

# Die Molekül- und Kristallstruktur von $C_6H_6RuC_8H_{12}$ — (Benzol)(1,5-cyclooctadien)ruthenium(0)

Hermann Schmid und Manfred L. Ziegler\*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
D-6900 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 270

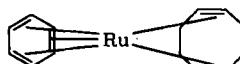
Eingegangen am 16. Mai 1975

Mittels Röntgenanalyse wurde die Struktur der Titelverbindung **1** bestimmt. Der Komplex kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 648.6 \pm 0.1$  pm,  $b = 1188.3 \pm 0.2$  pm,  $c = 1486.1 \pm 0.2$  pm,  $\beta = 91.43 \pm 0.02^\circ$ ,  $Z = 4$  ( $R = 0.034$ ). Im Komplexmolekül fungiert das Diolefin 1,5-Cyclooctadien als Vierelektronenligand, d. h. der Ligand ist über seine beiden Doppelbindungen an das zentrale Rutheniumatom  $\pi$ -gebunden. Der Sechselektronenligand Benzol vervollständigt die Koordination des Rutheniums.

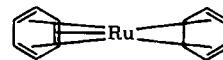
## The Crystal and Molecular Structure of $C_6H_6RuC_8H_{12}$ — (Benzene)(1,5-cyclooctadiene)ruthenium(0)

The crystal structure of the title compound **1** has been determined by X-ray diffraction. The complex crystallizes in the space group  $P2_1/n$ ,  $a = 648.6 \pm 0.1$  pm,  $b = 1188.3 \pm 0.2$  pm,  $c = 1486.1 \pm 0.2$  pm,  $\beta = 91.43 \pm 0.02^\circ$ ,  $Z = 4$  ( $R = 0.034$ ). In the molecule the diolefin 1,5-cyclooctadiene functions as a four electron ligand, that is the ligand is  $\pi$ -bonded to the central ruthenium atom with its two double bonds. The coordination of the ruthenium is completed by the six electron ligand benzene.

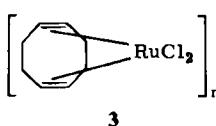
Nach der sogenannten Isopropyl-Grignard-Methode gelang es Müller und Fischer<sup>1)</sup>, die Verbindung (Benzol)(1,5-cyclooctadien)ruthenium(0) (**1**) im Gemisch mit (Benzol)-(1,3-cyclohexadien)ruthenium(0) (**2**) durch Umsetzung von polymerem Dichloro(1,5-cyclooctadien)ruthenium(II) (**3**) und 1,3-Cyclohexadien in Gegenwart von  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$  herzustellen. Die Reindarstellung von **1** gelang erstmalig durch Grignard-Reaktion von polymerem (Benzol)dichlororuthenium(II) (**4**) mit 1,5-Cyclooctadien<sup>2)</sup>.



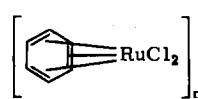
**1**



**2**



**3**



**4**

Die vorliegende Arbeit hat die Röntgenstrukturanalyse von **1** zum Gegenstand.

<sup>1)</sup> J. Müller und E. O. Fischer, J. Organomet. Chem. **5**, 275 (1966).

<sup>2)</sup> J. Müller, C. G. Kreiter, B. Mertschenk und St. Schmitt, Chem. Ber. **108**, 273 (1975).

## Intensitätsmessung

Ein Kristall der Größe  $0.1 \times 0.2 \times 0.4$  mm wurde unter Stickstoff in ein Debye-Scherrer-Röhrchen eingeschmolzen. Von ihm wurden Äquinclination-Weissenberg-Aufnahmen angefertigt, wobei die  $b$ -Achse Drehachse war (in Richtung der größten Ausdehnung des Kristalls). Die Weissenberg-Aufnahmen ( $Cu_{K\alpha}$ ) dienten zur Bestimmung der Raumgruppe (Auslösungen:  $0k0$  für  $k = 2n + 1$ ,  $h0l$  für  $h + l = 2n + 1$ ) und zur groben Bestimmung der Gitterkonstanten. Eine genaue Bestimmung letzterer erfolgte nach einem Ausgleichsverfahren<sup>3)</sup> mit den auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (AED) der Firma Siemens exakt gemessenen Theta-Werten von 81 Reflexen ( $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung). Es wurden insgesamt 2032 unabhängige von Null verschiedene Reflexe erhalten, wobei Reflexe, für die  $I < 2.586 \cdot \sigma(I)$  war, als nicht beobachtet angesehen wurden ( $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung,  $\Theta-2\Theta$ -Abstastung,  $\delta$ -Wert-Messung, vermessener  $2\Theta$ -Bereich:  $4.389 \leq 2\Theta \leq 54.999$ ). Die Intensitäten wurden in der üblichen Weise korrigiert, auf Absorptions- und Extinktionskorrektur wurde verzichtet.

