkeit, die Gestagen/Antigestagenbindungsstelle des Progesteronrezeptors hinsichtlich der räumlichen Umgebung des Arens spezifischer zu charakterisieren.

#### Arbeitsvorschrift

**13a-f/14a-f** [21]: Bei -78 °C werden 80 mL wasserfreies Ammoniak unter Feuchtigkeitsausschluss in einen Rundkolben einkondensiert. Nach Zugabe von 25 mmol Lithium und Auftreten der charakteristischen Blaufärbung wird eine Lösung von 5 mmol des Arylhalogenids **10** in 160 mL Tetrahydrofuran zugegeben. Anschließend wird 20 min nachgerührt (DC-Kontrolle) und das überschüssige Lithium durch Zutropfen von Ethanol (Entfärbung) beseitigt. Dann wird der überwiegende Teil des Ammoniaks durch Abdampfen entfernt, das Reaktionsgemisch auf Wasser gegossen und die wässrige Phase mehrmals mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum zur Trockene eingedunstet. Der Rückstand wird entweder an Aluminiumoxid (neutral, Stufe III) mit Ethylacetat/Hexan chromatographiert oder in einem geeigneten Lösungsmittel aufgenommen und die nach dem Kristallisieren von **13** verbliebene Mutterlauge wie oben beschrieben chromatographiert (siehe Tabelle 3).

Eingegangen am 5. Dezember 1988 [Z 3074]

[1] a) J. G. Teutsch, A. Belanger, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2051; b) A. Belanger, D. Philibert, J. G. Teutsch, *Steroids* 37 (1981) 361.

[2] D. Philibert, R. Deraedt, C. Tournemine, I. Mary, J. G. Teutsch: *RU 38 486 - A Potent Antiprogesterone* (6th Int. Congr. of Hormonal Steroids, Jerusalem, Israel 1982), Abstract f 204.

- [3] a) M. K. Agarwal (Hrsg.): *Adrenal Steroid Antagonism*, de Gruyter, New York 1984, S. 43; b) W. Elger, S. Beier, K. Chwaliz, M. Fähnrich, S. H. Hasan, D. Henderson, G. Neef, R. Rhode, *J. Steroid Biochem.* 25 (1986) 835.
- [4] a) J. G. Teutsch, G. Costerousse, D. Philibert, R. Deraedt, Eur. Pat.-Anm. 0 110 434 (1982), Roussel-Uclaf; b) G. Neef, G. Cleve, E. Ottow, A. Seeger, R. Wiechert, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 4143; c) R. Wiechert, G. Neef, *J. Steroid Biochem.* 27 (1987) 851; d) H. J. J. Loozen, Eur. Pat.-Anm. 0 277 676 (1988) Akzo N.V.
- [5] a) V. J. van Geerestein, J. A. Kanters, J. Kroon, *Acta Crystallogr. Sect. C42* (1986) 469; b) C. Herrmann, G.-A. Hoyer, G. Neef, D. Schomburg, R. Wiechert, *Liebigs Ann. Chem.* 1986, 1317.
- [6] G. Neef, G. Sauer, R. Wiechert, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 5205.
- [7] E. Ottow, R. Wiechert, G. Neef, S. Beier, W. Elger, D. Henderson, Int. Pat.-Anm. WO 88/07051 (1987), Schering AG.
- [8] a) C. Galli, *Chem. Rev.* 88 (1988) 765; b) B. Giese (Hrsg.): *Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon-Carbon Bonds*, Pergamon Press, Oxford 1986.
- [9] Diese Arbeiten wurden unabhängig, zeitlich parallel zur Veröffentlichung der in [10] zitierten Arbeit durchgeführt.
- [10] G. F. Meijs, J. F. Bunnett, A. L. J. Beckwith, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4899.
- [11] G. Stork, N. H. Baine, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2321.
- [12] Zur Definition der Begriffe *endo/exo-trig* siehe J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 734.
- [13] A. L. J. Beckwith, C. H. Schiesser, *Tetrahedron* 41 (1982) 3925.
- [14] a) Y. Ueno, K. Chino, M. Okawara, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 2575; b) K. Shankaran, C. P. Sloan, A. Snieckus, *ibid.* 26 (1985) 6001; c) L. J. Johnson, J. Luszyk, D. D. M. Wayner, A. N. Abeywickrema, A. L. J. Beckwith, J. C. Scaiano, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4594.
- [15] A. N. Abeywickrema, A. L. J. Beckwith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 464.
- [16] K. A. Parker, D. M. Spero, K. C. Inman, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 2833.
- [17] A. N. Abeywickrema, A. L. J. Beckwith, S. Gerba, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 4072.
- [18] R. Wiechert et al., unveröffentlicht.
- [19] A. L. J. Beckwith, C. H. Schiesser, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 373.
- [20] R. Wiechert, F. Neumann, *Arzneim.-Forsch.* 15 (1965) 244.
- [21] Alle neuen Verbindungen wurden vollständig charakterisiert.

