

# 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**<sup>[11, 21]</sup>, ist ein vielverwendetes Reagens für die Herstellung von  $\text{Cp}^*\text{Ru}$ -Sandwich- und insbesondere Halbsandwich-Verbindungen<sup>[3–7]</sup>. Obgleich die Löslichkeit des Komplexes in halogenierten Kohlenwasserstoffen und die osmotometrische Molmassenbestimmung in Chloroform<sup>[6b]</sup> gegen das Vorliegen eines Polymers sprechen, wird die Verbindung durchgehend als solches angesehen<sup>[8]</sup>. Wir berichten über Strukturuntersuchungen an **1**<sup>[9]</sup> sowie am analog aufgebauten Komplex  $\{[\text{Cp}'\text{RuCl}_2]_2\}$  **2**<sup>[10]</sup> ( $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ ) und dem Bromderivat  $\{[\text{Cp}^*\text{RuBr}_2]_2\}$  **3**<sup>[6b]</sup>.

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

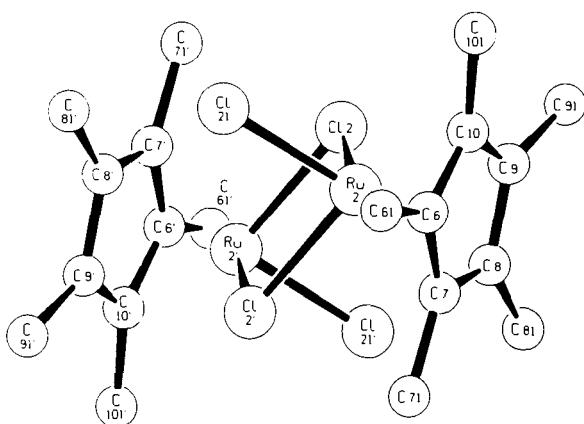


Abb. 1. Schakal-Darstellung der Struktur des Isomers **1b** im Kristall.

Die Strukturbestimmung<sup>[13–15]</sup> 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-

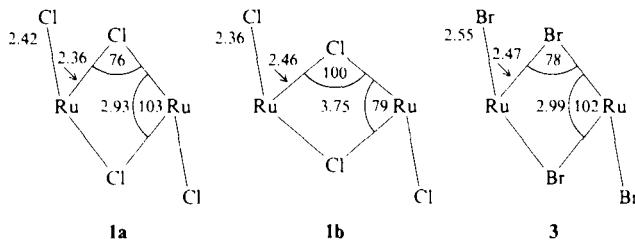


Abb. 2. Ru-Halogens-Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **1a**, **1b** und **3** im Vergleich.

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

	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Ru-Ru	2.930(1)	3.752(1)	2.9256(3)	3.098(2)
Ru-X <sub>t</sub>	2.418(2)	2.365(2)	2.3619(6)	2.543(2)
Ru-X <sub>n</sub>	2.366(1)	2.445(1)	2.4147(6)	2.479(2)
R-C <sub>cp</sub> [b]	2.191	2.173	2.191	2.178
Ru-X <sub>t</sub> -Ru-X <sub>n</sub> [b]	76.50(4)	100.24(5)	76.53(2)	76.25
X <sub>n</sub> -Ru-X <sub>n</sub> [b]	103.50(4)	79.76(5)	103.47(2)	102.76
X <sub>t</sub> -Ru-X <sub>n</sub> [b]	89.99(6)	91.50(6)	89.56(2)	90.30

[a] X<sub>t</sub> = terminales Halogen, X<sub>n</sub> = verbrückendes Halogen, C<sub>cp</sub> = C-Atome des C<sub>5</sub>-Liganden. [b] Gemittelte Werte.

paartren Spins der d<sup>5</sup>-Low-spin-Ru-Zentren<sup>[16]</sup> 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**<sup>[17]</sup> (3.712 Å) entspricht, sollte keine Wechselwirkung auftreten, d. h. dieses Isomer wäre paramagnetisch. Dies wird durch Festkörper-CP/MAS-NMR-Spektroskopie an **1**<sup>[18]</sup> erhärtet: Im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-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<sup>-1</sup> 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 <sup>1</sup>H-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<sup>[19]</sup>.

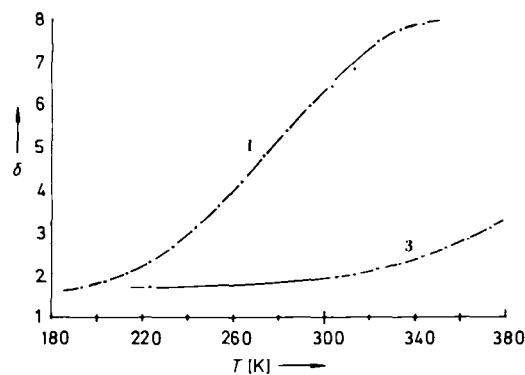


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der <sup>1</sup>H-NMR-chemischen Verschiebung von **1** und **3**. Lösungsmittel  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , Standard:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extern ( $\delta = 5.32$ ).

[\*] 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-Pirlet-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  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

mit entsprechender Linienbreite (2.7 Hz bei 190 K, 41 Hz bei 350 K). Suszeptibilitätsmessungen an festen Proben von **1**<sup>[16]</sup> ergaben ein im relevanten Temperaturbereich nahezu konstantes effektives magnetisches Moment (2.24  $\mu_B$  bei 295 K, 2.22  $\mu_B$  bei 95 K). Somit bleibt als Ursache für die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung entweder eine Dissoziation in paramagnetische Monomere oder ein temperaturabhängiges Gleichgewicht der Deformationsisomere **1a/b**. Da wir keine Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung in der durch eine Dissoziation geforderten Größenordnung<sup>[20]</sup> feststellen konnten, dürfte zumindest im Temperaturbereich bis Raumtemperatur der zweite Grund ausschlaggebend sein, wobei **1a** die energieärmer Form ist<sup>[21]</sup>. Dies bedeutet, daß die Isomere auch in Lösung vorliegen. Gleicher gilt auch für **2**, dessen vier  $^1\text{H}$ -NMR-Signale in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  eine analoge Temperaturabhängigkeit zeigen, obwohl im Kristall nur eine Form vorliegt. Offenbar verhindert die oft günstigere Packung des Tetramethylthylethyl-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<sup>[22]</sup> liegen um 2.8 Å für den wechselwirkenden ( $d^1-d^5$ ) und um 3.7 Å für den nicht wechselwirkenden ( $>d^6$ ) Fall. Die  $d^5-d^5$ -Low-spin-Konfiguration in **1** läßt eine nur schwache Wechselwirkung der beiden ungepaarten Elektronen an jedem Ru-Atom erwarten. Dadurch können beide Molekülgemessen, 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;  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 14898-67-0;  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{EtH}$ , 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. Jalón, *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  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{EtH}$  in Methanol.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta = 6.52(30)$  ( $\text{CH}_3$ ), 6.11(30) ( $\text{CH}_3$ ), 4.65(12) ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.60(35) ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). Die Zahlengaben in Klammern sind  $\Delta\nu$ -Werte in Hz.
- [11] Bei schneller Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  tritt neben den rautenförmigen, auf dem Diffraktometer untersuchten Kristalliten 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  behandelt, abgesaugt, gewaschen und getrocknet.
- [13] **1**: Raumgruppe  $P2_1$ ,  $c$ ,  $Z = 8$ ;  $a = 16.754(4)$ ,  $b = 9.192(4)$ ,  $c = 15.828(4)$  Å,  $\beta = 109.59(2)$ ,  $V = 2296.4(3)$  Å $^3$ ,  $\mu = 17.654 \text{ cm}^{-1}$ ; ENRAF-Nonius-CAD4, Mo $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.7107$  Å, Graphitmonochromator), 4896 Reflexe,  $\omega$ -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  $w = 1/\sigma^2(F_0)$  für 235 Variable bei 3027 unabhängigen Reflexen mit  $I > 3\sigma(I)$ [15 b].
- [14] **2**: Raumgruppe  $P2_1$ ,  $n$ ,  $1$ ,  $Z = 2$ ;  $a = 14.816(3)$ ,  $b = 11.123(3)$  Å,  $\beta = 109.64(3)$ ,  $V = 1237(2)$  Å $^3$ ,  $\mu = 16.43 \text{ cm}^{-1}$ ; ENRAF-Nonius CAD4, Mo $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.7093$  Å, Graphitmonochromator), 4532 Reflexe,  $\omega$ -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  $w = 1/\sigma^2(F_0)$  für 127 Variable bei 2820 unabhängigen Reflexen mit  $I > 2\sigma(I)$ [15 b].
- [15] a) **3**: Raumgruppe  $P2_1$ ,  $c$ ,  $Z = 6$ ;  $a = 8.353(4)$ ,  $b = 15.526(4)$ ,  $c = 27.876(6)$  Å,  $\beta = 92.14(3)$ ,  $V = 3612.6(38)$  Å $^3$ ,  $\mu = 89.089 \text{ cm}^{-1}$ ; ENRAF-Nonius CAD4, Mo $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.7107$  Å, Graphitmonochromator), 11 565 Reflexe (4784 unabhängige),  $\omega$ -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  $w = 1/\sigma^2(F_0)$  für 235 Variable bei 3019 unabhängigen Reflexen mit  $I > 3\sigma(I)$ [15 b]. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturerorschungen 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. Grondey, U. Kölle, *J. Magn. Reson.* 89 (1990) 375.
- [19] Geniessen in einem doppelwandigen NMR-Rohr, wobei sich die Lösung von **1** im Innenrohr, ein Gemisch aus  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CDCl}_3$  als Standard im Außenrohr befindet.
- [20] Aus der mittleren chemischen Verschiebung ( $\delta = 5.0$ ) einer 0.1 m Lösung von **1** in  $\text{CDCl}_3$  bei 306 K und den Werten für das diamagnetische Dimer ( $\delta \geq 2$ ) und ein paramagnetisches Monomer ( $\delta \geq 25$ ) ergibt sich eine Gleichgewichtskonstante  $K = [\text{Mon}]^2 / [\text{Dim}]$  von  $2 \cdot 10^{-3}$  m. Eine Verdünnung von  $10^{-1}$  auf  $1.2 \cdot 10^{-2}$  m sollte das NMR-Signal um  $\Delta\delta = 4.2$  verschoben. Die Verschiebung beträgt jedoch nur ca.  $\Delta\delta = 0.1$ , nahe der Fehlergrenze.
- [21] Anpassung eines Zweikomponentenmodells an die Kurve der Abbildung 2 ergab als Parameter  $\delta_{(\text{obs})} = 1.4$ ,  $\delta_{(\text{para})} = C \cdot T$  mit  $C = 6500 \text{ ppm K}^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger = 15 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = 40.5 \text{ J mol}^{-1}\text{K}$ .
- [22] F. A. Cotton, *Polyhedron* 6 (1987) 667.

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

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  $[\text{CH}(\text{CN})_2]^\ominus$  (Grenzstrukturen A) deprotoniert werden zu können. In Dicyanmethanid-Übergangsmetallkomplexen<sup>[1]</sup> 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.