## Strukturbestimmung

Die Struktur von 1 wurde mittels 3d-Patterson- und 3d-Fourier-Synthesen bestimmt. Die Lageparameter des Rutheniumatoms wurden einer 3d-Patterson-Synthese nach der Schwer-

Tab. 1. Atomkoordinaten in Bruchteilen der Elementarzelle sowie thermische Parameter von  $C_6H_6RuC_8H_{12}$  (1). Standardabweichungen (in Klammern) beziehen sich auf die jeweils letzte(n) Ziffer(n)

$A_{\text{Atom}}$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$a_{11}(h)$	$a_{22}$	$a_{33}$	$a_{12}$	$a_{13}$	$a_{23}$
Ru	0.46723(6)	0.36573(5)	0.74409(3)	1902(10)	475(3)	271(2)	26(5)	-39(3)	-31(2)
C(1)	0.3512(9)	0.4829(4)	0.65895(4)	2500(155)	445(38)	347(25)	-41(59)	-126(49)	-99(25)
C(2)	0.5279(2)	0.4515(4)	0.6246(4)	1957(134)	513(40)	351(24)	60(56)	24(45)	-116(25)
C(3)	0.5158(9)	0.3452(5)	0.5479(4)	2772(165)	770(52)	296(23)	-138(72)	192(49)	-29(27)
C(4)	0.5031(9)	0.2251(5)	0.5830(4)	2592(162)	671(46)	327(24)	234(68)	59(50)	-17(27)
C(5)	0.4096(9)	0.2193(4)	0.6760(4)	2500(153)	400(35)	334(23)	-40(57)	-22(47)	-3(25)
C(6)	0.2185(8)	0.2705(5)	0.6971(4)	2057(140)	500(40)	381(25)	237(57)	60(47)	22(25)
C(7)	0.0848(9)	0.3316(5)	0.6276(4)	1858(140)	726(48)	475(30)	66(63)	-180(50)	50(30)
C(8)	0.1339(9)	0.4582(5)	0.6295(4)	2170(153)	671(47)	473(31)	-199(66)	-124(54)	-35(31)
C(9)	0.7726(10)	0.3937(8)	0.8293(4)	2558(181)	1434(90)	413(31)	-26(103)	-260(58)	-6(43)
C(10)	0.7024(12)	0.2923(7)	0.8525(4)	3832(247)	1170(77)	369(30)	-822(111)	-417(71)	65(40)
C(11)	0.5004(13)	0.2790(6)	0.8859(4)	4889(276)	779(57)	297(26)	300(99)	-276(69)	-184(52)
C(12)	0.3764(10)	0.3746(8)	0.9010(4)	2576(172)	1439(83)	301(25)	-55(105)	91(51)	42(41)
C(13)	0.4514(13)	0.4788(6)	0.8774(4)	4535(271)	784(60)	380(31)	-887(99)	-333(73)	172(55)
C(14)	0.64511(13)	0.4875(6)	0.8378(4)	4072(249)	892(64)	414(32)	649(100)	-409(73)	40(56)
H(1)	0.361(12)	0.550(7)	0.688(5)						
H(2)	0.646(11)	0.461(7)	0.627(5)						
H(3)	0.652(11)	0.349(7)	0.510(5)						
H(4)	0.356(11)	0.359(7)	0.510(5)						
H(5)	0.628(12)	0.206(7)	0.584(5)						
H(6)	0.422(12)	0.181(7)	0.537(5)						
H(7)	0.447(12)	0.156(7)	0.693(5)						
H(8)	0.1948(11)	0.242(7)	0.742(5)						
H(9)	0.692(12)	0.298(7)	0.571(5)						
H(10)	-0.050(12)	0.324(7)	0.640(5)						
H(11)	0.114(11)	0.487(7)	0.568(5)						
H(12)	0.039(11)	0.486(7)	0.662(5)						
H(13)	0.905(11)	0.386(7)	0.809(5)						
H(14)	0.776(12)	0.251(7)	0.846(5)						
H(15)	0.450(12)	0.232(7)	0.898(5)						
H(16)	0.252(11)	0.372(7)	0.922(5)						
H(17)	0.381(12)	0.526(7)	0.883(5)						
H(18)	0.678(12)	0.549(7)	0.819(5)						