## 1,2,9,10,17,18-Hexasila[2.2.2](1,3,5)cyclophan – ein käfigartiges Cyclophan mit drei Si-Si-Einheiten\*\*

Von Akira Sekiguchi, Tetsuo Yatabe, Chizuko Kabuto und Hideki Sakurai\*

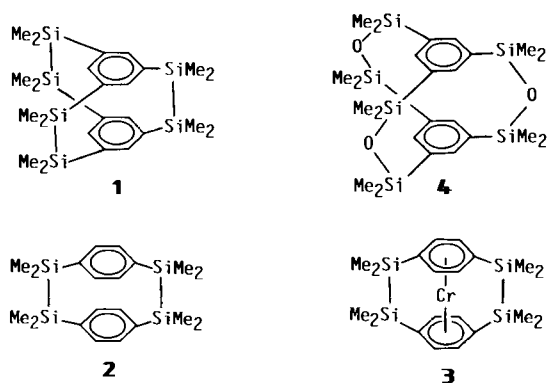
Im Zusammenhang mit Untersuchungen an Cyclophanen mit Si-Si-Einheiten<sup>[1]</sup> berichten wir hier über die physikalisch-chemischen Eigenschaften und die Röntgenstrukturanalyse des Cyclophans **1**, das drei Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>-Einheiten enthält. 1986 konnten wir 1,1,2,2,9,10,10-Octamethyl-1,2,9,10-tetrasila[2.2]paracyclophan **2** durch Umsetzung eines von Bis(*p*-bromphenyl)tetramethyldisilan abgeleiteten Grignard-Reagens mit 1,2-Dichlortetramethyldisilan synthetisieren<sup>[1b]</sup>. Durch through-bond-Wechselwirkungen der Si-Si-Bindungen mit aromatischen  $\pi$ -Systemen („ $\sigma$ - $\pi$ -Mischung“) resultieren einzigartige Eigenschaften von **2**<sup>[1c]</sup>.

Kurz nach unserer Mitteilung<sup>[1b]</sup> gelang *Elschenbroich* et al. die Synthese von (Octamethyltetrasila- $\eta^{12}$ -[2.2]paracyclophan)chrom **3** durch Kupplung von Bis[ $\eta^6$ -1,4-bis(chlor-dimethylsilyl)benzol]chrom mit Naphthalinlithium in 3.5% Ausbeute<sup>[2]</sup>. Diese Reaktion wird durch einen Templat-Effekt gefördert. Wir haben daraufhin die direkte Kupplung von 1,4-Bis(chlor-dimethylsilyl)benzol unter verschiedenen

[\*] Prof. Dr. H. Sakurai, Dr. A. Sekiguchi, Dipl.-Chem. T. Yatabe, Dr. C. Kabuto  
Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University  
Sendai, 980 (Japan)

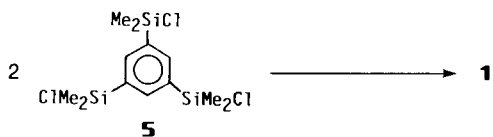
[\*\*] Chemistry of Organosilicon Compounds, 258. Mitteilung. – 257. Mitteilung: K. Sakamoto, K. Obata, H. Hirata, M. Nakajima, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.

Bedingungen geprüft. Tatsächlich entstand **2** in 2.2% Ausbeute bei der Umsetzung mit Natrium in Gegenwart von [18]Krone-6. Darüber hinaus haben wir diese Reaktion zu einer einstufigen Synthese von **1** ausgebaut. Die Eigenschaf-



