

ERNST OTTO FISCHER und JÖRN MÜLLER

Metall- π -Komplexe des Rutheniums und Osmiums mit 6- und 8-gliedrigen cyclischen Oligolefinen

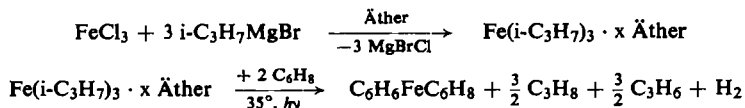
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 28. Juni 1963)

Durch Umsetzung von RuCl_3 bzw. OsCl_3 mit $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ in Diäthyläther bei Anwesenheit von Cyclohexadien-(1.3), nachfolgende UV-Bestrahlung und schonende Methanolyse wurden gelbes $\text{C}_6\text{H}_6\text{RuC}_6\text{H}_8$ und farbloses $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsC}_6\text{H}_8$ dargestellt. Setzt man im System mit RuCl_3 statt Cyclohexadien-(1.3) Cyclooctadien-(1.5)/Cyclooctatrien-(1.3.5) (1:1) ein, so erhält man als ersten reinen Olefinkomplex des Rutheniums gelbes $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{RuC}_8\text{H}_{12}$. IR- und PMR-Daten der diamagnetischen, sublimierbaren Verbindung werden angegeben.

Kürzlich konnten wir über weitere Anwendungen eines präparativen Verfahrens¹⁾ berichten, mit dessen Hilfe uns die Synthese von neuen Olefinkomplexen des Eisens gelang. Es waren dies Benzol-cyclohexadien-(1.3)-eisen(0)²⁾ und der erste *reine Olefinkomplex* des Eisens, Cyclooctadien-(1.5)-cyclooctatrien-(1.3.5)-eisen(0)³⁾. Der Verlauf der Synthese sei kurz wiedergegeben.

Läßt man auf die Suspension bzw. Lösung eines Übergangsmetallhalogenids in Äther Alkyl-Grignard-Reagenz einwirken, so bilden sich die sehr unbeständigen Metallalkylverbindungen. Diese spalten bei Raumtemperatur Alkylradikale ab, wobei ein Gemisch aus Alkan und Alken entsteht. Die Zersetzung wird durch UV-Licht beschleunigt. Die beim Zerfall auftretenden hochreaktiven Zwischenstufen der Metallalkylverbindungen lagern in ihre Koordinationslücken geeignete Olefinmoleküle unter Bildung von π -Komplexen ein, wobei gegebenenfalls die Olefine dehydriert werden, wenn dadurch eine koordinativ günstige Edelgaskonfiguration des Metallatoms erreicht wird:



Die Ausbeuten bei Verwendung verschiedener Grignard-Reagenzien stiegen in folgender Reihe:



Wir berichten hier über die entsprechenden Verbindungen des Rutheniums und Osmiums.

¹⁾ E. O. FISCHER, J. MÜLLER und P. KUZEL, Rev. Chim. [Bucarest], im Erscheinen.

²⁾ E. O. FISCHER und J. MÜLLER, Z. Naturforsch. **17b**, 774 [1962].

³⁾ E. O. FISCHER und J. MÜLLER, Z. Naturforsch. **18b**, 413 [1963].

BENZOL-CYCLOHEXADIEN-(1.3)-METALL-VERBINDUNGEN

$C_6H_6RuC_6H_8$ wurde erstmalig von G. WILKINSON und Mitarbb.⁴⁾ durch partielle Hydrierung des $[Ru(C_6H_6)_2]^{2+}$ -Ions erhalten. Wir synthetisierten die Verbindung direkt aus wasserfreiem Ruthenium(III)-chlorid, $i-C_3H_7MgBr$ und Cyclohexadien-(1.3) in Diäthyläther. Das hochpolymere Ruthenium(III)-chlorid, das sich in heterogener

Tab. 1. IR-Absorptionen von $C_6H_6MeC_6H_8$ -Verbindungen

$C_6H_6FeC_6H_8$	$C_6H_6RuC_6H_8$	$C_6H_6OsC_6H_8$
3030 m (B)	3035 m (B)	3030 m (B)
2959 s	2976 s	2976 s
2918 s	2924 s	2933 s
2900 s	2907 s	2907 s
2865 s (C)	2864 s (C)	2865 s (C)
2817 m (C)	2817 m (C)	2828 m (C)
2775 m	2772 m	2762 m
1427 m (B)	1427 m (B)	1423 m (B)
1322 m	1317 w	1311 m
1255 m (C)	1253 w (C)	1245 m (C)
1170 s (C)	1173 s (C)	1174 s (C)
1025 m (C)	1028 m (C)	1030 w (C)
1002 s (B, C)	1001 s (B, C)	998 s, 987 s (B, C)
974 s (B)	970 s (B)	969 s (B)
913 m	926 m	936 m
857 m (B)	853 m (B)	850 m (B)
849 shm (C)	842 w (C)	
789 ss (B)	784 ss (B)	807 ss (B)
625 m	628 m	653 shw
616 shm	609 m	609 m
566 s	569 w	580 shw
496 ss	521 w	521 w
439 ss	459 s	449 m
427 shs	422 m	421 w
403–388 s (breit)	367–353 s	362–345 s
	312 m (breit)	321 m (breit)

B = Benzolbande; C = Cyclohexadienbande.

Tab. 2. PMR-Signale von $C_6H_6MeC_6H_8$ -Verbindungen (τ -Werte gemessen in Benzol)

Relative Intensität	$C_6H_6FeC_6H_8$	$C_6H_6RuC_6H_8$	$C_6H_6OsC_6H_8$	
A	6	5.13	5.00	5.08
B	2	5.42	5.08	4.68
C	2	7.48	6.73	6.58
D	4	8.6	~8.17	8.08

⁴⁾ D. JONES, L. PRATT und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] 1962, 4458.

Reaktion nur sehr langsam mit dem Grignard-Reagenz umgesetzt, erfordert lange Reaktionszeiten. Die Ausbeute ist relativ gut, jedoch merklich geringer als bei der homologen Eisenverbindung; die Eigenschaften des Komplexes stimmen mit den schon früher angegebenen⁴⁾ überein.

Die Darstellung der entsprechenden Os-Verbindung erwies sich als wesentlich schwieriger. Der Komplex entsteht in minimaler Ausbeute, zumal die Isolierung durch die bei der Reaktion immer auftretenden öligen Verunreinigungen sehr erschwert wird.

Die Farbe der Komplexe zeigt in der Reihe Fe, Ru, Os die in solchen Fällen charakteristische Aufhellung von Orange über Gelb nach Farblos. Während die Ausbeute von 35% beim $C_6H_6FeC_6H_8$ auf 0.2% beim $C_6H_6OsC_6H_8$ absinkt, steigt die thermische Stabilität der Verbindungen in der gleichen Richtung stark an; dasselbe gilt für die Beständigkeit gegenüber Luftsauerstoff: feinverteiltes $C_6H_6FeC_6H_8$ ist pyrophor, seine Lösungen zersetzen sich an der Luft sehr schnell; hingegen sind reine, farblose Kristalle von $C_6H_6OsC_6H_8$ an der Luft wochenlang ohne merkliche Veränderung haltbar, die Lösungen scheiden bei Luftzutritt erst im Laufe von Tagen eine geringe schwarze Fällung aus. $C_6H_6RuC_6H_8$ nimmt jeweils eine Mittelstellung ein. Schmelz- und Sublimationspunkte steigen von der Fe- zur Os-Verbindung stetig an.

Die IR-Spektren sind sich sehr ähnlich, stärkere Verschiebungen treten eigentlich nur im CsBr-Bereich bei den Metall-Ring-Schwingungen auf. Die Banden lassen sich zum Teil eindeutig den Benzol- bzw. Cyclohexadienschwingungen zuordnen. Tabelle 1 zeigt eine Zusammenstellung charakteristischer Absorptionen.

Die PMR-Spektren zeigen jeweils 4 Signale (Tab. 2) mit den relativen Intensitäten 6:2:2:4. Auffallend ist die Lagebeständigkeit des Signals A (Benzolprotonen), während die Signale der Protonen B und C (innere (2.3) bzw. äußere (1.4) Protonen) am π -gebundenen Teil des Cyclohexadiens-(1.3) vom $C_6H_6FeC_6H_8$ zum $C_6H_6OsC_6H_8$ hin nach niedrigeren τ -Werten verschoben sind. Das Signal D (Methylenprotonen) zeigt bei der Fe- und Os-Verbindung die für ein A_2B_2 -System charakteristische Aufspaltung; für die Ru-Verbindung war sie nicht eindeutig zu beobachten.

CYCLOOCTADIEN-(1.3.5)-CYCLOOCTADIEN-(1.5)-METALL-VERBINDUNGEN

Das System $RuCl_3/i-C_3H_7MgBr/Cyclooctatrien-(1.3.5) + Cyclooctadien-(1.5)/Di\text{-}\alpha\text{-\text{thyl\text{-}\text{\text{ether}}$ führte zur Bildung von gelbem, sublimierbarem Cyclooctatrien-(1.3.5)-ruthenium-cyclooctadien-(1.5). Dieser *erste reine Olefinkomplex* des Rutheniums ist thermisch und gegen Luft viel beständiger als die homologe Fe-Verbindung. Zur Sicherung der Konstitution wurde der Komplex in n-Hexan mit Luftsauerstoff oxydiert; in der Lösung ließen sich Cyclooctadien-(1.5) und Cyclooctatrien-(1.3.5) im Verhältnis 1:1 gaschromatographisch nachweisen.

Die Ausbeute bei der Darstellung der entsprechenden Os-Verbindung fiel stark ab, so daß die Abtrennung des Produktes von den öligen Verunreinigungen auch durch wiederholtes Chromatographieren nicht gelang. Anhand des IR-Spektrums des Öles ließ sich der Os-Komplex jedoch nachweisen (vgl. Tab. 3).

Auch beim $C_8H_{10}RuC_8H_{12}$ ist die Farbaufhellung deutlich; die Fe-Verbindung ist rotorange, die Os-Verbindung dagegen offensichtlich farblos.

Die sehr bandenreichen IR-Spektren des Fe- und Ru-Komplexes gleichen sich weitgehend (Tab. 3). Eine eindeutige Zuordnung der Banden ist hier nicht möglich, da die Absorptionen der beiden Liganden jeweils in den gleichen Bereichen liegen.

Tab. 3. IR-Absorptionen von Cyclooctatrien-(1.3.5)-metall-cyclooctadien-(1.5)-Verbindungen

$C_8H_{10}FeC_8H_{12}$	$C_8H_{10}RuC_8H_{12}$	$C_8H_{10}OsC_8H_{12}$
2950 s	2959 s	
2920 s	2915 s	
2865 s	2865 s	
2825 s	2805 s	
1454 m	1457 m	
1441 s	1440 m	
1429 m	1433 shs	1427 m
	1418 m	
1329 m	1333 m	1335 m
1318 s	1317 s	1316 s
1297 m	1300 m	
1290 shm	1290 shw	1292 w
1240 m	1236 m	1238 s
1178 m		
1171 m	1174 m	1167 s
1144 m	1149 m	1146 w
1085 m	1084 w	1097 m
1074 m	1072 m	1071 m
1058 s	1058 m	1058 m
1004 m	1005 shw	
991 m	996 m	997 m
956 m	956 w	964 w
925 m	924 w	920 m
885 m	894 w	
856 ss	869 ss	866 s
842 s	840 s	841 s
822 ss	819 s	826 s
812 shm	807 shw	802 m
583 w	590 m	
566 m	568 w	
527 m	531 w	
509 m	508 w	
482 m	489 m	
463 s	464 s	
450 s	446 w	
438 s	435 w	
410—389 s (breit)	408—386 m (breit)	
362 m (breit)	352 m (breit)	
331 m (breit)	331 m (breit)	
293 m (breit)	298 m (breit)	