$$B = 5,5$$

Der Temperaturfaktor mit den Größen  $a_{ij}$  lautet:

$$T = \exp[-(a_{11}h^2 + a_{22}k^2 + a_{33}l^2 + 2a_{12}hk + 2a_{13}hl + 2a_{23}kl)].$$

Die  $a_{ij}$  sind mit dem Faktor  $10^5$  multipliziert.

[C 237755 b:3]

<sup>3)</sup> W. Berdesinski und B. Nuber, Neues Jahrb. Mineral., Abh. 104, 113 (1966).

atommethode entnommen ( $R = 31\%$ ), die Parameter der anderen Atome ergaben sich aus 3d-Fourier-Synthesen, die Lagen der Wasserstoffatome konnten aus einer 3d-Differenz-Fourier-Synthese unter Zuhilfenahme eines Modells erhalten werden. Die Lageparameter der Atome wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate zunächst in fünf Zyklen isotrop verfeinert, wobei die Wasserstoffatome nicht berücksichtigt wurden ( $R = 7.4\%$ ). Eine anisotrope Verfeinerung in sechs Zyklen (ohne Wasserstoffatome) führte zu einem  $R$ -Wert von  $4.0\%$ . In drei letzten Zyklen wurden die Lageparameter der Wasserstoffatome ( $B = 5.5$ ) gemeinsam (mixed) mit den anderen Atomen (anisotrop) verfeinert. Der  $R$ -Wert sank dabei auf  $3.4\%$ . Die mittlere Änderung/Fehler betrug nach dem letzten Zyklus 0.0035, die größte Änderung/Fehler 0.0155.

Tab. 2. Bindungs- und andere Abstände, Bindungswinkel, Molekülebenen und Normalenwinkel von 1

a) Bindungs- und andere Abstände in pm, die Standardabweichungen (in Klammern) beziehen sich jeweils auf die letzte(n) Ziffer(n).

Bindung	Länge (pm)	Bindung	Länge (pm)	Bindung	Länge (pm)
Ru-C(1)	213,3(5)	C(1)-C(2)	140,3(8)	C(11)-C(10)	141,7(11)
Ru-C(2)	214,8(5)	C(1)-C(8)	150,9(8)	C(11)-C(12)	141,4(11)
Ru-C(5)	213,4(5)	C(3)-C(2)	153,3(8)	C(13)-C(12)	137,9(11)
Ru-C(6)	213,8(5)	C(3)-C(4)	152,2(8)	C(13)-C(14)	140,4(11)
Ru-C(9)	226,1(7)	C(5)-C(4)	152,5(8)	C(9)-H(13)	93 (7)
Ru-C(10)	225,2(7)	C(5)-C(6)	142,4(8)	C(10)-H(14)	69(8)
Ru-C(11)	219,5(6)	C(7)-C(6)	151,9(8)	C(11)-H(15)	68(8)
Ru-C(12)	225,2(6)	C(7)-C(8)	153,8(9)	C(12)-H(16)	87(7)
Ru-C(13)	225,2(7)	C(9)-C(10)	134,9(12)	C(13)-H(17)	73(8)
Ru-C(14)	219,9(7)	C(9)-C(14)	139,6(11)	C(14)-H(18)	81(8)
C(1)-H(1)	89 (8)	C(4)-H(5)	84 (8)	C(7)-H(9)	93(8)
C(2)-H(2)	84 (8)	C(4)-H(6)	100 (8)	C(7)-H(10)	90(8)
C(3)-H(3)	95 (8)	C(5)-H(7)	86 (8)	C(8)-H(11)	92(8)
C(3)-H(4)	96 (8)	C(6)-H(8)	89 (8)	C(8)-H(12)	89(8)
Abstand	Länge (pm)	Abstand	Länge (pm)	Abstand	Länge (pm)
Ru-C(3)	312,4 (5)	Ru-C(7)	311,8(6)	Ru-C(8)	307,0(6)
Ru-C(4)	307,9 (6)				

b) Bindungswinkel in Grad

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(8)-C(1)-C(2)	124,3(5)	C(4)-C(5)-C(6)	123,4(5)	C(10)-C(9)-C(14)	119,2(7)	C(12)-C(11)-C(10)	119,9(7)
C(1)-C(2)-C(3)	122,1(5)	C(5)-C(6)-C(7)	122,6(5)	C(9)-C(14)-C(13)	121,2(7)	C(11)-C(10)-C(9)	121,9(7)
C(2)-C(3)-C(4)	112,1(4)	C(6)-C(7)-C(8)	111,4(5)	C(14)-C(13)-C(12)	119,8(7)	C(1)-C(2)-H(2)	124 (5)
C(3)-C(4)-C(5)	112,2(5)	C(7)-C(8)-C(1)	112,1(5)	C(13)-C(12)-C(11)	118,4(6)	H(2)-C(2)-C(3)	112 (5)
C(2)-C(3)-H(3)	112 (5)	C(2)-C(3)-H(4)	111 (5)	H(3)-C(3)-H(4)	107 (7)	H(4)-C(3)-C(4)	108 (5)
H(3)-C(3)-C(4)	107 (5)	C(3)-C(4)-H(5)	102 (5)	C(3)-C(4)-H(6)	107 (5)	H(5)-C(4)-H(5)	111 (7)
H(5)-C(4)-C(5)	112 (5)	H(6)-C(4)-C(5)	112 (5)	C(4)-C(5)-H(7)	106 (5)	H(7)-C(5)-C(6)	121 (5)
C(5)-C(6)-H(8)	118 (5)	H(8)-C(6)-C(7)	114 (5)	C(6)-C(7)-H(9)	110 (5)	C(6)-C(7)-H(10)	110(5)
H(9)-C(7)-H(10)	105 (7)	H(9)-C(7)-C(8)	112 (5)	H(10)-C(7)-C(8)	108 (5)	C(7)-C(8)-H(11)	111(5)
C(7)-C(8)-H(12)	102 (5)	H(11)-C(8)-H(12)	110 (7)	H(11)-C(8)-C(1)	109 (5)	H(12)-C(8)-C(1)	113 (5)
C(8)-C(1)-H(1)	112 (5)	H(1)-C(1)-C(2)	120 (5)	H(13)-C(9)-C(14)	132 (5)	C(9)-C(14)-H(18)	122 (6)
H(18)-C(14)-C(13)	117 (6)	C(14)-C(13)-H(17)	124 (6)	H(17)-C(13)-C(12)	116 (6)	C(13)-C(12)-H(10)	117 (5)
H(16)-C(12)-C(11)	125(5)	C(12)-C(11)-H(15)	110 (7)	H(15)-C(11)-C(10)	130 (7)	C(11)-C(10)-H(14)	128 (7)
H(14)-C(10)-C(9)	111(7)	C(10)-C(9)-H(13)	109 (5)				

Tab. 2 (Fortsetzung)