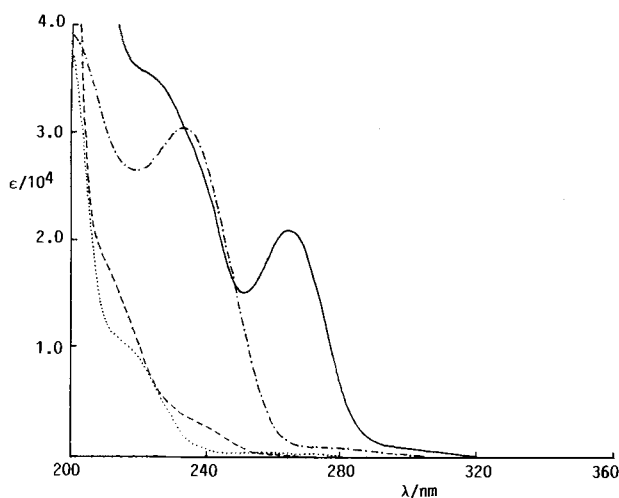
ten von **1** interessieren besonders wegen seiner extrem starren Struktur und der zu erwartenden starken  $\sigma$ - $\pi$ -Konjugation.

Das Cyclophan **1**<sup>[3]</sup> entsteht durch reduktive Kupplung von 1,3,5-Tris(chlordimethylsilyl)benzol **5** mit Natrium in Gegenwart von [18]Krone-6 in Toluol. Dieser sehr direkte Weg liefert allerdings nur minimale Ausbeuten (0.22%) an **1**. Die Anwesenheit von [18]Krone-6 ist unbedingt erforderlich, denn ohne den Kronenether wurden lediglich Polymere und kein **1** erhalten.



Das Cyclophan **1** ist stabil und bleibt auch beim Erhitzen auf 300 °C unverändert. **1** wird jedoch leicht von Trimethylaminoxid in siedendem Benzol an den Si-Si-Einheiten oxidiert; es entsteht **4** mit Si-O-Si-Einheiten<sup>[4]</sup>.

Die aromatischen Protonen von **1** erscheinen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei  $\delta = 6.69$  und sind somit gegenüber de-



1,3,5-(Me<sub>3</sub>Si-SiMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> **6** 1,3,5-(Me<sub>3</sub>Si-O-SiMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> **7**

Abb. 1. Elektronenspektren von **1** (—), **4** (---), **6** (— · —) und **7** (····) in Hexan.

nen von **2** ( $\delta = 6.79$ ) deutlich hochfeldverschoben; dies deutet auf eine Verkürzung des Abstandes zwischen den Ringen hin. Das UV-Spektrum von **1** zeigt ein Absorptionsmaximum bei 264 nm ( $\epsilon = 20\,900$ ), während **4** kein ausgeprägtes Absorptionsmaximum aufweist (siehe Abb. 1). Die UV-Spektren der verwandten Verbindungen 1,3,5-Tris(pentamethyldisilyl)benzol **6** und 1,3,5-Tris(pentamethyldisiloxanyl)benzol **7** sind ebenfalls in Abbildung 1 aufgenommen. Die große bathochrome Verschiebung im UV-Spektrum von **1** relativ zu dem von **6** ( $\lambda = 233$  nm,  $\epsilon = 30\,500$ ) ist das Ergebnis der starken Wechselwirkung der Si-Si- $\sigma$ -Bindungen mit den  $\pi$ -Systemen im Grundzustand<sup>[5]</sup>. Eine solche Orbitalwechselwirkung verursacht eine beträchtliche Destabilisierung des HOMO.

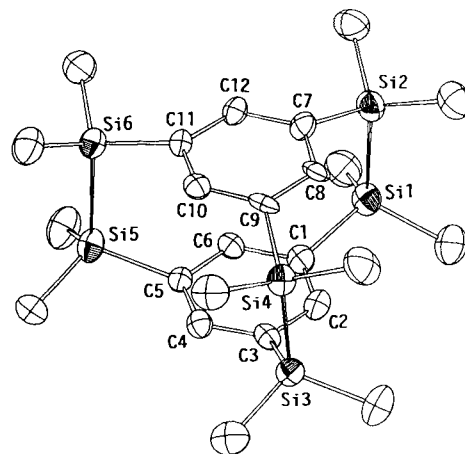


Abb. 2. Molekülstruktur von **1** im Kristall (ORTEP, ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Si1-Si2 2.378(6), Si3-Si4 2.373(6), Si5-Si6 2.384(5); C1-Si1-Si2 102.6(4), C3-Si3-Si4 104.3(4), C5-Si5-Si6 104.7(4), C7-Si2-Si1 105.7(4), C9-Si4-Si3 105.4(4), C11-Si6-Si5 104.1(4); C2-C1-C6/Si1-C1 11.0, C2-C3-C4/Si3-C3 13.5, C4-C5-C6/Si5-C5 12.6, C8-C7-C12/Si2-C7 14.8, C8-C9-C10/Si4-C9 16.6, C10-C11-C12/Si6-C11 16.2 (unsystematisch nummeriert).

