

Dichloro(pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium – neuartige Dichotomie einer Molekülstruktur **

Von Ulrich Kölle*, Janusz Kossakowski, Norbert Klaff, Lars Wesemann, Ulli Englert und Gerhard E. Herberich

Die Titelverbindung $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}_2\}_2]$, ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) **1**^[1, 2], ist ein vielverwendetes Reagens für die Herstellung von Cp^*Ru -Sandwich- und insbesondere Halbsandwich-Verbindungen^[3–7]. Obgleich die Löslichkeit des Komplexes in halogenierten Kohlenwasserstoffen und die osmotrische Molmassenbestimmung in Chloroform^[6b] gegen das Vorliegen eines Polymers sprechen, wird die Verbindung durchgehend als solches angesehen^[8]. Wir berichten über Strukturuntersuchungen an **1**^[9] sowie am analog aufgebauten Komplex $[\{\text{Cp}'\text{RuCl}_2\}_2]$ **2**^[10] ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$) und dem Bromderivat $[\{\text{Cp}^*\text{RuBr}_2\}_2]$ **3**^[6b].

Bei der Herstellung aus $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und Cp^*H in Methanol^[11] oder Ethanol^[12] fällt **1** als rotbraunes, mikrokristallines Pulver aus, welches allen Kristallisationsversuchen widerstand. Wird dieses jedoch durch Chromatographie an silyliertem Kieselgel^[12] (Laufmittel Ether/Methylenchlorid) gereinigt, so können für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle^[11] durch Diffusion von Ether in eine konzentrierte Methylenchloridlösung von **1** erhalten werden. **2** und **3** kristallisieren ohne vorherige chromatographische Reinigung.

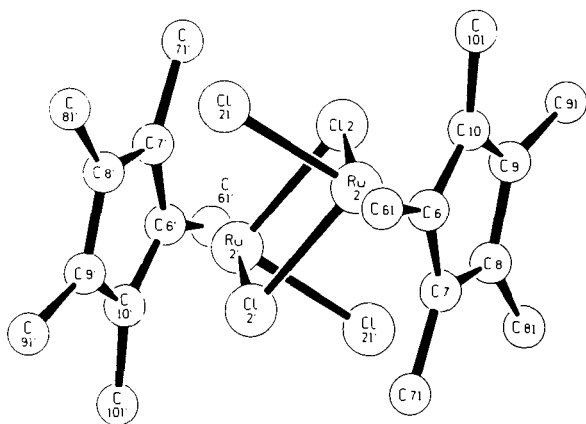


Abb. 1. Schakal-Darstellung der Struktur des Isomers **1b** im Kristall.

Die Strukturbestimmung^[13–15] ergab, wie zu erwarten, für alle drei Verbindungen jeweils Dimere. Als Besonderheit treten in den Kristallen von **1** zu gleichen Teilen die Formen **1a** und **1b** (Abb. 1) mit stark unterschiedlichen Ru-Cl-Abständen und Ru-Cl-Ru-Winkeln sowie Ru-Ru-Abständen von 2.93 bzw. 3.75 Å (Abb. 2) auf, welche die Lagen 000 und $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ (**1a**) bzw. $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{2}00$ (**1b**) der monoklinen Elementarzelle besetzen. Die zentralen Bindungsparameter von **1a** und **1b** sind so unterschiedlich, daß es berechtigt erscheint, von zwei „Deformationsisomeren“ zu sprechen. Die Molekülgeometrien der Verbindungen **2** und **3**, deren Kristalle aus nur einer Form zusammengesetzt sind, entsprechen der des Isomers **1a** (Tabelle 1).

Die unterschiedlichen Ru-Ru-Abstände in den Isomeren legen eine starke Austauschwechselwirkung der beiden unge-

[*] Prof. Dr. U. Kölle, Dr. J. Kossakowski, Dr. N. Klaff, Dr. L. Wesemann, Dr. U. Englert, Prof. Dr. G. E. Herberich
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Prlet-Straße 1, W-5100 Aachen.

*** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Der Firma Johnson-Matthey danken wir für eine Spende von $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

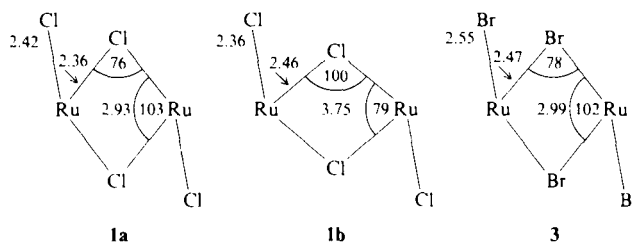


Abb. 2. Ru-Halogen-Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **1a**, **1b** und **3** im Vergleich.

Tabelle 1. Abstände [Å] und Bindungswinkel [°] in **1–3**[a].

	1a	1b	2	3
Ru-Ru	2.930(1)	3.752(1)	2.9256(3)	3.098(2)
Ru-X _T	2.418(2)	2.365(2)	2.3619(6)	2.543(2)
Ru-X _B	2.366(1)	2.445(1)	2.4147(6)	2.479(2)
R-C _{Cp} [b]	2.191	2.173	2.191	2.178
				2.194
Ru-X _B -Ru[b]	76.50(4)	100.24(5)	76.53(2)	76.25
X _B -Ru-X _B [b]	103.50(4)	79.76(5)	103.47(2)	102.76
X _T -Ru-X _B [b]	89.99(6)	91.50(6)	89.56(2)	90.30

[a] X_T = terminales Halogen, X_B = verbrückendes Halogen, C_{Cp} = C-Atome des C₅-Liganden. [b] Gemittelte Werte.

paarten Spins der d⁵-Low-spin-Ru-Zentren^[16] in **1a** nahe; in **1b**, in dem der Metall-Metall-Abstand dem nichtbindenden Rh-Rh-Abstand im analogen Rh-Komplex $[\{\text{Cp}^*\text{RhCl}_2\}_2]$ **4**^[17] (3.712 Å) entspricht, sollte keine Wechselwirkung auftreten, d. h. dieses Isomer wäre paramagnetisch. Dies wird durch Festkörper-CP/MAS-NMR-Spektroskopie an **1**^[18] erhärtet: Im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum treten Signale bei δ = 2 und 18 bzw. δ = 13 und 246 auf, die jeweils einem der beiden Isomere zuzuordnen sind und von denen diejenigen bei tieferem Feld das für NMR-Signale paramagnetischer Verbindungen charakteristische δ ~ 1/T-Verhalten aufweisen. Entsprechend sind auch im IR-Spektrum von **1** (CsI-Preßling) im Gegensatz zu **4** die den M-Cl-Schwingungen zuzuordnenden Banden bei 292/309 und 260/275 cm⁻¹ aufgespalten. Dies korreliert mit den unterschiedlichen Abständen des Ru-Atoms zu den terminalen Chloro-Liganden in **1a** und **1b** (Tabelle 1).

Schließlich liefert das Auftreten eines dia- und eines paramagnetischen Isomers eine Erklärung für die Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Signale von **1** und **2**, in geringerem Maße auch von **3**, in Lösung (Abb. 3). In Dichlormethan beobachtet man im Temperaturbereich 190–350 K ein reversibel zwischen δ = 1.6 und 8 wanderndes Resonanzsignal^[19]

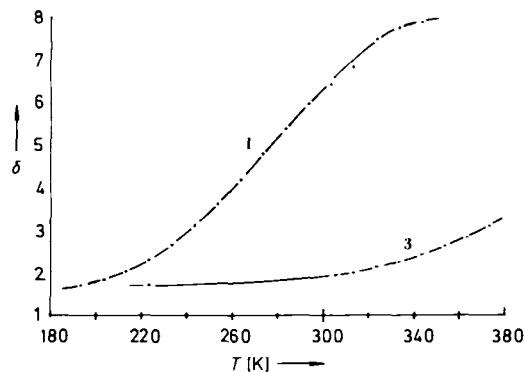


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-chemischen Verschiebung von **1** und **3**. Lösungsmittel CD₂Cl₂, Standard: CH₂Cl₂ extern (δ = 5.32).

