

## RUTHEN(II)-KOMPLEXE MIT ZWEIZÄHNIGEM CYCLOHEPTATRIEN UND BENZOL

G. WINKHAUS UND H. SINGER

*Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität Mainz (Deutschland)*

(Eingegangen den 28. Juni 1966)

In Fortsetzung vergleichender Untersuchungen über die Komplexbildung von Rhodium und Iridium mit Olefinen<sup>1</sup> studierten wir die Reaktion von Ruthen-(III)-chlorid-hydrat mit verschiedenen Olefinen in Äthanol.

Wilkinson *et al.* hatten bereits früher bei der Umsetzung von  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  mit nicht-konjugierten, chelatbildenden Diolefinen in Alkohol polymere Verbindungen des Typs  $[\text{Ru}(\text{Diolefin})\text{Cl}_2]_x$  (Diolefin = Norbornadien<sup>2</sup>, 1,5-Cyclooctadien<sup>3</sup>) erhalten, in denen offensichtlich sechsfach koordinierte Ru(II)-Atome über Cl-Brücken miteinander verbunden sind.

In vorliegender Arbeit wurden unter analogen Bedingungen ebenfalls polymere Verbindungen des obigen Typs mit Cycloheptatrien und 1,3-Cyclohexadien isoliert und spektroskopisch und chemisch charakterisiert. Keine Metallkomplexe konnten auf diese Weise mit 2,3-Dimethylbutadien, 1,5-Hexadien, Dicyclopentadien und Cycloocten gewonnen werden.

Mit Cycloheptatrien,  $\text{C}_7\text{H}_8$ , wurde eine braune, polymere, in Chloroform und Benzol unlösliche, in Dimethylsulfoxid (DMSO) unter Zersetzung lösliche Verbindung der Zusammensetzung  $[\text{Ru}(\text{C}_7\text{H}_8)\text{Cl}_2]_x$  (I), isoliert.

Aus dem IR-Spektrum von (I) (KBr-Preßling), in dem neben Banden im Bereich der Valenzschwingungen koordinierter C=C-Gruppen, bei 1511 und 1474  $\text{cm}^{-1}$ , eine für nicht-koordinierte C=C-Gruppen charakteristische Absorption bei 1625  $\text{cm}^{-1}$  auftritt, ist auf das Vorliegen sowohl metall-gebundener als nicht-koordinierter C=C-Gruppen des olefinischen Liganden in (I) zu schließen. Ein <sup>1</sup>H-KMR-Spektrum von (I) in Lösung konnte wegen der Unlöslichkeit der Verbindung in inerten Lösungsmitteln nicht erhalten werden. In DMSO-*d*<sub>6</sub> traten infolge Zersetzung des Komplexes in diesem Lösungsmittel die Protonenresonanzen des freien Olefins auf (stark verbreitert infolge Gegenwart paramagnetischer Zersetzungsprodukte), was als Hinweis gewertet werden kann, daß das Olefin in dem Komplex nicht in isomerisierter oder hydrierter Form gebunden ist.

Letzteres wurde auch durch Zersetzung von (I) mit Kaliumcyanid in wäßrigem Methanol gezeigt: Der Cyclohexanextrakt des Gemisches lieferte ein UV-Spektrum, das mit dem Spektrum von frisch destilliertem Cycloheptatrien identisch war.

Die Umsetzung von (I) mit Pyridin führte zur Bildung von  $\text{RuCl}_2\text{py}_4$ , wobei die Abspaltung von  $\text{C}_7\text{H}_8$  gaschromatographisch nachgewiesen wurde. Es gelang nicht, Phosphinderivate von (I) zu isolieren.

