

Journal of Organometallic Chemistry, 411 (1991) 445–456
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21617

Diazadien-Komplexe des Rutheniums

XIII *. Bis(diazadien)ruthenium: Isomerisierung, Hydrierung, Metallierung; Struktur eines Kalium(tmeda)₂-ruthenats(0) **

Volker Rosenberger, Gert Fendesak und Heindirk tom Dieck *

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13 (Deutschland)

(Eingegangen den 3. Dezember 1990)

Abstract

Bis(diazadiene)dichlororuthenium (R-DAD)₂RuCl₂ (**1**) (R-DAD = RN=CHCH=NR with R = 2,6-xylyl) reacts with 2 mol of potassium in tetrahydrofuran to give the unsaturated (R-DAD)₂Ru (**2**) and its isomer (**3**), in which one of the *o*-methyl groups of R is metalated. The hydrogen is transferred to the neighbouring imine carbon of the DAD to form an iminaminate type ligand, N=CHCH₂N. Reduction of **1** in the presence of hydrogen or addition of hydrogen to **2** affords a hydride (**4**) with one Ru–H bond and one iminaminate ligand. The addition is reversible and at higher temperatures **2** and **3** are formed again. Reduction of **1** with 3–4 mol of potassium gives a reduction product of composition K₂[Ru(R-DAD)₂] (**5**) and a deprotonation product (**6**). A single crystal X-ray diffraction study was performed for **6**. The coordination of the Ru⁰ center is intermediate between square pyramidal and trigonal bipyramidal with four imine N donors and a carbon ligand, resulting from the *o*-methyl metalation of one R-DAD. [K(tmeda)₂]⁺ is the counterion. The potassium ion being unsufficiently saturated by the tmeda ligands has further contacts with some of the carbon atoms of the *o*-methyl metalated aromatic ring.

Zusammenfassung

Bis(diazadien)dichlororuthenium (R-DAD)₂RuCl₂ (**1**) (R-DAD) = RN=CHCH=NR mit R = 2,6-xylyl ergibt mit 2 mol Kalium in Tetrahydrofuran das ungesättigte (R-DAD)₂Ru (**2**) und das Isomer (**3**), in welchem eine der *o*-Methylgruppen von R metalliert ist. Der zugehörige Wasserstoff findet sich am benachbarten Iminkohlenstoff des DAD, aus welchem ein Iminaminatoligand, N=CHCH₂N geworden ist. Reduktion von **1** in Gegenwart von Wasserstoff oder Addition von Wasserstoff an **2** führt zu einem Hydrid **4** mit einer Ru–H-Bindung und einem Iminaminato-Liganden. Die Reaktion ist reversibel, bei höherer Temperatur werden **2** und **3** zurückgebildet. Die Reduktion von **1** mit 3–4 mol Kalium ergibt ein Reduktionsprodukt der Zusammensetzung K₂[Ru(DAD)₂] (**5**) sowie ein Deprotonierungsprodukt (**6**). Für das letztere wurde eine Einkristallstrukturuntersuchung durchgeführt. Sie zeigt für das Ru⁰-Zentrum

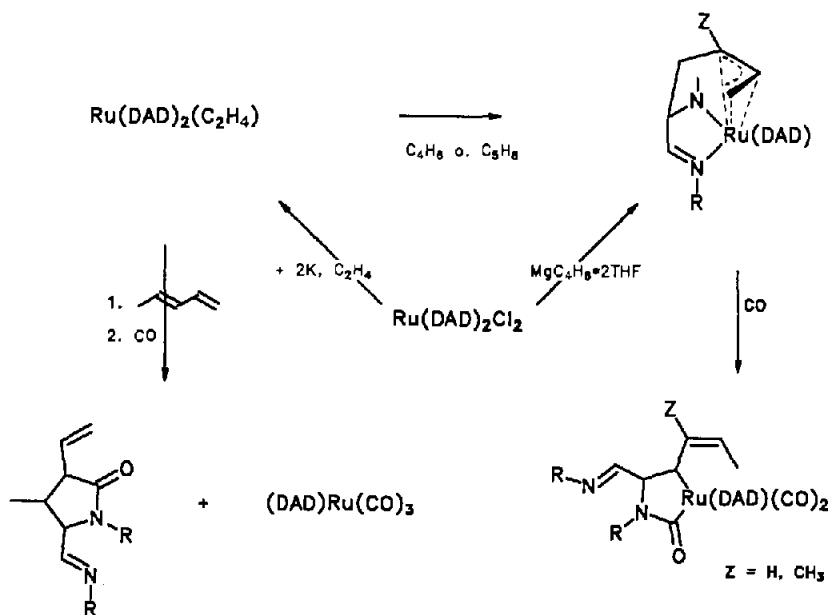
* XII. Mitteilung, siehe Lit. 9; XI. Mitteilung siehe Lit. 24.
 ** Prof. Dr. Erwin Weiss zum 65. Geburtstag gewidmet.

eine zwischen trigonal-bipyramidal und quadratisch-pyramidal liegende Koordinationsgeometrie mit vier Imin-N-Donatoren und einem C-Liganden, der aus der Metallierung einer *o*-Methylgruppe hervorgegangen ist. $[K(\text{tmeda})_2]^+$ ist das Gegenion. Da das Kalium von den tmeda-Liganden nicht hinreichend abgesättigt wird, hat es weitere Kontakte mit einigen C-Atomen des *o*-methyl metallierten aromatischen Rings.

Einleitung

Die Reduktion von Übergangsmetallverbindungen L_nMX_m bis zur formalen Oxidationsstufe Null hat zumeist den Verlust der schlechtest rückbindenden Liganden (regelhaft z.B. Halogenid X^-) zur Folge. Wenn die Liganden L das Metall hinreichend stabilisieren, kann so die direkte Synthese von Komplexen ML_n erfolgen, gegebenenfalls erfolgt die Reduktion in Gegenwart weiterer stabilisierender Liganden L, L'. Das gilt typisch für Phosphine, aber auch für Diazadiene (DAD), $RN=CHCH=NR$ [1,2].

Eine Besonderheit liegt allerdings in der Tatsache, daß DAD-Liganden regelhaft zwei *cis*-Positionen am Metall besetzen und nur in dieser Form aus Gründen der Orbitalsymmetrie und Überlappung tatsächlich gut rückbindende Liganden sind [3]. Metalle, die wie Eisen(0) oder Ruthenium(0) für das Erreichen einer Edelgaskonfiguration fünf Liganden benötigen, werden also in homoleptischen Komplexen $M(\text{DAD})_n$ nicht die "richtige" Elektronenzahl erreichen und voraussichtlich koordinationschemische Besonderheiten zeigen. Gleiches ist übrigens auch von DAD gemeinsam mit anderen 4-Elektronen-Liganden zu erwarten. Die Reduktion von $(\text{DAD})\text{FeCl}_2$ in Gegenwart von weiterem DAD führt zu stabilen, monomeren, paramagnetischen, teilweise leichtflüchtigen Komplexen $(\text{DAD})_2\text{Fe}$ [2], und zwar



Schema 1

auch von DAD-Liganden, die an Fe^{II} ein Tris-Chelat bilden [4]. Von bipy sind Komplexe $\text{Fe}(\text{bipy})_2$ und $\text{Fe}(\text{bipy})_3$ wahrscheinlich gemacht worden, doch ist deren Struktur nicht bekannt [5]. Bei Reduktion in Gegenwart von 1,3-Butadien bleibt die Reaktion nicht bei $(\text{DAD})\text{Fe}(\text{Dien})$ stehen; es wird weiteres Dien angelagert und alsbald zur C_8 -Einheit verknüpft. Zahlreiche ähnliche Katalysen sind bekannt [6]. Bei einer Substitutionsreaktion ausgehend von $\text{Ru}(1,5\text{-COD})(1,3,5\text{-COT})$ mit R-DAD ($\text{R} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_5$) wurde ein $\text{Ru}(\text{DAD})_3$ erhalten und strukturell charakterisiert [7].

Während bei der Reduktion von $(\text{R-DAD})_2\text{RuCl}_2$ (**1**) ($\text{R} = 2,6\text{-xylyl}$, [8]) mit Kalium in Gegenwart von Ethen leicht der entsprechende η^2 -Ethen-Komplex $(\text{R-DAD})_2\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_4)$ gebildet wird [9], kommt es in Gegenwart von 1,3-Dienen rasch zur Verknüpfung der Diene mit den Diazadienen und zur Bildung interessanter metallorganischer Folgeprodukte [10a] (s. Schema 1), wie sie für Eisen nicht erhalten werden. Wir interessierten uns für die Reduktion von **1** ohne zusätzliche olefinische Liganden und berichten im folgenden darüber.

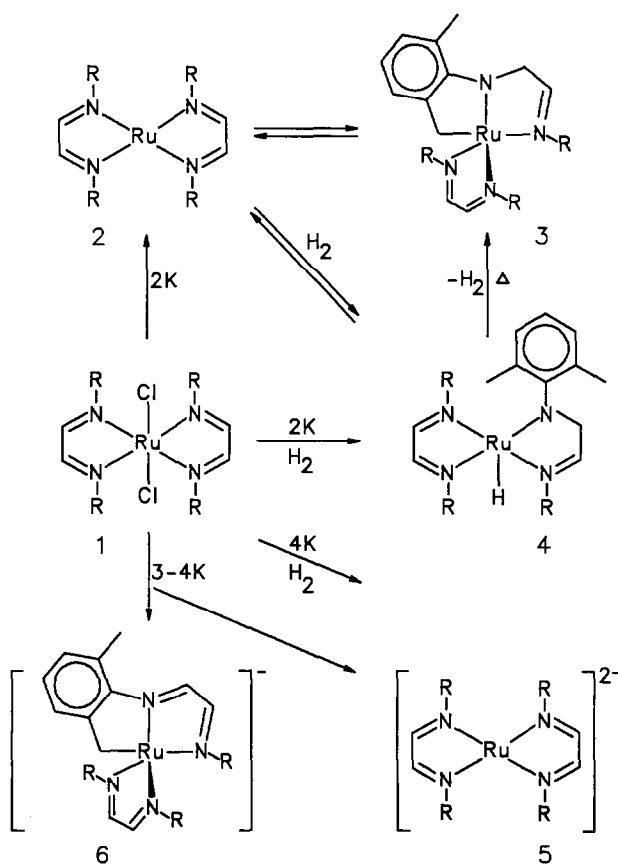
Ergebnisse und Diskussion

Bei der Reduktion von $(\text{R-DAD})\text{RuCl}_2$ ($\text{R} = 2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3$) mit 2 mol Kalium in Tetrahydrofuran wird ein Produktgemisch erhalten, das ein eigenartiges ^1H -NMR-Spektrum aufweist. Neben einer gegenüber **1** großen Zahl scharfer Signale zeigt es zwischen $\delta -6$ und $+27$ eine Reihe von breiten Signalen einer paramagnetischen Species. Die Produkte können durch fraktionierte Kristallisation bei niedriger Temperatur angereichert und analysiert werden. Sie zeigen auch deutlich unterschiedliche UV-Vis-Spektren, sind aber beide analytisch von der Zusammensetzung $\text{Ru}(\text{DAD})_2$. Für ein nichtplanares $\text{Ru}(\text{DAD})_2$ wird Paramagnetismus erwartet. Das andere, diamagnetische Produkt **3** zeigt sieben NMR-Signale für *o*-Methylgruppen der vier R-Substituenten sowie drei Imin-Protonen. Darüberhinaus sind zwei sehr unterschiedliche AB-Systeme zu erkennen, von denen eines mit $J = 26$ Hz eine ungewöhnlich große geminale Kopplung aufweist. Es ist überdies einem der Imin-Protonen benachbart. Das zweite, spin-mäßig isolierte AB-System entstammt offenbar einer der *o*-Methylgruppen, da nurmehr deren 7 unterschiedliche gefunden werden. Das koordinativ ungesättigte $\text{Ru}(\text{R-DAD})_2$ hat eine intramolekulare CH-Aktivierung bewirkt. Das führt aber nicht zu einer Ru-H-Bindung sondern offenbar unter 1,3-Hydridverschiebung zu einer Übertragung des Wasserstoffs auf den Azomethinkohlenstoff (s. Schema 2). Nicht nur intramolekulare Bindungsaktivierung ist für $\text{Ru}(\text{DAD})_2$ möglich. Auch Wasserstoff wird rasch zu **4** addiert, bei thermischer Belastung in Toluol aber wieder abgespalten [10b]. Das Hydrid **4** wird auch bei Reduktion von **1** mit 2 mol Kalium unter Wasserstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gebildet. Anders als bei **3** wird für **4** nur das AB-System mit der großen Kopplungskonstante mit ^1H -NMR-Spektrum gefunden, welches typisch für den Iminamino-Liganden ist [11*]. Ferner tritt bei sehr hohem Feld (-18 ppm) noch ein Hydrid-Signal auf. Erwartungsgemäß werden schließlich acht *o*-Methyl-Signale beobachtet. Die Reversibilität der Wasserstoff-Addition bzw. das Gleichgewicht zwischen **2**, **3** und **4** zeigt sich bei entsprechenden Experimenten unter Deuterium,

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

bei denen sich Deuterium-Einbau auch bei allen Imin-Wasserstoff-Positionen findet [10b]. Die Verbindung **2** nimmt zwar einen fünften Liganden auf, z.B. bei der Reduktion von **1** unter Ethen-Atmosphäre [9], doch auch diese Verbindung verliert thermisch das Ethen wieder [10a]. Insofern ähnelt $\text{Ru}(\text{DAD})_2$ dem $\text{Fe}(\text{DAD})_2$, welches, z.B. reversibel mit 1 mol Kohlenoxid reagiert [12].

Da bereits vier N-Donorliganden eine weitgehende Sättigung des Rutheniums bewirken, war die Frage, ob eine Reduktion bis zum $[\text{Ru}(\text{DAD})_2]^{2-}$ möglich ist. Die Reaktion von **1** mit 3–4 mol Kalium führt erneut zu mehreren Produkten, wobei ein nach NMR-Spektroskopie hochsymmetrisches Produkt **5** ein $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{DAD})_2]$ sein kann. Von **5** konnten zwar einigermaßen gut streuende Kristalle erhalten werden, doch gelang bisher die Lösung der Röntgenstruktur nicht. Ein weiteres Produkt **6a** kann in Gegenwart von Tetramethylethyldiamin (tmeda) als **6b** abgetrennt werden. Es wird etwa eine Zusammensetzung $\text{K}(\text{tmeda})_2[\text{Ru}(\text{DAD})_2]$ gefunden, doch das Produkt ist in Lösung diamagnetisch. Das ^1H -NMR-Spektrum von **6a** zeigt neben vier Azomethinwasserstoff-Signalen sieben Methylsignale sowie ein AB-System. Offenbar ist es wie bei **3** zur Metallierung einer der *o*-Methyl-Gruppen gekommen. Der dort abgespaltene Wasserstoff wird aber nicht am Ruthenium oder am DAD gefunden. Es muß sich danach um ein Deprotonierungsprodukt von



Schema 2

3 (bzw. 2) handeln. Die in Gegenwart von tmeda erhaltenen Kristalle von **6b** waren hinreichend gut, so daß die Struktur durch Röntgenbeugungsmethoden bestimmt werden konnte.

Struktur des Kaliumruthenats $[\text{K}(\text{tmeda})_2][(\text{DAD})\text{Ru}(\text{DAD-H})]$ (**6b**)

Da die kaliumhaltigen Verbindungen in Tetrahydrofuran/Pentan schlecht kristallisierten, wurden in Gegenwart von tmeda Kristallisationsversuche unternommen. Dabei wird eine konzentrierte Lösung von **6a** in THF mit tmeda versetzt und durch Eindiffusion von Pentan eine langsame Kristallisation erzwungen. Die Kristalle wurden in Lindemannröhrchen verklebt und diese abgeschmolzen. Die Messungen wurden auf einem Syntex $P2_1$ bei Raumtemperatur mit Mo-K_α -Strahlung vorgenommen. In Tabelle 1 sind die Atomkoordinaten, in den Tabellen 2 und 3 die wichtigsten Bindungslängen und -winkel zusammengestellt. Figur 1 zeigt das Molekül mit dem Numerierungsschema.

Die Verbindung entspricht der Zusammensetzung $\text{C}_{48}\text{H}_{71}\text{KN}_8\text{Ru}$, d.h. $\text{K}(\text{tmeda})_2\text{Ru}(\text{DAD})(\text{DAD-H})$. Es handelt sich um eine Ruthenium-Verbindung der Koordinationszahl 5, mit 4 N-sp^2 -Liganden und einem C-sp^3 -Liganden, der durch H-Abstraktion aus einer der *o*-Methylgruppen entstanden ist. Die Geometrie ist intermediär zwischen trigonal-bipyramidal (tb) und quadratisch-pyramidal (qp). N1 und N3 stehen fast ideal *trans*-ständig, können also als die axialen Liganden in tb oder zwei Basisliganden in qp angesehen werden. Die Abweichungen von N2, N4 und C321 aus der äquatorialen Ebene sind zunächst einmal durch die intrinsischen Winkel der drei Chelatringe gegeben. Während N4–Ru–C321 einen "Idealwinkel" in tp von $120.3(1)^\circ$ aufweist, ist kein erkennbarer Grund für den großen Winkel N2–Ru–N4 ($145.2(1)^\circ$) bzw. den kleinen Winkel N2–Ru–C321 ($92.0(1)^\circ$) gegeben außer dem, daß dadurch eine Annäherung an eine qp-Geometrie erreicht wird, mit N1, N2, N3, N4 als Basis.

Das Kalium zeigt ebenfalls eine bemerkenswerte Umgebung: Die beiden tmeda-Liganden reichen zur Absättigung der Koordinationssphäre eines Kaliumions erfahrungsgemäß nicht aus [13], so auch hier. Die Wechselwirkung des harten Ions beinhaltet aber nicht weitere DAD-N-Zentren oder das elektronenreiche carbanionische Zentrum C321 sondern Teile des zugehörigen Aromaten. Die DAD-N-Atome sind offenbar unzugänglich. Die Konformation, die durch das Doppelchelate erzwungen wird, läßt eines der beiden H-Atome an C321 fast orthogonal zur Aromatenebene und damit in Richtung Kalium zeigen. Das erklärt, weshalb das Kalium nahezu wie bei einer Halbsandwich-Verbindung positioniert erscheint. Die kürzesten Kaliumabstände, außer zu N5–N8, werden zu C33, C32, gefolgt von C34, C31, gefunden.

Regelmäßigere metallocenartige Anordnungen werden auch für ein Kaliumhydrido(phosphin)ruthenat bzw. Kaliumcyclopentadienid gefunden [14]. Der Xylyl-Rest an N4 steht fast genau orthogonal zum DAD-Chelat, somit behindert die Methylgruppe C461 effektiv die weitere Annäherung des $\text{K}(\text{tmeda})$ -Fragments an das Zentrum des $(\text{DAD})_2\text{Ru}$ -Systems. Die beiden Aromaten an N1 und N2 zeigen eine Verdrillung aus der zugehörigen DAD-Ebene, die eine Minimierung der nichtbindenden Wechselwirkungen mit den gegenüberstehenden Aromaten des anderen Chelats erlaubt. Die Bindung der *ortho*- CH_2 -Gruppe an das Metall bestimmt den Verdrillungswinkel des Aromaten an N3 bzw. die gesamte Konformation. Eine

Tabelle 1

Atomlageparameter und isotrope Temperaturfaktoren (mit Standardabweichungen) von 6

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Ru	0.24914(4)	0.76211(3)	0.79001(2)	0.0392(1)
K	0.3152(1)	0.3841(1)	0.68241(7)	0.0750(5)
N(1)	0.3032(4)	0.8640(3)	0.8949(1)	0.049(1)
N(2)	0.3924(3)	0.9020(3)	0.7801(1)	0.045(1)
N(3)	0.2029(4)	0.6672(3)	0.6832(2)	0.048(1)
N(4)	0.0573(4)	0.6779(3)	0.7761(2)	0.053(1)
N(5)	0.1672(5)	0.2393(4)	0.5368(3)	0.081(1)
N(6)	0.0373(6)	0.2454(5)	0.6690(4)	0.101(3)
N(7)	0.5369(6)	0.3272(5)	0.7049(4)	0.098(3)
N(8)	0.3798(9)	0.3404(7)	0.8285(4)	0.125(3)
C(1)	0.4047(5)	0.9646(4)	0.9044(3)	0.060(1)
C(2)	0.4552(5)	0.9858(4)	0.8419(3)	0.058(1)
C(3)	0.0736(5)	0.6100(4)	0.6553(3)	0.060(1)
C(4)	-0.0049(5)	0.6202(5)	0.7031(3)	0.069(1)
C(5)	0.0343(9)	0.176(1)	0.5381(5)	0.177(5)
C(6)	-0.0251(9)	0.207(1)	0.5939(6)	0.174(6)
C(7)	0.549(1)	0.292(1)	0.7724(8)	0.210(9)
C(8)	0.504(1)	0.333(1)	0.8321(7)	0.24(1)
C(11)	0.2477(5)	0.8429(4)	0.9597(3)	0.054(1)
C(12)	0.1770(6)	0.9021(5)	0.9854(3)	0.076(2)
C(13)	0.1199(7)	0.8791(6)	1.0463(3)	0.094(3)
C(14)	0.1348(7)	0.7995(7)	1.0821(3)	0.095(3)
C(15)	0.2092(7)	0.7444(6)	1.0587(3)	0.086(2)
C(16)	0.2664(6)	0.7653(5)	0.9970(3)	0.065(1)
C(21)	0.4351(5)	0.9182(4)	0.7116(3)	0.049(1)
C(22)	0.5569(5)	0.9258(4)	0.7021(3)	0.062(1)
C(23)	0.5893(7)	0.9294(5)	0.6327(4)	0.081(3)
C(24)	0.5039(8)	0.9264(5)	0.5745(4)	0.089(3)
C(25)	0.3863(7)	0.9255(5)	0.5855(3)	0.076(2)
C(26)	0.3490(5)	0.9216(4)	0.6533(3)	0.056(1)
C(31)	0.2983(5)	0.6412(4)	0.6560(3)	0.050(1)
C(32)	0.3962(5)	0.6510(4)	0.7135(3)	0.052(1)
C(33)	0.5054(5)	0.6382(4)	0.6971(3)	0.065(1)
C(34)	0.5169(6)	0.6132(5)	0.6236(4)	0.079(3)
C(35)	0.4211(6)	0.6018(5)	0.5673(3)	0.075(2)
C(36)	0.3107(5)	0.6158(4)	0.5815(3)	0.061(1)
C(41)	-0.0291(5)	0.6853(5)	0.8255(3)	0.060(1)
C(42)	-0.0891(6)	0.7598(6)	0.8223(3)	0.082(3)
C(43)	-0.1740(7)	0.7636(7)	0.8698(4)	0.101(3)
C(44)	-0.1986(7)	0.6920(8)	0.9198(4)	0.103(3)
C(45)	-0.1389(7)	0.6208(6)	0.9230(3)	0.089(3)
C(46)	-0.0538(6)	0.6152(5)	0.8761(3)	0.072(1)
C(51)	0.177(1)	0.311(1)	0.4882(6)	0.252(8)
C(52)	0.219(1)	0.165(1)	0.5090(8)	0.231(8)
C(61)	-0.003(1)	0.149(1)	0.7025(7)	0.248(8)
C(62)	0.005(1)	0.325(1)	0.7114(9)	0.29(1)
C(71)	0.6540(8)	0.4205(7)	0.7031(6)	0.145(5)
C(72)	0.524(1)	0.2329(9)	0.6472(7)	0.200(7)
C(81)	0.396(1)	0.435(1)	0.8815(6)	0.26(1)
C(82)	0.293(1)	0.241(1)	0.8481(8)	0.25(1)
C(121)	0.1598(8)	0.9917(6)	0.9483(4)	0.103(3)
C(161)	0.3530(7)	0.7083(6)	0.9746(3)	0.089(3)
C(221)	0.6528(5)	0.9258(5)	0.7654(4)	0.088(2)

Tabelle 1 fortgesetzt

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(261)	0.2217(5)	0.9226(5)	0.6640(3)	0.070(2)
C(321)	0.3672(5)	0.6729(4)	0.7900(3)	0.052(1)
C(361)	0.2153(6)	0.6144(6)	0.5185(3)	0.086(3)
C(421)	-0.0622(7)	0.8354(7)	0.7681(4)	0.105(4)
C(461)	0.0075(7)	0.5327(5)	0.8797(3)	0.090(3)

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen von **6** (mit Standardabweichungen)

Ru–N(1)	2.048(4)	Ru–N(2)	1.968(4)
Ru–N(3)	2.051(4)	Ru–N(4)	1.992(5)
Ru–C(321)	2.098(6)	K–C(32)	3.162(5)
K–C(34)	3.415(7)	K–C(31)	3.545(5)
K–C(35)	3.743(6)	K–C(36)	3.830(5)
K–C(321)	3.745(5)	K–N(5)	2.929(6)
K–C(33)	3.114(5)	K–N(6)	2.930(7)
K–N(7)	2.913(7)	K–N(8)	2.947(8)
N(1)–C(1)	1.335(7)	N(2)–C(2)	1.349(6)
N(3)–C(3)	1.360(7)	N(4)–C(4)	1.397(7)
N(1)–C(11)	1.438(7)	N(2)–C(21)	1.432(7)
N(3)–C(31)	1.381(8)	N(4)–C(41)	1.438(7)
C(1)–C(2)	1.374(8)	C(3)–C(4)	1.355(8)
C(32)–C(321)	1.503(8)		

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungswinkel von **6** (mit Standardabweichungen)

N(1)–Ru–N(2)	77.1(1)	N(1)–Ru–N(3)	176.8(1)
N(1)–Ru–N(4)	104.51(1)	N(1)–Ru–C(321)	104.0(2)
N(2)–Ru–N(3)	99.7(1)	N(2)–Ru–N(4)	145.2(1)
N(2)–Ru–C(321)	92.0(1)	N(3)–Ru–N(4)	78.1(1)
N(3)–Ru–C(321)	76.0(2)	N(4)–Ru–C(321)	120.3(1)
C(32)–K–N(5)	119.7(1)	C(32)–K–N(6)	114.5(1)
C(32)–K–N(7)	112.7(1)	C(32)–K–N(8)	104.7(1)
C(33)–K–N(5)	120.3(1)	C(33)–K–N(6)	139.3(1)
C(33)–K–N(7)	89.2(1)	C(33)–K–N(8)	103.5(2)
N(5)–K–N(6)	61.8(1))	N(7)–K–N(8)	63.6(3)
Ru–N(1)–C(1)	115.2(3)	Ru–N(1)–C(11)	129.4(3)
C(1)–N(1)–C(11)	115.4(4)	Ru–N(2)–C(2)	117.8(3)
Ru–N(2)–C(21)	123.6(3)	C(2)–N(2)–C(21)	118.6(4)
Ru–N(3)–C(3)	114.7(4)	Ru–N(3)–C(31)	117.2(3)
C(3)–N(3)–C(31)	125.2(4)	Ru–N(4)–C(4)	114.7(4)
Ru–N(4)–C(41)	129.9(3)	C(4)–N(4)–C(41)	114.1(5)
N(1)–C(1)–C(2)	115.3(5)	N(2)–C(2)–C(1)	114.5(5)
N(3)–C(3)–C(4)	115.4(5)	N(4)–C(4)–C(3)	115.7(5)
N(3)–C(31)–C(32)	112.1(5)	N(3)–C(31)–C(36)	127.8(5)
C(32)–C(31)–C(36)	119.9(5)	C(31)–C(32)–C(321)	114.1(5)
Ru–C(321)–C(32)	108.7(4)		

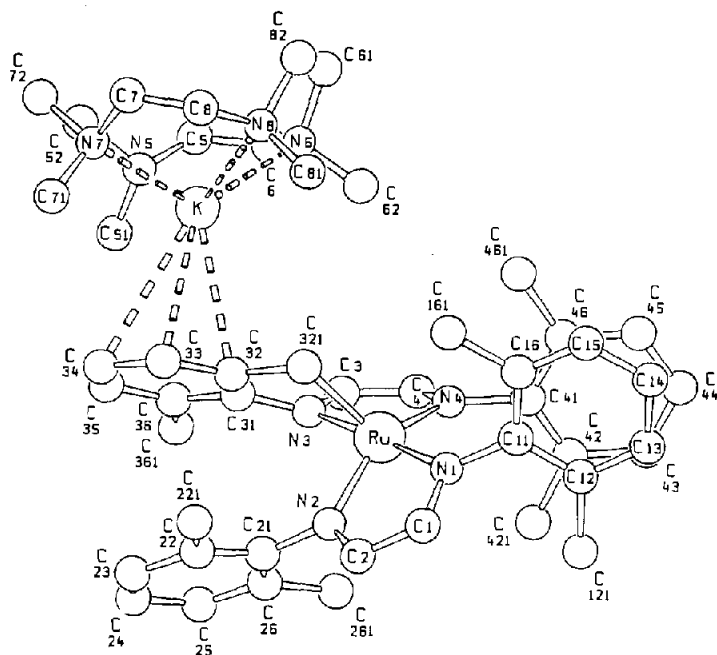


Fig. 1. Molekülstruktur des Kalium-ruthenats **6b** mit Numerierungsschema.

coplanare Einstellung von Aromat und DAD wird wegen der Wechselwirkung von C361 mit dem Wasserstoff an C3 verhindert. In den meisten Strukturen dieses (nichtmetallierten) DAD-Liganden werden Winkel zwischen 65 und 90° gefunden [1b,15,16,17]. Es kommt im übrigen zu einer deutlichen Verzerrung an N3. Von einem der beiden H-Atome an C321 war bereit oben die Rede. Das andere H-Atom muß nach Ausweis der Struktur fast genau über der Mitte zwischen N1 und N2 in einem Abstand von ca. 2.5 Å über dem π -System stehen. Solche Positionen sind an anderen DAD-Komplexen ermittelt worden und führen regelhaft zu starker Abschirmung des betreffenden H-Atoms [9,18]. Dieses H-Atom sollte also zum Hochfeldsignal des gefundenen AB-Systems in **6** gehören.

Schlußfolgerungen

Die hier beschriebenen Reaktionen bei der Reduktion von $\text{Ru}(\text{DAD})_2\text{Cl}_2$ lassen sich über die primäre Bildung des koordinativ ungesättigten $\text{Ru}(\text{DAD})_2$ (**2**) verstehen, ohne daß dessen Struktur im Einzelnen bekannt ist. Sie scheint jedenfalls nach Zahl der ^1H -NMR-Signale von der gleichen Eisenverbindung [12,15b,19] oder dem entsprechenden Ru-Komplex mit Diacetylbis(xylylimin)-Liganden verschieden [9]. **2** steht im Gleichgewicht mit **3**. Anstelle einer intramolekularen oxidativen Addition unter Erhöhung der Koordinationszahl von 4 auf 6 bevorzugt das System in **3** nach erfolgter Metallierung der *o*- CH_3 -Gruppe die Übertragung des Wasserstoffs auf das DAD-System unter erneuter Ausbildung eines koordinativ ungesättigten Systems. Die Übertragung eines metallständigen Hydrids auf das DAD-C-Atom oder die entsprechende Übertragung einer metallständigen Alkylgruppe ist für Hauptgruppenmetalle gut untersucht. Sie entspricht der bekannten metallorganischen Reduk-

tion von Carbonyl-Verbindungen. Bei DAD-Reduktionen mit Lithium-, Magnesium oder Zink-Alkylen wird überraschenerweise auch oft die Übertragung der Alkylgruppe auf den Stickstoff gefunden [20,21].

Anstelle der intramolekularen CH-Aktivierung können auch intermolekulare Reaktionen beobachtet werden [10b,22]. Mit Wasserstoff wird u. a. rasch und reversibel **4** gebildet, wobei erneut ein Hydrid auf das DAD-System übergeht und eine fünffach koordinierte Ru^{II}-Verbindung entsteht. Frühere Versuche zur nukleophilen Alkylierung (z.B. von **1** mit Grignard-Reagentien) haben meist einen unerwarteten Verlauf genommen [23], der nunmehr unter dem Lichte dieser Ergebnisse neu gedeutet werden muß. Auch die Reaktionen von **2** mit 1,3-Dienen, die zur sofortigen Kopplung des Diens an das DAD führen [9,10a], machen deutlich, daß Ruthenium(0) mit vier N-Donatoren die Koordinationszahl 5, bzw. die 18-Elektronen-Situation nicht unbedingt bevorzugt.

Die Übertragung eines Hydrids auf das DAD-System mindert aber nicht dessen Reaktivität, wie die reversible Hydrierung zu **4** verdeutlicht. Auch die Bildung von **6** kann als typische Deprotonierung einer aktivierten CH₂-Gruppe eines Aldehydimins verstanden werden. Betrachtet man **6** als Deprotonierungsprodukt von **2**, erkennt man, daß hinreichend nukleophile Liganden, hier das Carbanion, den Zugang zur Koordinationssphäre erzwingen. Es konnte bereits elektrochemisch gezeigt werden, daß das sehr nukleophile Iodid-ion sogar an Ru⁰ zu einem Iodoruthenat koordiniert [24]. Weitere Untersuchungen reduzierter DAD-Ruthenium-Systeme mit Bezug zu Bindungsaktivierung und Katalyse werden zur Zeit abgeschlossen [10b].

Experimenteller Teil

Sofern nicht anders beschrieben, wurden alle Experimente unter nachgereinigtem Argon ausgeführt. Die Ruthenium-Ausgangsverbindung (R-DAD)₂RuCl₂ (R = 2,6-Xyllyl) (**1**) wurde nach Literaturvorschrift [8] dargestellt.

Bis(diazadien)ruthenium (R-DAD)₂Ru (2) und das metallierte Isomere (R-DAD)Ru(RN=CHCH₂NC₆H₃(2-CH₂)(6-CH₃)) (3)

Eine Suspension von 985 mg (1.4 mmol) **1** in 60 ml THF wird mit 117 mg (3.0 mmol) Kaliumsand bei Raumtemperatur 12 h gerührt. Es wird ein Farbwechsel von blau nach violett beobachtet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der sehr luftempfindliche Rückstand mit Pentan (3 × 20 ml) extrahiert. Der rotviolette Pentanextrakt wird bis zum Beginn der Kristallisation langsam im Vakuum eingengt. Nach 2 d bei -20 °C wird ein feiner, kristalliner Niederschlag isoliert. Die spektroskopischen Daten zeigen, daß hauptsächlich Produkt **3** vorliegt.

Ausbeute 311 mg (35%). Gef.: C, 67.84; H, 6.81; N, 9.18. C₃₆H₄₀N₄Ru (629.82) ber.: C, 68.88; H, 6.40; N, 8.90%. UV/VIS (Toluol): λ_{max} = 476 nm. 360 MHz (C₆D₆, 360 MHz): δ = 7.95, 7.61 (jeweils s, 1H, N=CH), 7.11–6.52 (12H, H_{arom}), 6.72 (d, 1H, N=CHCH₂N, J ≤ 1 Hz), 4.28, 2.89 (jeweils d, 1H, ²J 13.1 Hz, Ru-CH₂), 2.72, 2.60 (jeweils d, 1H, ²J 26.3 Hz, N=CHCH₂N), 2.30, 2.10, 2.08, 1.97, 1.71, 1.70, 1.53 (jeweils s, 3H, o-CH₃). ¹³C-NMR (C₆D₆, 90.5 MHz): δ = 168.01 (N=CHCH₂N), 158.58, 155.91, 151.14, 149.33, 148.94, 142.76 (4 C_{ipso}, 2 N=C), 133.48, 132.21, 131.95, 131.19, 130.39, 129.73, 129.25, 129.05, 128.75, 128.48, 127.48, 127.22, 126.88, 125.88, 125.35, 125.28, 124.45, 124.03, 123.86, 123.46 (aryl C_{o,m,p}),

74.11 (N=CHCH₂N), 26.52 (Ru-CH₂), 20.47, 20.18, 19.99, 19.50, 19.30, 19.11, 17.92 (*o*-CH₃).

Der in Pentan wenig lösliche Rückstand wird in 20 ml Toluol gelöst. Nach Filtration wird die blaviolette Lösung bis auf ca 5 ml eingengt. Nach Zugabe von ca. 20 ml Pentan und Kühlen auf -20 °C wird ein blauer Niederschlag erhalten. Die spektroskopischen Daten zeigen, daß hauptsächlich Produkt 2 vorliegt.

Ausbeute 512 mg (58%). Gef.: C, 68.34; H, 6.16; N, 8.75. C₃₆H₄₀N₄Ru (629.82) ber.: C, 68.88; H, 6.40; N, 8.90%. UV/VIS (Toluol): λ_{max} (E_{rel}): 600 (0.60), 5.32 (0.80) nm. ¹H-NMR (C₆D₆, 360 MHz): δ = 27.4, 15.8, 11.7, 10.4, 10.1, 6.5, 5.9, 5.2, 5.1, 0.9, -5.3. Die Signale sind im Vergleich zum diamagnetischen 2 alle breit. Auf den Gesamtspreizungsbereich des Spektrums bezogen sind die Signale bei 6.5, 5.9 (35 Hz), 5.2 und 5.1 (20 Hz) relativ scharf, die Signale bei 27.4 und -5.3 sehr breit (100–180 Hz).

Diazadien-hydrido-iminaminato-ruthenium [(DAD)Ru(DAD + H)H] (4)

Eine Suspension von 854 mg (1.2 mmol) 1 und 98 mg (2.51 mmol) Kaliumsand in 60 ml THF wird unter Wasserstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Nach 12 h wird die gelbe, luftempfindliche Lösung bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird aus Toluol/Pentan bei -20 °C umkristallisiert.

Ausbeute 689 mg (91%). Gef.: C, 68.09; H, 6.77; N, 8.77. C₃₆H₄₂N₄Ru (631.83) ber.: C, 68.44; H, 6.70; N, 8.87%. UV/VIS (Toluol): λ_{max} = 460 nm. IR (Nujol): ν = 2030 cm⁻¹ (schwache Intensität, Ru-H). ¹H-NMR (C₆D₆, 360 MHz): δ = 7.74, 7.43 (jeweils d, 1H, ³J < 1 Hz, N=CH), 7.01–6.47 (12H, H_{arom}), 6.62 (d, 1H, J < 1 Hz, N=CHCH₂N), 3.07, 2.74 (jeweils d, 1H, ²J 27.3 Hz, N=CHCH₂N), 2.36, 2.35, 2.13, 2.12, 2.11, 2.02, 1.63, 1.52 (jeweils s, 3H, *o*-CH₃), -18.52 (s, 1H, Ru-H). ¹³C-NMR (C₆D₆, 90.5 MHz): δ = 173.91 (N=CHCH₂N), 158.29, 157.92, 152.20, 151.50, 152.18, 147.03 (4 C_{ipso} und 2 N=CH), 132.11, 129.23, 128.74, 128.60, 128.48, 127.86, 127.50, 127.41, 127.25, 125.35, 124.55, 124.08, 123.58 (aryl C_{o,m,p}), 72.43 (N=CHCH₂N), 19.53, 19.12 (2fache Intensität), 18.28, 18.13 (2fache I.), 18.07, 17.48 (*o*-CH₃).

Dikalium-bis(diazadien)ruthenat(2⁻) K₂[Ru(DAD)₂] (5)

Eine Suspension von 687 mg (0.98 mmol) 1 und 155 mg (3.96 mmol) Kaliumsand in 60 ml THF wird bei Raumtemperatur gerührt. Nach 10 h wird die blaue, sehr luftempfindliche Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in 10 ml THF gelöst. Nach Filtration wird durch langsame Zugabe von Pentan das blaue, pyrophore 5 isoliert. Produkt 5 wird auch bei der Reduktion von 635 mg (0.9 mmol) 1 mit 142 mg (3.6 mmol) Kaliumsand unter Wasserstoffatmosphäre nach der oben genannten Vorschrift erhalten.

Ausbeute 613 mg (86%). Gef.: C, 61.62; H, 6.16; N, 7.19. C₃₆H₄₀N₄K₂Ru (708.02) ber.: C, 61.07; H, 5.69; N, 7.91%. UV/VIS (THF): λ_{max} (E_{rel}) = 720 (0.08), 620 (0.90), 404 (0.25). ¹H-NMR (THF-d₈, 360 MHz): δ = 6.66 (s, 4H, N=CH), 6.60–6.50 (12H, H_{arom}) 2.18, 173 (jeweils s, 12H, *o*-CH₃).

[K(THF)_x][(DAD)Ru(DAD - H)] (6a) und [K(tmeda)₂][(DAD)Ru(DAD - H)] (6b)

Eine Suspension von 325 mg (0.46 mmol) 1 und 62 mg (1.6 mmol) Kaliumsand in 30 ml THF wird bei Raumtemperatur gerührt. Nach 12 h wird die blaue, sehr luftempfindliche Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Aus dem

Rückstand konnten nach Umkristallisierung aus THF/Pentan keine guten Einkristalle erhalten werden. Die spektroskopischen Daten zeigen, daß ein Komplex der Zusammensetzung **6a** vorliegt.

UV/VIS (THF): λ_{\max} (E_{rel}) = 700 (0.40), 600 (0.84), 540 (0.57). $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 360 MHz): = 7.52, 7.13 (jeweils s, 1H, N=CH), 6.96–6.22 (12 arom. H und 2 N=CH), 2.95, 2.45 (jeweils d, 1H, 2J 13.6 Hz, Ru-CH₂), 2.19, 2.18, 2.10 (2), 1.88, 1.87, 1.84 (jeweils s, *o*-CH₃) sowie zwei Signalgruppen von THF neben den schwachen, (J_D -)strukturierten Signale des teildeutierten THF.

6a wird in THF gelöst und anschließend bis zum Beginn der Kristallisation unter Vakuum vorsichtig eingengt. Zu dieser sehr konzentrierten Lösung wird ein Überschuß Tetramethylethylendiamin gegeben. Durch anschließendes Eindiffundieren von Pentan bei Raumtemperatur können nach 1 Woche geeignete Einkristalle von **6b** erhalten werden. Gef.: C, 63.55; H, 7.98; N, 11.91. C₄₈H₇₁KN₈Ru (900.31) ber.: C, 64.04; H, 7.95; N, 12.45%. Das UV-Vis Spektrum entspricht dem von **6a**.

Röntgenstrukturanalyse von **6b**

Die Kristalle wurden in Lindemannröhrchen unter Argon mit Schlifffett fixiert. Nach vorangegangenen Weissenberg-Aufnahmen wurde der beststreuende Kristall auf einem Syntex P2₁-Vierkreisdiffraktometer mit Mo- K_{α} -Strahlung (Graphitmonochromator) vermessen. Kristallsystem: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a 11.420(2), b 13.045(4), c 18.615(4) Å, α 99.62(2), β 96.11(2), γ 113.10(2)°; V 2469(1) Å³, Z = 2, d_{ber} 1.210 g cm⁻³. Die Lösung der Struktur erfolgte durch direkte Methoden mithilfe des Programms SHELXS-86 [25a]. Die Verfeinerung über LSQ-Cyclen im Vollmatrixverfahren (SHELX76 [25b]), wobei die Nichtwasserstoff-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren berücksichtigt wurden, ergab einen R -Wert von 0.0571 (R_w = 0.063). Von 9209 gemessenen bzw. 8150 symmetrie-unabhängigen Reflexen wurden 6927 als signifikant bewertet ($> 2\sigma(F_0)$). Die Messung erfolgte bei 293 K, der 2θ -Bereich war 4.5–50°; Absorptionskoeffizient μ 2.2 cm⁻¹. Die Molekülzeichnung wurde mit dem Programm SCHAKAL erzeugt [26].

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55077, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Dank

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur und Bemerkungen

- (a) M. Svoboda, H. tom Dieck, C. Krüger und Y.-H. Tsay, Z. Naturforsch. B, 36 (1981) 814; (b) H. tom Dieck, M. Svoboda und Th. Greiser, Z. Naturforsch. B, 36 (1981) 823; (c) H. tom Dieck und A. Kinzel, Angew. Chem., 91 (1979) 344; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 18 (1979) 814; (d) W. Kulisch, H.J. Frenck, M. Witt, R. Kassing, C. Trompke, U. Schacht, J. Rieger und H. tom Dieck, in Dünnschichttechnologien, (Hrsg. VDI-Technologiezentrum), Vol. II, S. 9, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1990; (e) M. Perltz und H. tom Dieck, Dünnschichttechnologien, (Hrsg. VDI-Technologiezentrum), Vol. II, S. 69, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1990; (f) J. Rieger, G. Fendesak und H. tom Dieck, Inorg. Chim. Acta, 177 (1990) 191.

- 2 (a) H. tom Dieck und H. Bruder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 24; (b) H. tom Dieck, H. Bruder, E. Kühl, D. Junghans und K. Hellfeldt, *New J. Chem.*, 13 (1989) 259.
- 3 H. tom Dieck, K.-D. Franz und F. Hohmann, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 163.
- 4 (a) H. tom Dieck, H. Bruder, K. Hellfeldt, D. Leibfritz und M. Feigel, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 395; (b) P. Krummholz, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 2163.
- 5 A. Yamamoto, K. Morifuji, S. Ikeda, T. Saido, Y. Uchida und A. Misono, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1878; idem, 87 (1965) 4652.
- 6 (a) H. tom Dieck und J. Dietrich, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 694; (b) *Angew. Chem.*, 97 (1985) 795; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 781; (c) H. tom Dieck und R. Diercks, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 801; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 778; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1138; (d) H. tom Dieck, C. Munz und J. Ehlers, in H. Werner und G. Erker (Hrsg.), *Organometallics in Organic Synthesis Vol. 2*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1989, S. 21-43; (e) H. tom Dieck und J. Ehlers, Patentanmeldung P3906434.4 vom 1. März 1989.
- 7 (a) B. Chaudret, C. Cayet, H. Köster und R. Poilblanc, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 941; (b) B. Chaudret, H. Köster und R. Poilblanc, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 266.
- 8 H. tom Dieck, W. Kollwitz und I. Kleinwächter, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 2685.
- 9 Teil XII: V. Rosenberger und H. tom Dieck, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 83.
- 10 (a) V. Rosenberger, G. Fendesak und H. tom Dieck, *Organometallics*, in Vorbereitung; (b) V. Rosenberger und H. tom Dieck, in Vorbereitung.
- 11 Die Größe geminaler Kopplungskonstanten wird durch freie Elektronenpaare der α -ständigen Gruppen in systematischer Weise beeinflusst; s. z.B. V.M.S. Gil und W. v. Philippsborn, *Magn. Res. Chem.*, 27 (1989) 409.
- 12 H. tom Dieck, R. Diercks, L. Stamp, H. Bruder und T. Schuld, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1943.
- 13 (a) C. Schade und P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.*, 27 (1987) 169; (b) R. Zenger, W. Rhine und G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5441.
- 14 (a) G.P. Pez, R.A. Gray und J. Corsi, *Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 7528; (b) P. Jutzi, W. Leffers, B. Hampel, S. Pohl und W. Saak, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 563.
- 15 (a) H. tom Dieck und L. Stamp, *Z. Naturforsch. B*, 45 (1990) 1369; (b) L. Stamp, Dissertation, Univ. Hamburg 1985.
- 16 H. tom Dieck, W. Kollwitz, I. Kleinwächter, W. Rohde und L. Stamp, *Trans. Met. Chem.*, 11 (1986) 361.
- 17 H. tom Dieck, T. Mack, K. Peters und H.-G. von Schnering, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 568.
- 18 H. tom Dieck, I. Kleinwächter und E.T.K. Haupt, *J. Organomet. Chem.*, 325 (1987) 237.
- 19 H. Bruder, Dissertation, Frankfurt 1977.
- 20 G. van Koten, J.T.B.H. Jastrzebski und K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, 250 (1983) 49.
- 21 (a) H. tom Dieck und L. Stamp, *J. Organomet. Chem.*, 277 (1984) 297; (b) H. tom Dieck und L. Stamp, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 22 (a) M. Antberg und L. Dahlenburg, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 260; (b) M. Antberg und L. Dahlenburg, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) C67; (c) M. Antberg, L. Dahlenburg, K.-M. Frosin und N. Höck, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 859; (d) L. Dahlenburg und K.-M. Frosin, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 865; (e) L. Dahlenburg, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 36 (1988) 899; (f) CH-Aktivierung mit DADPt-Systemen: L. Dahlenburg, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 23 (a) H. tom Dieck, W. Kollwitz und I. Kleinwächter, *Organometallics*, 56 (1986) 1449; (b) W. Rohde, Dissertation, Hamburg, 1988.
- 24 H. tom Dieck und W. Rohde, *J. Organomet. Chem.*, 385 (1990) 101.
- 25 (a) G.M. Sheldrick, *SHELXS86*. Program for Automatic Solution of Crystal Structures, Univ. Göttingen, 1986; (b) G.M. Sheldrick, *SHELX76*. Programs for Crystal Structure Determination, Univ. Cambridge, 1976.
- 26 E. Keller, *SCHAKAL*, *Chem. Unserer Zeit*, 14 (1980) 56.