

Ernst Otto Fischer und Christoph Elschenbroich

Über Aromatenkomplexe von Metallen, CXI¹⁾

Über Diaromaten-metall-Komplexe des Rutheniums(II) und Rutheniums(0) mit Benzol und Hexamethylbenzol

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 24. Juli 1969)

Mit Hilfe der reduzierenden Friedel-Crafts-Synthese wurden die kationischen Diaromatenmetall-Komplexsalze Dibenzol- und Bis(hexamethylbenzol)-ruthenium(II)-bis(hexafluorophosphat) dargestellt. Im letzteren Fall konnten Methylgruppenabspaltungen während der Synthese durch Zusatz von Dimethylaluminiumchlorid vollständig unterdrückt werden. Durch Reduktion des entsprechenden Kations mit Natrium im Ammonosystem wurde diamagnetisches monomeres orangefarbenes Bis(hexamethylbenzol)-ruthenium(0) erstmalig zugänglich. Der Elementkomplex weicht einer Überschreitung der „Xenon-Elektronenbesetzung“ der Metallschale um 2 Elektronen aus, indem nur 10 der 12 insgesamt verfügbaren Ring- π -Elektronen zur Bindung an das Zentralatom herangezogen werden. Zwischen den C-Atomen des vermutlich jeweils im Wechsel nichtaxialsymmetrisch gebundenen Ringes und dem Zentralmetall besteht nach ¹H-NMR-spektroskopischen Befunden eine valenztautomere Bindungsbeziehung.

Complexes Between Metals and Aromatic Compounds, CXI¹⁾

Bisarene Metal Complexes of Ruthenium(II) and Ruthenium(0) with Benzene and Hexamethylbenzene

By means of the reducing Friedel-Crafts synthesis the cationic bisarene metal complex salts dibenzene- and bis(hexamethylbenzene)-ruthenium(II)-bis(hexafluorophosphate) have been prepared. In the latter case the splitting off of methyl groups during the synthesis could be completely suppressed by addition of dimethylaluminium chloride. Diamagnetic, monomeric, orange-colored bis(hexamethylbenzene)-ruthenium(0) was obtained for the first time by reduction of the corresponding cation with sodium in liquid ammonia. The element complex avoids exceeding by 2 electrons the "Xenon configuration of electrons" in the valence shell of the metal by using only 10 of the total 12 available π electrons of the rings in bonding to the central atom. From ¹H-n.m.r. spectroscopic data it is evident that a bonding with valence tautomerism exists between the C-atoms of the ring, which is presumably bound alternately non-axially and symmetrically, and the metal atom in the center.

¹⁾ CX. Mitteil.: E. O. Fischer und M. W. Schmidt, Chem. Ber. 102, 1954 (1969).

Bei unseren Arbeiten über Sechsringaromatenkomplexe von Übergangsmetallen hatte sich im allgemeinen die Edelgasregel als sehr nützliches Konzept erwiesen²⁾. Neben edelgaskonfigurierten Verbindungen des Typus Ar_2M^0 ($Ar = \text{Benzol, Hexamethylbenzol u.a.}$; $M = \text{Cr, Mo, W}$) wurden aber bald auch Vertreter bekannt, die formal der Edelgasregel nicht mehr entsprachen wie z. B. $(C_6H_6)_2V^0$ mit einem Unterschubelektron sowie $[C_6(CH_3)_6]_2Fe^{1,0\ 3)}$ und $[C_6(CH_3)_6]_2Co^{II,1\ 2),0\ 4)}$, die Elektronen über die Besetzung des im Periodensystem folgenden Edelgases hinaus für das Metall aufwiesen. Gerade der letztere Fall der Überschreitung der Edelgaskonfiguration hatte zu interessanten strukturellen Abweichungen von der sechszähligen Symmetrie geführt, die sich etwa in der dimeren Natur des dann diamagnetischen $\{[C_6(CH_3)_6]_2Re^0\}_2^{5)}$ und dem, aus ESR-spektroskopischen Daten gewonnenen, nichtaxialsymmetrischen g -Tensor⁶⁾ des paramagnetischen $\{[C_6(CH_3)_6]_2Fe^I\}^+$ -Kations mit einem Überschubelektron sowie im Dipolmoment von 1.86 Debye des Neutralkomplexes $[C_6(CH_3)_6]_2Co^{0\ 4)}$ mit drei Überschubelektronen, von denen sich zwei paaren, manifestierten. Da sich außerdem bei den höheren Übergangsreihen interessante Unterschiede abzuzeichnen schienen, gewannen die Darstellung und Charakterisierung des Typus Ar_2M ($M = \text{Ru, Os}$) zunehmend an Interesse. Dies vor allem, nachdem der entsprechende Eisenkomplex, $[C_6(CH_3)_6]_2Fe^{0\ 3)}$, zugänglich geworden war, jedoch wegen seiner extremen Labilität vorerst nicht in allen Einzelheiten untersucht werden konnte. Gleichzeitig wollten wir klären, ob unsubstituiertes Benzol zur π -Komplexbildung mit den höheren Gruppenhomologen des Eisens befähigt sein würde, nachdem alle Versuche zur Darstellung eines stabilen, hydrolysebeständigen $\{[C_6H_6]_2Fe\}^{2+}$ -Kations erfolglos geblieben waren. Wir berichten hier zunächst über unsere Untersuchungen am Ruthenium.

Bis(hexamethylbenzol)-ruthenium(II)-Kation

Orientierende Versuche, mit dem in der Reihe der alkylierten Benzolderivate stärksten π -Donorliganden Hexamethylbenzol über die reduzierende Friedel-Crafts-Synthese im System $C_6(CH_3)_6/RuCl_3/AlBr_3/Al$ das Kation $\{[C_6(CH_3)_6]_2Ru\}^{2+}$ darzustellen, führten zur Isolierung von Komplex-Kationen, die mit großvolumigen Anionen gefällt und charakterisiert werden konnten. Es lagen jedoch partiell entmethylierte Produkte vor, denn die Analysenwerte zeigten ein deutliches C,H-Defizit an, und im 1H -NMR-Spektrum erschien nicht das erwartete Singulett, sondern ein mehrfach aufgespaltenes Signal im Methylprotonenbereich. Eine massenspektrometrische Untersuchung des durch Reduktion (s. unten) erhaltenen Neutralkomplexes ergab, daß hauptsächlich Pentamethylbenzol-hexamethylbenzol-ruthenium(0) neben etwas Bis(pentamethylbenzol)-ruthenium(0) vorlag. Bis(hexamethylbenzol)-ruthenium(0) konnte nicht nachgewiesen werden.

Senkung von Reaktionstemperatur und -dauer scheiterten zunächst an der Reaktionsträgheit des hochpolymeren Rutheniumtrichlorids. Auch bei Einsatz von bei

2) E. O. Fischer und H. H. Lindner, J. organomet. Chem. **1**, 307 (1964).

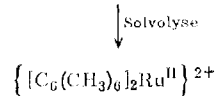
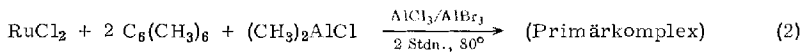
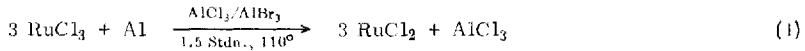
3) E. O. Fischer und F. Röhrscheid, Z. Naturforsch. **17b**, 483 (1962).

4) E. O. Fischer und H. H. Lindner, J. organomet. Chem. **2**, 222 (1964).

5) E. O. Fischer und M. W. Schmidt, Chem. Ber. **99**, 2206 (1966).

6) H. Brintzinger, G. Palmer und R. H. Sands, J. Amer. chem. Soc. **88**, 623 (1966).

unterhalb 350° dargestelltem β -RuCl₃⁷⁾ trat Entalkylierung ein. Anwesenheit von Rutheniumsalzen schien die Entalkylierung zu katalysieren. Deshalb wurde das Angebot an Methylgruppen über das Verhältnis Ring-C : CH₃-Gruppen = 1 : 1 hinaus durch Zusatz von Dimethylaluminiumchlorid erhöht, um hierdurch die Methylgruppenabspaltung zurückzudrängen. Um außerdem das Hexamethylbenzol dem Angriff des Aluminiumhalogenids nur möglichst kurz auszusetzen, wurde die Synthese in eine Reduktionsstufe (1) und eine Komplexbildungsstufe (2) zerlegt. Ferner wurde größtmögliche Senkung der Reaktionstemperatur durch Verwendung eines eutektischen Gemisches von Aluminiumbromid und Aluminiumchlorid (1 : 2) erzielt.



1

Das erhaltene Bis(hexamethylbenzol)-ruthenium(II)-Kation (I) stellt, als schwerlösliches Hexafluorophosphat isoliert, eine farblose, luft- und hydrolysebeständige, erst oberhalb 260° zersetzliche Substanz dar. Im ¹H-NMR-Spektrum (Aceton-d₆) erscheint nur ein scharfes Signal bei τ 7.65 (bez. auf Restaceton-h₆), welches gegenüber freiem Hexamethylbenzol, das bei τ 7.90 absorbiert, um 15 Hz nach tieferem Feld verschoben ist. An dieser Verschiebung dürften zwei Effekte mit entgegengesetzter Wirkung beteiligt sein. Die mit der π -Komplexbildung verbundene Verschiebung des Protonensignals nach höherem Feld wird hier überkompensiert durch die Verminderung der Abschirmung, die auf die zweifache positive Ladung des Zentralmetalls Ru²⁺ zurückzuführen ist. Im IR-Spektrum von $[(\text{C}_6(\text{CH}_3)_6)_2\text{Ru}](\text{PF}_6)_2$ treten, vorläufig zugeordnet, folgende Absorptionen auf:

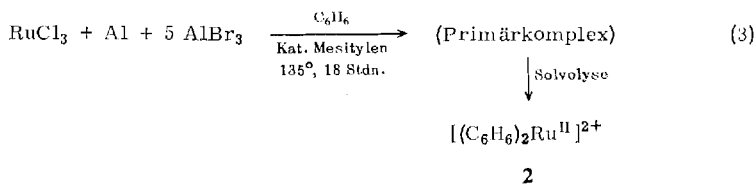
2933 m (CH-Valenzschwingung), 2326 w, 1733 w, 1650 sh, 1634 m, 1466 s (CH₃-Deformation asymm.), 1445 s (Ring-CC-Valenz), 1395 s, 1295 m, 1214 br, 1024 w br, 1004 w br, 874 sh, 840 ss (PF₆), 742 w, 675 w, 664/cm w (aufgenommen in KBr).

Dibenzol-ruthenium(II)-Kation

Wesentlich einfacher gestaltete sich die Synthese des für Reduktionszwecke wertvollen Dibenzol-ruthenium(II)-Kations, da hier die Komplikation der Entalkylierung entfiel. An frühere Untersuchungen⁸⁾ anknüpfend, führten wir eine reduzierende Friedel-Crafts-Synthese im Bombenrohr durch, die allerdings in ihren Bedingungen etwas verschärft werden mußte. Wird Aluminiumbromid an Stelle von Aluminiumchlorid eingesetzt und die Reaktion bei 135° in Anwesenheit einer katalytischen Menge Mesitylen durchgeführt, so läßt sich in guter Ausbeute nach Gleichung (3)

⁷⁾ H. G. von Schnering, K. Brodersen, F. Moers, H. K. Breitbach und G. Thiele, *J. less-common Metals* [Amsterdam] **11**, 288 (1966).

