

Über die Synthese neutraler π -Olefin-Ruthenium-Komplexe mittels der Isopropyl-Grignard-Methode

Jörn Müller*, Cornelius Gerhard Kreiter, Bernd Mertschenk und Stefan Schmitt

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstraße 21

Eingegangen am 17. Juli 1974

Durch Umsetzung von $[\text{LRuCl}_2]_n$ ($L = \text{Benzol, 1,3-Cycloheptadien oder 1,3,5-Cycloheptatrien}$) mit $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ in Gegenwart cyclischer Oligoolefine wurden neben einer Reihe bekannter π -Sandwich-Komplexe die neuen Verbindungen (Benzol)(1,5-cyclooctadien)ruthenium(0) (2), Bis(cycloheptadienyl)ruthenium(II) (7) und (1-5- η -Cycloheptadienyl)-(1-5- η -cycloheptatrienyl)ruthenium(II) (8) synthetisiert. ^{13}C -NMR-Spektren von 7 bei verschiedenen Temperaturen beweisen eine fluktuierende Struktur der Cycloheptadienyl-Liganden.

On the Synthesis of Neutral π -Olefin Ruthenium Complexes by Use of the Isopropyl Grignard Method

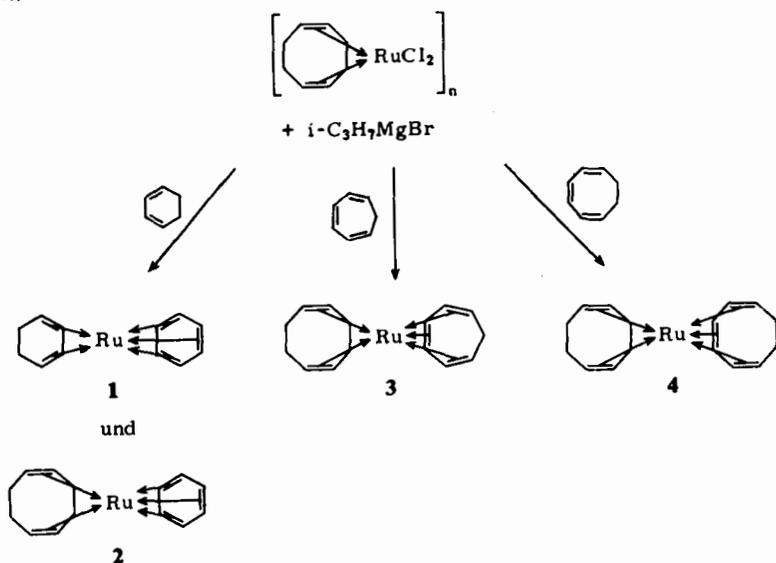
$[\text{LRuCl}_2]_n$ ($L = \text{benzene, 1,3-cycloheptadiene, or 1,3,5-cycloheptatriene}$) react with $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ in the presence of cyclic oligoolefins to give the new compounds (benzene)(1,5-cyclooctadiene)ruthenium(0) (2), bis(cycloheptadienyl)ruthenium(II) (7), and (1-5- η -cycloheptadienyl)(1-5- η -cycloheptatrienyl)ruthenium(II) (8) besides a series of known π -sandwich complexes. ^{13}C n.m.r. spectra of 7 at different temperatures prove a fluxional structure of the cycloheptadienyl ligands.

Ein und mehrkernige Komplexe des Rutheniums, die neben π -gebundenen cyclischen Olefinen oder Aromaten weitere Liganden wie CO, Phosphine, Halogen u. a. enthalten, sind in großer Vielfalt bekannt. Die Zahl bislang synthetisierter Rutheniumverbindungen mit ausschließlich π -gebundenen Liganden ist dagegen recht gering, was auf einen Mangel an geeigneten Darstellungsverfahren zurückzuführen ist. Ein neuerdings an Bedeutung gewinnender Syntheseweg, die Kokondensation von Metallatomen mit Aromaten oder Olefinen, wurde im Falle des Rutheniums noch nicht beschrritten. Unsere präparativen Untersuchungen konzentrierten sich auf die Anwendung der von uns entwickelten und an zahlreichen Beispielen mit Erfolg getesteten sogenannten Isopropyl-Grignard-Methode^{1,2)}. Diese besteht in der Umsetzung von Metallhalogeniden mit $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ in Äther in Gegenwart cyclischer Oligoolefine; als Zwischenstufen treten instabile Metallalkylverbindungen auf. Das Verfahren läßt sich häufig zum schrittweisen Aufbau von π -Sandwich-Komplexen mit cyclischen Liganden unterschiedlicher Ringgröße heranziehen, indem man zunächst Olefinmetallhalogenide synthetisiert und diese dann mit weiteren Olefinen in die Grignard-Reaktion einsetzt.

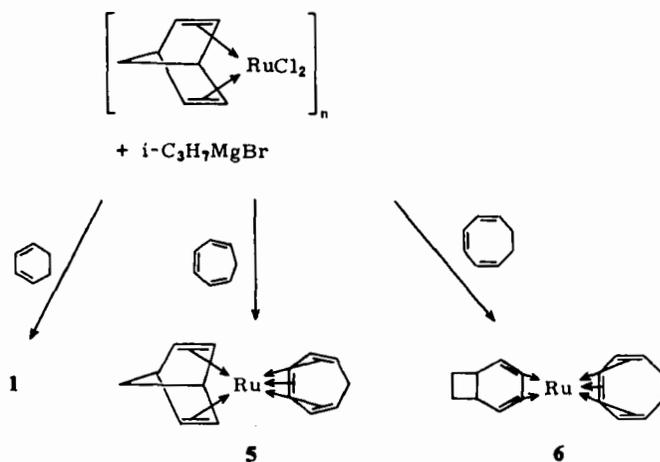
¹⁾ J. Müller und W. Groll, J. Organomet. Chem. 71, 257 (1974).

²⁾ J. Müller und B. Mertschenk, Chem. Ber. 105, 3346 (1972), dort weitere Zitate.

In einer früheren Arbeit hatten wir bereits die Darstellung einiger neutraler π -Sandwich-Ruthenium-Komplexe beschrieben³⁾. In den Schemata 1 und 2 sind die Ergebnisse zusammengefaßt, die wir erzielten, indem wir polymeres (1,5-Cyclooctadien)- bzw. (Norbornadien)dichlororuthenium(II) mit sechs-, sieben- und achtgliedrigen ungesättigten Ringsystemen in Gegenwart von $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ umsetzten. Daraus geht hervor, daß bei der Grignard-Reaktion auch Ligandenaustausch erfolgen kann, was die Möglichkeiten zum gezielten Aufbau von π -Sandwich-Komplexen etwas einschränkt.



Schema 1. Grignard-Reaktionen von $[(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{RuCl}_2]_n$



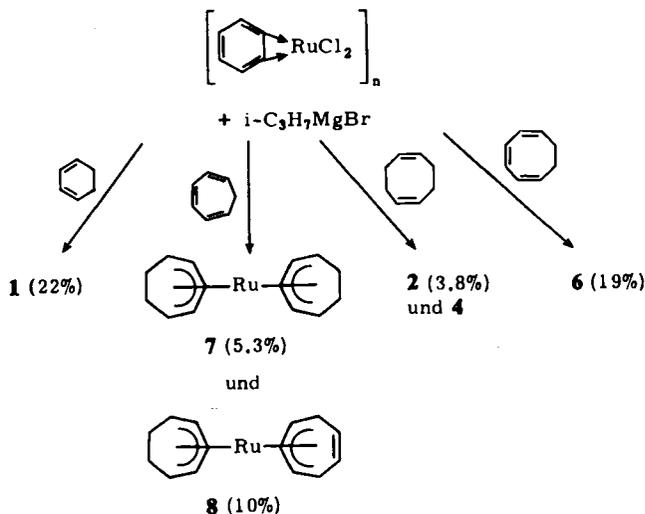
Schema 2. Grignard-Reaktionen von $[(\text{nor-C}_7\text{H}_8)\text{RuCl}_2]_n$

³⁾ J. Müller und E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **5**, 275 (1966).

In Fortführung der genannten Untersuchungen beinhaltet die vorliegende Arbeit die Ergebnisse der Grignard-Reaktionen von $[\text{LRuCl}_2]_n$ ($L = \text{Benzol}, 1,3\text{-Cycloheptadien}$ und $1,3,5\text{-Cycloheptatrien}$) mit cyclischen Oligoolefinen.

1. Grignard-Reaktionen von polymerem (Benzol)dichlororuthenium(II)

$[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_n$ entsteht in guter Ausbeute bei der Reaktion von $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit $1,3\text{-Cyclohexadien}$ in wäßrigem Äthanol^{4,5)}. Entgegen Literaturangaben⁶⁾, wonach der Komplex gegenüber Grignard-Reagentien inert sei, fanden wir, daß sich die Verbindung mit $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ in Äther im Laufe einiger Stunden vollständig umsetzt. Die in Gegenwart verschiedener Olefine gebildeten π -Komplexe zeigt das Reaktionsschema 3.



Schema 3. Grignard-Reaktionen von $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_n$

Bis auf die Reaktion mit $1,3\text{-Cyclohexadien}$, bei der bekanntes^{7,8)} (Benzol)($1,3\text{-cyclohexadien}$)ruthenium(0) (**1**) gebildet wird, verlaufen alle Vorgänge zumindest partiell unter Ligandenaustausch. Besonderes Interesse verdient die Umsetzung mit $1,3,5\text{-Cycloheptatrien}$; während nämlich alle übrigen im Rahmen dieser Arbeit behandelten Komplexe jeweils Kombinationen von π -gebundenem Dien und Trien enthalten, werden im Falle der neuen Siebenringverbindungen **7** und **8** Dienyl- bzw. Trienylstrukturen ausgebildet.

Die zu Bis(cycloheptadienyl)ruthenium(II) (**7**) analoge Eisenverbindung wurde bereits beschrieben²⁾, dagegen existiert bislang kein Eisenanaloges zu **8**. In **8** tritt eine Doppelbindung des Cycloheptatrienyl-Liganden nicht in Wechselwirkung mit dem Zentralmetall, der Komplex ist also als $(1-5-\eta\text{-Cycloheptadienyl})(1-5-\eta\text{-cycloheptatrienyl})\text{ruthenium(II)}$ zu bezeichnen. Die freie Doppelbindung läßt sich mit

4) G. Winkhaus und H. Singer, J. Organomet. Chem. **7**, 487 (1967).

5) R. A. Zelonka und M. C. Baird, Can. J. Chem. **50**, 3063 (1972).

6) R. A. Zelonka und M. C. Baird, J. Organomet. Chem. **44**, 383 (1972).

7) D. Jones, L. Pratt und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1962**, 4458.

8) E. O. Fischer und J. Müller, Chem. Ber. **96**, 3217 (1963).

Raney-Nickel bei Raumtemperatur in Hexan quantitativ hydrieren, wobei **7** entsteht. Versuche, durch Umsetzung von **8** mit 1,2,3,4-Tetrachlorcyclopentadien ein Diels-Alder-Addukt zu synthetisieren, schlugen dagegen fehl.

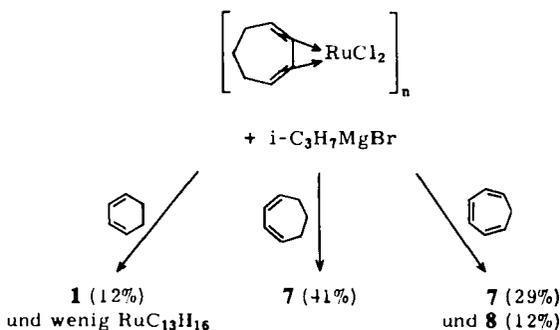
In einigen Ansätzen mit Cycloheptatrien wurde in sehr niederen Ausbeuten ein weiteres gelboranges, kristallines, diamagnetisches Produkt isoliert, dem aufgrund seines Massenspektrums die Summenformel $\text{Ru}_2\text{C}_{21}\text{H}_{24}$ zukommt. Wegen der geringen Mengen konnte der Komplex nicht hinreichend charakterisiert werden, doch ist denkbar, daß eine strukturelle Verwandtschaft zu Hexacarbonyl(cycloheptatrien)diseisen⁹⁾ besteht, wobei die sechs CO-Liganden durch zwei Cycloheptatrienyl-Moleküle ersetzt wären.

Die Verbindung **2**, (Benzol)(1,5-cyclooctadien)ruthenium(0), die bei der Grignard-Reaktion mit 1,5-Cyclooctadien entsteht, wurde auf diesem Wege erstmalig rein isoliert und charakterisiert; bei der Bildung gemäß Schema 1 war eine Trennung von gleichzeitig entstandenem **1** nicht gelungen³⁾.

Die Grignard-Reaktion mit 1,3,5-Cyclooctatrien liefert ausschließlich bereits bekanntes³⁾ **6**. Von der zu **6** analogen Eisenverbindung wurde inzwischen eine röntgenographische Strukturbestimmung durchgeführt, die unseren Strukturvorschlag voll bestätigte¹⁰⁾.

2. Grignard-Reaktionen von polymerem Dichloro(1,3-cycloheptadien)ruthenium(II)

$[(\text{C}_7\text{H}_{10})\text{RuCl}_2]_n$ wurde von uns mittels der Standardmethode aus $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und 1,3-Cycloheptadien erstmalig dargestellt. Seine Bildung verläuft wesentlich langsamer als die von $[(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{RuCl}_2]_n$ und $[(\text{nor-C}_7\text{H}_8)\text{RuCl}_2]_n$, d. h. die Reaktivitätsreihenfolge der Diene bezüglich der Komplexbildung lautet: Norbornadien > 1,5-Cyclooctadien > 1,3-Cycloheptadien. In Schema 4 sind die Umsetzungen des Chlorokomplexes mit $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ und Olefinen zusammengefaßt.



Schema 4. Grignard-Reaktionen von $[(\text{C}_7\text{H}_{10})\text{RuCl}_2]_n$

Die Grignard-Reaktion mit 1,3-Cyclohexadien liefert, wiederum unter Ligandenaustausch, den Komplex **1**. Massenspektroskopisch konnten im Rohprodukt geringe Mengen von $\text{RuC}_{13}\text{H}_{16}$ nachgewiesen werden; wir vermuten, daß es sich bei dieser Verbindung um (Benzol)(1,3-cycloheptadien)ruthenium(0) handelt.

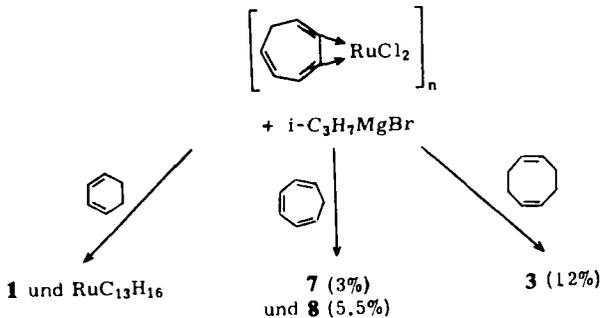
⁹⁾ F. A. Cotton, B. G. DeBoer und T. J. Marks, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 5069 (1971).

¹⁰⁾ G. Huttner und V. Bejenke, Chem. Ber. **107**, 156 (1974).

Mit 1,3-Cycloheptadien entsteht in vergleichsweise guter Ausbeute ausschließlich **7**, während mit 1,3,5-Cycloheptatrien ein einwandfrei trennbares Gemisch von **7** und **8** resultiert.

3. Grignard-Reaktionen von polymerem Dichloro(cycloheptatrien)ruthenium(II)

Ebenso wie in der analogen Benzolverbindung tritt in $[(C_7H_8)RuCl_2]_n$ das Trien nur über zwei seiner Doppelbindungen mit dem Zentralmetall in Wechselwirkung⁴⁾. Schema 5 gibt die Grignard-Reaktionen wieder, die wir mit dem Komplex in Gegenwart verschiedener Olefine durchführten.



Schema 5. Grignard-Reaktionen von $[(C_7H_8)RuCl_2]_n$

Das mit 1,3-Cyclohexadien erhaltene Gemisch aus **1** und $RuCl_{13}H_{16}$ ließ sich nicht trennen, über letzteren Komplex können deshalb keine näheren Angaben gemacht werden. Als Strukturmöglichkeiten kommen (Benzol)(cycloheptadien)ruthenium(0) und (Cycloheptatrien)(cyclohexadien)ruthenium(0) in Betracht. Überraschenderweise sind die Ausbeuten an **7** und **8** bei der Umsetzung mit 1,3,5-Cycloheptatrien hier wesentlich geringer als gemäß Schema 3 und 4. Die Grignard-Reaktion mit 1,5-Cyclooctadien liefert ausschließlich (Cycloheptatrien)(1,5-cyclooctadien)ruthenium(0) (**3**).

4. Eigenschaften der Komplexe

Eine Erörterung der bereits beschriebenen Verbindungen **1**, **3**, **4**, **5** und **6** erübrigt sich hier, die Diskussion beschränkt sich also auf **2**, **7** und **8**. Die Komplexe sind gelb, kristallin, diamagnetisch (Edelgaskonfiguration) und sehr gut löslich in organischen Solventien wie Pentan, Benzol und Äther, weniger gut löslich in Äthanol und unlöslich in Wasser. In fester Form sind sie einige Zeit luftstabil, die Lösungen werden bei Luftzutritt relativ rasch zersetzt.

Die intensivsten Spitzengruppen in den Massenspektren (50 eV) bilden jeweils die Molekül-Ionen. Aus der Fragmentierung lassen sich allerdings schwerlich eindeutige Rückschlüsse auf die Konstitutionen der Komplexe ziehen, da in starkem Maße Teilfragmentierungen der π -gebundenen Liganden auftreten und die Metall-Ligand-Spaltungen teilweise mit Wasserstoffübertragungen zwischen den Ringsystemen einhergehen; letztere haben wir auch bei der zu **7** analogen Eisenverbindung beobachtet²⁾.

Klare Strukturaussagen liefern dagegen die 1H -NMR-Spektren der Komplexe (Varian A 60, C_6D_6). Die Benzol-Protonen von **2** ergeben ein scharfes Singulett bei

$\tau = 5.82$, die Signale für die olefinischen und die Methylen-Protonen des 1,5-Cyclooctadien-Liganden erscheinen als etwas verbreiterte „Singulets“ bei $\tau = 7.10$ bzw. 8.32.

In der Abb. sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **7** und **8** zusammen mit den Signalzuordnungen einander gegenübergestellt. Sieht man von Unterschieden in den chemischen Verschiebungen ab, so zeigt das Spektrum von **7** das gleiche Erscheinungsbild wie das der entsprechenden Eisenverbindung²⁾. Das Signalmuster für die Cycloheptadienyl-Protonen von **7** findet sich angenähert im Spektrum von **8** wieder, wird jedoch hier von den Protonensignalen des 1-5- η -Cycloheptatrienyl-Liganden überlagert. Unter diesen hebt sich deutlich das „Triplet“ der Protonen H_f ab; die schwache Kopplung $\text{H}_f\text{-H}_c$ läßt den Schluß zu, daß die freie Doppelbindung nicht in der durch den π -gebundenen Teil des Liganden gebildeten Ebene liegt.

Das $^{13}\text{C-NMR-PFT}$ -Spektrum von **7** ist temperaturabhängig, der Komplex besitzt folglich in Lösung eine fluktuierende Struktur. Bei -20°C beobachtet man in $[\text{D}_8]\text{-Toluol/CS}_2$ (1:1) vier Signale bei $\delta = 94.51, 88.03, 64.51$ und 34.85 ppm rel. int. TMS nach tieferen Feldern. Nach Lagen und Intensitäten kann die Zuordnung der Signale zu den C-Atomen C-3, C-2/-4, C-1/-5 und C-6/-7 getroffen werden. Bei -70°C stellt man eine beginnende Verbreiterung aller Signale mit Ausnahme desjenigen von C-3 fest. Das Signal von C-6/-7 durchläuft bei $-93 \pm 3^\circ\text{C}$, das von C-2/-4 und das von C-1/-5 bei $-98 \pm 3^\circ\text{C}$ jeweils ein Breitemaximum. Bei -110°C besteht das Spektrum aus sieben Signalen bei $\delta = 94.40, 90.30, 85.55, 66.24, 61.82, 39.38$ und 30.10 ppm.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Spektren kann für die gehinderte Ligandbewegung in **7** eine Energiebarriere von $\Delta G_{180\text{K}}^\ddagger = 8.1 \pm 0.2$ kcal/mol berechnet werden.

Die Beobachtung von sieben verschiedenen Signalen beweist für **7** einen unsymmetrischen Aufbau. Diese Unsymmetrie kann auf zweierlei Art zustande kommen:

1. Nimmt man für jeden der beiden koordinierten Cycloheptadienyl-Liganden C_s -Symmetrie an, so existieren für **7** zwei Rotamere, in denen die Spiegelebenen der beiden Molekülhälften zusammenfallen; die Gesamtgeometrie ist in einem Falle C_{2h} , im anderen C_{2v} . Für diese beiden Rotameren wären bei einer Beeinflussung der ^{13}C -chemischen Abschirmungen durch den jeweils benachbarten Ringliganden vier verschiedene Signale zu erwarten. Für jede beliebige andere starre Anordnung würden sieben ^{13}C -Signale zu erwarten sein. Gedanklich ähnlich wurde die Temperaturabhängigkeit der ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren¹¹⁾ von Hexacarbonyl(cycloheptadienyl)-(cycloheptatrienyl)triruthenium¹²⁾ gedeutet.

2. Viel wahrscheinlicher dürfte jedoch die gegenseitige sterische Hinderung der beiden vicinalen Methylengruppen und die durch die Koordination der fünf $\text{sp}^2\text{-C}$ -Atome zu erwartende Ringspannung zu einem Verlust der Spiegelebene der Cycloheptadienyl-Liganden in **7** führen. Eine Torsion der Methylengruppen in eine gestaffelte Konformation vermindert die sterische Wechselwirkung der Methylenprotonen und dürfte zusätzlich noch die Ringspannung erniedrigen. Die beiden Cycloheptadienyl-Liganden werden dadurch so unsymmetrisch, daß große chemische

¹¹⁾ T. H. Whitesides und R. A. Budnik, J. C. S. Chem. Commun. 1974, 302.

¹²⁾ R. Bau, J. C. Burt, S. A. R. Knox, R. M. Laine, R. P. Phillips und F. G. A. Stone, J. C. S. Chem. Commun. 1973, 726.

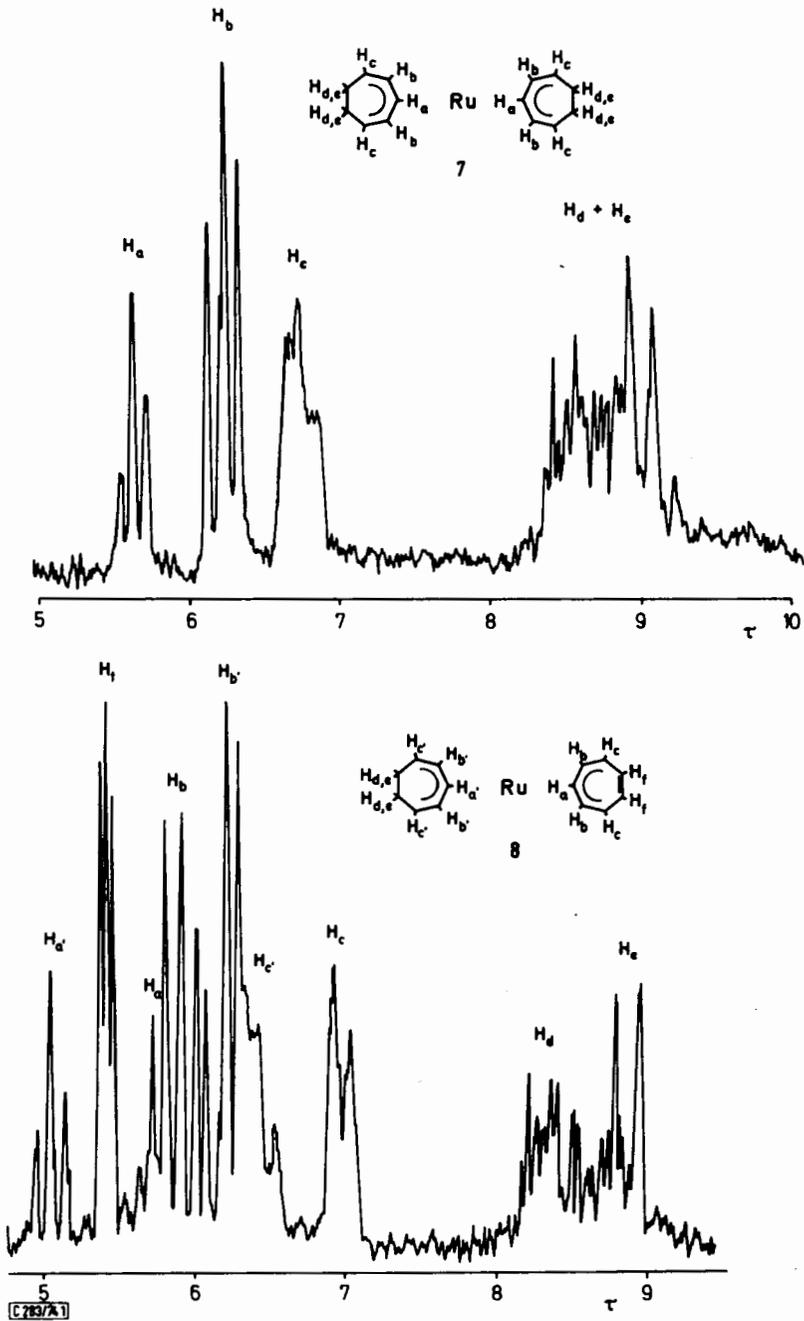


Abb. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Bis(cycloheptadienyl)ruthenium(II) (7) und von (1- η -Cycloheptadienyl)(1- η -cycloheptatrienyl)ruthenium(II) (8) in C_6D_6 (Varian A 60, 60 MHz)

Verschiebungen zwischen ineinander überführbaren C-Atomen (C-2/-4, C-1/-5 und C-6/-7) zu erwarten sind. Bei höheren Temperaturen werden diese Verschiebungsdifferenzen durch die Ligandenbewegung paarweise ausgemittelt.

Vergleichbare unsymmetrische Konformationen sind auch für andere π -gebundene, cyclische Liganden der Zusammensetzung C_nH_{n+2} zu erwarten, wenn sie benachbarte Methylengruppen enthalten. Für $n = 8$ konnte am Beispiel von Tri-carbonyl(1,3,5-cyclooctatrien)chrom(0)¹³ das Einfrieren des Triens in einer unsymmetrischen Konformation ¹³C-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden¹⁴.

Über die Bildung kationischer Komplexe aus den Verbindungen 3, 7 und 8 und ihre chemischen Eigenschaften werden wir in einer nachfolgenden Arbeit berichten.

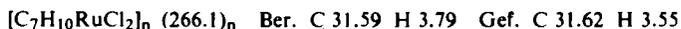
Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, und dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt, für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten müssen unter gereinigtem Stickstoff als Schutzgas und unter Verwendung absoluter, sauerstofffreier Lösungsmittel durchgeführt werden.

1) (*Benzol*)dichlororuthenium(II)⁴: 10 g $RuCl_3 \cdot xH_2O$ (39.15% Ru, Fa. Degussa/Hanau) werden in 400 ml Äthanol gelöst. Nach Filtration fügt man 40 ml 1,3-Cyclohexadien hinzu und rührt 3 d bei 40°C. Das ausgeschiedene braune Produkt wird abfiltriert, gründlich mit Methanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 9.0 g (93%) rohes $[(C_6H_6)RuCl_2]_n$, das für die weiteren Umsetzungen verwendet werden kann.

2) *Dichloro(1,3-cycloheptadien)ruthenium(II)*: Darstellung analog zu 1) aus 5 g $RuCl_3 \cdot xH_2O$ in 200 ml Äthanol und 10 ml 1,3-Cycloheptadien. Man kocht 3 d unter Rückfluß, filtriert den braunen Niederschlag und wäscht ihn mehrmals unter Aufschlännen mit Benzol; sodann wird i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 2.7 g (52%) in die Grignard-Reaktion einsetzbares Rohprodukt. Zur Reinigung wird zweimal in Nitromethan gelöst und durch Zugabe von Äther ausgefällt.



3) *Dichloro(cycloheptatrien)ruthenium(II)*⁴: Darstellung analog zu 1) aus 5 g $RuCl_3 \cdot xH_2O$ in 200 ml Äthanol und 15 ml 1,3,5-Cycloheptatrien. Es wird 3 d bei 70°C gerührt. Ausb. 4.7 g (92%) rohes, braunes $[(C_7H_8)RuCl_2]_n$, das ungereinigt weiter umgesetzt werden kann.

Grignard-Reaktionen von (Benzol)dichlororuthenium(II)

4a) *Mit 1,3-Cyclohexadien*: In einem 250-ml-Zweihalskolben mit N_2 -Hahn, Tropftrichter, Rückflußkühler mit Hg-Rückschlagventil und Magnetrührer wird eine Suspension von 2.0 g (8 mmol) $[(C_6H_6)RuCl_2]_n$ in 50 ml Äther und 10 ml 1,3-Cyclohexadien vorgelegt. Man läßt bei 20°C langsam eine Grignard-Lösung aus 404 mg (16.6 mmol) Mg und 1.6 ml $i-C_3H_7Br$ in 40 ml Äther zutropfen. Dann wird ca. 12 h von außen mit UV-Licht bestrahlt (Hg-Hochdrucklampe Q 81 der Fa. Heraeus/Hanau). Nun zieht man das Solvens ab und entfernt überschüssiges Olefin i. Hochvak. Der Rückstand wird mit Pentan eluiert und die rotbraune Pentanlösung in einer 40 cm \times 3 cm-Säule an Al_2O_3 (Woelm, 5% H_2O) mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. Die gelbe Zone liefert nach Einengen und Abkühlen auf $-78^\circ C$ 450 mg (1.8 mmol; 22%) (*Benzol*)(1,3-cyclohexadien)ruthenium(0) (1)⁸.

¹³ E. O. Fischer, C. Palm und H. P. Fritz, Chem. Ber. 92, 2645 (1959).

¹⁴ C. G. Kreiter und M. Lang, unveröffentlichte Untersuchungen.

4b) Mit 1,3,5-Cycloheptatrien: Umsetzung wie unter 4a). Ansatz: 2.0 g (8 mmol) $[(C_6H_6)RuCl_2]_n$ und 12 ml 1,3,5-Cycloheptatrien in 50 ml Äther; Grignard-Lösung aus 600 mg (24.7 mmol) Mg und 2.5 ml $i-C_3H_7Br$ in 40 ml Äther. Aus der bei der Chromatographie zuerst eluierten gelben Zone erhält man 120 mg (0.42 mmol; 5.3%) *Bis(cycloheptadienyl)ruthenium(II)* (7), Schmp. 43°C.

$C_{14}H_{18}Ru$ (287.4) Ber. C 58.52 H 6.31

Gef. C 58.53 H 6.31 Mol.-Masse 288 (MS, bez. auf ^{102}Ru)

Die zweite gelbe Zone liefert 230 mg (0.81 mmol; 10%) *(1-5- η -Cycloheptadienyl)(1-5- η -cycloheptatrienyl)ruthenium(II)* (8), Schmp. 73°C.

$C_{14}H_{16}Ru$ (285.4) Ber. C 58.93 H 5.65

Gef. C 58.80 H 5.57 Mol.-Masse 286 (MS, bez. auf ^{102}Ru)

Unter Umständen läßt sich mit Pentan eine dritte gelbe Zone eluieren, aus der man in sehr geringer Menge gelboranges, kristallines $Ru_2C_{21}H_{24}$ erhält.

4c) Mit 1,5-Cyclooctadien: Umsetzung wie unter 4a). Ansatz: 2.2 g (8.8 mmol) $[(C_6H_6)RuCl_2]_n$ und 13 ml 1,5-Cyclooctadien in 50 ml Äther, Grignard-Lösung aus 500 mg (20.6 mmol) Mg und 2 ml $i-C_3H_7Br$ in 40 ml Äther. Die erste gelbbraune Zone der Chromatographie ergibt nach Abziehen des Lösungsmittels ein Öl, das vorwiegend $RuC_{16}H_{22}$ (4) enthält. Die zweite gelbe Zone liefert *(Benzol)(1,5-cyclooctadien)ruthenium(0)* (2). Ausb. 95 mg (0.33 mmol; 3.8%), ab ca. 60°C Zers.

$C_{14}H_{18}Ru$ (287.4) Ber. C 58.52 H 6.31

Gef. C 58.49 H 6.28 Mol.-Masse 288 (MS, bez. auf ^{102}Ru)

4d) Mit 1,3,5-Cyclooctatrien: Umsetzung wie unter 4a). Ansatz: 1.8 g (7.2 mmol) $[(C_6H_6)RuCl_2]_n$ und 10 ml 1,3,5-Cyclooctatrien in 50 ml Äther; Grignard-Lösung aus 450 mg (18.5 mmol) Mg und 2 ml $i-C_3H_7Br$ in 40 ml Äther. Die Chromatographie liefert im wesentlichen eine gelbe Zone, aus der 425 mg (1.36 mmol; 19%) *(Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien)(1,3,5-cyclooctatrien)ruthenium(0)* (6)³⁾ isoliert werden.

Grignard-Reaktionen von Dichloro(1,3-cycloheptadien)ruthenium(II)

5a) Mit 1,3-Cyclohexadien: Umsetzung wie unter 4a). Ansatz: 2.4 g (9.0 mmol) $[(C_7H_{10})RuCl_2]_n$ und 10 ml 1,3-Cyclohexadien in 30 ml Äther; Grignard-Lösung aus 660 mg (27.2 mmol) Mg und 3.4 ml $i-C_3H_7Br$ in 30 ml Äther. Das nach Chromatographie und Abziehen des Pentans erhaltene Öl enthält noch geringe Mengen an $RuC_{13}H_{16}$; durch zweimalige Kristallisation aus Pentan unter Tieftkühlung erhält man reines *(Benzol)(1,3-cyclohexadien)ruthenium(0)* (1)⁸⁾. Ausb. 278 mg (1.11 mmol; 12%).

5b) Mit 1,3-Cycloheptadien: Umsetzung wie unter 4a). Ansatz: 2.7 g (10.1 mmol) $[(C_7H_{10})RuCl_2]_n$ und 15 ml 1,3-Cycloheptadien in 30 ml Äther; Grignard-Lösung aus 750 mg (30.9 mmol) Mg und 3.75 ml $i-C_3H_7Br$ in 40 ml Äther. Man erhält nach Chromatographie 1.2 g (4.18 mmol; 41%) *Bis(cycloheptadienyl)ruthenium(II)* (7).

5c) Mit 1,3,5-Cycloheptatrien: Umsetzung wie unter 4a). Ansatz: 3.2 g (12.0 mmol) $[(C_7H_{10})RuCl_2]_n$ und 19 ml 1,3,5-Cycloheptatrien in 75 ml Äther; Grignard-Lösung aus 900 mg (37.0 mmol) Mg und 4 ml $i-C_3H_7Br$ in 60 ml Äther. Die Chromatographie verläuft wie unter 4b). Man erhält 1.0 g (3.48 mmol; 29%) *Bis(cycloheptadienyl)ruthenium(II)* (7) und 400 mg (1.40 mmol; 12%) *(1-5- η -Cycloheptadienyl)(1-5- η -cycloheptatrienyl)ruthenium(II)* (8).

Grignard-Reaktionen von Dichloro(cycloheptatrien)ruthenium(II)

6a) Mit 1,3-Cyclohexadien: Umsetzung wie unter 4a). Ansatz: 2.3 g (8.7 mmol) $[(C_7H_8)RuCl_2]_n$ und 13 ml 1,3-Cyclohexadien in 30 ml Äther; Grignard-Lösung aus 600 mg (24.7 mmol) Mg und 2.5 ml $i-C_3H_7Br$ in 40 ml Äther. Bei der Chromatographie wandert

eine einheitliche gelbe Zone. Nach Abziehen des Solvens erhält man 320 mg gelbes Öl, das aufgrund seines Massenspektrums vergleichbare Mengen von $RuC_{12}H_{14}$ (1) und $RuC_{13}H_{16}$ enthält.

6b) *Mit 1,3,5-Cycloheptatrien:* Umsetzung wie unter 4a). Ansatz: 2.3 g (8.7 mmol) $[(C_7H_8)RuCl_2]_n$ und 15 ml 1,3,5-Cycloheptatrien in 50 ml Äther; Grignard-Lösung aus 600 mg (24.7 mmol) Mg und 2.5 ml $i-C_3H_7Br$ in 40 ml Äther. Die Chromatographie verläuft wie unter 4b). Man erhält 75 mg (0.26 mmol; 3%) $RuC_{14}H_{18}$ (7) und 138 mg (0.48 mmol; 5.5%) $RuC_{14}H_{16}$ (8).

6c) *Mit 1,5-Cyclooctadien:* Umsetzung wie unter 4a). Ansatz: 2.3 g (8.7 mmol) $[(C_7H_8)RuCl_2]_n$ und 15 ml 1,5-Cyclooctadien in 50 ml Äther; Grignard-Lösung aus 600 mg (24.7 mmol) Mg und 2.5 ml $i-C_3H_7Br$ in 40 ml Äther. Man erhält nach Chromatographie 305 mg (1.01 mmol; 12%) *(Cycloheptatrien)(1,5-cyclooctadien)ruthenium(0)* (3)³.

[283/74]