Die Signale des PMR-Spektrums von $C_8H_{10}RuC_8H_{12}$ sind stärker aufgespalten als die der Fe-Verbindung und gestatten daher eine eindeutige Zuordnung. Das Spektrum zeigt sieben Signale im ungefähren Intensitätsverhältnis 2:2:2:4:8:2:2. Die Multipletts A, B und C lassen sich den Protonen des π -gebundenen Teils von

Cyclooctatrien-(1.3.5) zuordnen. D und E entsprechen Protonen des Cyclooctadiens-(1.5); F und G sind komplizierte breite Multipletts, die den Methylenprotonen von Cyclooctatrien-(1.3.5) zukommen. Die Tatsache, daß sich hier zwei getrennte Signale ergeben, läßt auf unterschiedliche Entfernungen der CH_2 -Gruppen vom Metall schließen. Der Achtring dürfte also an dieser Stelle gewellt sein. Beim $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{FeC}_8\text{H}_{12}$ fällt das Signal F mit E zusammen und bedingt einen starken Untergrund von E, was die Interpretation des Spektrums in diesem Falle erschwert.

Tab. 4. PMR-Signale von Cyclooctatrien-(1.3.5)-metall-cyclooctadien-(1.5)-Verbindungen

	Intensität	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{FeC}_8\text{H}_{12}$	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{RuC}_8\text{H}_{12}$
A	2	5.25	5.12
B	2	5.85	5.65
C	2	6.67	6.58
D	4	7.58	7.44
E	8	8.57	8.14
F	2	~9.12	8.61
G	2	10.06	9.45

τ -Werte gemessen in Benzol gegen TMS als äußeren Standard.

Zum Vergleich wurde das PMR-Spektrum von Cyclooctatrien-(1.3.5)- $\text{Cr}(\text{CO})_3^5$ aufgenommen, von dem inzwischen eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt⁶; sie besagt, daß die sechs π -gebundenen C-Atome annähernd in einer Ebene liegen, während die beiden Methylengruppen in unterschiedlichen Abständen von dieser Ebene aus ihr, dem Metall abgewandt, herausragen. Das PMR-Spektrum der Verbindung ähnelt, abgesehen vom C_8H_{12} , sehr dem der Fe- und Ru-Verbindung, mit dem Unterschied, daß die Signale B und C beim Cr-Komplex zu einer breiten Bande zusammenfallen. Wir schlagen deshalb vorläufig für das π -gebundene C_8H_{10} im $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{RuC}_8\text{H}_{12}$ eine ähnliche Struktur vor. Eine Röntgenanalyse soll die Verhältnisse endgültig klären.

Wir danken Fräulein H. HUMMEL und Fräulein A. BÜHLER für die Aufnahme der PMR- und IR-Spektren. Die DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und die BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG unterstützten unsere Arbeit mit wertvollen Sachbeihilfen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Arbeiten müssen unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt werden.

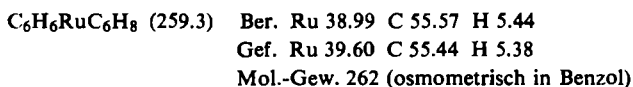
1. $\text{C}_6\text{H}_6\text{RuC}_6\text{H}_8$: In einen 250-ccm-Zweihalskolben, versehen mit Hahnansatz, Tropftrichter, Rührmagnet und Rückflußkühler mit aufgesetztem Hg-Ventil, gibt man 6.0 g (28.9 mMol) feingepulvertes, wasserfreies RuCl_3 (Fa. Degussa, Hanau-Main), 20 ccm Cyclohexadien-(1.3) und 60 ccm absol. N_2 -gesätt. Äther. Dazu läßt man die Grignard-Lösung aus 7.0 g (288.0 mMol) Mg und 30 ccm *i*-Propylbromid in 100 ccm absol. Äther einlaufen. Unter kräftigem Rühren wird 20 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht und anschließend 45 Stdn. mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe, die ca. 2 cm von der Kolbenwandung ent-

⁵) E. O. FISCHER und C. PALM, Z. Naturforsch. **14b**, 347 [1959].

⁶) V. S. ARMSTRONG und C. K. PRATT, J. chem. Soc. [London] **1962**, 3770.

fernt ist, bestrahlt. Die Gasentwicklung läßt sich gut am Hg-Ventil beobachten. Die dunkelbraune Reaktionslösung wird in einen 1-l-Dreihalskolben (Hahnansatz, KPG-Rührer, Tropftrichter, Hg-Ventil) überführt und überschüss. Grignard-Reagenz sowie nicht umgesetzte Ru-Alkylverbindung mit 150 ccm Methanol/100 ccm Äther bei -50° solvolysiert.

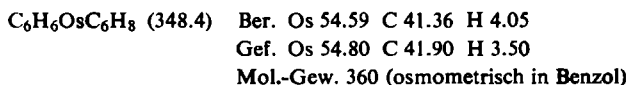
Nach Absaugen über eine mit Glaswolle überschichtete große G3-Fritte werden Äther, überschüss. Methanol und Dien i. Wasserstrahlpumpenvak., anschließend i. Hochvak. möglichst vollständig unter gelindem Erwärmen mit einem Fön abgezogen. Aus dem Rückstand löst man den Komplex mit Hexan heraus, filtriert über Al_2O_3 („Woelm“, Akt.-Stufe I) und chromatographiert nach Einengen auf wenige ccm an Al_2O_3 (4% H_2O) unter Verwendung einer 75 cm langen und 1.5 cm weiten Säule. Die orangebraune Zone wird mit Hexan eluiert, die Lösung auf 10–15 ccm eingengt und langsam auf -78° gekühlt, wobei gelbes $\text{C}_6\text{H}_6\text{RuC}_6\text{H}_8$ auskristallisiert. Man saugt mit einer Tauchfritte bei -78° ab, trocknet i. Hochvak. und sublimiert bei $50-60^{\circ}$ i. Hochvak. Ausb. 1.4 g (18%, bez. auf RuCl_3). Schmp. im geschlossenen, N_2 -gefüllten Röhrchen $114-115^{\circ}$, Zers.-P. ca. 140° .



2. $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsC}_6\text{H}_8$: Die Darstellung erfolgt weitgehend nach 1. aus 10.0 g (33.7 mMol) OsCl_3 (Fa. Degussa, Hanau-Main) und $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ bei -30° . Man läßt das Reaktionsgemisch sich auf Raumtemperatur erwärmen und bestrahlt es 24 Stdn. mit UV-Licht.

Nach Auskristallisieren des Komplexes aus der chromatographierten, eingengten Hexanlösung durch Tiefkühlung lassen sich aus der Mutterlauge noch weitere Kristalle gewinnen. Hierzu dampft man die Lösung i. Hochvak. in einem am unteren Ende erweiterten Sublimationsgefäß, in dessen Erweiterung ein Kühlfinger taucht, ein und erwärmt den öligen Rückstand auf 80° . An dem mit Methanol/Trockeneis auf -5 bis 0° gehaltenen Kühlfinger kondensiert ein farbloses Öl, das mit wenig Hexan in ein Schlenk-Rohr gespült wird. Man wiederholt die Operation so lange, bis etwa $1/2$ bis 1 ccm Öl abkondensiert ist. Aus der auf wenige ccm eingengten Hexanlösung kristallisiert der Komplex aus.

Zur Reinigung wird mehrmals aus Hexan unter Tiefkühlung umgelöst. Ausb. 20–30 mg (0.17–0.25%, bez. auf OsCl_3). Schmp. im geschlossenen, N_2 -gefüllten Röhrchen $114-116^{\circ}$, Zers.-P. ca. 170° , Subl. $60-65^{\circ}$ i. Hochvak.



3. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{RuC}_8\text{H}_{12}$: Die Darstellung erfolgt analog 1., an Stelle von Cyclohexadien-(1.3) werden 15 ccm Cyclooctadien-(1.5) + 15 ccm Cyclooctatrien-(1.3.5) eingesetzt.

Der Komplex wird unter Tiefkühlung aus Hexan umkristallisiert. Ausb. 600 mg (6%, bez. auf RuCl_3), Schmp. im geschlossenen, N_2 -gefüllten Röhrchen $95-96^{\circ}$, Zers. ab etwa 165° , Subl. $80-90^{\circ}$ i. Hochvak.

