

CARBONYL-RUTHENIUM-KOMPLEXE VON PENTAFULVENEN

ULRICH BEHRENS und ERWIN WEISS*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg, Papendamm 6,
 D2 Hamburg 13 (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 1. April 1975)

Summary

The synthesis of diphenylfulvenepentacarbonyl-diruthenium, bis(dimethylfulvene)dicarbonylruthenium and bis(1-cyclohexen-1-ylcyclopentadienyl)tetracarbonyl-diruthenium is described. The compounds are formed by the reaction of diphenylfulvene, dimethylfulvene and pentamethylenfulvene with $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. They have been characterized by IR and NMR spectroscopy. Moreover the crystal and molecular structure of diphenylfulvenepentacarbonyl-diruthenium has been determined by X-ray diffraction.

Zusammenfassung

Es wird die Synthese von Diphenylfulven-pentacarbonyl-diruthenium, Bis-(dimethylfulven)dicarbonyl-ruthenium und Bis(1-cyclohexen-1-ylcyclopentadienyl)tetracarbonyl-diruthenium beschrieben. Die Verbindungen entstehen durch Umsetzung von Diphenylfulven, Dimethylfulven und Pentamethylenfulven mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Sie wurden IR- und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Vom Diphenylfulven-pentacarbonyl-diruthenium wurde ausserdem die Kristall- und Molekülstruktur röntgenographisch bestimmt.

Einleitung

(Penta)-Fulvene reagieren mit Eisencarbonylen zu einer Vielzahl von Reaktionsprodukten [1-5]. Ihre Bildung lässt sich erklären, wenn man als reaktive Zwischenstufe ein Diradikal (Fig. 1) annimmt [5,6]. Es erschien nun von Interesse, die Umsetzung von Dodecacarbonyl-triruthenium, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, mit Fulvenen zu untersuchen, um festzustellen, ob analoge Reaktionsprodukte gebildet werden. Als Fulvene dienten Diphenylfulven, Dimethylfulven und Pentamethylenfulven.

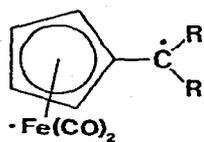
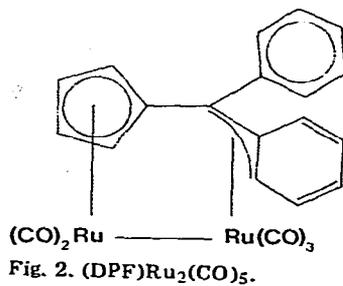
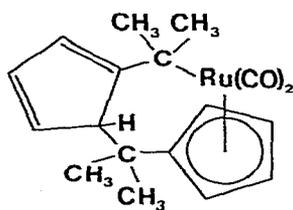
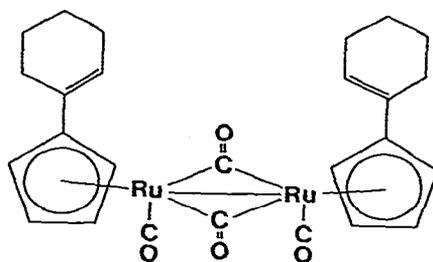
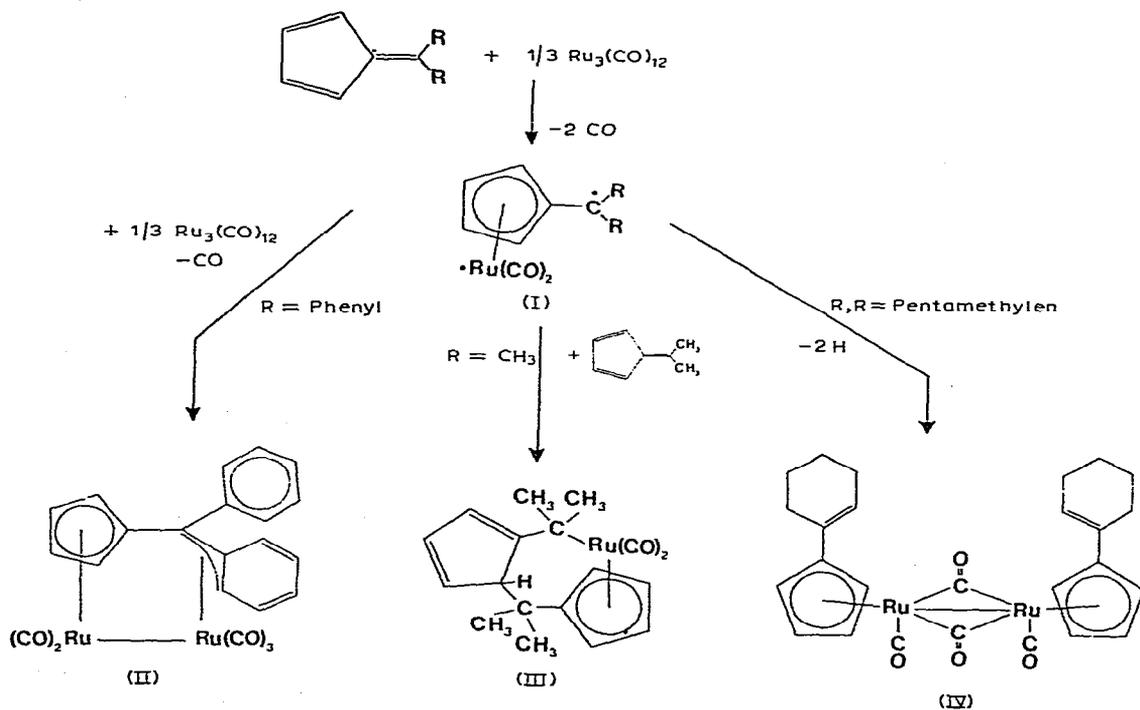


Fig. 1. Diradikal.

Fig. 2. $(\text{DPF})\text{Ru}_2(\text{CO})_5$.Fig. 3. $(\text{DMF})_2\text{Ru}(\text{CO})_2$.Fig. 4. $(\text{CHCp})_2\text{Ru}_2(\text{CO})_4$.Fig. 5. Reaktion von Fulvenen mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.

Aus Diphenylfulven und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ entsteht Diphenylfulven-pentacarbonyl-diruthenium, $(\text{DPF})\text{Ru}_2(\text{CO})_5$, dessen Struktur röntgenographisch bestimmt wurde [7] (Fig. 2). Die gleiche Verbindung ist auch beim Eisen bekannt [1,5].

Dimethylfulven reagiert mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ zu Bis(dimethylfulven)-dicarbonylruthenium $(\text{DMF})_2\text{Ru}(\text{CO})_2$, dessen Struktur (Fig. 3) durch das IR- und NMR-Spektrum aufgeklärt wurde. Auch dieser Verbindungstyp ist bereits beim Eisen bekannt [1,5].

Mit Pentamethylenfulven und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ entsteht Bis(1-cyclohexen-1-ylcyclopentadienyl)tetracarbonyl-diruthenium, $(\text{CHCp})_2\text{Ru}_2(\text{CO})_4$, (Fig. 4). Auch dieser Verbindungstyp ist bereits beim Element Eisen bekannt [5].

Die Entstehung aller Reaktionsprodukte lässt sich, wie beim Eisen, über ein Diradikal erklären (Fig. 5). Demnach entsteht aus dem Fulven und dem $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ unter Kohlenmonoxidabspaltung zunächst das Diradikal (I). Die treibende Kraft für die Entstehung von (I) ist die Ausbildung eines η -Cyclopentadienylsystems. (I) lagert dann im Falle $R = \text{Phenyl}$ eine $\text{Ru}(\text{CO})_3$ -Gruppe an, wobei Diphenylfulven-pentacarbonyl-diruthenium (II) entsteht. Im Falle $R = \text{Methyl}$ lagert das Diradikal (I) ein weiteres Fulvenmolekül unter Bildung von Bis(dimethylfulven)dicarbonylruthenium (III) an. Ist $R = \text{Pentamethylen}$, so spaltet das Diradikal ein Wasserstoffatom ab; dabei entsteht Bis(1-cyclohexen-1-ylcyclopentadienyl)tetracarbonyl-diruthenium (IV).

Röntgenographische Untersuchungen*

Experimentelles

Diphenylfulven-pentacarbonyl-diruthenium, $(\text{DPF})\text{Ru}_2(\text{CO})_5$, kristallisiert aus einer warmen Hexan-Lösung beim Abkühlen in kleinen Säulen. Zur Vermessung kam ein Kristall mit den Abmessungen $0.15 \times 0.2 \times 0.3$ mm. Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen ergaben vorläufige Zellparameter und zeigten, dass die Verbindung triklin** kristallisiert.

Zur genauen Bestimmung der Gitterkonstanten wurden 22 Reflexe auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer unter Verwendung von monochromatisierter (Graphit-Monochromator) Mo-Strahlung genau vermessen und als Basis für eine Verfeinerung der Zellkonstanten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet. Die Kristalldaten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Zur Sammlung der Intensitätsdaten wurde der Kristall bis zu einem Beugungswinkel von $\theta = 30^\circ$ nach der $\theta/2\theta$ -Scan-Technik vermessen. Insgesamt wurden 6407 symmetrieunabhängige Reflexe erhalten. Es wurden jeweils die beiden symmetrieverwandten Reflexe gemessen und gemittelt. Bei 3165 Reflexen war $|F| > 3 \sigma(|F|)$.

Die Umwandlung der Intensitäten in Struktur Faktoren und deren Sortie-

* Liste der gemessenen und berechneten Struktur Faktoren: U. Behrens, Dissertation, Universität Hamburg, 1974.

** Die Verbindung kristallisiert in zwei verschiedenen Modifikationen, in einer triklinen (Raumgruppe $P\bar{1}$) und einer monoklinen (Raumgruppe $P2_1/c$). Beide Kristallformen bilden sich etwa im Verhältnis 1/1. Die Gitterkonstanten der monoklinen Modifikation betragen: $a = 12.55(3)$, $b = 8.956(5)$, $c = 18.32(9)$ Å, $\beta = 90.59(8)^\circ$, $V = 2059$ Å³.

TABELLE 1

KRISTALLDATEN FÜR (DPF)Ru₂(CO)₅Summenformel C₂₃H₁₄O₅Ru₂

Molgewicht 572.6 g/Mol

Raumgruppe P1

Moleküle/Zelle 2

Berechnete Dichte 1.84 g/cm³Linearer Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ 14.5 cm⁻¹Zellkonstanten^a: a 11.557(8) Å, b 10.520(3) Å, c 8.992(3) Å, α 99.26(2)^o, β 102.26(21)^o, γ 98.63(3)^oZellvolumen 1035.0 Å³^aMesstemperatur 18°C. Mo-K α λ = 0.70926 Å.

TABELLE 2

ATOMPARAMETER MIT STANDARDABWEICHUNGEN VOM (DPF)Ru₂(CO)₅

Atom	x	y	z
Ru(1)	0.09513(3)	0.36532(4)	0.21726(4)
Ru(2)	0.20301(3)	0.16124(3)	0.32670(4)
C(1)	0.2555(4)	0.4133(5)	0.1246(6)
C(2)	0.1890(5)	0.5155(5)	0.1088(6)
C(3)	0.1861(5)	0.5781(5)	0.2587(6)
C(4)	0.2511(4)	0.5144(5)	0.3680(6)
C(5)	0.2970(4)	0.4116(4)	0.2861(5)
C(6)	0.3644(4)	0.3147(4)	0.3442(5)
C(7)	0.3707(4)	0.2941(4)	0.5031(5)
C(8)	0.2698(5)	0.3001(5)	0.5716(5)
C(9)	0.2705(5)	0.2541(5)	0.7127(6)
C(10)	0.3684(6)	0.2114(6)	0.7864(6)
C(11)	0.4700(5)	0.2123(5)	0.7248(6)
C(12)	0.4723(5)	0.2493(5)	0.5866(6)
C(13)	0.4651(4)	0.2899(4)	0.2686(5)
C(14)	0.5298(5)	0.3925(5)	0.2237(6)
C(15)	0.6249(5)	0.3732(6)	0.1524(7)
C(16)	0.6562(5)	0.2516(6)	0.1262(7)
C(17)	0.5920(6)	0.1511(7)	0.1694(8)
C(18)	0.5001(5)	0.1686(6)	0.2416(8)
C(19)	0.9786(5)	0.3618(6)	0.3338(6)
C(20)	0.9851(5)	0.2608(5)	0.0451(6)
C(21)	0.0391(5)	0.0972(6)	0.3437(6)
C(22)	0.1811(5)	0.0942(5)	0.1142(6)
C(23)	0.2666(5)	0.0144(5)	0.3855(6)
O(1)	0.9097(4)	0.3623(5)	0.4088(5)
O(2)	0.9197(4)	0.2011(4)	0.9339(5)
O(3)	0.9464(4)	0.0551(5)	0.3514(5)
O(4)	0.1738(5)	0.0564(4)	0.9869(5)
O(5)	0.2960(5)	0.9220(4)	0.4164(6)
H(1)	0.274(4)	0.362(5)	0.048(6)
H(2)	0.155(5)	0.533(5)	0.016(6)
H(3)	0.150(5)	0.645(5)	0.295(6)
H(4)	0.262(4)	0.541(5)	0.461(6)
H(8)	0.217(4)	0.339(5)	0.546(5)
H(9)	0.198(5)	0.259(5)	0.752(6)
H(10)	0.364(6)	0.183(6)	0.870(7)
H(11)	0.545(5)	0.189(6)	0.776(7)
H(12)	0.537(5)	0.246(5)	0.543(6)
H(14)	0.502(5)	0.464(5)	0.241(6)
H(15)	0.667(6)	0.433(7)	0.108(8)
H(16)	0.719(6)	0.246(6)	0.078(7)
H(17)	0.608(8)	0.078(8)	0.151(10)
H(18)	0.469(5)	0.116(5)	0.278(6)

TABELLE 3

TEMPERATURFAKTOREN MIT STANDARDABWEICHUNGEN VOM (DPF)Ru₂(CO)₅

Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form: $T = \exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hkl\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kh\beta_{23})] (\times 10^{-4})$

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ru(1)	66(1)	63(1)	83(1)	7(1)	15(1)	17(1)
Ru(2)	59(1)	77(1)	95(1)	17(1)	13(1)	19(1)
C(1)	64(4)	76(5)	92(6)	22(4)	25(4)	27(4)
C(2)	80(5)	91(6)	125(8)	31(4)	32(5)	57(5)
C(3)	76(5)	64(5)	147(8)	24(4)	27(5)	33(5)
C(4)	61(4)	64(4)	99(6)	14(3)	17(4)	11(4)
C(5)	51(4)	55(4)	83(6)	5(3)	22(4)	16(4)
C(6)	50(4)	57(4)	85(6)	7(3)	17(4)	16(4)
C(7)	64(4)	53(3)	70(5)	8(4)	11(4)	6(4)
C(8)	67(4)	72(5)	67(6)	12(3)	11(4)	11(4)
C(9)	88(5)	97(6)	84(7)	11(4)	32(5)	13(5)
C(10)	132(7)	102(6)	82(7)	29(5)	27(5)	36(5)
C(11)	98(6)	94(6)	96(7)	32(5)	3(5)	24(5)
C(12)	63(4)	79(5)	101(7)	16(4)	9(4)	16(5)
C(13)	52(4)	72(4)	83(6)	12(3)	15(4)	11(4)
C(14)	68(4)	80(5)	108(7)	7(4)	28(4)	9(5)
C(15)	76(5)	122(7)	138(9)	-4(5)	43(5)	20(6)
C(16)	65(5)	137(8)	149(9)	26(5)	39(5)	17(7)
C(17)	103(6)	117(7)	176(10)	53(5)	54(7)	24(7)
C(18)	89(5)	79(5)	193(10)	29(4)	65(6)	46(6)
C(19)	67(5)	107(6)	134(8)	7(4)	23(5)	-7(6)
C(20)	80(5)	76(5)	121(8)	18(4)	10(5)	28(5)
C(21)	82(5)	112(6)	103(7)	7(5)	16(5)	40(6)
C(22)	95(5)	65(5)	108(7)	4(4)	28(5)	15(5)
C(23)	79(5)	72(5)	130(8)	15(4)	10(5)	26(5)
O(1)	90(4)	212(8)	216(9)	-4(5)	72(5)	-37(7)
O(2)	125(5)	103(5)	148(7)	11(4)	-39(4)	8(4)
O(3)	83(4)	188(7)	195(8)	-30(4)	27(5)	65(6)
O(4)	187(6)	121(5)	94(6)	-1(5)	42(5)	-4(4)
O(5)	144(6)	106(5)	264(10)	50(5)	27(6)	77(6)

Die isotropen Temperaturfaktoren (H-Atome) haben die Form: $T = \exp[-B(\sin^2\theta)/\lambda^2]$

Atom	B	Atom	B	Atom	B
H(1)	0.4(1.0)	H(9)	0.7(1.0)	H(15)	3.7(1.7)
H(2)	0.9(1.1)	H(10)	2.3(1.4)	H(16)	2.0(1.3)
H(3)	0.8(1.1)	H(11)	1.7(1.3)	H(17)	6.4(2.1)
H(4)	0.1(0.9)	H(12)	0.4(1.0)	H(18)	0.3(1.0)
H(8)	-0.2(0.9)	H(14)	0.7(1.0)		

Die Daten wurden mit den Programmen DATRED und SORDAT* ermittelt. Dabei wurden die üblichen Lorentz- und Polarisationskorrekturen unter Berücksichtigung eines idealen Graphitmonochromators durchgeführt. Eine Absorptionskorrektur war nicht nötig.

Lösung und Verfeinerung der Struktur

Die Atomlagen wurden über dreidimensionale Patterson- und Fouriersynthesen ermittelt (Programm FOUR*). Verfeinerungsrechnungen der Koordina-

* Wir danken den Herren Ka. Hoffmann, Dr. Kl. Hoffmann und Dr. J. Kopf (Hamburg) für das Überlassen von Rechenprogrammen.

TABELLE 4
 BINDUNGSABSTÄNDE IM (DPF)Ru₂(CO)₅ (siehe auch Fig. 7)

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)
<i>(a) Ruthenium—Ruthenium-Bindung</i>			
Ru(1)—Ru(2)	2.845(1)		
<i>(b) Ruthenium—Ligand-Abstände</i>			
Ru(1)—C(1)	2.213(4)	Ru(1)—C(5)	2.239(5)
Ru(1)—C(2)	2.249(4)	Ru(2)—C(6)	2.237(5)
Ru(1)—C(3)	2.262(5)	Ru(2)—C(7)	2.323(4)
Ru(1)—C(4)	2.231(5)	Ru(2)—C(8)	2.342(4)
<i>(c) Kohlenstoff—Kohlenstoff-Abstände im Liganden</i>			
C(1)—C(2)	1.421(6)	C(9)—C(10)	1.361(7)
C(2)—C(3)	1.411(8)	C(10)—C(11)	1.401(8)
C(3)—C(4)	1.425(5)	C(11)—C(12)	1.365(7)
C(4)—C(5)	1.440(5)	C(12)—C(7)	1.439(5)
C(5)—C(1)	1.433(7)	C(13)—C(14)	1.383(6)
C(5)—C(6)	1.469(4)	C(14)—C(15)	1.409(6)
C(6)—C(7)	1.468(6)	C(15)—C(16)	1.379(8)
C(6)—C(13)	1.502(5)	C(16)—C(17)	1.356(7)
C(7)—C(8)	1.434(6)	C(17)—C(18)	1.377(7)
C(8)—C(9)	1.428(6)	C(18)—C(13)	1.396(7)
<i>(d) Ruthenium—Carbonylsystem</i>			
Ru(1)—C(19)	1.873(5)	C(19)—O(1)	1.148(6)
Ru(1)—C(20)	1.849(5)	C(20)—O(2)	1.140(6)
Ru(2)—C(21)	1.959(6)	C(21)—O(3)	1.118(7)
Ru(2)—C(22)	1.876(5)	C(22)—O(4)	1.130(7)
Ru(2)—C(23)	1.909(4)	C(23)—O(5)	1.132(6)
<i>(e) Kohlenstoff—Wasserstoff-Abstände</i>			
C(1)—H(1)	0.89(4)	C(11)—H(11)	0.97(5)
C(2)—H(2)	0.90(5)	C(12)—H(12)	0.92(4)
C(3)—H(3)	0.92(4)	C(14)—H(14)	0.87(5)
C(4)—H(4)	0.82(5)	C(15)—H(15)	0.93(5)
C(8)—H(8)	0.80(4)	C(16)—H(16)	0.93(5)
C(9)—H(9)	0.97(5)	C(17)—H(17)	0.81(8)
C(10)—H(10)	0.86(6)	C(18)—H(18)	0.76(4)

ten und anisotropen Temperaturfaktoren (Programm OR FLS) senkten den *R*-Wert auf 3.5%. Eine Differenz-Fourier-Synthese zeigte nun auch die Lagen aller Wasserstoffatome. Ihre Koordinaten und isotropen Temperaturfaktoren wurden ebenfalls verfeinert (abschliessender *R*-Wert 2.74% für 3165 signifikante Reflexe).

Beschreibung der Molekülstruktur

Die Molekülstruktur ist in Fig. 2 und 6 dargestellt. Die Koordinaten der Atome, interatomaren Abstände, Bindungswinkel und Temperaturfaktoren sind in den Tabellen 2-5 aufgeführt.

Das Molekül enthält eine Ru₂(CO)₅-Gruppierung, die über eine η -Cyclopen-

TABELLE 5
 BINDUNGSWINKEL IM (DPF)Ru₂(CO)₅

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
<i>(a) η-Cyclopentadienylsystem</i>			
C(5)—C(1)—C(2)	109.3(5)	C(5)—C(1)—H(1)	124(4)
C(1)—C(2)—C(3)	108.2(5)	H(1)—C(1)—C(2)	126(4)
C(2)—C(3)—C(4)	107.8(5)	C(1)—C(2)—H(2)	124(4)
C(3)—C(4)—C(5)	109.2(5)	H(2)—C(2)—C(3)	128(4)
C(4)—C(5)—C(1)	105.6(4)	C(2)—C(3)—H(3)	134(4)
C(1)—Ru(1)—C(2)	37.1(2)	H(3)—C(3)—C(4)	118(4)
C(2)—Ru(1)—C(3)	36.5(2)	C(3)—C(4)—H(4)	121(4)
C(3)—Ru(1)—C(4)	37.0(2)	H(4)—C(4)—C(5)	130(4)
C(4)—Ru(1)—C(5)	37.6(2)	C(4)—C(5)—C(6)	130.4(4)
C(5)—Ru(1)—C(1)	37.6(2)	C(6)—C(5)—C(1)	123.9(4)
<i>(b) η-Allylsystem einschliesslich des restlichen Phenylringes</i>			
C(5)—C(6)—C(7)	119.8(4)	C(9)—C(10)—C(11)	120.3(6)
C(5)—C(6)—C(13)	114.6(4)	C(9)—C(10)—H(10)	117(5)
C(7)—C(6)—C(13)	119.8(4)	H(10)—C(10)—C(11)	123(5)
C(6)—C(7)—C(8)	121.3(5)	C(10)—C(11)—C(12)	121.7(6)
C(6)—C(7)—C(12)	120.5(4)	C(10)—C(11)—H(11)	124(4)
C(8)—C(7)—C(12)	117.7(5)	H(11)—C(11)—C(12)	114(4)
C(7)—C(8)—C(9)	119.4(5)	C(11)—C(12)—C(7)	120.2(5)
C(7)—C(8)—H(8)	125(4)	C(11)—C(12)—H(12)	112(4)
H(8)—C(8)—C(9)	115(4)	H(12)—C(12)—C(7)	118(4)
C(8)—C(9)—C(10)	120.5(6)	C(6)—Ru(2)—C(7)	37.5(2)
C(8)—C(9)—H(9)	116(4)	C(7)—Ru(2)—C(8)	35.8(2)
H(9)—C(9)—C(10)	124(4)	C(6)—Ru(2)—C(8)	67.0(2)
<i>(c) Zweiter Phenylring</i>			
C(18)—C(13)—C(14)	116.7(5)	H(14)—C(14)—C(15)	127(4)
C(13)—C(14)—C(15)	120.9(5)	C(14)—C(15)—H(15)	127(5)
C(14)—C(15)—C(16)	120.8(6)	H(15)—C(15)—C(16)	112(5)
C(15)—C(16)—C(17)	118.1(7)	C(15)—C(16)—H(16)	116(4)
C(16)—C(17)—C(18)	121.9(7)	H(16)—C(16)—C(17)	126(4)
C(17)—C(18)—C(13)	121.6(6)	C(16)—C(17)—H(17)	119(6)
C(6)—C(13)—C(14)	119.2(5)	H(17)—C(17)—C(18)	120(6)
C(6)—C(13)—C(18)	124.1(5)	C(17)—C(18)—H(18)	124(4)
C(13)—C(14)—H(14)	112(4)	H(18)—C(18)—C(13)	114(4)
<i>(d) Carbonylgruppen</i>			
Ru(2)—Ru(1)—C(19)	96.7(2)	C(21)—Ru(2)—C(23)	95.4(3)
Ru(2)—Ru(1)—C(20)	97.0(2)	C(22)—Ru(2)—C(23)	92.8(3)
C(19)—Ru(1)—C(20)	91.4(3)	Ru(1)—C(19)—O(1)	177.9(6)
Ru(1)—Ru(2)—C(21)	82.4(2)	Ru(1)—C(20)—O(2)	176.0(5)
Ru(1)—Ru(2)—C(22)	83.3(2)	Ru(2)—C(21)—O(3)	176.8(6)
Ru(1)—Ru(2)—C(23)	175.3(2)	Ru(2)—C(22)—O(4)	176.6(6)
C(21)—Ru(2)—C(22)	98.1(3)	Ru(2)—C(23)—O(5)	174.9(6)

tadienyl- und eine η-Allylgruppe an das Diphenylfulvenmolekül gebunden wird. Eine analoge Eisenverbindung ist bekannt; ihre Röntgenstrukturbestimmung wurde von uns kürzlich durchgeführt [5]. Es sind daher sehr gute Vergleiche zwischen beiden Strukturen möglich. Ein Rutheniumatom Ru(1) ist symmetrisch an die fünf Kohlenstoffatome C(1) bis C(5) des Cyclopentadienylrings gebunden. Letztere liegen in einer Ebene; das Rutheniumatom Ru(1) befindet sich

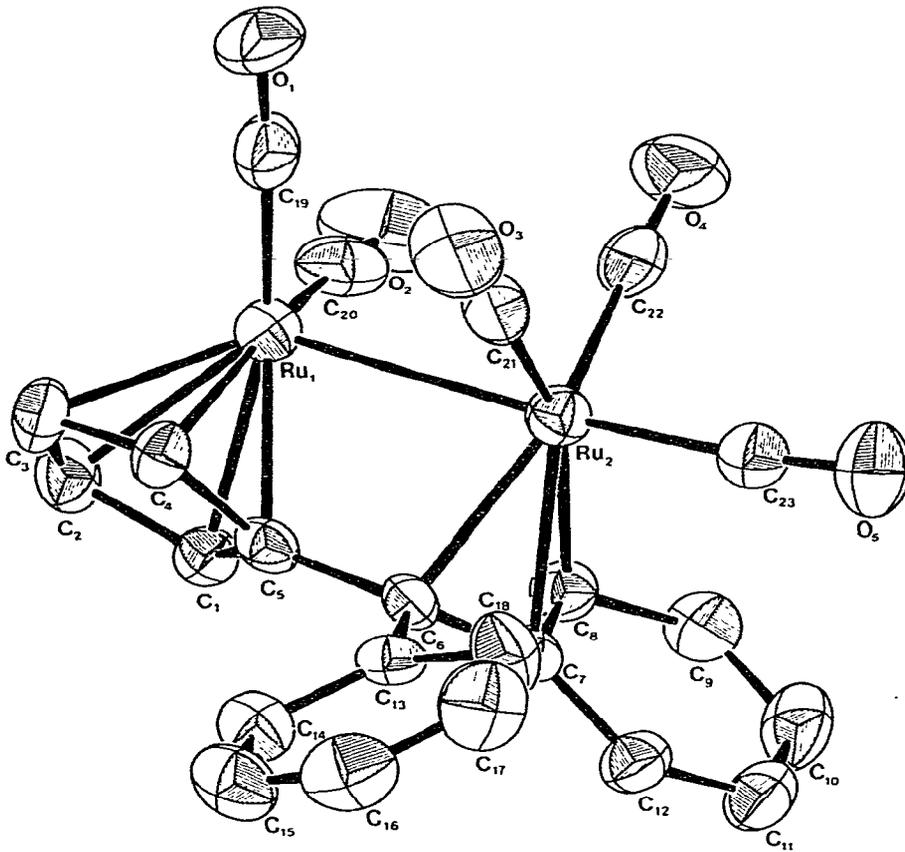


Fig. 6. Molekülstruktur vom $(DPF)Ru_2(CO)_5$. Die Ellipsoide stellen den Bereich 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit des jeweiligen Atoms dar.

1.882 Å darüber (siehe Tabelle 6). Bei der entsprechenden Eisenverbindung beträgt dieser Abstand 1.708 Å. Die Differenz könnte auf die unterschiedliche Grösse von Eisen und Ruthenium zurückgeführt werden. Nimmt man jedoch die Länge der Metall–Metall-Bindung* in beiden Verbindungen als Mass für die Grössenverhältnisse beider Metalle, so ergibt sich ein Grössenverhältnis von $Ru/Fe = 2.845/2.765 = 1.029$. Danach ist das Rutheniumatom um 3% grösser als das Eisenatom in diesen Verbindungen**. Dieser kleine Grössenunterschied kann jedoch nicht die grosse Differenz der Abstände Cyclopentadienyling–Metallatom erklären, so dass man annehmen muss, dass das Rutheniumatom schwächer gebunden wird als das Eisenatom. Den gleichen Effekt beobachtet man, wenn man die Längen der Metall–CO-Bindungen betrachtet. Ihr Mittelwert beträgt im Falle der Eisenverbindung 1.766 Å, im Falle der Rutheniumverbindung 1.893 Å. Wenn also das Ruthenium die CO-Gruppe schwächer bindet,

* $Ru-Ru$ 2.845(1) Å; $Fe-Fe$ 2.765(2) Å.

** Im metallischen Zustand ist das Rutheniumatom um 6¼% grösser als das Eisenatom. Auch dieser Unterschied würde die Änderung der Abstände nicht ganz erklären können.

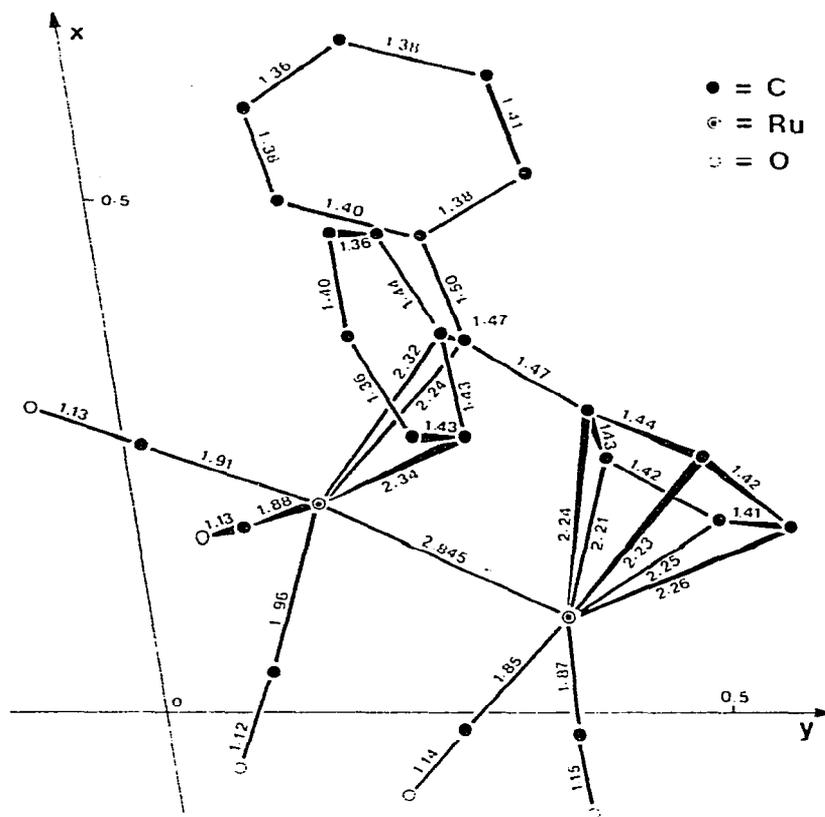


Fig. 7. Bindungsabstände vom $(DPF)Ru_2(CO)_5$.

müsste der Mittelwert der Längen C—O in der Rutheniumverbindung kleiner sein als in der Eisenverbindung. Die Mittelwerte betragen: $(C\equiv O)_{Ru} = 1.134 \text{ \AA}$, $(C\equiv O)_{Fe} = 1.150 \text{ \AA}$. Dieser Effekt wird also tatsächlich beobachtet.

Das zweite Rutheniumatom, das drei Carbonylliganden trägt, ist mit den Kohlenstoffatomen C(6), C(7) und C(8) verbunden, die also eine η -Allylgruppe bilden. Die Abstände betragen: $Ru(2)-C(6) 2.237(5) \text{ \AA}$, $Ru(2)-C(7) 2.323(4) \text{ \AA}$, $Ru(2)-C(8) 2.342(4) \text{ \AA}$. Diese Werte liegen um mehr als 3% höher als in der analogen Eisenverbindung ($2.111(6)$, $2.164(6)$, $2.223(6) \text{ \AA}$). Auch hier wird also das Rutheniumatom schwächer als das Eisenatom gebunden. Interessant ist, dass sich eine Doppelbindung des einen Phenylrings vom Diphenylfulven an der Bindung der η -Allylgruppe beteiligt. Dabei wird der aromatische Charakter des Phenylrings gestört, wobei sich aus den verbleibenden beiden Doppelbindungen ein konjugiertes Diensystem mit alternierenden Abständen ausbildet: C(9)—C(10) $1.361(7)$, C(10)—C(11) $1.401(8)$, C(11)—C(12) $1.365(7) \text{ \AA}$ (Vergleich Butadien: 1.36 , 1.45 , 1.36 \AA). Ein analoges Verhalten ist beim η -Cyclopentadienyl-*p*-methylbenzyl-dicarbonyl-molybdän [8] bekannt. Das Diphenylfulven-pentacarbonyl-dieisen zeigt das gleiche Verhalten [5]. Das Wasserstoffatom H(8) ist, wie bei der Eisenverbindung, aus der Ebene des Phenylrings um 0.28 \AA herausgedrückt (Tabelle 6), so dass sich ein Abstand $Ru(2)-H(8)$ von $2.45(5) \text{ \AA}$ einstellt. Andernfalls wäre der Abstand kleiner als die Summe der Van der Waals'schen

TABELLE 6

GLEICHUNGEN DER LSQ-EBENEN VOM (DPF)Ru₂(CO)₅, ABWEICHUNGEN (Å × 10⁻³) DER ATOME VON DEN EBENEN UND WINKEL ZWISCHEN DEN EBENEN

Die Gleichungen beziehen sich auf ein orthogonales Koordinatensystem x', y', z', wobei x' parallel zu a, y' in der ab-Ebene und z' parallel zu c* liegen. Die die jeweilige LSQ-Ebene definierenden Atome sind mit * markiert

$$\begin{aligned} 0.7631x' + 0.6440y' + 0.0541z' - 0.5055 &= 0 & (1) \\ 0.4394x' + 0.0494y' + 0.8970z' - 0.4366 &= 0 & (2) \\ -0.1567x' - 0.8501y' - 0.5027z' + 0.5991 &= 0 & (3) \\ 0.1179x' + 0.9286y' + 0.3517z' - 0.4871 &= 0 & (4) \end{aligned}$$

1	2	3	4
C(1) -6*	C(13) -5*	C(7) 17*	C(6) 0*
C(2) 2*	C(14) 0*	C(8) -25*	C(7) 0*
C(3) 3*	C(15) 1*	C(9) 10*	C(8) 0*
C(4) -6*	C(16) 4*	C(10) 13*	C(13) -186
C(5) 7*	C(17) -10*	C(11) -22*	C(12) -187
C(6) -54	C(18) 10*	C(12) 6*	H(8) 275
H(1) 47	C(6) -7	C(6) 255	Ru(2) -1695
H(2) 1	H(14) -31	H(8) -208	
H(3) -21	H(15) -89	H(9) -6	
H(4) 49	H(16) 3	H(10) 44	
Ru(1) -1882	H(17) -38	H(11) -96	
	H(18) 114	H(12) 27	
		Ru(2) 1911	
$\chi^2 = 5.4$, d.h. $p = 0.07$. Die Annahme der Planarität ist gerechtfertigt.	$\chi^2 = 6.7$, d.h. $p = 0.09$. Die Annahme der Planarität ist gerechtfertigt.	$\chi^2 = 47$ $p < 0.01$ Es liegt keine Ebene vor.	Drei Atome bilden stets eine exakte Ebene.
Winkel zwischen den Ebenen in Grad			
1-2 65.4,	1-3 46.0,	2-3 55.8	

Radien. Den gleichen Effekt zeigt, wie erwähnt, das Diphenylfulven-pentacarbonyl-dieisen [5] und das 6-Dimethylaminofulvenylfulven-pentacarbonyl-dieisen [4].

Der zweite Phenyling des Diphenylfulvenliganden ist mit dem Kohlenstoffatom C(6) verbunden, Bindungslänge 1.502(5) Å. Der Phenyling ist eben (Tabelle 6). Der mittlere Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstand beträgt 1.383(7) Å*. Die Valenzwinkel liegen zwischen 116.7 und 121.9°. Alle Kohlenstoff-Wasserstoff-Abstände liegen zwischen 0.76 und 0.97 Å, Mittelwert: 0.88(2) Å. Da röntgenographisch bestimmte C-H-Abstände bei 0.95 Å [9]** liegen, ist der gefun-

* Dieser Abstand erscheint etwas zu kurz (Vergleich Benzol 1.396 Å). Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Eingabe von Wasserstoffatomen in die Verfeinerung die C-C-Abstände um gut 0.01 Å verkürzt.

** Die Diskrepanz zwischen C-H-Abständen, die röntgenographisch bestimmt werden und solchen, die mit Hilfe der Neutronenbeugung, Elektronenbeugung oder Molekülspektroskopie ermittelt wurden, liegt daran, dass die röntgenographische Bindungslänge den Abstand zwischen den Zentroiden der Elektronendichten der beiden Atome darstellt. Die Lage dieses Elektronendichtezentroids ist beim kovalent gebundenen Wasserstoffatom nicht identisch mit der Lage des Atomkerns, sondern zum Bindungspartner hin verschoben. Der Abstand der Kerne liegt bei 1.08 Å.

dene Wert etwas zu klein. Die genaue Ursache ist nicht bekannt; sie könnte damit in Beziehung stehen, dass die Verbindung relativ schwere Atome enthält.

IR-Untersuchungen

Es sollen nur die CO-Valenzschwingungen näher betrachtet werden. Die Lagen der Banden ist in der Tabelle 7 aufgeführt.

Diphenylfulven-pentacarbonyl-diruthenium, $(DPF)Ru_2(CO)_5$, zeigt fest und gelöst die für die fünf CO-Gruppen niedriger Symmetrie zu erwartenden fünf Banden (siehe Tabelle 7). Im festen Zustand wie in der Lösung liegen die CO-Frequenzen der analogen Eisenverbindung [5] um 20 Wellenzahlen tiefer als im $(DPF)Ru_2(CO)_5$. Dies bestätigt die röntgenographischen Befunde, dass das Ruthenium im $(DPF)Ru_2(CO)_5$ schwächere Bindungen ausbildet als das Eisen im $(DPF)Fe_2(CO)_5$.

Bis(1-cyclohexen-1-yl-cyclopentadienyl)tetracarbonyl-diruthenium, $(CHCp)_2Ru_2(CO)_4$ zeigt eine starke Absorption im Bereich endständiger CO-Gruppen bei 1947 cm^{-1} und eine starke Bande für Brücken-CO-Gruppen bei 1761 cm^{-1} . Ein solches Spektrum ist nur mit einem zentrosymmetrischen Molekülbau zu vereinbaren (Symmetrie C_{2h} ; Cyclopentadienylringe *trans*-ständig, Fig. 8). Die Streckschwingungen endständiger CO-Gruppen gehören zur Rasse A_g und B_u , die von Brücken-CO-Gruppen zu A_g und A_u . Die Schwingungen der Rasse A_g sind IR-inaktiv, woraus sich die beobachtete Bandenzahl ergibt.

In Lösung (CS_2) hat die Verbindung ein linienreicheres Spektrum. Hieraus ist auf mehr als eine tautomere Form zu schliessen. Genau der gleiche Effekt wird auch beim Dicyclopentadienyl-tetracarbonyl-diruthenium beobachtet und ist in der Literatur ausführlich diskutiert worden [10-12]. Hiernach liegen in Lösung zwei tautomere Formen vor:

(a) Eine unverbrückte Verbindung (Fig. 9) mit der Symmetrie C_{2v} und den Rassen $A_1 + A_2 + B_1 + B_2$, von denen die Rasse A_2 IR-inaktiv ist. Diese tautomere Form gibt also Anlass zu drei Banden. Durch Vergleich mit dem Spektrum des Dicyclopentadienyl-tetracarbonyl-dirutheniums [11] sind die Banden bei $2008, 1963$ und 1933 cm^{-1} dieser tautomeren Form zuzuordnen.

TABELLE 7
SCHWINGUNGSFREQUENZEN IM CO-BEREICH

Substanz	Wellenzahl $\nu(CO)$ (cm^{-1})	(Lokal-)Symmetrie; Schwingungsrasen	Phase
$(DPF)Ru_2(CO)_5$	2046 1998 1979 1970 1928		fest (KBr)
	2058 1998 1985 1972 1925		gelöst ($CDCl_3$)
$(CHCp)_2Ru_2(CO)_4$	1947 1761	$C_{2h} \begin{cases} A_g + B_u \text{ (endst.-CO)} \\ A_g + A_u \text{ (Brücken-CO)} \end{cases}$	fest (KBr)
	2008 1998 1963 1953 1933 1779		gelöst (CS_2)
	Unverbrücktes Isomer: 2008 1963 1933	$C_{2v}; A_1 + A_2 + B_1 + B_2$	
	Verbrücktes Isomer: 1998 1953 1779	$C_{2v} \begin{cases} A_1 + B_1 \text{ (end.-CO)} \\ A_1 + B_2 \text{ (Brücken-CO)} \end{cases}$	
$(DMF)_2Ru(CO)_2$	1992 1941	$C_{2v}; A_1 + B_1$	fest (KBr)
	2004 1941	$C_{2v}; A_1 + B_1$	gelöst (CS_2)

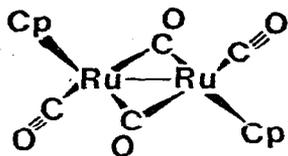
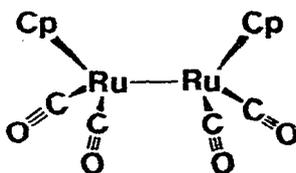
Fig. 8. $(\text{CHCp})_2\text{Ru}_2(\text{CO})_4$, fest.

Fig. 9. Isomer I, gelöst.

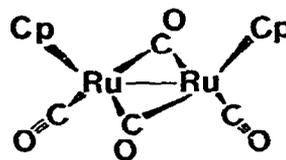


Fig. 10. Isomer II, gelöst.

(b) Eine verbrückte Verbindung (Fig. 10) mit der Symmetrie C_{2v} . Die Schwingungen der entstehenden CO-Gruppen gehören zur Rasse A_1 und B_1 , die der Brücken-CO-Gruppen zu A_1 und B_2 . Letztere Schwingung der Rasse A_1 wird nicht beobachtet, da für die Schwingungen der Brücken-CO-Gruppen anscheinend die Lokalsymmetrie D_{2h} massgebend ist (Rassen A_g und B_u). Die Schwingung der Rasse A_g ist IR-inaktiv.

Der CO-Streckschwingungsbereich des Bis(dimethylfulven)dicarbonylrutheniums, $(\text{DMF})_2\text{Ru}(\text{CO})_2$, sei etwas näher betrachtet. Die Bande bei 2004 cm^{-1} ist der symmetrischen, die Bande bei 1943 cm^{-1} der asymmetrischen Valenzschwingung zugeordnet (Lokalsymmetrie C_{2v} ; Rassen $A_1 + B_1$) [13]. Da wegen der nur schwachen Färbung der Verbindung ein Raman-Spektrum der gelösten Substanz aufgenommen werden konnte, war auch eine experimentelle Zuordnung der Banden möglich. Es zeigte sich nämlich, dass die Schwingung bei 2004 cm^{-1} einen sehr kleinen Depolarisierungsfaktor besitzt und damit zur Rasse A_1 (symmetrische Valenzschwingung) gehört.

Aus den relativen Intensitäten kann leicht der Winkel 2α zwischen den CO-Gruppen berechnet werden [14]. Es gilt: $I_{as}/I_s = \tan^2\alpha$. Durch Bildung der Produkte von Maximaler Extinktion und Halbwertsbreite wurden die Intensitäten ermittelt und das Verhältnis gebildet. Es ergibt sich 0.93, woraus sich ein Winkel 2α von 87° berechnet. Es kann also angenommen werden, dass sich die Liganden oktaedrisch um das Rutheniumatom gruppieren. Dem η -Cyclopentadienylring werden dann drei Koordinationsstellen zuerkannt.

Die Kraft- und Wechselwirkungskonstanten wurden nach der Cotton-Kraihanzel-Näherung [15-17] berechnet. Es ergibt sich: $k = 15.72\text{ mdyn/\AA}$; $k_w = 0.50\text{ mdyn/\AA}$.

NMR-Untersuchungen

(a) *Diphenylfulven-pentacarbonyl-diruthenium*, $(\text{DPF})\text{Ru}_2(\text{CO})_5$ (Tabelle 8, Fig. 11)

Die Phenylprotonen absorbieren als breite Multipletts bei $\delta = 7.4\text{-}8.1\text{ ppm}$. Die Protonen des Cyclopentadienylrings erscheinen als vier "Quartetts" bei $\delta = 6.05, 5.70, 4.29$ und 3.97 ppm . Diese Deutliche Aufspaltung der Cyclopentadienylprotonen wird stets beobachtet, wenn der substituierte Ring in ein starres Molekül eingebaut ist [5].

(b) *Bis(dimethylfulven)dicarbonylruthenium*, $(\text{DMF})_2\text{Ru}(\text{CO})_2$ (Tabelle 9, Fig. 12)

Die Protonen der vier Methylgruppen absorbieren als Singulets bei $0.99, 1.08, 1.53$ und 1.74 ppm . Die Singulets bei 0.99 und 1.08 ppm sind den Me-

TABELLE 8
NMR-SPEKTRUM VON (DPF)Ru₂(CO)₅

Protonen	Aufspaltung	Chemische Verschiebung ^a	Integral
Phenylprotonen	Multipletts	7.4-8.1	10
Cyclopentadienylprotonen	"Quartett"	6.05	1
	"Quartett"	5.70	1
	"Quartett"	4.29	1
	"Quartett"	3.97	1

^a 60 MHz, Lösungsmittel CDCl₃. Die chemische Verschiebungen sind gegenüber Hexamethyldisilan als externem Standard gemessen und in der δ-Skala angegeben.

TABELLE 9
NMR-SPEKTRUM VON (DMF)₂Ru(CO)₂

Protonen	Aufspaltung	Chemische Verschiebung ^a	Integral
Methylgruppe 1	Singulett	0.99	3
Methylgruppe 2	Singulett	1.08	3
Methylgruppe 3	Singulett	1.53	3
Methylgruppe 4	Singulett	1.74	3
Proton 1	"Dublett"	3.20	1
Proton 2	"Quartett"	3.62	1
Proton 3	"Quartett"	4.20	1
Proton 4	"Dublett"	4.45	1
Proton 5	"Quartett"	4.79	1
Proton 6	Multiplet	5.07	2
Proton 7	"Doppeldublett"	6.35	1

^a 100 MHz, Lösungsmittel C₆D₆. Die chemische Verschiebungen sind gegenüber Benzol (δ = 7.27) als internem Standard gemessen und in der δ-Skala angegeben.

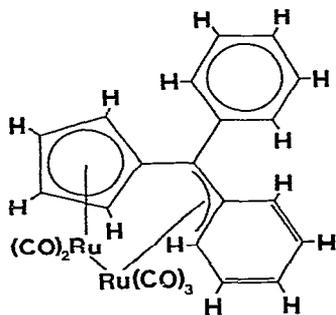


Fig. 11. (DPF)Ru₂(CO)₅.

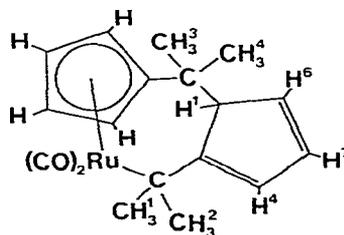


Fig. 12. (DMF)₂Ru(CO)₂.

TABELLE 10

NMR-SPEKTRUM VON $(\text{CHCp})_2\text{Ru}_2(\text{CO})_4$

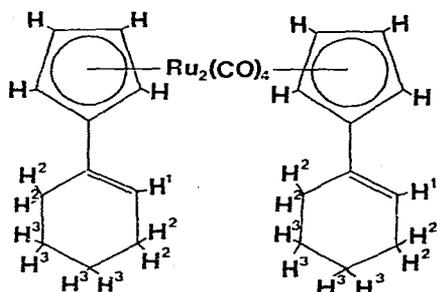
Protonen	Aufspaltung	Chemische Verschiebung ^a	Integral
Protonen am Cyclopentadienyl ring	2 "Triplets"	5.11 4.95	2 2
Olefinisches Proton 1	"breites Singulett"	5.90	1
Allylische Protonen 2	Multipllett	2.1	4
Restliche Protonen	"Triplet"	1.7	4

^a 60 MHz, Lösungsmittel C_6D_6 . Die chemische Verschiebungen sind gegenüber Benzol ($\delta = 7.27$) in der δ -Skala angegeben. Es wurde mit Trifluoressigsäure als externem Standard gemessen.

thylprotonen 1 und 2 zuzuordnen, da diese nur über drei σ -Bindungen vom Metallatom getrennt sind (die Nähe eines Metallatoms bewirkt bekanntlich eine Verschiebung zu höherem Feld). Die Resonanzen der Protonen der Methylgruppen 3 und 4 liegen erwartungsgemäss bei δ -Werten um 1.6 ppm (1.53 bzw. 1.74 ppm).

Die restlichen acht, chemisch nicht äquivalenten Protonen erscheinen als sieben getrennte Resonanzen (eines mit doppeltem Integral) bei $\delta = 3.20$ (Signal 1), 3.62 (Signal 2), 4.20 (Signal 3), 4.45 (Signal 4), 4.79 (Signal 5), 5.07 (Signal 6; 2 Protonen) und 6.35 ppm (Signal 7). Nach Doppelresonanz-Experimenten liegen zwei Vierspinsysteme vor; es koppeln die Protonen 1, 4, 6, 7 und 2, 3, 5, 6 miteinander. Dublett 1 ist auf Grund seiner Lage dem Proton H(1) zuzuordnen. Es koppelt mit dem Proton H(6) ($J_{1,6} = 2.8$ Hz). Zu diesem Spinsystem gehören weiterhin die Protonen H(4) und H(7) ($J_{4,7} = 2.6$ Hz; $J_{6,7} = 5.6$ Hz), die auf Grund ihrer Lage und Aufspaltung, wie aus der Fig. 12 ersichtlich, zugeordnet wurden. Proton H(7) muss dabei bei höherem Feld liegen als H(4), da es nur über vier σ -Bindungen vom Metallatom getrennt ist und seine Nachbaratome ausserdem ein C-Atom mehr tragen als die von H(7), was eine Verschiebung zu höherem Feld bewirkt.

Die restlichen vier Resonanzen sind den Protonen am Cyclopentadienylring zuzuordnen, die eine Aufspaltung in vier getrennte Absorptionen zeigen [5], wie es typisch für einfach substituierte Cyclopentadienylringe ist, die starr in ein Molekül eingebaut sind.

Fig. 13. $(\text{CHCp})_2\text{Ru}_2(\text{CO})_4$.

(c) *Bis(1-Cyclohexen-1-yl-cyclopentadienyl)tetracarbonyl-diruthenium*,
 (CHCp)₂Ru₂(CO)₄ (Tabelle 10, Fig. 13)

Das olefinische Proton H(1) absorbiert bei $\delta = 5.90$ ppm. Die allylischen Protonen H(2) erscheinen bei $\delta = 2.1$ ppm, während die restlichen Protonen des Cyclohexensubstituenten bei $\delta = 1.7$ ppm auftauchen. In Cyclohexen selbst erscheinen die Resonanzen bei 5.6, 2.0 bzw. 1.6 ppm (Fig. 13).

Die Protonen des Cyclopentadienylsystems absorbieren erwartungsgemäss als zwei "Triplets" bei 5.11 bzw. 4.95 ppm.

Präparativer Teil

Wegen der Luftempfindlichkeit der Verbindungen muss die Herstellung unter Luftausschluss erfolgen.

(a) *Diphenylfulven-pentacarbonyl-diruthenium*, (DPF)Ru₂(CO)₅

Man versetzt 1.07 g (1.67 mmol) Dodecacarbonyl-triruthenium und 1.15 g (5 mmol) Diphenylfulven mit 120 ml Benzol und kocht 18 Stunden am Rückfluss. Die zunächst hellrote Lösung verdunkelt sich langsam und wird schliesslich dunkelgrün. Das Benzol wird im Vakuum abgezogen und der dunkle Rückstand mit 100 ml Pentan extrahiert*. Die Pentanlösung wird in die Tiefkühltruhe gestellt, wobei über Nacht (DPF)Ru₂(CO)₅ auskristallisiert. Die plättchenförmigen Kristalle werden aus 40°C warmem Hexan (75 ml) umkristallisiert. Ausbeute 0.7 g (50%), Eigenschaften: orangefarbene Kristalle, löslich in Hexan, Pentan, sehr gut löslich in Benzol, Äther, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Schmelzpunkt: 159°C (Zers.) Gef.: C, 48.7; H, 3.5%, Molmasse (kryoskopisch in Benzol) 540. C₂₃H₁₄O₅Ru₂ ber.: C, 48.3; H, 2.5; O, 14.0; Ru, 35.3%; Molmasse 572.5.

(b) *Bis(1-cyclohexen-1-yl-cyclopentadienyl)tetracarbonyl-diruthenium*,
 (CHCp)₂Ru₂(CO)₄

Man versetzt 2 g (3.1 mmol) Dodecacarbonyl-triruthenium und 4 ml (25 mmol) Pentamethylenfulven mit 150 ml Benzol und kocht 24 Stunden am Rückfluss. Die Farbe der Lösung wechselt dabei von rot nach hellrot. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und das hinterbleibende hellrote Öl mit 30 ml Hexan aufgenommen. In der Tiefkühltruhe kristallisiert über Nacht (CHCp)₂Ru₂(CO)₄ aus. Es wird aus 70 ml 50°C warmem Hexan umkristallisiert. Ausbeute 0.15 g (8%).

Eigenschaften: Orangefarbene Kristalle, löslich in Hexan, Pentan, sehr gut löslich in Benzol, Äther, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Schmelzpunkt: 117°C. Gefunden: C, 54.5; H, 5.3%, Molmasse (kryoskopisch in Benzol): 615. C₂₆H₂₆O₄Ru₂ ber.: C, 51.6; H, 4.3; O, 10.6; Ru, 33.4%; Molmasse 604.7.

* Beim Extrahieren mit Pentan bleibt etwas dunkle Substanz ungelöst, die sich mit dunkelgrüner Farbe in Benzol löst. Diese Lösung ist äusserst luftempfindlich. Versetzt man mit Pentan und kühlt auf -30°C, so erscheinen über Nacht einige wenige, tief schwarzgrüne Kristalle. Im IR-Spektrum zeigen sich endständige und Brücken-CO-Schwingungen (1950, 1745 cm⁻¹). Das Molekül enthält also mindestens zwei Rutheniumatome.

(c) Bis(dimethylfulven)dicarbonyl-ruthenium, (DMF)₂Ru(CO)₂

Man versetzt 2 g (3.1 mmol) Dodecacarbonyl-triruthenium mit 3 ml (25 mmol) Dimethylfulven und 150 ml Benzol und kocht 24 Stunden am Rückfluss. Die Farbe wechselt dabei von rot nach hellrot. Das Lösungsmittel und überschüssiges Dimethylfulven werden im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit 60 ml Hexan extrahiert. Das Hexan wird abgedampft und die Substanz bei 90°C und 10⁻³ Torr sublimiert. Das dabei erhaltene, noch leicht schmierige Sublimat wird zur Reinigung erneut sublimiert. Ausbeute: 1.3 g (39%) (DMF)₂Ru(CO)₂.

Eigenschaften: hellgelbes Pulver, aus Pentan hellgelbe Kristalle, löslich in Pentan, Hexan; gut löslich in Benzol, Äther, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Schmelzpunkt: 88°C. Gef.: C, 58.5; H, 5.6; Molmasse (kryoskopisch in Benzol) 420. C₁₈H₂₀O₂Ru ber.: C, 58.5; H, 5.5; O, 8.7; Ru, 27.4%; Molmasse 369.5.

Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak bei *m/e* 370 (bezogen auf ¹⁰²Ru) und Fragment-Ionen bei *m/e*-Werten, die dem Verlust von einer bzw. zwei CO-Gruppen entsprechen.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Zurverfügungstellung eines rechnergesteuerten Einkristalldiffraktometers und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachmittel. Den Herren Dr. Kl. Hoffmann, Ka. Hoffmann, Dr. J. Kopf und J. Schulze (Hamburg) sowie Herrn Doz. Dr. G. Huttner (München) sei für die Bereitstellung von Rechenprogrammen gedankt.

Literatur

- 1 E. Weiss und W. Hübel, Chem. Ber., 95 (1962) 1186.
- 2 P.L. Pauson, M.A. Sandhu und W.E. Watts, J. Chem. Soc. C, (1968) 860.
- 3 R.B. King und M.B. Bisnette, Inorg. Chem., 3 (1963) 801.
- 4 U. Behrens und E. Weiss, J. Organometal. Chem., 59 (1973) 335.
- 5 U. Behrens und E. Weiss, J. Organometal. Chem., 96 (1975) 399.
- 6 R.C. Kerber und D.J. Ehntholt, Synthesis, (1970) 449.
- 7 U. Behrens und E. Weiss, J. Organometal. Chem., 73 (1974) C64.
- 8 F.A. Cotton und M.D. LaPrade, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 5418.
- 9 M.R. Churchill, Inorg. Chem., 12 (1973) 1213.
- 10 R.D. Fischer, K. Noack und A. Vogler, J. Organometal. Chem., 7 (1967) 135.
- 11 F.A. Cotton und G. Yagupsky, Inorg. Chem., 6 (1967) 15.
- 12 O.S. Mills und J.P. Nice, J. Organometal. Chem., 9 (1967) 339.
- 13 L.M. Haines und M.H.B. Stiddard, Advan. Inorg. Chem. Radiochem., 12 (1970) 53.
- 14 W. Beck, A. Melnikoff und R. Stahl, Chem. Ber., 99 (1966) 3721.
- 15 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, J. Amer. Chem. Soc., 84 (1962) 4432.
- 16 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, Inorg. Chem., 2 (1963) 533.
- 17 F.A. Cotton, Inorg. Chem., 3 (1964) 702.