Die Struktur von **1** im Kristall ist in Abbildung 2 wiedergegeben<sup>[6]</sup>. Das Molekül hat keine kristallographische Symmetrie; die drei Si-Si-Bindungen sind verschieden lang und im Mittel etwas länger (2.378 Å) als eine normale Si-Si-Bindung (2.34 Å), während die von **2** (2.376 Å) untereinander fast gleich sind. Die mit den Siliciumatomen verknüpften Kohlenstoffatome (C1, C3, C5, C7, C9, C11) liegen nur wenig (0.003–0.029 Å) außerhalb der gemittelten Ebenen der aromatischen Ringe. Die Si-C (Ring)-Bindungen weichen dagegen beträchtlich von der Ebene der Benzolringe ab (im Mittel 14.1°; bei **2** ist es ähnlich (15.0°).

Die beiden aromatischen Ringe sind ekliptisch angeordnet. Der mittlere Abstand von 3.32 Å ist viel größer als in [2.2.2](1,3,5)Cyclophan (2.79 Å)<sup>[7]</sup>, jedoch etwas kürzer als in **2** (3.40 Å).

#### Arbeitsvorschrift

Eine Suspension von 0.71 g (30.9 mmol) geschmolzenem Natrium in siedendem Toluol wurde in Gegenwart von 1.31 g (4.96 mmol) [18]Krone-6 tropfenweise mit einer Lösung von 1.74 g (4.89 mmol) 1,3,5-Tris(chlordimethylsilyl)benzol **5** versetzt. Chromatographie an Kieselgel mit Hexan und anschließende Trennung durch GLC gab 2.7 mg (0.22%) reines **1** als weißen Festkörper.

Eingegangen am 13. Februar 1989 [Z 3174]

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 120666-37-7; **2**, 109828-61-7; **4**, 120666-39-9; 1,4-Bis(chlordimethylsilyl)benzol, 1078-97-3.

- [1] a) H. Sakurai, Y. Nakadaira, A. Hosomi, Y. Eriyama, *Chem. Lett.* 1982, 1971; b) H. Sakurai, S. Hoshi, A. Kamiya, A. Hosomi, C. Kabuto, *ibid.* 1986, 1781; c) R. Gleiter, W. Schäfer, G. Krennrich, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4117.
- [2] C. Elschenbroich, J. Hurley, W. Massa, G. Baum, *Angew. Chem.* 100 (1988) 727; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 684.
- [3] **1**:  $F_p > 300^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.39$  (s, 36H), 6.69 (s, 6H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -5.30$ , 137.94, 138.02;  $^{29}\text{Si-NMR}$  (59.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -15.08$ ; UV (Hexan):  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon$ ) = 224 (35 200, sh), 264 (20 900); MS (70 eV, rel. Int.):  $m/z$  498 ( $M^+$ , 67) 483 (39), 439 (13), 425 (14), 409 (15), 365 (11), 351 (14), 249 (19), 73 (100), 59 (13); ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{Si}_6$ : 498.1902, gef. 498.1901.
- [4] **4**:  $F_p = 236-237^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.40$  (s, 36H), 7.35 (s, 6H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.71$ , 136.18, 139.42;  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0-0.69$ ; IR (KBr):  $1053\text{ cm}^{-1}$  (Si-O-Si); MS (70 eV):  $m/z$  546 ( $M^+$ ); ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{Si}_6\text{O}_3$ : 546.1750, gef. 546.1751.
- [5] H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.* 200 (1980) 261. Die Wechselwirkung zwischen Si-Si ( $\sigma$ )- und  $\pi$ -Orbitalen mit  $b_{3u}$ - und  $b_{2u}$ -Symmetrie sollte bezüglich der elektronischen Struktur von **1** berücksichtigt werden.
- [6] Die röntgenographischen Daten wurden an einem Kristall der Abmessungen  $0.2 \times 0.2 \times 0.2\text{ mm}^3$  auf einem Rigaku-Denki-AFC-5R-Vierkreis-Diffraktometer mit monochromatischer  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069\text{ \AA}$ ) ermittelt. Insgesamt wurden 2692 Reflexe im Bereich bis  $2\theta = 40^\circ$  vermessen ( $2\theta$ - $\omega$ -Scan-Methode, Scan-Geschwindigkeit  $4^\circ/\text{min}$ ). **1**:  $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{Si}_6$ ,  $M_r = 499.1$ ,  $a = 19.346(7)$ ,  $b = 11.758(3)$ ,  $c = 14.050(6)\text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.08(3)^\circ$ ,  $V = 3183.4(19)\text{ \AA}^3$ , Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.04\text{ g cm}^{-3}$ . Der verfeinerte R-Faktor betrug 0.072 für 1758 Reflexe mit  $F_0 > 3\sigma(F_0)$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53906, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] a) V. Bockelheide, R. A. Hollins, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3201; b) A. W. Hanson, *Cryst. Struct. Commun.* 9 (1980) 1243.