⁸⁾ E. O. Fischer und R. Böttcher, *Z. anorg. allg. Chem.* **291**, 305 (1957).

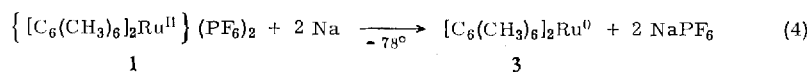


das Dibenzol-ruthenium(II)²⁺-Kation (2) in Form seines schwerlöslichen Hexafluorophosphats als hellbraune, diamagnetische Substanz isolieren. Das Salz ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich und löst sich, im Gegensatz zur entsprechenden Hexamethylbenzolverbindung, auch in Aceton nur schlecht. Offenbar ähnelt das Komplexsalz mit unsubstituiertem Benzol als Liganden in seinen Löslichkeitseigenschaften mehr einem anorganischen Metallsalz. Erwartungsgemäß ist die thermische Stabilität von 2 im Vergleich zum permethylierten 1 deutlich herabgemindert, denn $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}](\text{PF}_6)_2$ zersetzt sich bereits oberhalb 170°. Im ¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆) erscheint nur ein Signal bei τ 3.1 (bez. auf Rest-DMSO-h₆), das, relativ zu freiem Benzol, um 23 Hz nach höherem Feld verschoben ist. Wiederum wirken hier wohl die zwei vorerwähnten Effekte in entgegengesetzter Richtung, wobei aber diesmal, wegen des — verglichen mit den Methylprotonen — geringeren Abstandes der aromatischen Protonen vom π-Elektronensextett die durch Komplexbildung verursachte Verschiebung nach höherem Feld überwiegt. Als weiterer Strukturbeweis mag das IR-Spektrum dienen:

3096 s (CH-Valenz), 2950 sh, 2778 sh, 2326 w, 2058 w, 1988 w, 1957 w, 1818 w, 1795 w, 1661 sh, 1645 sh, 1629 m, 1458 sh, 1445 s (CC-Valenz), 1403 m, 1297 w, 1166 w, 1031 w (CH-Deform.), 1014 w (CH-Deform.), 987 m, 973 m, 840 ss (PF₆), 778 sh, 742/cm w (aufgenommen in KBr).

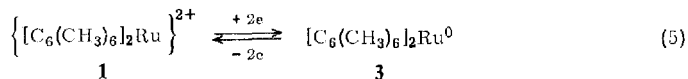
Bis(hexamethylbenzol)-ruthenium(0)

Unter den zur Reduktion des Bis(hexamethylbenzol)-ruthenium(II)-Kations geeigneten Systemen wie Na-Staub in Hexan/Äther, Naphthalin-Radikalanion in THF und Na-Staub im Zweiphasensystem $[\text{NH}_3]_{\text{II}}/\text{Hexan}$ erwies sich letztere Kombination als die günstigste. In glatter und durch portionsweise Zugabe von Na-Staub am Farbumschlag von Blau nach Orange gelb gut kontrollierbarer Reaktion werden nach (4)



zwei Elektronen auf 1 übertragen. Aus der orangefarbenen Hexanphase wird praktisch reines Bis(hexamethylbenzol)-ruthenium(0) (3) erhalten. 3 stellt eine diamagnetische, in orangefarbenen bis rotbraunen Nadeln und Säulen kristallisierende Verbindung dar, die bei 90° sublimiert und sich ab 160° vor Erreichen des Schmelzpunktes zersetzt. Die Luftempfindlichkeit ist, verglichen mit Bis(hexamethylbenzol)-eisen(0), deutlich herabgemindert. In Lösung zersetzt sich die Rutheniumverbindung bei Luftzutritt in Minutenfrist, während ihre Kristalle sich an der Luft, im Gegensatz zum pyrophoren Charakter der entsprechenden Eisenverbindung, nur langsam verändern. Führt man

die Luftoxydation im Zweiphasensystem Hexan/Wasser aus, so kann aus der wäßrigen Lösung durch Ausfällen mit PF_6^- -Ionen $\{[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\text{Ru}^{\text{II}}\}(\text{PF}_6)_2$ fast quantitativ zurückgewonnen werden. Es liegt demnach ein reversibles Redoxsystem (5) vor.



Bisher konnten, wiederum im Gegensatz zu Befunden am Eisen, keinerlei Anzeichen für die Existenz eines Kations $\{[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\text{Ru}^{\text{I}}\}^+$ gefunden werden. Ein etwaiges $\{[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\text{Ru}^{\text{I}}\}^+$ -Kation disproportioniert offenbar spontan in die Oxydationsstufen Ru^0 und Ru^{II} .

Der diamagnetische Neutralkomplex 3 liegt laut osmometrischer Molekulargewichtsbestimmung und nach dem Massenspektrum⁹⁾ monomer vor. Im einzelnen treten im Massenspektrum die in der Tabelle zusammengefaßten charakteristischen Fragment-Ionen auf.

Massenspektrum von $[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\text{Ru}^0$ (3)
(Atlas CH 4, Ionenquelle TO 4 bei 50 eV)

<i>m/e</i>	<i>I_r</i>	Fragment
426 ^{a)}	100	$[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\text{Ru}^+$
411 ^{a)}	26	$[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{C}_6(\text{CH}_3)_5]\text{Ru}^+$
396 ^{a)}	7	$[\text{C}_6(\text{CH}_3)_5]_2\text{Ru}^+$
213 ^{a)}	27	$[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\text{Ru}^{2+}$
177	2	$\text{C}_6(\text{CH}_3)_7^+$
162	10	$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6^+$
147	13	$\text{C}_6(\text{CH}_3)_5^+$
123	11	$\text{C}_4(\text{CH}_3)_5^+$
108	13	$\text{C}_4(\text{CH}_3)_4^+$

^{a)} Signal, welches dem häufigsten Isotop, ^{102}Ru , entspricht; weitere Signale gemäß der natürlichen Isotopenverteilung des Rutheniums.

Im Einklang mit früheren Ergebnissen¹⁰⁾ an Diaromaten-Komplexen der 2. und 3. Übergangsreihe werden im Massenspektrum von 3 Ionen, die der definierten Zusammensetzung des Halbsandwiches $[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]\text{Ru}^+$ entsprechen, nicht gefunden. Die Fragmentierung ist also weniger durch einen Bruch der Metall-Ligand-Bindung als durch Abspaltung von Methyl-Radikalen und H-Atomen gekennzeichnet. Die Reinheit der Substanz ergab sich aus der Tatsache, daß bei Aufnahme des Massenspektrums bei einer nominalen Elektronenenergie von 10 eV ausschließlich das Ion $[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\text{Ru}^+$ auftrat.

Im, verglichen mit $[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\text{Cr}$, bandenreicheren IR-Spektrum von 3 treten, vorläufig zugeordnet, folgende Absorptionen auf:

2950 sh, 2865 m (CH-Valenz), 2695 sh, 2364 m, 1631 sh, 1572 m, 1558 sh, 1536 sh, 1520 w, 1460 sh, 1441 m (CC-Valenz), 1379 m, 1323 w, 1111 m, 1063 m (C-CH₃ in plane Deformation), 1015 s (Gegentakt-Ringpulsation), 813/cm m br (in KBr aufgenommen).

⁹⁾ Nach Untersuchungen von J. Müller.

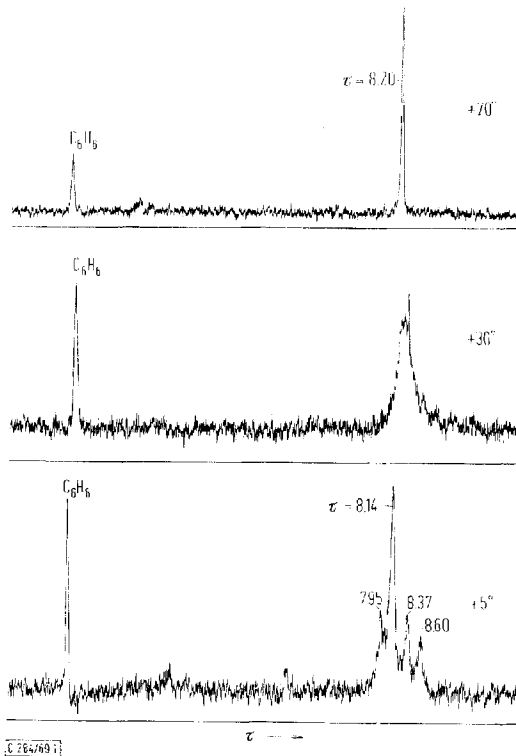
¹⁰⁾ J. Müller und L. D'Or, J. organomet. Chem. **10**, 313 (1967).

Besonders hervorzuheben wäre die Bande mittlerer Intensität bei 1572/cm, die bei Bis(hexamethylbenzol)-Komplexen bisher nur im ungewöhnlich strukturierten $\{[C_6(CH_3)_6]_2Re\}_2$ aufgefunden wurde. Die hieraus bereits zu folgernde Erniedrigung der sechszähligen axialen Symmetrie von **3** wird weiter bestätigt durch den Befund eines Dipolmomentes von

$$\mu_{20^\circ} = 2.89 \pm 0.1 \text{ Debye (in Benzol)}$$

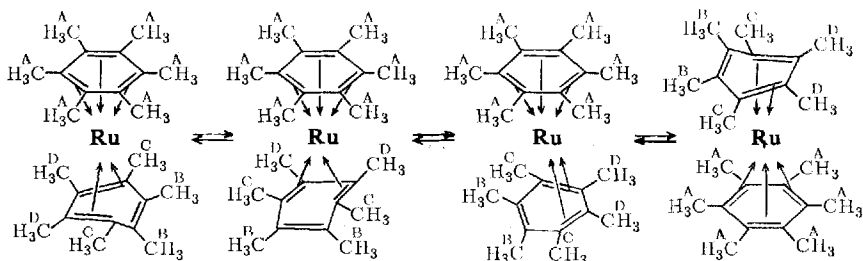
$$\mu_{20^\circ} = 2.03 \pm 0.1 \text{ Debye (in Cyclohexan)}$$

Damit erweist sich auch an **3**, daß die formale Überschreitung der Edelgasregel zu einer Verzerrung der axialsymmetrischen Struktur führt, über deren Natur das 1H -NMR-Spektrum nähere Aussagen gestatten sollte. So ließ denn auch das bei Raumtemperatur in Benzol- d_6 aufgenommene, relativ breite, bereits andeutungsweise in mehrere Komponenten aufgespaltene Signal bei τ 8.20 (bez. auf Rest-Benzol- h_6), das gegenüber freiem Hexamethylbenzol um 18 Hz nach höherem Feld verschoben ist, auf Ungleichwertigkeit der vorhandenen Methylprotonen in **3** schließen. Das 1H -NMR-Spektrum erwies sich als stark temperaturabhängig. Während bei $+70^\circ$ nur ein scharfes Signal bei τ 8.20 auftritt, können bei $+5^\circ$ 4 Signale bei $\tau = 7.95, 8.14, 8.37$ und 8.60 im ungefähren Intensitätsverhältnis 1:3:1:1 beobachtet werden (Abbild.).



1H -NMR-Spektrum von $[C_6(CH_3)_6]_2Ru^0$ (**3**) bei verschiedenen Temperaturen (aufgenommen in C_6D_6)

Die Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums von **3** läßt sich nur unter der Annahme ungleichwertiger Bindung der beiden Hexamethylbenzolringe an das Zentralmetall deuten. Dabei erscheint es plausibel, daß der eine Ring mit 3 π -Elektronenpaaren an das Zentralmetall gebunden vorliegt, während der andere Ring, in etwa einem Cyclohexadien-(1.3)-Liganden vergleichbar, nur 2 π -Elektronenpaare zur Bindung beisteuert. Sein drittes Elektronenpaar bleibt unbeteiligt. (Möglicherweise wäre dann die ungewöhnliche IR-Absorption bei 1572/cm auf die CC-Valenzschwingung des unsymmetrisch gebundenen Ringes zurückzuführen, denn auch die Absorptionen π -komplexgebundenen Cyclohexadiens und Tetramethylcyclobutadiens fallen in diesen Bereich.) Dementsprechend ordnen wir das Signal bei τ 8.14 den



Protonen	Intensität	τ
H^{A}	3	8.14
H^{B}	1	7.95
H^{C}	1	8.60
H^{D}	1	8.37

18 gleichwertigen Protonen H^{A} des axialsymmetrisch gebundenen Ringes zu, während die Absorption bei τ 7.95 den 6-Methylprotonen H^{B} entsprechen sollten, die der an der π -Bindung unbeteiligt bleibenden Doppelbindung benachbart sind. Sie ähneln somit in ihrer Abschirmung weitgehend den Protonen des freien Hexamethylbenzols (τ 7.90). Die beiden restlichen Signale sind, verglichen mit der Absorption der Methylprotonen des freien Liganden und im Einklang mit früheren Ergebnissen, nach höherem Feld verschoben. Sie lassen sich zuordnen unter Berücksichtigung der Regel, daß in methylsubstituierten Polyenen die Absorptionen endständig gebundener Methylgruppen im allgemeinen 0.1–0.3 ppm höher liegen als die Absorptionen nicht endständig gebundener Methylgruppen¹¹⁾. Somit wäre die Absorption bei τ 8.60 den 6 Protonen H^{C} und die bei τ 8.37 den Protonen H^{D} des „quasi 1.3-cyclohexadienartig“ gebundenen Ringes zuzuordnen. Wie jedoch die Temperaturabhängigkeit des Spektrums erkennen läßt, ist dieser Strukturvorschlag mit einer lokalisierten, isolierten Doppelbindung nur bei tiefer Temperatur zutreffend. Oberhalb derselben zeigt das System eine ausgeprägte Tendenz zur *Valenztautomerie*, so daß bei höheren Temperaturen, in der Zeitskala des NMR-Experiments, nur ein scharfes Signal beobachtet wird, das der gemittelten Abschirmung entspricht.

¹¹⁾ L. M. Jackman, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, S. 57, Pergamon Press, Oxford 1959.

Diskussion

Die physikalisch-chemischen Untersuchungen an **3** führen zu dem Schluß, daß das Molekül der Überschreitung der Elektronenbesetzung des Xenons um 2 Elektronen am Zentralatom ausweicht und tatsächlich nur 10 π -Elektronen der beiden aromatischen Ringe zur Koordination an diesem heranzieht. Hierdurch wird am Ru⁰ die Anhäufung übergroßer Elektronendichte vermieden. Im Vergleich zum paramagnetischen [C₆(CH₃)₆]₂Fe⁰, welches nach unserer Auffassung seine zwei ungepaarten Elektronen im entarteten lockernden e_{2g}^{*}- bzw. e_{1g}^{*}-Orbital¹²⁾ enthält (jedoch ist auch eine Besetzung des e_{2u}-Orbitals¹³⁾ und in Konsequenz dazu das Vorliegen der Oxydationsstufe Fe^{II} vorläufig noch nicht völlig auszuschließen), ist daher auch die oxydative Empfindlichkeit von **3** stark herabgemindert. Allerdings beinhaltet dieser Strukturvorschlag ein zumindest teilweises Herausnehmen der „isolierten“ Doppelbindung aus der Benzolmesomerie. Offenbar ist dieser Energieverlust im Gegensatz zu [C₆(CH₃)₆]₂Fe⁰ bei **3** aber geringer als die Unterbringung von 2 Elektronen in lockernen Molekülorbitalen. Es ist von Interesse, daß die Mesomerieenergie des Hexamethylbenzols mit 26,4 kcal¹⁴⁾ um rund 10 kcal unter der des Benzols liegt, so daß dieser Verlust hier relativ weniger ins Gewicht fallen sollte als beim bisher unbekanntem (C₆H₆)₂Ru⁰. Ein Zusammenhang zwischen der Erniedrigung der Mesomerieenergie durch Substituenten und der Möglichkeit der Verzerrung des Benzolgerüsts wurde auch bei der Diskussion der Struktur des π -Cyclopentadienyl-hexakis(trifluormethyl)benzol-rhodium postuliert, um dort die Abwinkelung des wohl wesentlich elektronegativeren Hexakis(trifluormethyl)benzol-Liganden zu interpretieren¹⁵⁾. Ohne vorerst eine Trennung in 2 σ - und 1 π -Bindung bzw. 2 π -Bindungen für den am Metall „dienartig“ gebundenen Liganden vornehmen zu wollen, schlagen wir ähnlich wie bei C₅H₅RhC₆(CH₃)₆ auch im Falle von **3** eine Struktur mit *einem* nicht mehr planaren C₆-Gerüst vor, wobei das Zentrum des nicht planaren Ringes etwas von der Molekülachse verschoben sein kann. Eine mit Erniedrigung der sterischen Hinderung der Methylgruppen verbundene Abwinkelung eines Hexamethylbenzol-Liganden, entlang der Abwinkelungs-Achse C-C(para), würde sich im Falle der Annahme zweier σ - und einer π -Bindung zwanglos aus dem Übergang sp²→sp³ der entsprechenden C-Atome ergeben, kann aber endgültig erst aus den Daten einer Röntgenstrukturanalyse gefolgert werden. Entsprechende Untersuchungen sind im Gange.

Zur Frage der Existenz des Dibenzol-rutheniums(0)

Es erschien in diesem Zusammenhang auch interessant zu untersuchen, ob die Stabilitätssteigerung beim Übergang vom Eisen auf das Gruppenhomologe Ruthenium ausreichen würde, die im Vergleich mit Hexamethylbenzol geringere π -Donorstärke des Benzols zu kompensieren und die Darstellung eines Dibenzol-rutheniums(0) zu ermöglichen. Die Reduktion von **2** nahm indessen einen anderen Verlauf als die entsprechende Reaktion mit **1**. Die Hexanphase färbte sich auf Natriumzugabe zwar braun, jedoch schien das Hauptprodukt der Reduktion in flüssigem Ammoniak

¹²⁾ Vgl. R. Prins und F. J. Reinders, Chem. Phys. Letters **3**, 45 (1969).

¹³⁾ Vgl. R. D. Fischer, Theoret. Chim. Acta **1**, 418 (1963).

¹⁴⁾ F. Klages, Chem. Ber. **82**, 358 (1949).

¹⁵⁾ M. R. Churchill und R. Mason, Proc. chem. Soc. [London] **1963**, 365.

gelöst vorzuliegen, das eine intensiv orangegelbe Farbe annahm. Getrennte Aufarbeitung lieferte aus der NH_3 -Phase einen orangegelben Rückstand, der sich beim Absieden der letzten Spuren Ammoniak rasch dunkelbraun verfärbte, also eventuell als Ammoniakaddukte stabilisierte Produkte enthielt. Auch aus der Hexanphase konnten nur äußerst labile Produkte erhalten werden. Trotz Filtrieren bei -30° färbte sich das Filtrat zusehends heller braun, wobei schwarze, Ru-haltige Flocken abgeschieden wurden, bei denen es sich aber nicht um durch Rückoxydation entstandenes Komplex-Kation handelte. Dibenzol-ruthenium(0) ist offenbar so instabil, daß es bereits bei Raumtemperatur in Metall und freie Liganden zerfällt. Der Identitätshinweis für Dibenzol-ruthenium(0) gründet sich vorerst nur auf eine $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung. Hierzu wurde der Rückstand der bei -30° i. Hochvak. zur Trockene gebrachten Hexanphase mit Benzol- d_6 extrahiert. Die so erhaltene extrem luftempfindliche Lösung lieferte neben einem Rest-Benzol- h_6 -Signal bei τ 2.65 nur eine relativ zu freiem Benzol um 138 Hz nach höherem Feld verschobene Resonanzabsorption bei τ 4.95. Das Auftreten relativ scharfer NMR-Signale deutet auf Diamagnetismus des Dibenzol-rutheniums(0) hin. Es kann aber nach den bisherigen Befunden nicht ausgeschlossen werden, daß bei der Reduktion des Kations $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}^{\text{II}}]^{2+}$ auch etwas durch „Birch“-Reduktion gebildetes Cyclohexadien-ruthenium-benzol, $\text{C}_6\text{H}_8\text{RuC}_6\text{H}_6$, mitentsteht. Bei analogen Versuchen am Osmium konnte nämlich in geringer Menge $\text{C}_6\text{H}_8\text{OsC}_6\text{H}_6$ isoliert und durch Massen- und IR-Spektrum charakterisiert werden. Dagegen wurde das entsprechende Dihydroderivat im Reduktionsprodukt aus **1** auch nicht in Spuren aufgefunden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für wertvolle Unterstützung dieser Arbeit. Für anregende Diskussionen über das Bindungsproblem sind wir Herrn Doz. Dr. R. D. Fischer, über die NMR-spektroskopischen Ergebnisse Herrn Dr. C. G. Kreiter zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Die Versuche sind unter Reinststickstoffatmosphäre auszuführen. Die verwendeten Lösungsmittel sind von frischem Calciumhydrid zu destillieren und mit Stickstoff zu sättigen.

1) *Bis(hexamethylbenzol)-ruthenium(II)-bis(hexafluorophosphat)* (**1**, Anion PF_6^-): Der Erfolg des Ansatzes hängt wesentlich von der Natur des verwendeten Rutheniumchlorids ab! Am besten geeignet ist ein Präparat, das durch 6stdg. Trocknen von „Rutheniumchlorid“ (Fa. Schuchardt, München, Ru-Gehalt 36,2%, Gemisch aus RuCl_3 und RuCl_4 mit wechselnden Mengen H_2O und freiem HCl) bei 120° i. Hochvak. gewonnen wurde. 880 mg (4.4 mMol) dieses *Rutheniumchlorids* werden in einem starkwandigen 100-ccm-Schlenk-Rohr mit N_2 -Einlaß und Verbindung zu einem Hg-Überdruckventil mit 7.7 g (58 mMol) wasserfreiem, sublimiertem *Aluminiumchlorid* und 7.7 g (29 mMol) ebensolchem *Aluminiumbromid* fein verrieben, 88 mg (3.25 mMol) *Aluminiumstaub* werden zugesetzt, dann wird das Gemisch unter Magnetrührung $1\frac{1}{2}$ Std. bei 110° verschmolzen. Dabei tritt Farbwechsel von Braun nach Blaugrau ein. Das Schlenk-Rohr wird durch Einbringen in ein Dewar-Gefäß mit flüssiger Luft tiefgekühlt und das Schmelzprodukt darin pulverisiert. Nach Zusatz von 2.8 g (17.2 mMol) *Hexamethylbenzol* und 2.7 ccm (29 mMol) *Dimethylaluminiumchlorid* wird das Gemisch nochmals unter Rühren 2 Std. auf 80° im gleichen Gefäß erhitzt. Das dunkelbraune Schmelzprodukt wird nun, wiederum nach Tiefkühlung mit flüss. Luft, pulverisiert. Unter Außen-

kühlung auf -30° werden sodann, bis zum Abklingen der äußerst heftigen Solvolyse, 50 ccm *methanol*-gesättigtes Hexan in kleinen Anteilen zugefügt. Anschließend wird mit 30 ccm Wasser versetzt, das Gemisch bei Raumtemp. 20 Min. kräftig durchgerührt, die hellbraune wäbr. Phase abgetrennt, zweimal mit Hexan gewaschen und zur Ausfällung des *Bis(hexamethylbenzol)-ruthenium(II)-bis(hexafluorophosphats)* bei 0° mit einer gesätt., wäbr. Lösung von NH_4PF_6 versetzt. Der hellbraune Niederschlag wird auf einer G3-Fritte gesammelt und mit 4 ccm Eiswasser, dann mit 3 ccm Methanol gewaschen und 4 Stdn. bei 60° i. Hochvak. getrocknet. Eine weitere Reinigung wird durch Lösen in ca. 15 ccm Aceton und Ausfällen mit ca. 40 ccm Äther erzielt. Nach dreimaligem Umfällen und 2stdg. Trocknen i. Hochvak. bei 60° werden 600 mg (25%, bez. auf $RuCl_3$) eines farblosen Produktes erhalten.

$C_{24}H_{36}RuIP_2F_{12}$ (715.5) Ber. C 40.30 H 5.08 Gef. C 39.95 H 4.98

2) *Einfluß zugesetzten Rutheniumchlorids auf die Entmethylierung*: 540 mg (2.5 mMol) *Rutheniumchlorid* werden mit 4.6 g (17.5 mMol) sublimiertem *Aluminiumbromid* und 40 mg (1.5 mMol) *Al-Staub* 1 Stde. bei 110° verschmolzen. Sodann werden 4.37 g (27 mMol) *Hexamethylbenzol* zugefügt. Man erhitzt unter Magnetrührung 25 Min. auf 85° . Nach dem Abkühlen wird erst mit 5 ccm *Methanol*, dann mit 15 ccm *Wasser* solvolysiert und aus der wäbr. Phase das schwerlösliche *Bis(hexamethylbenzol)-ruthenium-bis(hexafluorophosphat)* ausgefällt. — 1H -NMR (Aceton- d_6): Mehrfach aufgespaltenes Signal bei τ 7.6, wodurch Entmethylierung des Komplexkations angezeigt wird.

In einem Parallelversuch werden 1.5 g (5.8 mMol) *Aluminiumbromid* mit 1.46 g (9 mMol) *Hexamethylbenzol* 25 Min. bei 85° verschmolzen. Nach der Solvolyse, zunächst mit 3 ccm *Methanol*, dann mit 10 ccm *Wasser*, wird das Gemisch mit ca. 20 ccm Hexan extrahiert und anschließend das Lösungsmittel abgezogen. — NMR des Rückstands (Aceton- d_6): Nur ein unaufgespaltenes Signal bei τ 7.9. Somit liegt unverändertes Hexamethylbenzol vor.

3) *Bis(hexamethylbenzol)-ruthenium(0) (3)*: Ein 250-ccm-Dreihalskolben, der außerdem noch einen N_2 -Einleitungshahn trägt, wird mit einem KPG-Rührer, einem Kernaufsatz mit Verbindung zu einem Hg-Überdruckventil und einer Schlißverbindung zu einer NH_3 -Bombe versehen. In den Kolben werden unter Kühlung auf -78° ca. 70 ccm trockenes NH_3 einkondensiert und anschließend mit 100 ccm Hexan überschichtet. Sodann werden 700 mg (≈ 1 mMol) $\{[C_6(CH_3)_6]_2Ru\}(PF_6)_2$ (**1**) eingetragen und in kleinen Anteilen *Natriumstaub* dermaßen zugefügt, daß nach jeder Zugabe die quantitative Umsetzung abgewartet wird, erkenntlich an dem Farbumschlag von Blau nach Orange gelb. Es wird solange Na-Staub zugesetzt, bis eine blaugrüne Zwischenfarbe längere Zeit erhalten bleibt. Ein Na-Überschuß kann durch Zugabe von weiterem $\{[C_6(CH_3)_6]_2Ru\}(PF_6)_2$ „zurücktitriert“ werden. Dann wird das Kältebad entfernt und bei Raumtemperatur alles Ammoniak abgedampft. Es hinterbleibt eine orange gelbe, sehr luftempfindliche Hexanlösung des Neutralkomplexes. Sie wird über eine G3-Fritte filtriert, das Filtrat durch Abziehen des Lösungsmittels i. Wasserstrahlvak. zur Trockene gebracht, der aus orangebraunen Krusten bestehende Rückstand in ein 50-ccm-Schlenk-Rohr übergeführt und i. Hochvak. auf 50° erwärmt. Hierbei sublimiert wenig freies Hexamethylbenzol ab, entstanden durch Zersetzung des Komplexes während der Reduktion. Der Rückstand (390 mg, Ausb. fast quantitativ) wird nun in möglichst wenig warmem Hexan gelöst und langsam auf -30° abgekühlt. Auf diese Weise werden orangefarbene säulen- und nadelförmige Kristalle erhalten. Ausb. 310 mg (76%, bez. auf $\{[C_6(CH_3)_6]_2Ru\}(PF_6)_2$).

$C_{24}H_{36}Ru$ (425.6) Ber. C 67.75 H 8.53 Ru 23.72

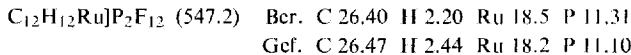
Gef. C 67.28 H 8.34 Ru 24.20

Mol.-Gew. 418 (osmometr. in Benzol)

Mol.-Gew. 426 (massenspektrometr.)

4) *Rückoxydation von Bis(hexamethylbenzol)-ruthenium(0)* (3): Die Lösung von 85 mg (0.2 mMol) 3 in 10 ccm Hexan wird mit 10 ccm Wasser unterschichtet, dann wird 2 Stdn. an Luft gerührt. Dabei entfärbt sich die Hexanschicht. Aus der wäbr. Phase wird I als schwerlösliches Hexafluorophosphat isoliert und mittels IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie identifiziert. Ausb. 130 mg (91%, bez. auf 3).

5) *Dibenzol-ruthenium(II)-bis(hexafluorophosphat)* (2, Anion PF₆⁻): In ein ca. 150 ccm fassendes, mit Stickstoff gefülltes Bombenrohr werden 1.00 g (4.8 mMol) RuCl₃, 6.4 g (24 mMol) sublimiertes AlBr₃ sowie 0.10 g Al-Pulver eingewogen und anschließend 60 ccm thiophenfreies Benzol, das 3 Tropfen Mesitylen enthält, zugesetzt. Nach dem Abschmelzen wird das Bombenrohr (Stahlmantel) in einem Rotierofen 18 Stdn. auf 135° erhitzt. Dabei nimmt das Benzol eine dunkelbraune Farbe an. Nach Öffnen unter Tiefkühlung in flüssigem N₂ und unter Luftausschluß wird der Inhalt in kleinen Anteilen unter kräftigem Rühren zu 75 ccm Wasser und 10 ccm Methanol in einem auf 0° gekühlten 250-ccm-Dreihalskolben gegeben. Es bilden sich eine hellbraune Wasserphase und eine violettrote Benzol-Lösung. Nach 30 Min. unterbricht man die Hydrolyse und trennt die Phasen voneinander. Nach Abziehen des Benzols hinterbleibt eine geringe Menge einer violettroten Substanz, die Ruthenium enthält (!) (Nachweis nach oxydativer Zerstörung mit H₂SO₄/H₂O₂ als charakteristischer intensivblauer Komplex mit Thioharnstoff). Die Substanz löst sich mit roter Farbe in konz. Schwefelsäure und scheint nicht luftempfindlich zu sein. Von KMnO₄ oder H₂O₂ wird sie hingegen sofort zerstört. Zur Isolierung des Hauptproduktes wird die wäbr. Phase des Hydrolysats bei 0° tropfenweise mit einer gesätt., wäbr. Lösung von NH₄PF₆ versetzt. Es fällt ein leicht braunstichiger, weißlicher Niederschlag aus, der nach Filtrieren mit wenig eiskaltem Wasser, sodann mit Äther gewaschen und i. Hochvak. bei 60° 6 Stdn. getrocknet wird. Ausb. 1.0 g (38%, bez. auf RuCl₃) hellbraungraues Pulver.



6) *Reduktion von Dibenzol-ruthenium(II)-bis(hexafluorophosphat)*: Wie unter 3) beschrieben, werden 600 mg [(C₆H₆)₂Ru^{II}](PF₆)₂ (2, Anion PF₆⁻) bei -60° in 100 ccm flüssigem NH₃ und 150 ccm Hexan suspendiert und durch portionenweise Zugabe von Na-Staub unter starkem Rühren reduziert. Unmittelbar nach Na-Zugabe färbt sich die NH₃-Phase intensiv orangegelb und die Hexanphase schwach braun, im weiteren Verlauf der Reduktion kräftiger braun. Nach ca. 45 Min. wird das Kältebad entfernt und das Ammoniak durch vorsichtiges Absiedenlassen entfernt. Es hinterbleibt eine braune Hexanlösung sowie ein dunkelbrauner Rückstand. Die Lösung scheint sich beim Filtrieren über eine N₂-Fritte bereits zu zersetzen, denn das erhaltene Filtrat ist wesentlich heller braun und scheidet auch unter N₂ in kurzer Zeit dunkle Flocken aus. Bei Luftzutritt erfolgt augenblicklich Zersetzung unter Ausfällung dunkelbrauner Flocken, die, in Wasser aufgenommen, nach Zusatz von NH₄PF₆-Lösung keine Fällung erzeugen.

Wird die Hexanlösung des Reduktionsproduktes über eine Kühlfritte filtriert und die erhaltene Lösung unter Vorschalten einer Kühlfalle i. Ölpumpenvak. zur Trockene gebracht, so hinterbleibt ein amorpher, dunkelbrauner Rückstand. Er wird in C₆D₆ aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht.