

Zwei weitere Ergebnisse vervollständigen unsere Interpretation. Der deutlich sichtbare „crossing“-Effekt beweist eine homogene Disproportionierung^[10] gemäß



wobei der anodische Strom in der Spannungsumkehr aus der Reoxidation von B^{2+} zu B^{2+} an der Elektrodenoberfläche resultiert. Die digitale Simulation des gesamten Prozesses einschließlich der Disproportionierung (Abb. 1b) stimmt ausgezeichnet mit den experimentellen Daten überein. Prinzipiell lassen sich die experimentellen Daten bei -50°C auch über einen E_iE_r -Mechanismus^[8] ($i = \text{irreversibel}$, $r = \text{reversibel}$) anstelle der vorgeschlagenen ECE-Sequenz simulieren. In diesem Falle müßte aber $E_{A1}^0 < E_{B2}^0$ sein, und der Übergang $B^{2+} \rightarrow B$ bei E_{B1}^0 wäre nicht existent. Messungen bei $T > 60^\circ\text{C}$ in Benzoniitril zeigen aber dem Ladungstransfer vorgelagerte Konformationsumwandlungen an, die bereits bei der neutralen Spezies, wenn auch nur in geringem Umfang, zur ee-Form sowie den ea-Formen führen ($k_r > 0$). **3²⁺** bildet sich in diesem Fall beim Standardpotential E_{B1}^0 . Damit kann die E_iE_r -Route ausgeschlossen werden.

Im Multisweep-Experiment im Bereich zwischen $+0.6$ V und $+1.5$ V beobachtet man einen Isopotentialpunkt (IPP) bei $+0.94$ V. Hierbei wächst die Welle für das reversible Redoxpaar B^{2+}/B^{2+} bei $E_{B2}^0 = 0.840$ V an unter gleichzeitiger Abnahme der Welle für die Bildung von A^{2+} bei $E_{A1}^0 = 1.080$ V. Isopotentialpunkte treten immer dann auf, wenn sich eine elektroaktive Spezies vollständig in eine andere elektroaktive Spezies umwandelt, im vorliegenden Fall also axiales A^{2+} in äquatoriales B^{2+} ^[11].

Ein weitgehend ähnliches Reaktionsschema wie bei **3** ergibt sich für **4** bei -70°C (Abb. 2). Aufgrund der geringeren sterischen Hinderung durch die beiden Methylgruppen bleibt $E_{A1}^0 < E_{B2}^0$, so daß der „crossing“-Effekt fehlt. Erhöht man die Temperatur (Abb. 2), so erscheint zwischen $+0.3$ V und $+0.7$ V eine anodische Welle, und bei -13°C ist die Normalform einer reversiblen potentialgetrennten Zweistufenoxidation erreicht. Analog zu **3**, aber wegen der geringeren Aktivierungsbarriere bei tieferen

Temperaturen, wandelt sich **4** vor dem Elektronentransfer aus der aa- oder ea-Konformation in die ee-Konformation um (CEE). Da es acht Konformationen gibt, ist das vollständige kinetische Schema sehr komplex. NMR-spektroskopische Messungen in einem sehr großen Temperaturbereich ergeben keinerlei Hinweise auf Konformationsumwandlungen. Daraus folgt, daß das thermodynamische Gleichgewicht in Einklang mit den elektrochemischen Beobachtungen auf der Seite der aa-Konformation liegt. In der Cyclovoltammetrie wird durch die Elektrodenreaktion das ee-Konformer **B** laufend dem Gleichgewicht entzogen. Bei ausreichend hoher Bildungsgeschwindigkeit ($k_r > 0$) von **B** wird somit ein eindeutiger experimenteller Nachweis solcher thermodynamisch wenig begünstigter Konformere möglich.

Eingegangen am 12. Juni,
veränderte Fassung am 11. Juli 1986 [Z 1810]

CAS-Registry-Nummern:

1²⁺: 34832-17-2 / **2²⁺**: 104419-46-7 / **3²⁺**: 104369-55-3 / **4²⁺**: 65938-53-6.

- [1] G. Cauquis, M. Genies, *Tetrahedron Lett.* 1971, 3959; G. Cauquis, H. Delhomme, D. Serve, *ibid.* 1971, 4649; G. Cauquis, B. Chabaud, M. Genies, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1973, 3482; G. Cauquis, H. Delhomme, D. Serve, *Electrochim. Acta* 20 (1975) 1019; U. Svanholm, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 5507.
- [2] A. R. Forrester, J. M. Hay, R. H. Thomson: *Organic Chemistry of Stable Free Radicals*, Academic Press, London 1968, S. 123; R. M. Das, A. V. Patankar, B. Venkataraman, *Proc. Indian Acad. Sci. A* 53 (1961) 273; F. A. Neugebauer, S. Bamberger, *Chem. Ber.* 105 (1972) 2058; F. A. Neugebauer, H. Weger, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 1152.
- [3] F. A. Neugebauer, M. Bock, S. Kuhnhäuser, H. Kurreck, *Chem. Ber.* 119 (1986) 980.
- [4] M. Dietrich, J. Mortensen, J. Heinze, *Angew. Chem.* 97 (1985) 502; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 508.
- [5] Dies wird durch die Röntgen-Strukturanalyse bestätigt; K. Krieger, unveröffentlicht.
- [6] P. Rademacher, V.-M. Bass, M. Wildemann, H. Weger, *Chem. Ber.* 110 (1977) 1939.
- [7] S. F. Nelsen, L. Echegoyen, D. H. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3530; S. F. Nelsen, L. Echegoyen, E. L. Clennan, D. H. Evans, D. A. Corrigan, *ibid.* 99 (1977) 1130; S. F. Nelsen, E. L. Clennan, D. H. Evans, *ibid.* 100 (1978) 4012; S. F. Nelsen, G. T. Cunkle, D. H. Evans, K. J. Haller, M. Kaftory, B. Kirste, H. Kurreck, T. Clark, *ibid.* 107 (1985) 3829.
- [8] J. Heinze, *Angew. Chem.* 96 (1984) 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 831.
- [9] B. H. Olsen, D. H. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 839; O. Hammarich, V. D. Parker, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 35 (1981) 395.
- [10] C. Amatore, J. Pinson, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* 107 (1980) 59.
- [11] J. G. Gaudiello, T. C. Wright, R. A. Jones, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 888.

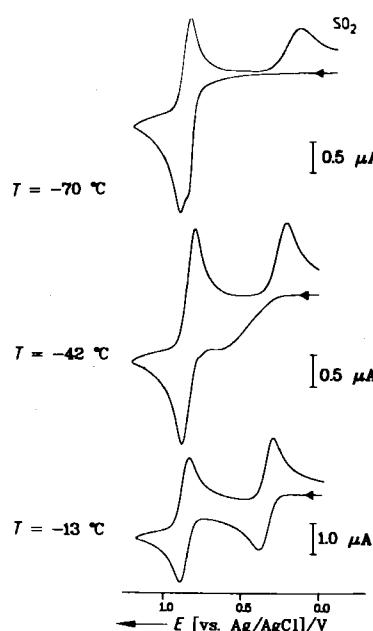


Abb. 2. Experimentelle Cyclovoltammogramme der Oxidation von **4** ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ M, $v = 100$ mV/s) in SO_2 bei mehreren Temperaturen (Arbeitselektrode Pt; 0.1 M Bu_4NPF_6).

Ein einfacher Weg zu Ruthenacycloalkanen**

Von Ekkehard Lindner*, Rolf-Michael Jansen und Hermann August Mayer

Bei Übergangsmetallkatalysierten organischen Synthesen, wie Olefincarbonylierungen, Oligomerisierungen von Olefinen oder Metathesereaktionen, treten Metallacyclokane häufig als reaktive Zwischenstufen auf^[1]. In den letzten Jahren wurden von zahlreichen Übergangsmetallen solche Verbindungen als Modellsubstanzen beschrieben^[2].

[*] Prof. Dr. E. Lindner, R.-M. Jansen, Dr. H. A. Mayer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[**] Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, 54. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 53. Mitteilung: E. Lindner, K. Auch, G. A. Weiß, W. Hiller, R. Fawzi, *Chem. Ber.*, im Druck.

Mangels geeigneter Synthesemethoden sind von Ruthenium einkernige Carbonylkomplexe mit Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung bisher kaum bekannt^[3]. Durch Anwendung der Methode der „nucleophilen Eliminierungs-Cycloaddition“^[4], die bereits bei der Erzeugung von Tetracarbonylferracyclopantan zum Erfolg geführt hat^[5], fanden wir nun einen einfachen Weg zu Ruthenacycloalkanen.

$\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{CO})_4]$ reagiert in Dimethylether bei -78°C mit den Alkandiyl-bis(trifluormethansulfonaten) $(\text{YCH}_2)_2$, $(\text{YCH}_2\text{CH}_2)_2$ und cyclo-C₆H₁₀(CH₂Y)₂ ($\text{Y} = \text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}$) glatt zu den luftempfindlichen, thermolabilen und in allen organischen Solventien löslichen Rutheniumverbindungen 1-3^[6]. Ihre Zusammensetzung und Strukturen ergeben sich eindeutig aus den Massen-, IR-, ¹H- und ¹³C(¹H)-NMR-Spektren (Tabelle I). 1 war schon früher in Lösung IR-spektroskopisch nachgewiesen worden^[8]. Aufgrund der konformationsmäßigen Beweglichkeit von 1 findet man im ¹H- und ¹³C(¹H)-NMR-Spektrum für die beiden Ethylen- und die vier Carbonylkohlenstoffatome nur je ein Signal; deren Lage spricht, wie bei $[(\eta^2-\text{C}_2\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ^[9], eher für einen Ethylenkomplex als für ein Ruthenacyclopropan^[9].

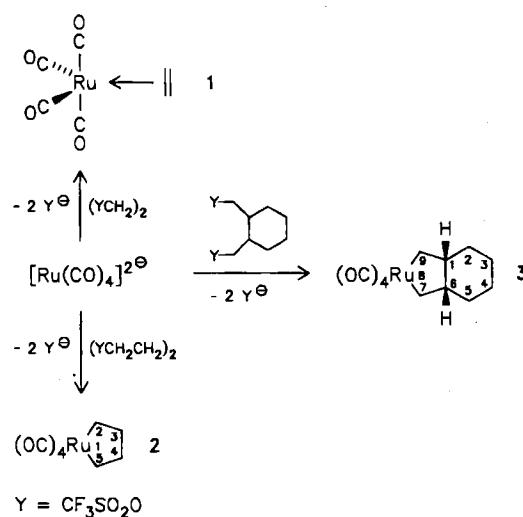


Tabelle I. Spektroskopische Daten und Schmelzpunkte von 1-3.

Verbindung	IR ν(CO) [a]	¹ H-NMR δ [b]	¹³ C(¹ H)-NMR δ [b]	MS m/z [c]	Fp [°C]
1	2107 (m) 2025 (vs) 2000 (s)	2.16 (s)	25.15 (s) 198.89 (s)		-30 (Zers.)
2	2119 (w) 2049 (s) 2040 (vs) 2023 (s)	1.58 (s)	11.63 (s, C2,5) 36.90 (s, C3,4) 189.70 (s, [d]) 197.28 (s, [e])	274	-20 (Zers.)
3	2118 (s-m) 2048 (s) 2039 (vs) 2022 (s)	0.8-2.0 (m)	12.80 (s, C7,9) 23.34 (s, C3,4) 29.67 (s, C2,5) 46.92 (s, C1,6) 189.39 (s, [d]) 197.44 (s, [e]) 198.47 (s, [e])	326	-3

[a] In *n*-Hexan. [b] In CDCl_3 , 80 bzw. 20.115 MHz, δ-Werte rel. CDCl_3 , $T=233\text{ K}$. [c] (M^{\oplus}) bezogen auf ^{104}Ru . [d] $\text{Ru}(\text{CO})_2$ (*cis*). [e] $\text{Ru}(\text{CO})$ (*trans*).

Das Auftreten von vier CO-Banden in den IR-Spektren von 2 und 3 steht mit einer pseudo-oktaedrischen Koordination des Zentralatoms in Einklang. Das Ringgerüst von 2 und 3 gibt sich in den ¹³C(¹H)-NMR-Spektren durch zwei bzw. vier Signale zu erkennen. Die Carbonyl-C-

Atome absorbieren unterhalb $\delta=200$. Durch den +I-Effekt der Methyengruppen unterscheiden sich die *zueinander cis*- und *trans*-ständigen CO-Liganden. Das bei tiefem Feld erscheinende Signal wird jeweils den *trans*-CO-Gruppen in 2 und 3 zugeordnet. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Umgebung ergeben die beiden *zueinander trans*-ständigen Carbonyl-C-Atome in 3 zwei Signale.

Unter CO-Atmosphäre zerstetzt sich das Ruthenacyclopantan 2 erst ab 60°C . Bei dieser Temperatur beobachtet man (formal) CO-Insertion^[5] in eine Ru-C-Bindung unter Bildung von Cyclopantan^[10], das durch reduktive Eliminierung aus dem nicht isolierbaren sechsgliedrigen Zwischenprodukt $[(\text{OC})_4\text{RuC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]$ entsteht. Zum gleichen Ergebnis gelangt man bei der Reaktion von 2 mit PPh_3 . Bei Abwesenheit von CO zerstetzt sich 2 bereits oberhalb -20°C unter Abspaltung von 1,3-Butadien sowie *trans*- und *cis*-2-Buten im Molverhältnis 3:3:1. Für das Auftreten von Butadien ist zweifache β-Hydrid-Übertragung Voraussetzung, die eine freie Koordinationsstelle am Metall durch Eliminierung von CO erfordert. Hierdurch erklärt sich die erhebliche Stabilität von 2 bei Anwesenheit von Kohlenmonoxid. Die Eliminierung von *cis*- und *trans*-2-Buten aus 2 erfolgt wahrscheinlich über eine allylische Zwischenstufe^[5].

Eingegangen am 12. Juni 1986 [Z 1811]

- [1] P. Binger, M. J. Doyl, R. Benn, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1; E. Weissberger, P. Laszlo, *Acc. Chem. Res.* 9 (1976) 209; R. H. Grubbs, A. Miyashita, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1255.
- [2] E. Lindner, *Adv. Heterocycl. Chem.* 39 (1986) 237.
- [3] R. Kuwae, K. Kawakami, T. Tanaka, *Inorg. Chim. Acta* 22 (1977) 39.
- [4] E. Lindner, H.-J. Eberle, *Angew. Chem.* 92 (1980) 70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 73; E. Lindner, G. von Au, H.-J. Eberle, *Chem. Ber.* 114 (1981) 810.
- [5] E. Lindner, E. Schauß, W. Hiller, R. Fawzi, *Angew. Chem.* 96 (1984) 727; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 711; *Chem. Ber.* 118 (1985) 3915.
- [6] *Arbeitsvorschrift:* Zu einer Suspension von 3 mmol $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{CO})_4]$ in 50 mL Dimethylether tropft man bei -78°C innerhalb 3 h 3 mmol $(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCH}_2)_2$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$, bzw. cyclo-C₆H₁₀(CH₂OSO₂CF₃)₂ [7] in 100 mL Dimethylether, röhrt anschließend 12 h, entfernt das Lösungsmittel bei -78°C im Vakuum und digeriert den Rückstand mit 100 mL *n*-Butan. Nach Einengen der Lösung fallen die Metallacyclen (korrekte Ru-Werte bei der Atomabsorptionspektralanalyse) als farblose (1) oder blaßgelbe (2, 3) Verbindungen an, die man bei -78°C aus *n*-Butan umkristallisiert. Ausbeuten 50-60%.
- [7] E. Lindner, E. Schauß, *Chem. Ber.* 118 (1985) 4292.
- [8] B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. V. Twigg, *J. Organomet. Chem.* 67 (1974) C75.
- [9] M. L. Steigerwald, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5027.
- [10] F. W. Grevels, D. Schulz, E. Koerner von Gustorf, *Angew. Chem.* 86 (1974) 558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 534.

syn- und anti-Bishomoanthrachinon

Von Emanuel Vogel*, Stefan Böhm, Achim Hedwig, Bernd O. Hergarten, Johann Lex, Joachim Uschmann und Rolf Gleiter*

Anthrachinon 1 hat als Grundkörper der Anthrachinonfarbstoffe große Bedeutung^[1]. Es schien daher reizvoll, die vom aromatischen *syn*-1,6:8,13-Bismethano[14]annulen 4^[2] und von dessen olefinischem *anti*-Isomer^[3] abgeleite-

[*] Prof. Dr. E. Vogel, S. Böhm, Dr. A. Hedwig, Dr. B. O. Hergarten, Dr. J. Lex
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41
Prof. Dr. R. Gleiter, Dr. J. Uschmann
Institut für Organische Chemie der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg