

Journal of Organometallic Chemistry, 97 (1975) 275–282
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

KATIONISCHE π -OLEFIN-RUTHENIUM-KOMPLEXE

J. MÜLLER und S. SCHMITT

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 27. März 1975)

Summary

(Cycloheptatriene)(1,5-cyclooctadiene)ruthenium(0) forms the $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{RuC}_7\text{H}_7]^+$ cation by hydride abstraction. The $[\text{C}_7\text{H}_9\text{RuC}_7\text{H}_8]^+$ ion is produced either by protonation of (1-5- η -cycloheptadienyl)(1-5- η -cycloheptatrienyl)ruthenium(II) or by hydride abstraction from dicycloheptadienylruthenium(II). The properties of these cations, especially the behaviour against nucleophilic anions, are described.

Zusammenfassung

(Cycloheptatrien)(1,5-cyclooctadien)ruthenium(0) geht durch Hydridentzug in das $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{RuC}_7\text{H}_7]^+$ -Kation über. Das $[\text{C}_7\text{H}_9\text{RuC}_7\text{H}_8]^+$ -Ion bildet sich entweder durch Protonierung von (1-5- η -Cycloheptadienyl)(1-5- η -cycloheptatrienyl)ruthenium(II) oder durch Hydridabspaltung aus Dicycloheptadienylruthenium(II). Die Eigenschaften dieser Kationen, insbesondere das Verhalten gegenüber nucleophilen Anionen, werden beschrieben.

Einleitung

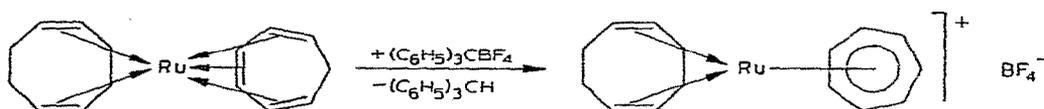
Ruthenium bildet eine Reihe neutraler π -Sandwich-Komplexe, in denen entweder zwei cyclische Dienyl-Liganden [1,2] oder Kombinationen je eines cyclischen Diens und Triens gleicher oder unterschiedlicher Ringgröße enthalten sind [2-4]. Darüber hinaus existieren von beiden Verbindungstypen Komplexe, in denen ein Ligand eine freie Doppelbindung aufweist, z.B. (1-5- η -Cycloheptadienyl)(1-5- η -cycloheptatrienyl)ruthenium(II) [2], Bis(hexamethylbenzol)ruthenium(0) [5] oder (Norbornadien)(1-6- η -cyclooctatetraen)ruthenium(0) [6]. Kationische π -Sandwich-Komplexe des Rutheniums sind dagegen bislang nur mit aromatischen π -Systemen bekannt, z.B. $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ [1], $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{2+}$ [3] und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RuC}_6\text{H}_6]^+$ [7].

Unsere Untersuchungen konzentrierten sich nun auf die Frage, ob kationische Ruthenium- π -Sandwich-Komplexe auch mit olefinischen Liganden-

systemen erhalten werden können. Prinzipiell ist die Existenz diamagnetischer Kationen der Konstitutionen [(Dien)Ru(Trienyl)]⁺ und [(Trien)Ru(Dienyl)]⁺ denkbar. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und den Eigenschaften je eines Vertreters dieser beiden Verbindungstypen.

Das [(Cycloheptatrienyl)(1,5-cyclooctadien)ruthenium]⁺-Kation

(Cycloheptatrien)(1,5-cyclooctadien)ruthenium(0), C₇H₈RuC₈H₁₂ [2,4], reagiert mit Trityltetrafluorborat in Methylenchlorid nahezu quantitativ unter Bildung eines hellorange gefärbten Salzes der Zusammensetzung [RuC₁₅H₁₉]⁺·BF₄⁻. Dieses löst sich in Wasser, CH₂Cl₂, Aceton oder Acetonitril und ist unlöslich in Kohlenwasserstoffen oder Äther. Die spektroskopischen Eigenschaften der Verbindung beweisen, dass der Hydridenzug erwartungsgemäss ausschliesslich den Siebenring betrifft und zur Ausbildung des aromatischen Cycloheptatrienyl-Liganden führt:



Im ¹H-NMR-Spektrum (Acetonitril-*d*₃) des diamagnetischen Salzes tritt ein scharfes Singulett bei τ(ppm) 3.53 (7H) auf, das den Cycloheptatrienyl-Protonen zuzuordnen ist; der 1,5-Cyclooctadien-Ligand liefert zwei relativ breite Singuletts bei τ 5.56 (4H) und τ 7.78 (8H). Im IR-Spektrum (KBr) erscheint neben Banden bei 3000, 2930, 2880, 2835, 1440, 1332, 1298, 1250, 875 und 808 eine breite und intensive ν(B-F)-Absorption bei ca. 1060 cm⁻¹.

Das Salz ist nucleophilen Additionen am Siebenring zugänglich:



Mit LiCH₃ in Äther entsteht C₈H₁₂RuC₇H₇CH₃; mit KCN in Wasser/Äther wird C₈H₁₂RuC₇H₇CN gebildet. Beide Produkte wurden massenspektrometrisch nachgewiesen.

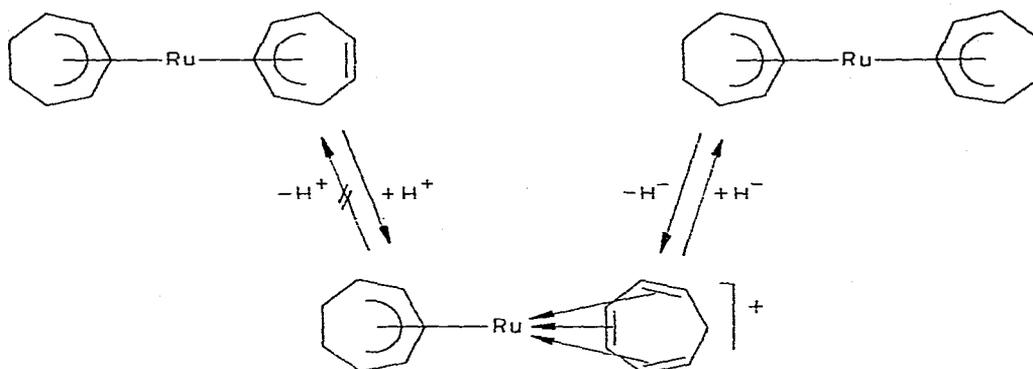
Das [(Cycloheptadienyl)(cycloheptatrien)ruthenium]⁺-Kation

Das hellgelbe, diamagnetische [C₇H₉RuC₇H₈]⁺-Ion lässt sich auf zwei Wegen erhalten: Entweder durch Protonierung von (1-5-η-Cycloheptadienyl)(1-5-η-cycloheptatrienyl)ruthenium(II), C₇H₉RuC₇H₇ [2], mit HPF₆ in Äther oder durch Hydridabstraktion von Dicycloheptadienylruthenium(II), Ru(C₇H₉)₂ [2], mit Trityltetrafluorborat in Methylenchlorid (Schema 1).

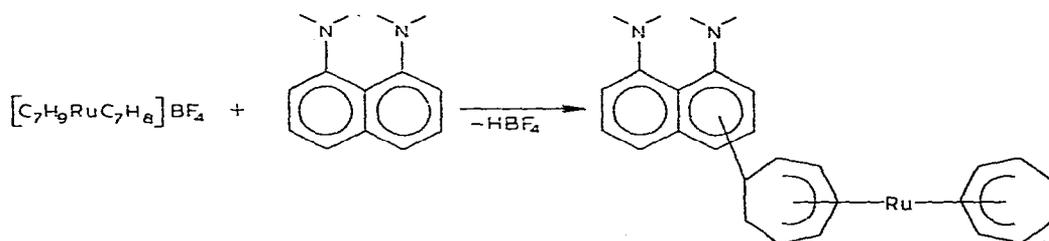
Die Verwendung von *N*-Bromsuccinimid als Hydridenzugs-Reagens [8] führt nicht zum Kation; vielmehr wird Ru(C₇H₉)₂ oxydativ angegriffen und es entsteht rotbraunes (C₇H₈RuBr₂)_n oder (C₇H₁₀RuBr₂)_n.

Von den Bildungsreaktionen des [C₇H₉RuC₇H₈]⁺-Ions ist nur die zweite umkehrbar; die Umsetzung des BF₄⁻ bzw. PF₆⁻-Salzes mit LiAlH₄ in Äther oder

SCHEMA 1



mit NaBH_4 in Wasser liefert wieder ausschliesslich Dicycloheptadienylruthenium(II), d.h. die Hydridaddition findet am Cycloheptatrien-Liganden statt, das denkbare isomere (Cycloheptadien)(cycloheptatrien)ruthenium(0) wird nicht gebildet. Dagegen gelang es nicht, durch Protonabspaltung vom Kation den $\text{C}_7\text{H}_9\text{RuC}_7\text{H}_7$ -Komplex zu erhalten. Mit 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin ("proton sponge") entstand bei 60°C stattdessen eine gelbe Substanz der massenspektrometrisch ermittelten Zusammensetzung $\text{RuC}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_2$, die wir als das Produkt einer elektrophilen Substitution am Naphthalingerüst der Base durch das Kation ansehen:



Die IR-Spektren des BF_4^- - und des PF_6^- -Salzes sind, abgesehen von der $\nu(\text{B}-\text{F})$ -Bande bei 1055 cm^{-1} bzw. der $\nu(\text{P}-\text{F})$ -Absorption bei 825 cm^{-1} , nahezu identisch. Dasselbe gilt für die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, die jedoch nicht eindeutig zuzuordnen sind, da einerseits die Signale mehrerer nichtäquivalenter Protonen zu komplizierten Multipletts zusammenfallen, was angesichts der Ähnlichkeit der Siebenring-Liganden verständlich erscheint, andererseits wegen der beschränkten Löslichkeit der Salze in Methylenchlorid oder Aceton nur relativ schwache Signale erhalten wurden; in Acetonitril ist die Löslichkeit ausreichend, doch erfolgt hier offenbar Ligandenaustausch, denn die Spektren verändern sich kontinuierlich.

Ähnlich wie das Kation $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{RuC}_7\text{H}_7]^+$ addiert auch das $[\text{C}_7\text{H}_9\text{RuC}_7\text{H}_8]^+$ -Ion nucleophile Anionen X^- , z.B. $\text{X}^- = \text{OCH}_3^-$, NR_2^- , CN^- , CH_3^- , $\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2^-$ oder CH_2NO_2^- . Analog zum oben genannten Fall mit $\text{X}^- = \text{H}^-$ erfolgt die Addition am Cycloheptatrien-Liganden unter Bildung von Dicycloheptadienylruthenium(II)-Derivaten. Das Methyl- und das Nitril-Derivat wurden rein isoliert und charakterisiert. Sie sind ebenso wie die Komplexe mit $\text{X} = \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und CH_2NO_2 stabil. Die Verbindungen mit den schwächer nucleophilen

Substituenten OCH_3 und NR_2 ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) dagegen neigen zu Umwandlungsprozessen, die offensichtlich durch Übertragung der Substituenten vom Siebenring auf das Zentralmetall ausgelöst werden. So entstanden bei Versuchen, diese Verbindungen aus Pentan zu kristallisieren, regelmässig in wechselnder Menge braune, unlösliche Nebenprodukte, in denen wir Komplexe des Typs $(\text{C}_7\text{H}_8\text{RuX}_2)_n$ bzw. $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{RuX}_2)_n$ vermuten.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Methyl- und der Nitril-Verbindung beweisen, dass der Angriff von X^- am C(1)-Atom des Cycloheptatrien-Liganden von der *exo*-Position her erfolgt sein muss. Als Beispiel ist in Fig. 1 das Spektrum des Methyl-Derivates wiedergegeben. Die Zuordnung der Signale wurde durch Doppelresonanzexperimente gestützt.

Interessant ist das unterschiedliche Verhalten beider π -gebundener Ringe im Hinblick auf die Konformation der Methylen-C-Atome. Wir hatten bereits gezeigt, dass die Methylengruppen in Dicycloheptadienylruthenium(II) bei Raumtemperatur fluktuieren [2]. Dasselbe Verhalten findet sich im unsubstituierten Ring der Methyl-Verbindung wieder, die betreffenden Protonensignale (H_d und H_e) liegen dicht beieinander (vergleiche das Spektrum in [2]). Im substituierten Ring ist dagegen bei Raumtemperatur eine Konformation fixiert, in der die Methylgruppe eine äquatoriale Position relativ zur mittleren Ringebene einnimmt; das Methylenproton, mit dem die Methylprotonen koppeln, ist stark nach tiefem Feld verschoben, es gerät als axiales Proton in *endo*-Position in Wechselwirkung mit dem Zentralmetall (H_{endo}). Das axiale Proton an der benachbarten (unsubstituierten) Methylengruppe (H_{exo}) erfährt dagegen

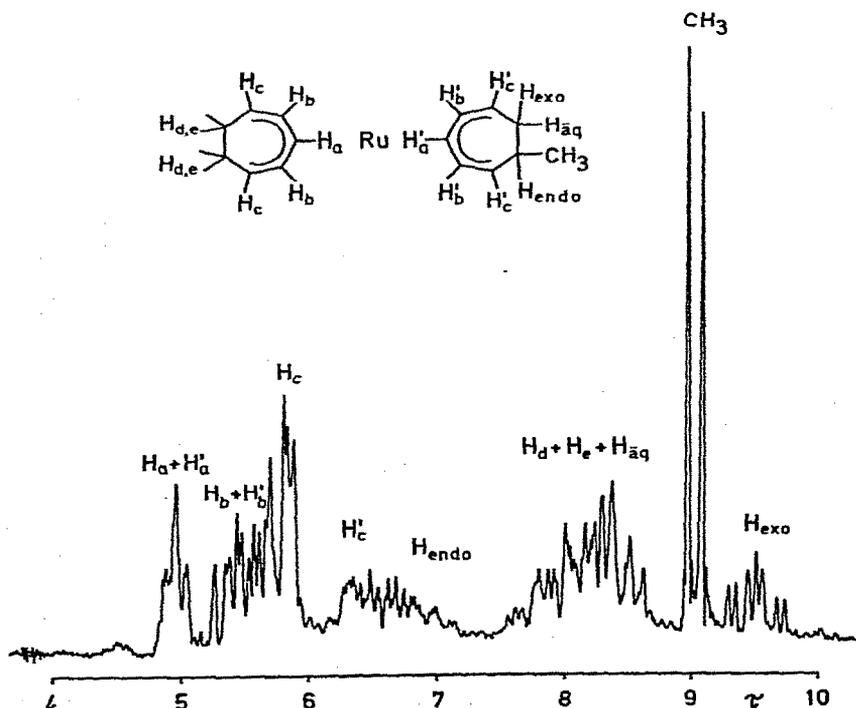
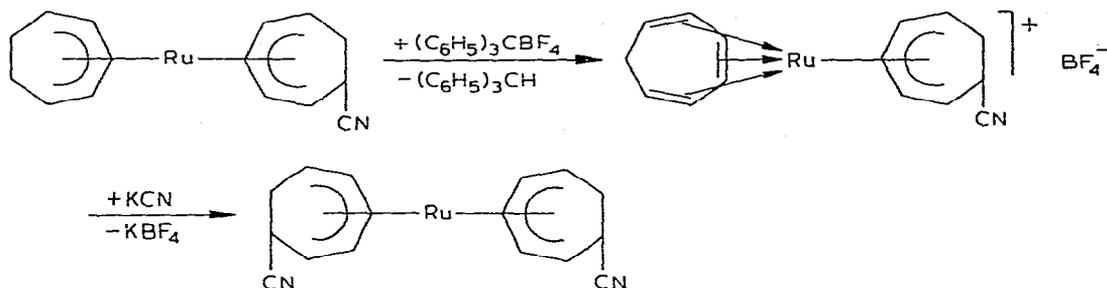


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (Cycloheptadienyl)(6-methylcycloheptadienyl)ruthenium(II); Varian EM-360, 60 MHz, Benzol- d_6 .

wegen der Abschirmung durch das π -System des Liganden eine starke Hochfeldverschiebung. Das Signal des verbleibenden Methylenprotons, das wie der Methylsubstituent eine äquatoriale Position einnimmt ($H_{\text{äq}}$), erscheint quasi im Schwerpunkt aller übrigen Methylenprotonen-Signale.

Offensichtlich sind analoge Verhältnisse im Falle des Nitril-Derivates gegeben, auch der CN-Substituent vermag durch sterische Wechselwirkung eine Ringkonformation zu fixieren; das Spektrum ist allerdings noch komplizierter und demgemäss schwerer interpretierbar.

Orientierende Versuche ergaben, dass die Umsetzung des Nitril-Derivates $C_7H_9RuC_7H_8CN$ mit Trityltetrafluorborat erneut zur Bildung eines kationischen Komplexes führt. Addition von CN^- an dieses Kation ergibt die Verbindung $RuC_{14}H_{16}(CN)_2$. In deren Massenspektrum erscheint neben dem Molekül-Ion bei m/e 340 das intensive Fragment $RuC_7H_7CN^+$ (m/e 221, bezogen auf ^{104}Ru), während die Ionen $RuC_7H_8^+$ und $RuC_7H_7^+$ nur in geringer Häufigkeit auftreten. Daraus ist zu folgern, dass ein an beiden Siebenringen substituierter Komplex vorliegt:



Experimentelles

Sämtliche Arbeiten müssen unter N_2 -Schutzgas und unter Verwendung O_2 -freier Lösungsmittel durchgeführt werden.

(1). (Cycloheptatrienyl)(1,5-cyclooctadien)ruthenium-tetrafluorborat

650 mg (2.15 mmol) $C_8H_{12}RuC_7H_8$ [4] werden in 10 ml CH_2Cl_2 mit 710 mg (2.15 mmol) $(C_6H_5)_3CBF_4$ versetzt und 1/2 h am Rückfluss gekocht. Anschliessend tropft man die Lösung langsam in 100 ml Äther. Der ausgefallene flockige, hellorange Niederschlag wird abfiltriert und mit Äther gewaschen; das Produkt kann für weitere Umsetzungen verwendet werden. Ausbeute 800 mg (2.07 mmol; 96%). Zur Reinigung wird dreimal in wenig Aceton gelöst und durch Eintropfen in Äther wieder ausgefällt. (Gef.: C, 46.80; H, 5.01. $C_{15}H_{19}RuBF_4$ ber.: C, 46.53; H, 4.95%.)

(2). Umsetzung von $[C_8H_{12}RuC_7H_7]BF_4$ mit KCN

Zu 80 mg (1.23 mmol) KCN in 10 ml H_2O gibt man 380 mg (0.98 mmol) $[C_8H_{12}RuC_7H_7]BF_4$. Die Suspension wird mit 20 ml Äther überschichtet. Man erhitzt 1 h auf $120^\circ C$, wobei nur die wässrige Phase in das Heizbad eintaucht; die Ätherphase färbt sich allmählich gelb. Anschliessend wird die Ätherlösung über Na_2SO_4 und über Al_2O_3 (5% H_2O) filtriert, eingengt, mit etwas Hexan

versetzt und auf -78°C gekühlt. Man erhält 40 mg (0.12 mmol; 12%) (7-Nitrilcycloheptatrien)(1,5-cyclooctadien)ruthenium(0), das massenspektrometrisch identifiziert wurde (Molekül-Ion bei m/e 329, bezogen auf ^{104}Ru).

(3). *Umsetzung von $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{RuC}_7\text{H}_7]\text{BF}_4$ mit LiCH_3*

Eine Suspension von $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{RuC}_7\text{H}_7]\text{BF}_4$ in Äther wird bei 0°C mit einem geringen molaren Überschuss von ätherischer LiCH_3 -Lösung versetzt. Man rührt 15 Min., versetzt mit Eiswasser, hebt die Ätherphase ab, filtriert über Na_2SO_4 und Al_2O_3 (5% H_2O) und zieht den Äther ab. Der gelbe Rückstand besteht laut Massenspektrum aus (7-Methylcycloheptatrien)(1,5-cyclooctadien)ruthenium(0) (Molekül-Ion bei m/e 318, bezogen auf ^{104}Ru).

(4). *(Cycloheptadienyl)(cycloheptatrien)ruthenium-tetrafluorborat*

520 mg (1.8 mmol) Dicycloheptadienylruthenium(II) [2] werden in 5 ml CH_2Cl_2 mit 610 mg (1.85 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBF}_4$ 1/2 h unter Rückfluss erhitzt. Aufarbeitung und Reinigung erfolgt analog zu (1). Ausbeute 490 mg (1.5 mmol; 83%). (Gef.: C, 44.98; H, 4.64. $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{RuBF}_4$ ber.: C, 45.06; H, 4.59%.)

(5). *(Cycloheptadienyl)(cycloheptatrien)ruthenium-hexafluorophosphat*

93 mg (0.33 mmol) (1-5- η -Cycloheptadienyl)(1-5- η -cycloheptatrienyl)ruthenium(II) [2] werden in 5 ml Äther gelöst und mit 3 Tropfen HPF_6 versetzt. Den ausgefallenen hellgelben Niederschlag wäscht man mit Äther und reinigt ihn analog zu (1) durch Umfällen aus Aceton/Äther. Ausbeute 130 mg (0.30 mmol; 91%). (Gef.: C, 39.20; H, 4.02. $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{RuPF}_6$ ber.: C, 38.99; H, 3.97%.)

(6). *Umsetzung von $[\text{C}_7\text{H}_9\text{RuC}_7\text{H}_8]\text{PF}_6$ mit NaBH_4*

130 mg (0.30 mmol) des Hexafluorophosphates werden portionsweise unter heftigem Rühren zu einer Lösung von 500 mg NaBH_4 in 10 ml Wasser gegeben, die mit 10 ml Äther überschichtet ist. Die gelbe Ätherphase wird abgehoben und über Na_2SO_4 filtriert. Das nach Abziehen des Äthers verbleibende gelbe, kristalline Produkt ist laut $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektrum Dicycloheptadienylruthenium(II) [2]. Ausbeute 30 mg (0.10 mmol; 33%).

(7). *Umsetzung von $[\text{C}_7\text{H}_9\text{RuC}_7\text{H}_8]\text{BF}_4$ mit KCN*

Zu 200 mg (0.54 mmol) des Tetrafluorborates gibt man 60 mg KCN in 10 ml Wasser und überschichtet mit 10 ml Hexan. Man kocht 2 h unter Rückfluss, wobei nur die wässrige Phase in ein 120°C -Bad eintaucht. Die Hexanphase wird sodann über Al_2O_3 (5% H_2O) filtriert und auf -78°C gekühlt. Das erhaltene gelbe Produkt wird aus Pentan unter Tiefkühlung nochmals umkristallisiert. Man erhält 107 mg (0.34 mmol; 63%) kristallines (Cyclopentadienyl)(6-nitrilcycloheptadienyl)ruthenium(II) ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$: 2218 cm^{-1}). (Gef.: C, 57.96; H, 5.47; N, 4.71; Mol.-Masse massenspektrometr., 315, bezogen auf ^{104}Ru . $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NRu}$ ber.: C, 57.68; H, 5.49; N, 4.48%; Mol.-Masse, 312.38.)

(8). *Bildung von $\text{Ru}(\text{C}_7\text{H}_8\text{CN})_2$ aus $\text{C}_7\text{H}_9\text{RuC}_7\text{H}_8\text{CN}$*

100 mg (0.32 mmol) von nach (7) dargestelltem $\text{C}_7\text{H}_9\text{RuC}_7\text{H}_8\text{CN}$ werden analog zu (4) mit 106 mg (0.32 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBF}_4$ umgesetzt. Das erhaltene gelbe $[\text{RuC}_{14}\text{H}_{16}\text{CN}]\text{BF}_4$ wird nach (7) mit KCN zur Reaktion gebracht. Man

erhält Bis(6-nitrilocycloheptadienyl)ruthenium(II), das massenspektroskopisch identifiziert wurde.

(9). *Umsetzung von $[C_7H_9RuC_7H_8]PF_6$ mit $LiCH_3$*

Zu 430 mg (1 mmol) des Hexafluorophosphats in 10 ml Äther gibt man bei 0°C 2.5 ml 0.97-molare ätherische $LiCH_3$ -Lösung und rührt 15 Min. Dann wird mit etwas Eiswasser versetzt, die Ätherphase abgehoben, das Solvens abgezogen und der Rückstand mit Pentan aufgenommen. Das bei -78°C ausgefallene Produkt wird zweimal aus Pentan unter Tiefkühlung umkristallisiert. Man erhält 240 mg (0.80 mmol; 80%) (Cycloheptadienyl)(6-methylcycloheptadienyl)-ruthenium(II), das bereits unterhalb Raumtemperatur schmilzt. (Gef.: C, 59.82; H, 6.68; Mol.-Masse massenspektrometr., 304, bezogen auf ^{104}Ru . $C_{15}H_{20}Ru$ ber.: C, 59.78; H, 6.69%; Mol.-Masse, 301.39.)

(10). *Umsetzung von $[C_7H_9RuC_7H_8]PF_6$ mit $NaOCH_3$*

Man löst ein kleines Stück Natrium in 30 ml Methanol und gibt 150 mg $[C_7H_9RuC_7H_8]PF_6$ zu. Es wird 1 h gerührt, das Solvens abgezogen, der feste Rückstand mit Hexan eluiert und die blassgelbe Lösung über Al_2O_3 (5% H_2O) filtriert. Bei Tiefkühlung kristallisiert gelbes (Cycloheptadienyl)(6-methoxycycloheptadienyl)ruthenium(II) aus, das massenspektrometrisch identifiziert wurde (Molekül-Ion bei m/e 320, bezogen auf ^{104}Ru). Die Verbindung ist durch braune, unlösliche Produkte verunreinigt, die auch bei wiederholtem Umkristallisieren wieder anfallen.

(11). *Umsetzung des $[C_7H_9RuC_7H_8]^+$ -Ions mit Aminen*

Das Tetrafluorborat oder das Hexafluorophosphat werden in wässrigem Dimethylamin oder Diäthylamin suspendiert. Nach ca. 1 h Rühren haben sich die Salze gelöst. Man zieht das Lösungsmittel ab, nimmt mit Hexan auf, filtriert über Al_2O_3 (5% H_2O) und kühlt auf -78°C. Die auskristallisierenden gelben Komplexe, (Cycloheptadienyl)(6-dimethylaminocycloheptadienyl)ruthenium(II) bzw. (Cycloheptadienyl)(6-diäthylaminocycloheptadienyl)ruthenium(II), wurden massenspektrometrisch identifiziert (Molekül-Ionen bei m/e 333 bzw. 361), waren jedoch jeweils analog zu (10) durch gleichzeitig gebildete braune Verbindungen verunreinigt.

(12). *Umsetzung von $[C_7H_9RuC_7H_8]PF_6$ mit $NaCH(CO_2C_2H_5)_2$*

Man löst etwas Natrium in 3 ml Äthanol und gibt 3 ml Malonsäurediäthylester zu. Zu dieser Lösung fügt man 150 mg $[C_7H_9RuC_7H_8]PF_6$, das unter Rühren langsam in Lösung geht. Danach engt man die Lösung am Hochvakuum weitgehend ein. Massenspektrometrisch wurde im gelben Reaktionsprodukt $C_7H_9RuC_7H_8CH(CO_2C_2H_5)_2$ nachgewiesen (Molekül-Ion bei m/e 448), es gelang jedoch weder durch Chromatographie an Al_2O_3 oder Silicagel noch durch Hochvakuumdestillation, den Komplex von freiem Malonester vollständig abzutrennen.

(13). *Umsetzung von $[C_7H_9RuC_7H_8]BF_4$ mit 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin*

(a) In der Schmelze: 50 mg (0.13 mmol) $[C_7H_9RuC_7H_8]BF_4$ wurden mit 30 mg (0.14 mmol) der Naphthalinbase versetzt und 1 h auf 60°C erwärmt. Das Tetrafluorborat löste sich in der Schmelze allmählich auf. Das Produkt wurde

in Benzol aufgenommen und über Al_2O_3 (5% H_2O) filtriert. Nach Abziehen des Solvens hinterblieb eine gelbe Festsubstanz, in der massenspektrometrisch neben freiem Bis(dimethylamino)naphthalin (m/e 214) der Komplex $\text{C}_7\text{H}_9\text{RuC}_7\text{H}_8\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_2$ (m/e 502, bezogen auf ^{104}Ru) nachgewiesen wurde.

(b) In Nitromethan: Die unter (a) beschriebene Umsetzung wurde in 5 ml CH_3NO_2 bei 70°C durchgeführt. Das nach Aufarbeitung erhaltene Produkt enthielt neben freiem Naphthalinderivat den Komplex $\text{C}_7\text{H}_9\text{RuC}_7\text{H}_8\text{CH}_2\text{NO}_2$ (Molekül-Ion bei m/e 349, bezogen auf ^{104}Ru ; $\nu(\text{NO}_2)$: 1572, 1543 und 1378 cm^{-1}).

Dank

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

Literatur

- 1 G. Wilkinson, J. Amer. Chem. Soc., 74 (1952) 6146.
- 2 J. Müller, C.G. Kreiter, B. Mertschenk und S. Schmitt, Chem. Ber., 108 (1975) 273.
- 3 D. Jones, L. Pratt und G. Wilkinson, J. Chem. Soc., (1962) 4458.
- 4 J. Müller und E.O. Fischer, J. Organometal. Chem., 5 (1966) 275.
- 5 G. Huttner, S. Lange und E.O. Fischer, Angew. Chem., 83 (1971) 579.
- 6 R.R. Schrock und J. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 4102.
- 7 R.A. Zelonka und M.C. Baird, J. Organometal. Chem., 44 (1972) 383.
- 8 A. Efraty und P.M. Maitlis, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 3744.