

NEUE π -KOMPLEXE DES EISEN(0) UND RUTHENIUM(0) MIT CYCLISCHEN OLIGOOLEFINEN

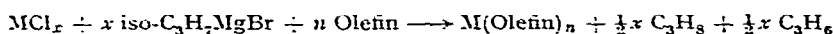
JÖRN MÜLLER UND ERNST OTTO FISCHER

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)

(Eingegangen den 5. August 1965)

EINLEITUNG

Verschiedentlich berichteten wir bereits über Untersuchungen zur Darstellung von Metall-olefin- und Aromaten-metall-olefin-Komplexen unter Anwendung der sogenannten Isopropylgrignard-Methode¹⁻⁷. Diese besteht in der Einwirkung von Isopropylgrignardreagens auf Übergangsmetall-halogen-Verbindungen im Beisein geeigneter cyclischer Olefine und unter Verwendung von Diäthyläther als Solvens. Die primär gebildeten Metallalkylverbindungen erleiden Zerfall unter Dealkylierung; es entstehen niederwertige, koordinativ ungesättigte Zwischenstufen, die in ihre Koordinationslücken Olefinliganden aufnehmen können. Die Dealkylierung wird durch UV-Licht beschleunigt. Die Alkylreste werden in Form von Alkanen und Alkenen abgespalten. Wir fanden, dass das Verhältnis von Alkan zu Alken wie auch die insgesamt entstehende Gasmenge sowie die Ausbeute an π -Komplexen stark abhängig sind von der Menge an überschüssigem Alkylgrignardreagens, das somit offenbar an der Zersetzungsreaktion beteiligt ist. Ferner ergaben sich Hinweise auf die Beteiligung von Hydridzwischenstufen bei der Dealkylierung. Eingehende Untersuchungen zur Ermittlung des genaueren Reaktionsablaufes sind im Gange. Vorerst kann bereits gesagt werden, dass die Dealkylierung entgegen der von uns ursprünglich vertretenen Ansicht nicht nur nach einem einfachen radikalischen Mechanismus verläuft. Die allgemeine Reaktionsgleichung



stellt zweifellos nur eine sehr grobe Annäherung an das tatsächliche Reaktionsgeschehen dar.

Im Folgenden seien weitere neue π -Olefin-metall(0)-Komplexe des Eisens und Rutheniums beschrieben, die mittels der Grignardreaktion zugänglich wurden.

Cyclooctatrien-metall-bicyclooctadien-Komplexe

Wie früher von uns mitgeteilt³, entsteht sowohl im System $\text{FeCl}_3/\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}/1,5\text{-Cyclooctadien}/\text{Äther}$ als auch im System $\text{FeCl}_3/\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}/1,5\text{-Cyclooctadien} + 1,3,5\text{-Cyclooctatrien}/\text{Äther}$ unter UV-Bestrahlung ein Olefinkomplex der Zusammensetzung 1,3,5-Cyclooctatrien-eisen-1,5-cyclooctadien. Im ersten Falle erfolgte also Dehydrierung eines Dien-Liganden zum Trien. Analoge Verhältnisse fanden sich beim Ruthenium⁵.

Setzt man nun 1,3,5-Cyclooctatrien allein in die Grignardreaktion zusammen mit FeCl_3 ein, so nimmt die Reaktion einen etwas anderen Verlauf; in vergleichsweise guter Ausbeute entsteht ein π -Komplex des Eisens, der beide valenztautomeren Formen des Cyclooctatriens enthält, nämlich 1,3,5-Cyclooctatrien-eisen-bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien, eine braune, wohlkristallisierte, diamagnetische Verbindung. In diesem Zusammenhang ist von Interesse, dass Cycloheptatrien mit FeCl_3 in der Grignardreaktion Cycloheptatrien-eisen-1,3-cycloheptadien ergibt (vgl. auch Ref. 4), hier also Hydrierung eines Triens zum Dien bei der π -Komplexbildung erfolgt. Im Falle des Cyclooctatriens unterbleibt eine derartige Reaktion.

Im System $\text{RuCl}_3/\text{iso-C}_8\text{H}_{12}/\text{MgBr}/1,3,5\text{-C}_8\text{H}_{10}$ /Äther erfolgt analog Bildung des gelben 1,3,5-Cyclooctatrien-ruthenium-bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien. Der Eisenkomplex ist auch in fester Form sehr luftempfindlich, die Rutheniumverbindung dagegen wesentlich stabiler. Die Eigenschaften der Komplexe veranschaulicht Tabelle 1.

TABELLE 1

EIGENSCHAFTEN DER NEUEN EISEN- UND RUTHENIUMKOMPLEXE MIT CYCLISCHEN OLEFINEN

Komplex	Ausbeute (%)	Farbe	Schmp. (°C)	Zers.p. (°C)	Subl.p.i.HV (°C)
$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{FeC}_8\text{H}_{10}^a$	30	braun	86-88	160	60-65
$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{RuC}_8\text{H}_{10}^b$	2.2 bzw. 12	gelb	99-101	130-160	65-80
$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{RuC}_7\text{H}_8^c$	16	orange	95-98	150-160	60-70
$\text{nor-C}_7\text{H}_8\text{RuC}_7\text{H}_8^d$	10	gelb	47-49	oberh. 115	33-40

^a 1,3,5-Cyclooctatrien-eisen-bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien. ^b 1,3,5-Cyclooctatrien-ruthenium-bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien. ^c 1,5-Cyclooctadien-ruthenium-cycloheptatrien. ^d Norbornadien-ruthenium-cycloheptatrien.

Umsetzungen mit 1,5-Cyclooctadien-ruthenium-dichlorid

Mit dem Ziel, reine Olefinkomplexe mit Liganden unterschiedlicher Ringgrösse darzustellen, untersuchten wir Verbindungen des Rutheniums, die schon ein cyclisches Olefin π -gebunden enthalten. So wurde $1,5\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{RuCl}_2^3$ mit $\text{iso-C}_8\text{H}_{12}\text{MgBr}$ in Gegenwart von Cycloheptatrien in Äther umgesetzt, wobei oranges, diamagnetisches 1,5-Cyclooctadien-ruthenium-cycloheptatrien entstand. Es entspricht in seinen Eigenschaften den schon früher beschriebenen reinen Olefinkomplexen des Rutheniums durchaus.

Einen weniger eindeutigen Verlauf nahm die Grignardreaktion des $1,5\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{RuCl}_2$ mit 1,3-Cyclohexadien. Hier entstanden zusammen auskristallisierende Gemische von 1,5-Cyclooctadien-ruthenium-benzol und 1,3-Cyclohexadien-ruthenium-benzol (vgl. Ref. 5) mit wechselndem Mengenverhältnis in Abhängigkeit von der eingesetzten Olefinkonzentration. Eine Trennung auf chromatographischem Wege sollte zwar prinzipiell möglich sein, bereitete jedoch vorerst unüberwindlich grosse Schwierigkeiten; reine Produkte liessen sich daher bisher nicht fassen. Die Identifizierung der Komponenten anhand des NMR-Spektrums ist unseres Erachtens jedoch eindeutig. Das Gemisch wurde zudem auch thermisch zersetzt und die abgespaltenen Liganden gaschromatographisch untersucht; im Fraktogramm erschienen Benzol, 1,3-Cyclohexadien und 1,5-Cyclooctadien. Die Bildung des $\text{C}_6\text{H}_6\text{RuC}_6\text{H}_6$ zeigt, dass bei der Zersetzung des in der Grignardreaktion ursprünglich entstandenen $1,5\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{Ru}$

(*iso*-C₃H₇)₂ nicht nur die Alkylreste, sondern teilweise auch der Olefinligand abgespalten wurden.

Durch Umsetzung des 1,5-C₈H₁₂RuCl₂ mit 1,3,5-Cyclooctatrien in der Grignardreaktion wurde erwartungsgemäss das schon bekannte 1,5-Cyclooctadien-ruthenium-1,3,5-cyclooctatrien⁵ erhalten.

Umsetzungen mit Norbornadien-ruthenium-dichlorid

Die Versuche am nor-C₇H₈RuCl₂⁹ zeigten, dass hier eine wesentlich grössere Tendenz zur Abspaltung des nor-C₇H₈-Liganden bei der Grignardreaktion besteht als beim 1,5-C₈H₁₂RuCl₂. So führte die Umsetzung mit *iso*-C₃H₇MgBr und 1,3-Cyclohexadien in Äther lediglich in 15 %iger Ausbeute zu C₆H₈RuC₆H₆, während die Bildung des gewünschten Norbornadien-ruthenium-benzol nicht beobachtet werden konnte. Mit 1,3,5-Cyclooctatrien entstand ausschliesslich in 12 %iger Ausbeute das zuvor schon erwähnte 1,3,5-Cyclooctatrien-ruthenium-bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien. Nur die Umsetzung mit Cycloheptatrien nahm den gewünschten Verlauf, denn hierbei wurde nun gelbes, diamagnetisches Norbornadien-ruthenium-cycloheptatrien gebildet. Auf die UV-Bestrahlung musste dabei verzichtet werden, da sonst nur braune Öle unbekannter Zusammensetzung isoliert werden konnten. Überdies wurde noch zusätzlich nor-C₇H₈ in die Reaktion eingesetzt, um die Abspaltung dieses Liganden bei der Dealkylierung des Zwischenproduktes nor-C₇H₈Ru(*iso*-C₃H₇)₂ zurückzudrängen.

In Tabelle 1 sind die Eigenschaften der neuen Komplexe aufgeführt.

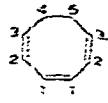
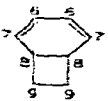
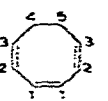
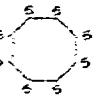
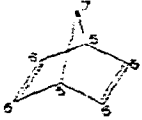
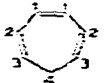
NMR-Spektren

Die NMR-Spektren (aufgenommen in Benzol mit einem "Varian"-A60-Gerät) sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

(a) 1,3,5-Cyclooctatrien-metall-bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien-Komplexe. Hier ist das Spektrum der Ru-Verbindung wesentlich übersichtlicher. Der 1,3,5-C₈H₁₀-Ligand gibt sich durch 5 Signale gleicher Intensität zu erkennen, deren Lage und Aufspaltung weitgehend denen z.B. im 1,3,5-Cyclooctatrien-ruthenium-1,5-cyclooctadien⁵ entsprechen. Wäre der Ligand hochsymmetrisch an das Zentralmetall gebunden, so sollten die Methylenprotonen die für ein A₂B₂-System charakteristische Aufspaltung ergeben. Offenbar weisen jedoch die Methylengruppen ähnlich den Verhältnissen beim 1,3,5-C₈H₁₀Cr(CO)₃¹⁰ nicht den gleichen Abstand vom Zentralmetall auf, was eine unregelmässige Aufspaltung der *exo*- und *endo*-Protonensignale bedingt. Im Sechsring des bicyclischen Liganden haben wir ein 1,3-Cyclohexadien-System vorliegen; so entsprechen auch Lage und Aufspaltung der Protonen 6 und 7 etwa den Signalen der olefinischen Protonen im C₆H₆Ru-1,3-C₆H₈⁵. Im Spektrum des Fe-Komplexes fallen die Signale der Protonen 3 und 6 sowie 7 und 8 zusammen. Ferner sind die Signale der Protonen 1 und 2 nach Lage und Aufspaltung im Verhältnis zu den entsprechenden Signalen der Ru-Verbindung symmetrisch vertauscht.

(b) 1,5-Cyclooctadien-ruthenium-cycloheptatrien. Der Achtring ergibt hier wie in allen übrigen 1,5-Cyclooctadien-Komplexen zwei Singulets im Intensitätsverhältnis 4:8. Schwierigkeiten bereitet die Zuordnung der Protonen 3 und 4 des 7-Ringes. Das Signal bei 7.28 τ kann als Doppeldublett angesprochen werden; die Signalgruppe bei 7.55 bis 8.05 τ liegt teilweise unter dem Methylenprotonensignal des Achtringes und ist stark aufgespalten. Aufschluss könnte hier erst eine Substitution an der Methylen-gruppe des 7-Ringes ergeben.

TABELLE 2
NMR-SPEKTREN

Komplex	τ -Wert	Relative Intensität	Zuordnung
 Fe	4.90	2	H ₂
	5.16	2	H ₁
	5.62	4	H ₃ + H ₆
	7.78	4	H ₇ + H ₈
	8.16	4	H ₉
	8.94	2	H ₄ + H ₅ (endo?)
	9.37	2	H ₄ + H ₅ (exo?)
 Ru	4.82	2	H ₁
	5.13	2	H ₂
	5.45	2	H ₆
	5.70	2	H ₃
	7.04	2	H ₇
	7.60	2	H ₈
	8.13	4	H ₉
	8.68	2	H ₄ + H ₅ (endo?)
9.10	2	H ₄ + H ₅ (exo?)	
 Ru	4.50	2	H ₁
	5.35	2	H ₂
	6.83	4	H ₅
	7.28	2	H ₃ (oder H ₄)
	7.68	8	H ₆
	ca. 7.55–8.05	2	H ₄ (oder H ₃)
 Ru	4.30	2	H ₁
	5.36	2	H ₂
	6.62	2	H ₅
	7.22	3	H ₈
	ca. 7.04–8.06		H ₂ + H ₄
	8.74	2	H ₇
			

(c) *Norbornadien-ruthenium-cycloheptatrien*. Im Hinblick auf die Zuordnung der Protonen 3 und 4 des Siebenringes bestehen hier ähnliche Schwierigkeiten. Das Doppeldublett und die anschliessende stark aufgespaltene Signalgruppe liegen hier teilweise unter dem Signal der olefinischen Protonen des *nor-C₇H₈*-Liganden. Die Aufspaltung der Signale des letzteren entspricht ganz der im freien *nor-C₇H₈*. Auffallend ist hier die ausserordentlich grosse Verschiebung der Signale der olefinischen Protonen von 3.34 τ im freien nach 6.62 τ im π -gebundenen Liganden.

IR-Spektren

Eine Zusammenstellung der IR-Absorptionen (Nujol/Hostaffon) veranschaulicht Tabelle 3. Die Spektren sind der Erwartung entsprechend durchwegs sehr banden-

TABELLE 3
IR-SPEKTREN

$C_8H_{10}FeC_8H_{10}$	$C_8H_{10}RuC_8H_{10}$	$C_8H_{12}RuC_7H_8$	<i>nor-C₇H₈</i> RuC ₇ H ₈
3030	3021	3049	3003
2976	2976	2967	2967
2924	2924	2933	2924
2853	2845	2878	2849
1445	1447	2825	1695
1427	1431	1445	1437
1331	1335	1430	1416
1290	1294	1412	1403
1277	1274	1391	1355
1232	1232	1346	1305
1221	1221	1318	1250
1212	1212	1292	1224
1199	1199	1236	1174
1176	1175	1198	1151
1171	1170	1168	1105
1138	1142	1152	1088
1129	1126	1009	1030
1116	1109	995	998
1000	992	976	942
953	956	962	898
933	932	956	887
924	921	943	864
907	909	915	805
894	897	876	801
884	887	866	778
861	863	849	629
845		845	591
837	837	820	575
821	819	816	492
626	635	808	450
529	532	783	440
510	510	775	370
485	481	598	360
464	462	588	331
452	436	496	301
412	400	473	
397		402	
364	362	368	
		341	
		320	
		301	

reich; eine genauere Zuordnung ist daher schwierig. Die Gegenüberstellung der Banden der 1,3,5-Cyclooctatrien-metall-bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien-Komplexe des Fe und Ru zeigt jedoch, dass hier weitgehende Analogie besteht.

PRÄPARATIVE VORSCHRIFTEN

Sämtliche Arbeiten müssen unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt werden.

(1) $1,5\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{RuCl}_2$

RuCl_3 -Hydrat (5 g, 17.7 mMol, mit 35.82% Ru) wird in 200 ml Äthanol gelöst, mit 20 ml $1,5\text{-C}_8\text{H}_{12}$ versetzt und unter N_2 drei Tage am Rückfluss gekocht. Das ausgeschiedene braune Produkt wird abgesaugt, mit Äthanol und Benzol gut ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute 4.7–4.9 g (94.7–98.7%). Der Komplex kann ohne weitere Reinigung umgesetzt werden.

(2) $\text{nor-C}_7\text{H}_8\text{RuCl}_2$

Man verfährt wie bei (1); als Olefin werden 20 ml $\text{nor-C}_7\text{H}_8$ eingesetzt. Die Reaktion verläuft hier wesentlich schneller, man lässt drei Tage bei Raumtemperatur stehen. Ausbeute 4.0–4.4 g (85.5–94%).

(3) $1,3,5\text{-Cyclooctatrien-eisen-bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien}$

In einen 500-ml-Dreihalskolben mit Hahn, Tropftrichter, KPG-Rührer und Rückflusskühler nebst Hg-Rückschlagventil gibt man 6 g (37 mMol) wasserfreies FeCl_3 und kühlt auf -50° ab. Nun lässt man ein ebenfalls auf -50° gekühltes Gemisch von 80 ml Äther und 20 ml $1,3,5\text{-C}_8\text{H}_{10}$ zulaufen und anschliessend noch eine Grignardlösung, bereitet aus 7 g Mg und 31 ml $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ in 80 ml Äther. Der Kolben wird unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt und die entstandene braune Lösung 17 Std. mit dem UV-Licht einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Hierbei treten Gasentwicklung und schwacher Rückfluss auf. Nun wird in einem 500-ml-Dreihalskolben mit Hahn, Tropftrichter, KPG-Rührer und Hg-Rückschlagventil mit ca. 100 ml CH_3OH und 100 ml *n*-Hexan bei -50° methanolytisiert. Das entstandene Gemisch wird über eine mit Glaswolle überschichtete Fritte abgesaugt und die Lösung zuerst am Wasserstrahlvakuum, später am HV eingedampft. Den Rückstand wäscht man mit Hexan aus, filtriert die Lösung über Al_2O_3 "Woelm" (6% H_2O) und kühlt nach Einengen langsam auf -80° ab, wobei der Komplex in schönen Kristallen anfällt, die unter Kühlung abgesaugt und getrocknet werden. Zur Reinigung wird einmal unter Tiefkühlung umkristallisiert. Ausbeute 2.90 g (10.8 mMol) entspr. 29.2% bezogen auf FeCl_3 . (Gef.: C, 71.84; H, 7.54; Fe, 20.90; Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol, 259. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Fe}$ ber.: C, 71.66; H, 7.52; Fe, 20.83%; Mol.-Gew., 268.17.)

(4) $1,3,5\text{-Cyclooctatrien-ruthenium-bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien}$

Methode (a). In einen 250-ml-Zweihalskolben mit Hahn, Rückflusskühler mit Hg-Rückschlagventil, Tropftrichter und Magnetrührer gibt man 5 g (24.1 mMol) wasserfreies RuCl_3 , 40 ml Äther, 15 ml $1,3,5\text{-C}_8\text{H}_{10}$ und eine Grignardlösung aus 5 g Mg, 22 ml $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ und 50 ml Äther. Unter Rühren wird anschliessend 22 Std. mit UV-Licht bestrahlt. Das RuCl_3 geht dabei wegen seines hochpolymeren Baus nur langsam in Lösung. Methanolyse und weitere Aufarbeitung erfolgen nach Vorschrift

(3). Die Reinigung des Komplexes geschieht durch Umkristallisieren aus Hexan unter Tiefkühlung. Ausbeute 0.21 g (0.53 mMol) entspr. 2.2 % bezogen auf RuCl_3 .

Methode (b). In der unter (a) beschriebenen Apparatur gibt man zu einem Gemisch von 3 g (11.3 mMol) $\text{nor-C}_7\text{H}_8\text{RuCl}_2$, 10 ml $1,3,5\text{-C}_8\text{H}_{10}$ und 30 ml Äther eine Grignardlösung aus 3 g Mg, 13 ml $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ und 40 ml Äther. Unter Rühren wird 20 Std. mit UV-Licht bestrahlt. Nach erfolgter Solvolyse und weiterer Aufarbeitung nach (3) wird anschliessend an Al_2O_3 "Woelm" (6 % H_2O) unter Verwendung einer 75 cm langen und 1.5 cm weiten Säule chromatographiert; zur Elution dient ebenfalls Hexan. Die gelbe Zone wird aufzufangen, eingeengt und auf -80° abgekühlt. Durch Reiben bringt man die Kristalle zur Abscheidung und kristallisiert ebenfalls aus Hexan bei -80° um. Ausbeute 426 mg (13.6 mMol) entspr. 12 % bezogen auf $\text{nor-C}_7\text{H}_8\text{RuCl}_2$. (Gef.: C, 61.23; H, 6.74; Ru, 31.90; Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol, 314. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Ru}$ ber.: C, 61.31; H, 6.43; Ru, 32.26 %; Mol.-Gew., 313.42.)

(5) $1,5\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{RuC}_7\text{H}_8$

Die Vorschrift folgt der unter (4b) angegebenen. Eingesetzt werden 4 g (14.3 mMol) $1,5\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{RuCl}_2$, 10 ml C_7H_8 und 30 ml Äther; Grignardlösung wie bei (4b). Nach der Chromatographie wird wieder bei -80° auskristallisiert und nochmals umkristallisiert. Ausbeute 680 mg (2.26 mMol) entspr. 15.8 %. (Gef.: C, 59.58; H, 6.67; Ru, 33.3; Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol, 301. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{Ru}$ ber.: C, 59.77; H, 6.69; Ru, 33.54; Mol.-Gew., 301.41.)

(6) $\text{nor-C}_7\text{H}_8\text{RuC}_7\text{H}_8$

Die Vorschrift folgt ebenfalls weitgehend der unter (4b) angegebenen. Eingesetzt werden 4.5 g (16.9 mMol) $\text{nor-C}_7\text{H}_8\text{RuCl}_2$, 7 ml $\text{nor-C}_7\text{H}_8$, 10 ml C_7H_8 und 30 ml Äther; Grignardlösung wie bei (4b). Es wird 20 Std. bei Raumtemperatur ohne UV-Bestrahlung gerührt. Zur Chromatographie wird hier Al_2O_3 "Woelm" ohne Wasserzusatz verwandt. Bis etwa zur Hälfte der Säule tritt eine intensiv graubraune Zeretzungszone auf, aus der sich eine gelbe Zone herausscheidet. Die schwachgelbe Vorzone wird verworfen, aus der stärker gelben Hauptzone scheidet sich der Komplex nach Einengen und Abkühlen auf -80° in Form kleiner Kristalldrusen ab. Die Reinigung geschieht am besten durch HV-Sublimation. Ausbeute 500 mg (1.75 mMol) entspr. 10.4 %. (Gef.: C, 58.70; H, 5.73; Ru, 34.9; Mol.-Gew. osmometrisch in Benzol, 288. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Ru}$ ber.: C, 58.92; H, 5.65; Ru, 35.43 %; Mol.-Gew., 285.37.)

DANK

Wir danken Herrn Dr. K. E. SCHWARZHANS für die Durchführung der NMR-Messungen und zahlreiche Diskussionen sowie der Badischen Anilin- und Sodafabrik A.G., Ludwigshafen/Rhein für wertvolle Unterstützung.

ZUSAMMENFASSUNG

Unter Anwendung der von uns mehrfach beschriebenen sogenannten Isopropylgrignard-Methode wurden neue π -Komplexe von Eisen(0) und Ruthenium(0) mit sieben- und achtgliedrigen cyclischen Olefinen dargestellt. Im System $\text{MCl}_3/\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}/1,3,5\text{-Cyclooctatrien}/\text{Äther}$ entstanden bei UV-Bestrahlung $1,3,5\text{-Cyclo}$

octatrien-metall-bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien-Komplexe [Metall = Fe; Ru (I)]. Durch Umsetzung von $1,5\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{RuCl}_2$ mit $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ in Äther unter UV-Bestrahlung wurde in Gegenwart von Cycloheptatrien $1,5\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{RuC}_7\text{H}_8$, in Gegenwart von $1,3,5\text{-C}_8\text{H}_{10}$ das schon bekannte $1,5\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{Ru-1,3,5-C}_8\text{H}_{10}$ und in Gegenwart von $1,3\text{-Cyclohexadien}$ ein Gemisch von $1,5\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{RuC}_6\text{H}_6$ und $1,3\text{-C}_6\text{H}_8\text{RuC}_6\text{H}_6$ gebildet. $\text{Nor-C}_7\text{H}_9\text{RuCl}_2$ lieferte in der Grignardreaktion im Beisein von überschüssigem $\text{nor-C}_7\text{H}_9$ und C_7H_8 $\text{nor-C}_7\text{H}_9\text{RuC}_7\text{H}_8$, in Gegenwart von $1,3\text{-C}_6\text{H}_8$ lediglich $\text{C}_6\text{H}_8\text{RuC}_6\text{H}_6$ und in Gegenwart von $1,3,5\text{-C}_8\text{H}_{10}$ schliesslich den Komplex (I). Alle Verbindungen sind diamagnetisch; die Eigenschaften der neuen Komplexe, ihre IR- und NMR-Spektren sowie präparative Vorschriften sind angegeben.

SUMMARY

Various new π -complexes of iron and ruthenium with 7- and 8-membered cyclic olefins were prepared using our so-called isopropyl-Grignard method. $1,3,5\text{-Cyclooctatriene-metal-bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene}$ complexes [metal = Fe; Ru (I)] are formed during ultraviolet irradiation of the systems $\text{MCl}_2/\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}/1,3,5\text{-cyclooctatriene/ether}$. During the irradiation of $1,5\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{RuCl}_2$ and $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ in ether in the presence of cycloheptatriene, $1,5\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{RuC}_7\text{H}_8$ was formed; in the presence of $1,3,5\text{-C}_8\text{H}_{10}$ the previously described $1,5\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{Ru-1,3,5-C}_8\text{H}_{10}$ occurred; in the presence of $1,3\text{-cyclohexadiene}$, a mixture of $1,5\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{RuC}_6\text{H}_6$ and $1,3\text{-C}_6\text{H}_8\text{-RuC}_6\text{H}_6$ was formed. Similarly, the Grignard reaction with $\text{nor-C}_7\text{H}_9\text{RuCl}_2$ gave, in the presence of excess $\text{nor-C}_7\text{H}_9$ and C_7H_8 , $\text{nor-C}_7\text{H}_9\text{RuC}_7\text{H}_8$; in the presence of $1,3\text{-C}_6\text{H}_8$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{RuC}_6\text{H}_6$; in the presence of $1,3,5\text{-C}_8\text{H}_{10}$, complex (I). All compounds are diamagnetic; the properties of the new complexes, their IR and NMR spectra, and their preparations are described.

LITERATUR

- 1 E. O. FISCHER, J. MÜLLER UND P. KUZEL, *Rev. Chim. (Bucarest)*, (1962) (7) 827.
- 2 E. O. FISCHER UND J. MÜLLER, *Z. Naturforsch.*, 17b (1962) 776.
- 3 E. O. FISCHER UND J. MÜLLER, *Z. Naturforsch.*, 18b (1963) 413.
- 4 E. O. FISCHER UND J. MÜLLER, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 89.
- 5 E. O. FISCHER UND J. MÜLLER, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 3217.
- 6 E. O. FISCHER UND J. MÜLLER, *Z. Naturforsch.*, 18b (1963) 1137.
- 7 E. O. FISCHER UND J. MÜLLER, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 464.
- 8 M. A. BENNET UND G. WILKINSON, *Chem. Ind. (London)*, (1959) 1516.
- 9 E. W. ABEL, M. A. BENNET UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1959) 3178.
- 10 V. S. ARMSTRONG UND C. K. PRATT, *J. Chem. Soc.*, (1962) 3770.