

**[Cp\*Ru(acac)] – kein koordinativ ungesättigter, stabiler 16-Valenzelektronen-Komplex\*\***

Von Michael E. Smith, Frederick J. Hollander und Richard A. Andersen\*

Einer kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit war zu entnehmen, daß den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse zufolge [Cp\*Ru(acac)] (Cp\* =  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) ein koordinativ ungesättigter 16-Valenzelektronen-Komplex ist, in dem der von der Ru-Cp\*-Normalen und der Ru-O-O-Ebene eingeschlossene Winkel deutlich von 180° abweicht<sup>[1]</sup>. Kölle et al. stellten damals fest: „[Cp\*Ru(acac)] weist im Kristall zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit auf und zeigt nicht die bei acac-Komplexen oft beobachtete intermolekulare Metall-acac-Wechselwirkung (kürzester intermolekularer Abstand, Ru...C13, > 5 Å)“. Die Autoren untermauerten diese Befunde durch erste Ergebnisse von Extended-Hückel-Rechnungen, wonach die Stabilität der gewinkelten Anordnung zumindest zum Teil auf den großen HOMO-LUMO-Abstand des Moleküls zurückzuführen ist.

Wir haben kürzlich monomeres [Cp\*Co(acac)] und [Cp\*Ni(acac)] röntgenographisch untersucht und konnten die zuvor erwähnte Abweichung von der linearen Anordnung in diesen Fällen nicht bestätigen<sup>[2]</sup>. Diese Beobachtungen waren nun für uns Anlaß, die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von [Cp\*Ru(acac)] in Zweifel zu ziehen. Dazu wurden die Atomkoordinaten von der Cambridge Structural Database eingeholt<sup>[3]</sup>. Ein Packungsdiagramm (ORTEP<sup>[4]</sup>) zeigte, daß die Röntgenstrukturdaten von [Cp\*Ru(acac)] nicht korrekt interpretiert worden waren. Ein Blick auf die Elementarzelle (Abb. 1) zeigt, daß tatsächlich zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit vorhanden sind, aber diese sind über je ein Inversionszentrum zu Dimeren verknüpft, und jedes Rutheniumatom ist an das  $\gamma$ -Kohlenstoffatom der symmetrieäquivalenten acac-Gruppe gebunden. Die Abstände Ru1...C13 und Ru2...C28 betragen 2.418 bzw. 2.417 Å. Die Geometrie der Dimere ist nahezu identisch mit der des isoelektronischen Dikations in [Cp\*Rh<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>[5]</sup>. Der entsprechende Rh...C-Abstand beträgt hier 2.287(6) Å, ist also um 0.13 Å kürzer als im neutralen Rutheniumkomplex, was möglicherweise auf die kationische Natur des Rhodiumzentrums zurückgeführt werden kann.

Interpretiert man die veröffentlichten Strukturdaten daher neu, so gelangt man zu dem Schluß, daß die gewinkelte

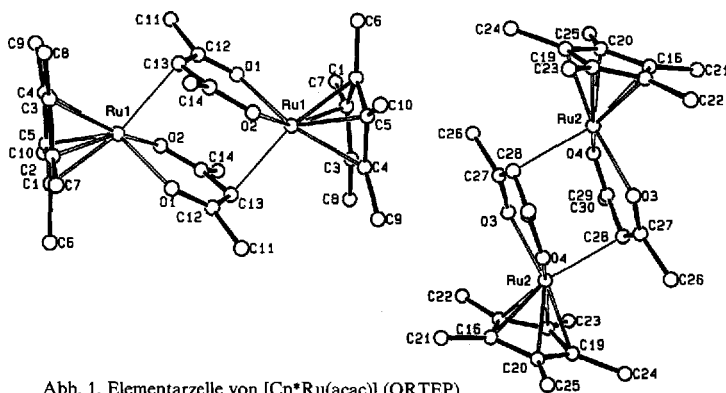


Abb. 1. Elementarzelle von [Cp\*Ru(acac)] (ORTEP).

Anordnung von [Cp\*Ru(acac)] auf eine Wechselwirkung des Rutheniumatoms mit dem  $\gamma$ -Kohlenstoffatom der acac-Gruppe eines symmetrieäquivalenten [Cp\*Ru(acac)]-Moleküls zurückzuführen ist. Das Rutheniumzentrum vermeidet es also, koordinativ ungesättigt zu sein.

Eingegangen am 23. April 1993

- [1] U. Kölle, J. Kossakowski, G. Raabe, *Angew. Chem.* **1990**, *120*, 839; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 773.
- [2] M. E. Smith, unveröffentlicht.
- [3] Adresse: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Großbritannien).
- [4] C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, USA, **1965**.
- [5] W. Rigby, H. B. Lee, P. M. Bailey, J. A. McCleverty, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 387.

### Stellungnahme\*

Bei der Interpretation der Festkörperstruktur von [Cp\*Ru(acac)] ist uns offensichtlich ein Fehler unterlaufen: Der intermolekulare Abstand Ru...C13 wurde falsch bestimmt. Eine große Zahl weiterer Ergebnisse, die wir in der Zwischenzeit von Derivaten der Verbindung erhalten haben, zeigten deren valenzungesättigten Charakter in Lösung sowie eine NMR-spektroskopisch bestimmbare Inversion am Metall. Hierüber werden wir in Kürze ausführlich berichten.

[\*] Prof. R. A. Andersen, M. E. Smith, Dr. F. J. Hollander  
Department of Chemistry  
University of California, Berkeley, CA 94720 (USA)  
Telefax: Int. + 510/642-8369

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert (Promotionsstipendium für M. E. S.). – Hacac = Acetylaceton.

[\*] Prof. Dr. U. Kölle  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Templergraben 55, D-52062 Aachen  
Telefax: Int. + 241/87-1984  
Dr. G. Raabe  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen