

$F(000) = 3512$, $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 7.46 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 0.71070 \text{ \AA}$; 2802 gemessene Reflexe, 2219 beobachtete Reflexe ($I > 3.50\sigma(I)$); 502 Parameter; $R1 = 0.083$; $wR2 = 0.098$.^[13]

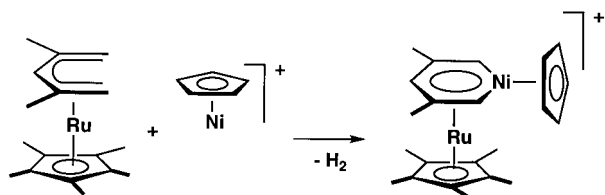
[12] M. Fujita, S. Nagao, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1649–1650.

[13] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-408575, -408576 und -408577 angefordert werden.

Der erste homoleptische Metallabenzol-Sandwichkomplex**

Ulli Englert, Frank Podewils, Ingo Schiffrers und Albrecht Salzer*

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Reaktivität „halboffener“ Metallocene haben wir bereits über die Insertion von Metallfragmenten in die Öffnung des Pentadienylliganden berichtet, die zur Bildung metallacyclischer Sechsringliganden führt (Schema 1).^[1,2] Diese Reaktion kann entsprechend der Wade-Regeln als die Ergänzung eines *arachno*- zu einem *nido*-Cluster betrachtet werden. Die dabei



Schema 1.

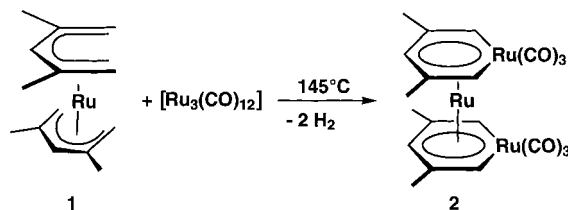
gebildeten Metallabenzole (Ersatz von CH gegen ein isolobales Metallfragment) gehören zu den sehr seltenen, aber auch interessantesten Metallacyclen der Übergangsmetalle.^[3] Einerseits werden sie als Zwischenstufen bei der Alkinoligomerisierung sowie der Synthese von Cyclopentadienylkomplexen vermutet,^[4] andererseits ist von fundamentalem Interesse, ob solche Metallabenzole aromatische Eigenschaften aufweisen.^[4–6]

Im Unterschied zu Metallacyclen sind Heterocyklen der Hauptgruppenelemente, wie etwa $[\text{C}_5\text{H}_5\text{BR}]^-$ oder $\text{C}_5\text{H}_5\text{P}$, die durch isolobalen Ersatz von CH gegen BR oder P entstehen, seit nahezu 30 Jahren bekannt und gut untersucht. Sie eignen sich hervorragend als Liganden für Metall-Sandwichkomplexe.

[*] Prof. Dr. A. Salzer, Priv.-Doz. Dr. U. Englert, Dipl.-Chem. F. Podewils, I. Schiffrers, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule D-52056 Aachen Fax: (+49) 241-8888-288 E-mail: albrecht.salzer@ac.rwth-aachen.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Nachdem wir kürzlich eine neue, sehr effiziente Synthese zur Herstellung des „offenen“ Ruthenocens $[(\text{C}_7\text{H}_{11})_2\text{Ru}]$ **1** entwickelt hatten,^[7] haben wir auch die Reaktivität dieser Verbindung in Insertionsreaktionen mit ungesättigten Metallfragmenten untersucht. Überraschenderweise kommt es bei der Thermolyse von **1** in Gegenwart von $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ nicht nur zur einfachen, sondern zur doppelten Insertion zweier $\text{Ru}(\text{CO})_3$ -Einheiten in alle vier *endo*-ständigen terminalen C-H-Bindungen (Schema 2). **2** ist unseres Wissens der erste



Schema 2.

Komplex, in dem zwei metallacyclische Liganden eines Übergangsmetalls eine sandwichartige Struktur aufbauen. Eine formale Zerlegung von **2** zeigt, daß $(\text{CO})_3\text{Ru}^-$ isolobal zu CH und BH^- ist, der metallorganische Ligand $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_3]^-$ also auch als Äquivalent des Boratabenzols $[\text{C}_5\text{H}_5\text{BH}]^-$ betrachtet werden kann.

Komplex **2** ist zitronengelb und luftstabil, zersetzt sich erst bei $T > 170^\circ\text{C}$ und läßt sich unzersetzt im Hochvakuum bei 90°C sublimieren. Die ^{13}C -NMR-Signale der direkt am Metallzentrum gebundenen Kohlenstoffatome zeigen die für ungesättigte Metallacyclen typische Tieffeldverschiebung ($\delta = 128.3$), die allerdings weniger ausgeprägt ist als bei früheren Beispielen.^[2] Das Massenspektrum zeigt charakteristische Fragmente, die dem sukzessiven Verlust aller sechs CO-Gruppen entsprechen, sowie das Fragmentierungsprodukt Tetramethylruthenocen.