c) Molekülebenen<sup>f)</sup>

Ebene	Atome							
A(2,89)	C(9) (1,37)	C(10) (2,35)	C(11) (-3,50)	C(12) (1,29)	C(13) (2,36)	C(14) (-3,75)		
B(5,94)	C(1) (5,19)	C(2) (-5,16)	C(5) (5,10)	C(6) (5,12)				
C(15,71)	C(3) (43,74)	C(4) (13,66)	C(7) (43,46)	C(8) (13,55)				
D(5,66)	H(13)(4,03)	H(14) (2,70)	H(15) (-6,21)	H(16)(2,12)	H(17) (5,38)	H(18) (-8,02)		
E(4,48)	C(9) (1,63)	C(10) (1,56)	C(11) (-3,86)	C(12)(2,67)	C(13) (4,80)	C(14) (-1,87)		
	H(13)(3,63)	H(14) (2,88)	H(15) (-6,33)	H(16)(0,97)	H(17) (3,54)	H(18) (-9,62)		
F(0,34)	C(11)(-0,18)	C(10) (0,37)	C(9) (-0,37)	C(14)(0,18)				
G(0,44)	C(11)(0,26)	C(12)(-0,49)	C(13) (0,47)	C(14)(-0,24)				
H(1,85)	C(13)(1,00)	C(14)(-2,02)	C(9) (2,05)	C(10)(-1,03)				
I(1,77)	C(10)(0,99)	C(11)(-1,92)	C(12)(1,93)	C(13)(-0,99)				
J(2,25)	C(12)(1,24)	C(13)(-2,47)	C(14)(2,45)	C(9) (-1,22)				
K(2,13)	C(12)(1,13)	C(11)(-2,29)	C(10)(2,37)	C(9) (-1,21)				

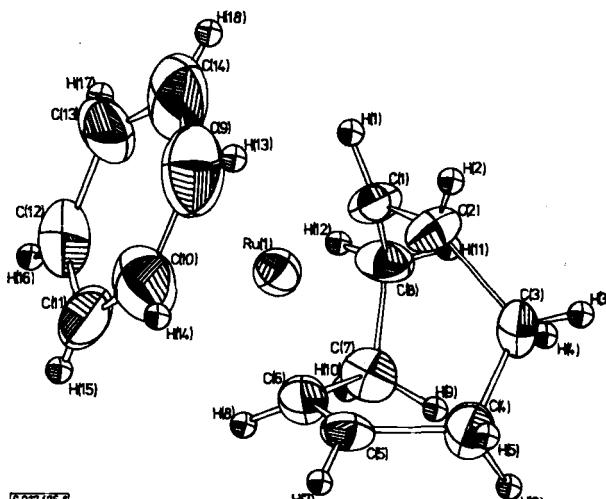
f)

Die Zahlen in Klammern geben die Abweichung in pm der Atome von den jeweils besten Ebenen an. Die nach der Ebenenbezeichnung (z.B. A) in Klammern gestellte Zahl gibt die Standardabweichung für die Atome an, die die beste Ebene definieren.

d) Normalenwinkel in Grad

A,B	B,C	AD	BD	CD	AE	BE	CE	DE	AG	AF	GF	AH
0,39	0,25	0,97	1,24	1,48	0,68	0,97	1,21	0,29	2,57	2,61	5,15	1,80
AI	AJ	AK	HI	HJ	IJ	KH	KI	KJ				
1,72	1,08	1,12	3,51	0,84	2,77	2,88	0,74	2,20				

[C21775.1b.2]



[C21775.1b.3]

Abb. 1. ORTEP-Plot des Moleküls 1. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%. Außer den Wasserstoffatomen sind alle Atome maßstabsgerecht gezeichnet.

Die Streufaktoren wurden der Literatur entnommen<sup>4)</sup>. Die Rechnungen wurden ausgeführt auf einer Siemens 2002 im Astronomischen Recheninstitut sowie auf einer IBM 360/168 des Rechenzentrums der Universität Heidelberg mit dem X-Ray-System 1970<sup>5)</sup>.

Tab. 1 enthält die Atomkoordinaten und die thermischen Parameter, Tab. 2 Bindungsabstände und Bindungswinkel sowie Daten zu einigen besten Ebenen. Abb. 1 zeigt einen ORTEP-Plot des Moleküls, Abb. 2 ein Molekül in der Projektion entlang der *b*-Achse auf die *ac*-Ebene. Die Bezeichnung der Atome entspricht der in den Abbildungen.

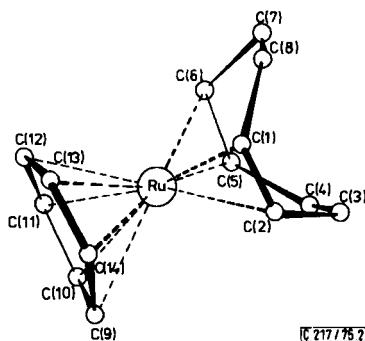


Abb. 2. Projektion eines Moleküls von 1 auf die *ac*-Ebene

**Kristalldaten:**  $C_6H_6RuC_8H_{12}$  (1), Mol.-Masse 287.37, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 648.6 \pm 0.1$  pm,  $b = 1188.3 \pm 0.2$  pm,  $c = 1486.1 \pm 0.2$  pm,  $\beta = 91.43 \pm 0.02^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 1145.03 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $d_{\text{rest}} = 1.667$  gcm<sup>-3</sup>.