mit entsprechender Linienbreite (2.7 Hz bei 190 K, 41 Hz bei 350 K). Suszeptibilitätsmessungen an festen Proben von **1**^[16] ergaben ein im relevanten Temperaturbereich nahezu konstantes effektives magnetisches Moment (2.24 μ_B bei 295 K, 2.22 μ_B bei 95 K). Somit bleibt als Ursache für die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung entweder eine Dissoziation in paramagnetische Monomere oder eine temperaturabhängiges Gleichgewicht der Deformationsisomere **1a/1b**. Da wir keine Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung in der durch eine Dissoziation geforderten Größenordnung^[20] feststellen konnten, dürfte zumindest im Temperaturbereich bis Raumtemperatur der zweite Grund ausschlaggebend sein, wobei **1a** die energieärmere Form ist^[21]. Dies bedeutet, daß die Isomere auch in Lösung vorliegen. Gleiches gilt auch für **2**, dessen vier ¹H-NMR-Signale in CD₂Cl₂ eine analoge Temperaturabhängigkeit zeigen, obwohl im Kristall nur eine Form vorliegt. Offenbar verhindert die oft günstigere Packung des Tetramethylethyl-Liganden, daß beide Isomere auskristallisieren. Für **3** deutet sich oberhalb der Raumtemperatur ein entsprechendes Verhalten an (Abb. 3). Die Bromverbindung erscheint im NMR-Spektrum bei Raumtemperatur diamagnetisch; eine paramagnetische Form ist wesentlich energiereicher.

Die in den Kristallen von **1** beobachtete Deformationsisomerie entspricht dem Übergang vom wechselwirkenden zum wechselwirkungsfreien Gerüst kantenverknüpfter oktaedrischer Komplexe. Die Metall-Metall-Abstände in einer großen Anzahl strukturell untersuchter Komplexe dieses Typs^[22] liegen um 2.8 Å für den wechselwirkenden (d¹-d⁵) und um 3.7 Å für den nicht wechselwirkenden (> d⁶) Fall. Die d⁵-d⁵-Low-spin-Konfiguration in **1** läßt eine nur schwache Wechselwirkung der beiden ungepaarten Elektronen an jedem Ru-Atom erwarten. Dadurch können beide Molekülgeometrien, die durch die schwache Ru-Ru-Bindung dominierte und die durch die Abstoßung zwischen den Cl-Liganden bestimmte, nebeneinander auftreten.

Eingegangen am 8. Oktober 1990 [Z 4234]

CAS-Registry-Nummern:

1, 130273-60-8; **2**, 133191-77-2; **3**, 133227-84-6; RuCl₃·nH₂O, 14898-67-0; C₄Me₄EtH, 57693-77-3.

- [1] T. Don Tilley, R. H. Grubbs, J. E. Bercaw, *Organometallics* 3 (1984) 274.
- [2] N. Oshima, H. Suzuki, Y. Moro-Oka, *Chem. Lett.* 1984, 1161.
- [3] a) M. Hidai, K. Imagawa, G. Cheng, Y. Mizobe, Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *Chem. Lett.* 1986, 1299; b) N. Oshima, H. Suzuki, Y. Moro-Oka, H. Nagashima, K. Itoh, *J. Organomet. Chem.* 314 (1988) C46; c) H. Suzuki, H. Omoro, Y. Moro-Oka, *Organometallics* 7 (1988) 2579.
- [4] a) B. K. Campion, R. H. Heyn, T. Don Tilley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 278; b) S. D. Loren, B. K. Campion, R. H. Heyn, T. Don Tilley, B. E. Bursten, K. W. Luth, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4712; c) B. K. Campion, R. H. Heyn, T. Don Tilley, *Organometallics* 9 (1990) 1106.
- [5] a) P. J. Fagan, M. D. Ward, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1698; b) M. D. Ward, P. J. Fagan, J. C. Calabrese, D. C. Johnson, *ibid.* 111 (1989) 1719; c) P. J. Fagan, W. S. Mahoney, J. C. Calabrese, *Organometallics* 9 (1990) 1843.
- [6] a) U. Kölle, J. Kossakowski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 459; b) U. Kölle, J. Kossakowski, *J. Organomet. Chem.* 362 (1989) 383; c) U. Kölle, J. Kossakowski, R. Boese, *ibid.* 378 (1989) 449; d) U. Kölle, M. H. Wang, *Organometallics* 9 (1990) 195; e) U. Kölle, B.-S. Kang, G. Raabe, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 386 (1990) 261; f) U. Kölle, B.-S. Kang, U. Thewalt, *ibid.* 386 (1990) 267; g) U. Kölle, J. Kossakowski, G. Raabe, *Angew. Chem.* 102 (1990) 839; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 773.
- [7] B. Chaudret, F. A. Jalon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 711.
- [8] vgl. *Aldrichimica Acta* 23 (1990) 26, zit. Lit.
- [9] Siehe auch: U. Kölle, N. Klaff, L. Wesemann, G. E. Herberich, *Abstr. 22. Hauptversammlung GDCh*, Bonn 1989.
- [10] Die Verbindung **2** entsteht analog zu **1** aus RuCl₃·nH₂O und C₄Me₄EtH in Methanol. ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 6.52(30) (CH₃), 6.11(30) (CH₃), 4.65(12) (CH₂CH₃), 3.60(35) (CH₂CH₃). Die Zahlenangaben in Klammern sind $\Delta\nu$ -Werte in Hz.
- [11] Bei schneller Kristallisation aus CH₂Cl₂/Et₂O tritt neben den rautenförmigen, auf dem Diffraktometer untersuchten Kristallen noch eine nadelige Form auf, die nur schwache Reflexe lieferte. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Substanz dimorph ist.

[12] Kieselgel (Merck-60) wird in CH₂Cl₂ mit Me₃SiCl behandelt, abgesaugt, gewaschen und getrocknet.

- [13] **1**: Raumgruppe *P2₁*, *c*, *Z* = 8; *a* = 16.754(4), *b* = 9.192(4), *c* = 15.828(4) Å, β = 109.59(2)°, *V* = 2296.4(3) Å³, μ = 17.654 cm⁻¹; ENRAF-Nonius-CAD4, MoK α -Strahlung (λ = 0.7107 Å, Graphitmonochromator), 4896 Reflexe, ω -Scan mit $0 < 2\theta < 30^\circ$; empirische Absorptionskorrektur; Strukturlösung mit Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden, anisotrope Verfeinerung aller Nicht-H-Atome, H-Atome als „riding atoms“; *R* = 0.036, *R_w* = 0.044 mit *w* = 1/ $\sigma^2(F_o)$ für 235 Variable bei 3027 unabhängigen Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$ [15b].
- [14] **2**: Raumgruppe *P2₁*, *n*, *Z* = 2; *a* = 7.983(6), *b* = 14.816(3), *c* = 11.123(3) Å, β = 109.64(3)°, *V* = 1237(2) Å³, μ = 16.43 cm⁻¹; ENRAF-Nonius CAD4, MoK α -Strahlung (λ = 0.7093 Å, Graphitmonochromator), 4532 Reflexe, ω -Scan mit $3 < 2\theta < 29^\circ$; empirische Absorptionskorrektur; Strukturlösung mit Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden, anisotrope Verfeinerung aller Nicht-H-Atome, H-Atome als „riding atoms“; *R* = 0.027, *R_w* = 0.035 mit *w* = 1/ $\sigma^2(F_o)$ für 127 Variable bei 2820 unabhängigen Reflexen mit $I > 2\sigma(I)$ [15b].
- [15] a) **3**: Raumgruppe *P2₁*, *c*, *Z* = 6; *a* = 8.353(4), *b* = 15.526(4), *c* = 27.876(6) Å, β = 92.14(3)°, *V* = 3612.6(38) Å³, μ = 89.089 cm⁻¹; ENRAF-Nonius CAD4, MoK α -Strahlung (λ = 0.7107 Å, Graphitmonochromator), 11 565 Reflexe (4784 unabhängige), ω -Scan mit $0 < 2\theta < 30^\circ$; empirische Absorptionskorrektur; Strukturlösung mit Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden, anisotrope Verfeinerung aller Nicht-H-Atome, H-Atome als „riding atoms“; *R* = 0.064, *R_w* = 0.074 mit *w* = 1/ $\sigma^2(F_o)$ für 235 Variable bei 3019 unabhängigen Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$ [15b]. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55259, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [16] Für die Suszeptibilitätsmessung (Faraday-Waage, 3.4–328 K) wurden aus einer wie oben kristallisierten Probe rhombenförmige Kristalle ausgelesen, am Diffraktometer die Elementarzelle überprüft und vor der Einwaage in die Quarzampulle zerkleinert (H. Lucken, U. Kölle, unveröffentlicht.)
- [17] M. W. Churchill, S. A. Julis, F. J. Rotella, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 1137.
- [18] R. Benn, H. Gröndey, U. Kölle, *J. Magn. Reson.* 89 (1990) 375.
- [19] Gemessen in einem doppelwandigen NMR-Rohr, wobei sich die Lösung von **1** im Innenrohr, ein Gemisch aus CHCl₃/CDCl₃ als Standard im Außenrohr befindet.
- [20] Aus der mittleren chemischen Verschiebung (δ = 5.0) einer 0.1 M Lösung von **1** in CDCl₃ bei 306 K und den Werten für das diamagnetische Dimer ($\delta \approx 2$) und ein paramagnetisches Monomer ($\delta \approx 25$) ergibt sich eine Gleichgewichtskonstante *K* = [Mon]²/[Dim] von 2·10⁻³ M. Eine Verdünnung von 10⁻¹ auf 1.2·10⁻² M sollte das NMR-Signal um $\Delta\delta$ = 4.2 verschieben. Die Verschiebung beträgt jedoch nur ca. $\Delta\delta \approx 0.1$, nahe der Fehlergrenze.
- [21] Anpassung eines Zweikomponentenmodells an die Kurve der Abbildung 2 ergab als Parameter $\delta_{\text{diam}} = 1.4$, $\delta_{\text{param}} = C/T$ mit *C* = 6500 ppm K⁻¹, $\Delta H^\circ = 15$ kJ mol⁻¹, $\Delta S^\circ = 40.5$ J mol⁻¹ K⁻¹.
- [22] F. A. Cotton, *Polyhedron* 6 (1987) 667.

Die Nickel-katalysierte Cyclotrimerisierung von Malonitril und der Dicyanmethanid-überbrückte anionische Ni^{II}-Komplex $\{[\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-NCCHCN})]_2\}^{2-}$

Von Gregorio López*, Gregorio Sánchez, Gabriel García, José Ruiz, Joaquín García, M. Martínez-Ripoll, A. Vegas und Juan A. Hermoso

Malonitril ist genügend acid, um zum mesomeriestabilisierten Dicyanmethanid-Anion [CH(CN)₂]⁻ (Grenzstrukturen A) deprotoniert werden zu können. In Dicyanmethanid-Übergangsmetallkomplexen^[1] ist das Metall normalerweise

[*] Prof. G. López, Dr. G. Sánchez, Dr. G. García, Dr. J. Ruiz, J. García Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Murcia E-30071 Murcia (Spanien)

Prof. M. Martínez-Ripoll, Dr. A. Vegas, J. A. Hermoso Instituto de Química-Física „Rocasolano“-CSIC, Madrid.

[**] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (Projekt PB87-0690) gefördert. J. G. dankt der Dirección Regional de Educación y Universidad de Murcia für ein Forschungsstipendium.