Große prismatische Kristalle von **2** lassen sich innerhalb weniger Stunden aus Benzol züchten. Die Einkristall-Röntgenstrukturbestimmung^[8] bestätigt das Vorliegen eines Bis-(metallabenzol)-Sandwichkomplexes (Abb. 1). Die beiden

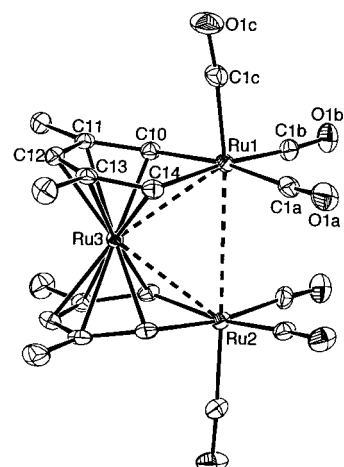


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (PLATON^[9]). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ru1–Ru3 2.831(2), Ru2–Ru3 2.812(2), Ru1–Ru3 3.382(2), Ru1–C10 2.076(3), Ru1–C14 2.062(3), Ru1–C1a 1.965(3), Ru1–C1b 1.939(3), Ru1–C1c 1.863(3).

Ringe stehen exakt *syn*-ekliptisch übereinander, sind aber nicht vollständig coplanar, sondern um 18° aufeinander zu gekippt, wobei die beiden $\text{Ru}(\text{CO})_3$ -Einheiten um durchschnittlich 15° aus der Ebene der fünf Kohlenstoffatome abgewinkelt sind. Ähnliche Werte werden auch in anderen Ruthenabenzolen gefunden, wobei die Ursache dieser Abwinkelung umstritten ist,^[4] vermutlich aber der Optimierung der Ru-C- und Ru-Ru-Bindungslängen dient und nicht auf Abstoßungseffekten beruht.

Die *syn*-ekliptische Anordnung der Ringliganden ist zunächst überraschend, wenn man bedenkt, daß „offene“ Metallocene die *gauche*-ekliptische Konformation bevorzugen^[10] und andere heterosubstituierte Bis(aren)komplexe eher in der *anti*-ekliptischen Konformation vorliegen oder im Festkörper mit geringer Rotationsbarriere fehlgeordnet sind.^[11] Ähnliche Ausnahmen sind lediglich Distiba- und Dibismaferrocen, für die eine bindende Wechselwirkung zwischen den beiden Heteroatomen postuliert wird.^[12] Vorläufige Ergebnisse einer Extended-Hückel-MO-Rechnung legen nahe, daß auch in **2** alle drei Rutheniumatome durch eine Mehrzentrenbindung verknüpft sind.^[13] Der Abstand zwischen den beiden Ringrutheniumatomen ist mit 3.38 \AA lediglich 20 % größer als der zum zentralen Metallatom (ca. 2.82 \AA) und deutlich kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien und der Abstand der Heteroatome im zitierten Distiba- und Dibismaferrocen (3.58 – 3.69 \AA). Die Bindungslängen im Metallabenzol sind weitgehend ausgeglichen (1.39 – 1.43 \AA). Die Ru-C-Bindungen im Ring sind etwas länger als die in anderen Ruthenabenzolen.^[1, 4] Auch die M-C-Bindung zu den äquatorialen Carbonylgruppen ist signifikant länger als die zum axialen Liganden. Es ist plausibel, daß die *trans*-Anordnung von Carbonyl- und Pentadienylidenligand zu einer gegenseitigen Bindungsschwächung führt. Die *syn*-ekliptische Konformation der Ringe bleibt auch in Lösung erhalten, das IR-Spektrum von **2** zeigt fünf CO-Schwingungen in Einklang mit der Symmetrieklasse C_{2v} .

Der Komplex **2** läßt sich zu einem auch als Festkörper isolierbaren Hydrid protonieren ($\delta(^1\text{H}) = -16.1$) und ist reversibel zum Monokation oxidierbar ($+0.8 \text{ V}$ gegen gesättigte Kalomelektrode). Alle Eigenschaften von **2** deuten also auf eine große Ähnlichkeit zu klassischen Metallocenen hin. Laufende Untersuchungen sollen zeigen, ob **2** auch in seinen Reaktionen (Metallierung, Ringübertragung etc.) metallocenähnlich reagiert.

Die Frage der Aromatizität von Metallabenzolen ist bereits von R. Hoffmann^[5] und J. Bleekel^[6] diskutiert worden. Auch **2** zeigt die für solche Verbindungen typischen Struktureigenschaften wie weitgehende Ringplanarität und ausgeglichene Bindungsordnungen.

Wir hatten in einer früheren Arbeit postuliert, daß „Bis-(metallabenzol)komplexe oder sogar Tripeldeckerkomplexe mit zentralem Metallabenzolring denkbar sind.“^[2] Dies hat sich nun zum Teil bewahrheitet, möglicherweise begünstigt durch die bereits früher beobachtete Fähigkeit von Metallabenzolen, stärkere Metall- π -Bindungen als klassische Arene einzugehen^[3]. Eine zusätzliche Wechselwirkung zwischen den Ringmetallatomen der Liganden, wie sie hier in **2** erstmals gefunden wird, könnte einen zusätzlichen Beitrag zur Stabilisierung von Multideckerstrukturen leisten.

Experimentelles

2: Eine Lösung von 0.29 g (1.0 mmol) Bis(dimethylpentadienyl)ruthenium **1** in 35 mL Nonan wird mit 1.28 g (2.0 mmol) $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ umgesetzt und 14 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Hexan extrahiert und an Kieselgel chromatographiert. Die gelbe Fraktion wird gesammelt, eingengt und der Rückstand aus Benzol oder Toluol umkristallisiert; Ausbeute 0.11 g (17%). ^{13}C -NMR (125.7 MHz , CD_2Cl_2): $\delta = 198.9$ (CO), 193.9 (CO), 128.3 (C1), 111.3 (C2), 94.4 (C3), 25.5 (CH_3); ^1H -NMR (500 MHz , CD_2Cl_2): $\delta = 6.23$ (t, $^4J = 1.5 \text{ Hz}$, 2H), 5.62 (d, $^4J = 1.5 \text{ Hz}$, 4H), 1.72 (s, 12H, CH_3); IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2074 \text{ m}$, 2049 m , 2010 s , 1995 w , 1980 m cm^{-1} .

Eingegangen am 13. März 1998 [Z11585]

Stichwörter: Aromatizität • Carbonylkomplexe • Metallacyklen • Metall-Metall-Wechselwirkungen • Sandwichkomplexe

- [1] H. W. Bosch, U. Hund, D. Nietlispach, A. Salzer, *Organometallics* **1992**, *11*, 2087–2098.
- [2] U. Bertling, U. Englert, A. Salzer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1026–1028, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1003–1005.
- [3] J. R. Bleekel, R. Behm, Y.-F. Xie, M. Y. Chiang, K. D. Robinson, A. M. Beatty, *Organometallics* **1997**, *16*, 606–623.
- [4] W. Lin, S. R. Wilson, G. Girolami, *Organometallics* **1997**, *16*, 2356–2361.
- [5] D. L. Thorn, R. Hoffmann, *Nouv. J. Chem.* **1979**, *3*, 39–45.
- [6] J. R. Bleekel, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 271–277.
- [7] A. Salzer, F. Podewils, A. Bauer in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: W. A. Herrmann, R. Beckhaus), Thieme, Stuttgart, im Druck.
- [8] a) Kristallstrukturanalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Ru}_3$, ENRAF-Nonius-CAD4; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator; Intensitätsdaten mit ω - 2θ -Abtastung bei 203 K gesammelt. Fragment eines gelben Plättchens $0.6 \times 0.4 \times 0.3 \text{ mm}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2); $a = 8.563(3)$, $b = 9.103(3)$, $c = 15.607(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 105.55(2)$, $\beta = 98.25(3)$, $\gamma = 109.03(3)^\circ$, $V = 1071.8(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.037 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 20.81 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 636$; 4790 Reflexe mit $3 < \theta < 26^\circ$ registriert, numerische Absorptionskorrektur nach der Gauß-Methode^[14] mit Transmissionskoeffizienten zwischen 0.477 und 0.588, 4082 symmetrieunabhängige Reflexe mit $I > \sigma(I)$ in der Strukturlösung^[15] und Verfeinerung^[16] für 263 Parameter; alle Wasserstoffatome wurden mit isotropen Versetzungsparametern verfeinert. $R = 0.023$, $R_w = 0.045$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o)$. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur(en) wurden als „supplementary publication no. CCDC-101246“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [9] A. L. Spek, PLATON 94, Utrecht, **1994**.
- [10] R. D. Ernst, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1255–1291.
- [11] a) G. E. Herberich, H. Ohst, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 199–236; b) C. Elschenbroich, M. Nowotny, B. Metz, W. Massa, J. Graulich, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 601–604, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 547–550.
- [12] A. J. Ashe III, S. Al-Ahmad, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 325–353.
- [13] B. Ganter, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] P. Coppens, L. Leiserowitz, D. Rabinovich, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 1035–1038.
- [15] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Göttingen, **1988**.
- [16] B. A. Frenz, ENRAF-Nonius, SDP, Version 5.0, **1989**.