## Diskussion der Ergebnisse

In 1 ist das zentrale Rutheniumatom von einem 1,5-Cyclooctadienliganden (= COD) und einem Benzolring koordiniert. Der COD-Ligand ist über seine beiden Doppelbindungen (Vierelektronenligand) an das Ruthenium gebunden. Der Benzolring fungiert als Sechselektronenligand wie z. B. im Bis(benzol)chrom<sup>6)</sup>. Somit befolgt das Molekül die Edelgasregel. Was die Bindung des Benzolringes an das Ruthenium anbetrifft, so fallen besonders die unterschiedlichen Ru – C-Abstände auf. Es sind zwei Gruppen unterschiedlicher Ru – C-Abstände zu erkennen: Ru – C(11) und Ru – C(14) mit 219.5(6) bzw. 219.9(7) pm sowie Ru – C(10), Ru – C(12), Ru – C(13) und Ru – C(9). Letztere weichen nur geringfügig von ihrem Mittelwert von 225.5 pm ab (Tab. 2a). Vergleichbare Ru – C-Abstände wurden für das Bis(hexamethylbenzol)ruthenium(0) gefunden<sup>7)</sup>. Diese unterschiedlichen Ru – C-Abstände sind, gemessen an  $3\sigma$ , signifikant. Dies bedeutet, daß der Benzolring nicht eben ist. Abb. 3 zeigt eine vergrößerte Darstellung des Kohlenstoffgerüstes, dessen Konformation durch eine „etwas verzerzte“ Wannenform ( $C_{2v}$ - oder  $D_{2h}$ -

<sup>4)</sup> H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea und S. Skellman, Acta Crystallogr. 17, 1040 (1965).

<sup>5)</sup> X-RAY System Version 1970, herausgegeben von J. M. Stuart, F. A. Kundell und J. C. Baldwin, Computer Science Center, University of Maryland, USA – Version Heidelberg 1973.

<sup>6)</sup> E. Förster und G. Albrecht, J. Organomet. Chem. 19, 215 (1969), und die dort zitierte Literatur sowie H. P. Fritz und E. O. Fischer, J. Organomet. Chem. 7, 121 (1967).

<sup>7)</sup> G. Huttner und S. Lange, Acta Crystallogr. B28, 2049 (1972).

Symmetrie) beschrieben werden kann, also keine  $D_{3d}$ -Ligandsymmetrie, wie sie im Bis-(benzol)chrom vorliegt<sup>6)</sup>.

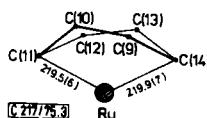


Abb. 3. Vergröberte Darstellung der Konformation des Benzolliganden

Die beiden besten Ebenen F [C(11), C(10), C(9), C(14)] und G [C(11), C(12), C(13), C(14)] schneiden sich unter einem Winkel von 5.2° (Tab. 2d). Die vorliegenden Ergebnisse haben in der Konformation des Benzolringes eine Parallele in  $C_6H_6RuCl_2\{P(C_6H_5)_2(CH_3)\}_2$  und  $(p-CH_3C_6H_4)CH(CH_3)_2RuCl_2\{P(C_6H_5)_2CH_3\}$ <sup>8)</sup>.

Es ist interessant festzuhalten, daß die Kohlenstoffatome C(11) und C(14), die die beiden kurzen Abstände zum Ruthenium aufweisen, in *trans*-Stellung zu den beiden Doppelbindungen des 1,5-Cyclooctadienliganden sind. Die C—C-Bindungsabstände im Benzolring betragen im Mittel 139.2 pm. Sie liegen somit recht gut in dem für die aromatische C—C-Bindung geforderten Bereich von  $139.4 \pm 0.5$  pm<sup>9)</sup>. Die Einzelabstände sind mit Ausnahme des C(9)—C(10)-Abstandes (134.9) gleich innerhalb  $2\sigma$ <sup>7)</sup>, alle Abstände sind gleich innerhalb  $3\sigma$ .

Der 1,5-Cyclooctadienligand hat die erwartete Wannenkonformation. Für die an das Ruthenium koordinativ gebundenen olefinischen Doppelbindungen wurden 140.3(8) pm [C(1)—C(2)] und 142.4(8) pm [C(5)—C(6)] ermittelt. Wie erwartet<sup>10)</sup>, sind sie länger als es einer reinen Doppelbindung (z. B. Äthylen: 133.0—133.5 pm<sup>11)</sup>) entspricht. Sie sind mit Literaturwerten vergleichbar<sup>12, 13)</sup>. Die C(sp<sup>2</sup>)—C(sp<sup>3</sup>) und die C(sp<sup>3</sup>)—C(sp<sup>3</sup>)—Bindungen im COD-Ring unterscheiden sich nicht signifikant, sie sind innerhalb  $2\sigma$  gleich. Die Durchschnittswerte betragen  $152.2 \pm 0.8$  bzw.  $153.0 \pm 0.9$  pm, die allgemein akzeptierten Werte  $151.0 \pm 0.5$  bzw.  $153.7 \pm 0.5$  pm<sup>14)</sup>.

Die Ruthenium-Kohlenstoff-Abstände zu den „olefinischen“ Kohlenstoffatomen im COD-Ring weichen nur wenig vom Mittelwert von  $213.8 \pm 0.5$  pm ab. Eine Unterscheidung zwischen einer axialen und einer äquatorialen Doppelbindung am trigonal-bipyramidal konfigurierten Ruthenium anhand der Ru—C(Olefin)-Abstände ist nicht möglich, auch der Unterschied in den C—C-Doppelbindungsabständen ist in dieser Hinsicht nicht aufschlußreich<sup>15)</sup>.

Die C—C—C-Winkel der sp<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatome im COD-Liganden sind gegenüber dem idealen Tetraederwinkel aufgeweitet, sie weichen kaum vom Durchschnittswert (112.0°(5)) ab. Entsprechendes gilt für die sp<sup>2</sup>-Kohlenstoffatome der Doppelbindungen, die C—C—C-Winkel sind größer 120°, sie streuen nur wenig um den Mittelwert mit  $123.1 \pm 0.5$ °.

<sup>8)</sup> M. A. Bennett, G. B. Robertson und A. K. Smith, J. Organomet. Chem. **43**, C 41 (1972).

<sup>9)</sup> Chem. Soc. Spec. Publ., No. 18, S. 16s, The Chemical Society, London 1965.

<sup>10)</sup> L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir und J. A. Ibers, Discuss. Faraday Soc. **47**, 84 (1969).

<sup>11)</sup> D. R. Lide, Tetrahedron **17**, 125 (1962).

<sup>12)</sup> M. R. Churchill und S. A. Bezman, Inorg. Chem. **12**, 531 (1973).

<sup>13)</sup> G. Huttner und V. Bejenke, Chem. Ber. **107**, 156 (1974).

<sup>14)</sup> Siehe l. c.<sup>8)</sup>, S. 14s.

<sup>15)</sup> J. Chatt und L. A. Duncanson, J. Chem. Soc. **1953**, 2939.

Die besten Ebenen der Benzolkohlenstoffatome und der Olefinkohlenstoffatome im COD-Liganden bilden einen Winkel von  $0.39^\circ$  (Ebenennormalen), d. h. sie sind innerhalb der Fehlergrenzen parallel. Auch die beste Ebene durch die anderen Kohlenstoffatome ( $sp^3$ ) im COD-Liganden ist parallel zu den obengenannten Ebenen (Tab. 2d).

Abb. 1 und Tab. 1 zeigen, daß die Kohlenstoffatome des Benzolringes starke Schwingungsbewegungen ausführen. Die Schwingungsamplituden sind merklich größer als die der zum 1,5-Cyclooctadienring gehörenden Kohlenstoffatome.

Wir danken Herrn Wiss. Rat Dr. J. Müller für die Überlassung von Kristallmaterial. Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und der *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützten diese Arbeit mit Sach- und Personalmitteln.

[217/75]