Aus den angeführten Daten wird gefolgert, daß in der Verbindung (I) ein Ru-Olefin-Komplex mit sechsfach koordiniertem Ru(II) mit Cl-Brücken und mit

dem Trien als zweizähniem Liganden vorliegt. Als zweizähniiger Ligand tritt Cycloheptatrien auch in dem Eisenkomplex  $C_7H_8Fe(CO)_3$  auf, für den die in Fig. 1 skizzierte Molekelform vorgeschlagen wurde<sup>4</sup>. Ob in (I) eine analoge Bindung des olefinischen Liganden oder aber eine Bindung über die  $C_1=C_2$ - und  $C_5=C_6$ -Doppelbindungen vorliegt (Fig. 2), läßt sich anhand der vorliegenden Daten nicht entschei-

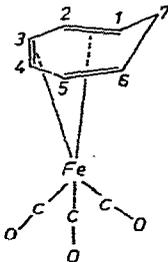


Fig. 1

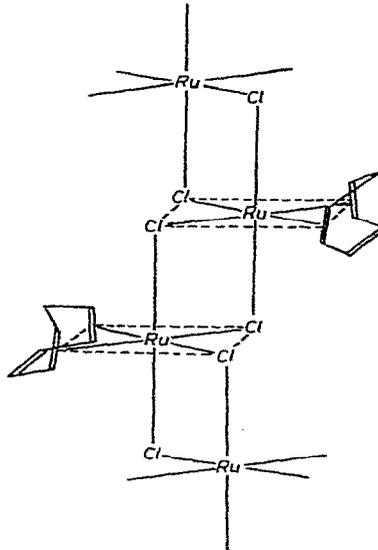


Fig. 2

den. Für letztere Molekelform sprechen die Ergebnisse von Elektronenbeugungsmessungen an  $C_7H_8$ <sup>5</sup>, nach denen der gasförmige Kohlenwasserstoff in der Bootsform (Fig. 3c) und nicht planar (Fig. 3a) oder planar mit abgewinkelter Methylengruppe (Fig. 3b) vorliegt. In der Bootsform nehmen die Doppelbindungen  $C_1=C_2$  und  $C_5=C_6$  eine ähnliche räumliche Lage wie die C=C-Gruppen im 1,5-Cyclooctadien ein, wodurch eine analoge Bindung des Triens  $C_7H_8$  in (I) wie in dem bekannten 1,5-Cyclooctadien-Komplex  $[Ru(1,5-C_8H_{12})Cl_2]_x$ <sup>3</sup> möglich erscheint.

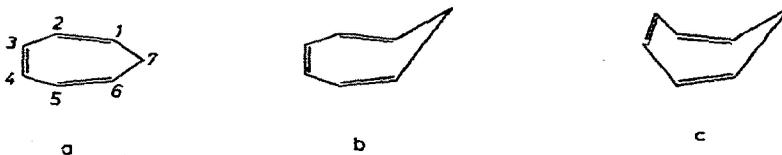


Fig. 3

Die Umsetzung von  $RuCl_3 \cdot xH_2O$  mit 1,3-Cyclohexadien,  $C_6H_8$ , in Äthanol ergab eine polymere, braune, in Benzol und Chloroform unlösliche, in DMSO lösliche Verbindung der Zusammensetzung  $[Ru(C_6H_6)Cl_2]_x$  (II).

Das bandenarme IR-Spektrum von (II) (KBr-Preßling) ist den Spektren bekannter Übergangsmetall-Benzol-Komplexe ähnlich und unterscheidet sich stark

von den bandenreicheren Spektren bekannter 1,3-Cyclohexadien-Metall-Komplexe. Charakteristisch sind vor allem die C-H-Valenzschwingungsbanden bei 3045 und 2913 cm<sup>-1</sup> (Dibenzolchrom<sup>6</sup> 3037 und 2907 cm<sup>-1</sup>).

Im <sup>1</sup>H-KMR-Spektrum von (II) in DMSO-*d*<sub>6</sub> tritt nur eine verbreiterte, nicht aufgelöste Bande bei  $\tau = 3.96$  (60 MHz; TMS als Standard) auf, die der Resonanz nahezu gleichwertiger Protonen des C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Liganden zuzuordnen ist. {Freies Benzol in DMSO (15 Vol. %)  $\tau = 2.52$ ; C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>RuC<sub>6</sub>H<sub>8</sub><sup>7</sup> in CCl<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Protonen  $\tau = 5.00$ .

In dem Cyclohexanextrakt des durch Zersetzung von (II) mit Kaliumcyanid in wäßrigem Methanol erhaltenen Gemisches wurde durch das UV-Spektrum sowie gaschromatographisch Benzol, nicht aber 1,3-Cyclohexadien, nachgewiesen.

Umsetzung von (II) mit Tributylphosphin lieferte das rote kristalline Derivat {Ru(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)[P(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>}<sub>2</sub>. Im KMR-Spektrum dieser Verbindung in CDCl<sub>3</sub> tritt eine verbreiterte Resonanz des C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Liganden bei  $\tau = 4.28$  neben Banden der Butylprotonen bei 8.5 bis 9.0 auf.

Obige Ergebnisse führen zu dem Schluß, daß in (II) und in dem Phosphinderivat von (II) ein Benzol-Ligand vorliegt. Die Dehydrierung von 1,3-C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> zu C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> bei der Bildung von (II) ist nicht überraschend und wurde bei verschiedenen metallorganischen Synthesen beobachtet, z.B. bei der Umsetzung von 1,3-C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> mit Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> zu der Cyclohexadienyl-Verbindung C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>Mn(CO)<sub>3</sub><sup>9</sup> oder bei der Bildung von C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>RuC<sub>6</sub>H<sub>8</sub> aus 1,3-C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> und RuCl<sub>3</sub> in Gegenwart von Äthylmagnesiumbromid<sup>7</sup>. In diesen Reaktionen äußert sich die Aromatisierungstendenz des Diolefins. Da es uns nicht gelang, (II) direkt aus RuCl<sub>3</sub> und Benzol darzustellen, ist zu schließen, daß die Bildung von (II) über einen intermediären Cyclohexadien-Komplex erfolgt.

Benzol tritt in bekannten Metallkomplexen meist als dreizähniger Ligand auf. Mit einer dreizähligen Bindung ist aber keine plausible Struktur von (II) vereinbar. Dagegen ergibt sich bei Annahme einer zweizähligen Bindung des C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Liganden für (II) ein ähnlicher Bau mit sechsfacher Koordination des Ru(II) wie für die Diolefin-Komplexe [Ru(Diolefin)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. In dem dimeren Phosphinderivat, das aus (II) durch partielle Spaltung der Cl-Brücken entsteht, weist nach dieser Annahme das Ru(II)-Atom die gleiche Koordinationszahl wie in (II) auf. Daß Benzol als Ligand in Metallkomplexen nicht nur dreizählig, sondern unter Polarisierung des  $\pi$ -Elektronensystems auch zwei- und einzählig auftreten kann, ist bekannt: Eine einzählige Bindung des C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Liganden in der Verbindung [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cu][AlCl<sub>4</sub>]<sup>10</sup> wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen; in dem Silberkomplex C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>AlClO<sub>4</sub><sup>11</sup> liegt eine Kettenstruktur vor, bei der die C-C-Abstände des Benzol-Liganden annähernd einem 1,4-Cyclohexadien-System mit 6  $\pi$ -Elektronen entsprechen.

Ob in (II) und in dem Phosphinderivat von (II) die Bindung des C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Liganden der Bindung eines 6- $\pi$ -Elektronen-1,4-Cyclohexadien-Systems, ähnlich wie bei dem erwähnten Silberkomplex, oder aber der Bindung eines konjugierten Diolefins entspricht, kann ohne Strukturanalyse nicht entschieden werden. Eine dem Fluoridderivat C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>RhC<sub>6</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>8</sup> ähnliche Bindung über lokalisierte  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen ist aufgrund des KMR-Spektrums von (II) und seines Phosphinderivates unwahrscheinlich, da im KMR-Spektrum des Fluorkomplexes 3 Fluorresonanzen erscheinen, in den Spektren der hier isolierten Ru-Verbindungen aber nur eine, wenn auch verbreiterte Protonenresonanz der C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Liganden auftritt.