## Der neue Komplex [LRu<sup>IV</sup>( $\mu$ -O)<sub>3</sub>Ru<sup>IV</sup>L][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O – ein molekularer Ausschnitt der Strukturen von BaRu<sup>IV</sup>O<sub>3</sub> (Hochdruckphase) und Ba<sub>5/6</sub>Sr<sub>1/6</sub>Ru<sup>IV</sup>O<sub>3</sub>\*\*

Von Peter Neubold, Beatriz S. P. C. Della Vedova,  
Karl Wieghardt\*, Bernd Nuber und Johannes Weiss

Die ternären Oxide BaRuO<sub>3</sub> (H4-Hochdruckphase) und Ba<sub>5/6</sub>Sr<sub>1/6</sub>RuO<sub>3</sub> enthalten flächenverknüpfte, zweikernige [O<sub>3</sub>Ru<sup>IV</sup>( $\mu$ -O)<sub>3</sub>Ru<sup>IV</sup>O<sub>3</sub>]-Einheiten mit sehr kurzem Ru ··· Ru-Abstand (2.473 Å)<sup>[1,2]</sup>. Diese Einheiten sind dann im Kristallverband über Oxobrücken miteinander eckenverknüpft. Die magnetischen Eigenschaften dieser Oxide (schwacher Antiferromagnetismus?) werden noch nicht befriedigend verstanden. Es erschien uns daher interessant, einen zweikernigen Komplex mit zwei flächenverknüpften, oktaedrisch koordinierten L<sub>3</sub>Ru<sup>IV</sup>-Einheiten und drei  $\mu_2$ -Oxobrücken zu synthetisieren und dessen magnetische Eigenschaften zu studieren. Derartige Komplexe waren bisher nicht bekannt.

Die Oxidation des hier erstmals beschriebenen, blauen, gemischtvalenten Komplexes **1** mit  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  bei pH = 7 ergibt den Ru<sub>2</sub><sup>III</sup>-Komplex **2**; anschließende Luftoxidation dieser Spezies in alkalischer Lösung (pH > 10) führt zu **3**, einem Tri( $\mu$ -oxo)diruthenium(IV)-Komplex. Die Kationen **1**, **2** und **3** wurden kristallin als Hexafluorophosphatsalze isoliert; die Strukturen von **1a** und **2a** wurden röntgenographisch bestimmt<sup>[3]</sup>.

[\*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dipl.-Chem. P. Neubold,  
Dr. B. S. P. C. Della Vedova  
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. –  
L = N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan.

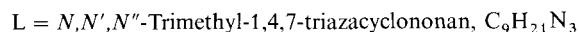
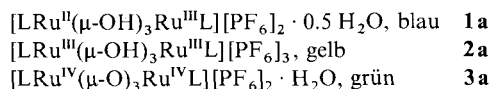


Abbildung 1 zeigt die Struktur des Kations **1**; die des Kations **3** in Kristallen von **3a** ist sehr ähnlich. In beiden Fällen handelt es sich um einen zweikernigen Komplex, der aus zwei flächenverknüpften Oktaedern (drei Hydroxo- bzw. drei Oxobrücken) besteht; die [N<sub>3</sub>RuO<sub>3</sub>RuN<sub>3</sub>]-Gerüste haben jeweils idealisierte  $D_{3h}$ -Symmetrie.

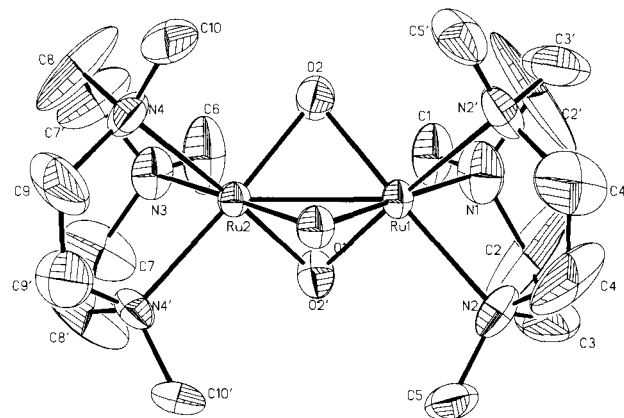


Abb. 1. Struktur des Kations **1** von **1a**. Die Struktur des Kations **3** von **3a** ist ähnlich und hier nicht abgebildet. Die Bezeichnung der Atome sind in beiden Strukturen gleich. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°] in **1**: Ru1-Ru2 2.401(2), Ru1-O1 1.96(1), Ru1-O2 1.967(7), Ru1-N1 2.22(2), Ru1-N2 2.20(1), Ru2-O1 1.943(9), Ru2-O2 1.950(7), Ru2-N3 2.17(1), Ru2-N4 2.18(1); Ru1-O1-Ru2 76.0(3), Ru1-O2-Ru2 75.5(3), N-Ru-N (Mittel) 82.4(5), O-Ru-O (Mittel) 86.7(5), N-Ru-O (Mittel) 95.6(5). – Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°] in **3**: Ru1-Ru2 2.363(2), Ru1-O1 1.937(9), Ru1-O2 1.918(7), Ru1-N1 2.15(1), Ru1-N2 2.136(9), Ru2-O1 1.899(9), Ru2-O2 1.919(7), Ru2-N3 2.14(1), Ru2-N4 2.14(1); Ru1-O1-Ru2 76.1(3), Ru1-O2-Ru2 76.0(3), N-Ru-N (Mittel) 82.2(4), O-Ru-O (Mittel) 86.5, N-Ru-O (Mittel) 95.7.

**2** hat eine analoge Struktur mit drei ( $\mu$ -OH)-Brücken<sup>[4]</sup>. Ein Vergleich der Ru ··· Ru-Abstände in **1** und **3** mit denen im Kation **4** von **4a**<sup>[5]</sup> zeigt, daß in **1** und **3** direkte Ru–Ru-Bindungen auftreten, während in den diamagnetischen [Ru<sup>II</sup>( $\mu$ -OH)<sub>3</sub>Ru<sup>II</sup>]<sup>0</sup>-Komplexen (wie **4**) keine derartige Bindung existiert (Ru ··· Ru  $\approx$  2.98 Å)<sup>[5,6]</sup>.

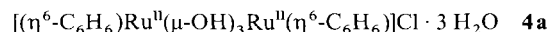


Abbildung 2 zeigt das MO-Schema für flächenverknüpfte Oktaeder in  $D_{3h}$ -Symmetrie<sup>[7]</sup>. Ein bindendes  $\sigma$ - ( $a_1'$ ) und zwei entartete, bindende  $\pi$ -Orbitale ( $e'$ ) und die entsprechenden antibindenden Orbitale ( $a_2''$ ,  $e''$ ) können aus den  $t_{2g}$ -Atomorbitalen der Ru-Zentren konstruiert werden. In Ru<sub>2</sub><sup>II</sup>-Komplexen sind diese Orbitale besetzt, die resultierende Ru ··· Ru-Bindungsordnung (BO) ist daher Null; in **1** beträgt die formale BO 0.5, in **2** dann 1.0, und in **3** ist sie 2.0. Der Ru-Ru-Abstand in **1** und **3** nimmt mit zunehmender Oxidationsstufe der Ru-Zentren ab.

Das magnetische Verhalten dieser Komplexe ist mit dem MO-Schema (Abb. 2) in Einklang: Die Ru<sub>2</sub><sup>II</sup>-Spezies wie **4a** sind diamagnetisch ( $d^6$ -low-spin-Konfiguration an jedem Ru<sup>II</sup>-Zentrum), **1a** hat ein temperaturunabhängiges magnetisches Moment im Bereich 93 K bis 293 K ( $\mu = 1.73\text{ }\mu_B$ ), das einem ungepaarten Elektron pro Zweikern-Einheit entspricht; **2a** ist diamagnetisch, und **3a** zeigt ein temperaturabhängiges magnetisches Moment. Bei 293 K entspricht es nahezu zwei ungepaarten Elektronen pro zweikerniger Einheit.