## EXPERIMENTELLES

Mikroelementaranalysen wurden durch das mikroanalytische Laboratorium des Max Planck-Institutes für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, durchgeführt. Molekulargewichte wurden kryoskopisch bestimmt. UV-Spektren wurden mit einem Zeiss-Spektralphotometer PHQ-II aufgenommen. Gaschromatographische Nachweise wurden mit einem Perkin-Elmer-F<sub>6</sub>-Gerät (25 m Golaysäule mit Polyphenyläther als flüssige Phase; 80–130°; Flammenionisationsdetektor) durchgeführt. IR-Spektren wurden mit einem Leitz-Doppelstrahlgerät mit NaCl oder CsBr-Prismen an KBr-Preßlingen der Proben aufgenommen; Intensitäten wurden geschätzt. <sup>1</sup>H-KMR-Spektren wurden unter Verwendung eines Varian-A60-Spektrometers bei 37° mit TMS als innerem Standard erhalten.

*Darstellung der Verbindungen*

$[\text{Ru}(\text{C}_7\text{H}_8)\text{Cl}_2]_x$ ;  $\mu$ -Dichloro- $\pi$ -cycloheptatrien-ruthen(II), (I); 1 mMol  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (34,6% Ru) wurde mit 1 ml  $\text{C}_7\text{H}_8$  2 Tage in 10 ml Äthanol auf 50° erhitzt; der braune Niederschlag wurde mit Methanol gewaschen und bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet; Ausb. 65% d. Th.; Zers. 250°. (Gef.: C, 31,97; H, 3,17; Cl, 26,61.  $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cl}_2\text{Ru}$  ber.: C, 31,84; H, 3,05; Cl, 26,84%.)

$[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_x$ ;  $\mu$ -Dichloro- $\pi$ -benzol-ruthen(II), (II); 1 mMol  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  wurde mit 1 ml 1,3- $\text{C}_6\text{H}_8$  5 Std. in 10 ml Äthanol auf 35° erwärmt; die dunkelrote Lösung hellte sich dabei allmählich auf, und ein brauner Niederschlag trat auf. Letzterer wurde mit Methanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet; Zers. >200°; Ausb. 75% d.Th. (Gef.: C, 27,0; H, 2,4; Cl, 28,5.  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2\text{Ru}$  ber.: C, 28,82; H, 2,42; Cl, 28,35%.)

$\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]\text{Cl}_2\}_2$ ;  $\mu$ -Dichlorobis( $\pi$ -benzol)bis(tributylphosphin)diruthen(II)-dichlorid; (II) wurde 2 Std. mit überschüssigem Tributylphosphin auf 80° erhitzt; der gelbe Niederschlag wurde mit einem Gemisch aus Petroläther (Sdp. 40°) und Methylenchlorid (Vol.-Verh. 3:1) extrahiert; der rote Rückstand wurde aus Methylenchlorid/Petroläther (3:1) umkristallisiert; Zers. >200°; Ausb. 40% d.Th. (Gef.: C, 47,83; H, 7,41; Cl, 16,03; P, 6,7; Mol.-Gew. in Bromoform, 930.  $(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{PRu})_2$  ber.: C, 47,78; H, 7,35; Cl, 15,67; P, 6,84%; Mol.-Gew., 904,8.)

*IR-Spektren (KBr-Presslinge)*

$[\text{Ru}(\text{C}_7\text{H}_8)\text{Cl}_2]_x$  (I): 3026 (s), 2966 (m), 2903 (m), 2843 (w), 1940 (w), 1625 (w), 1511 (w), 1474 (w), 1442 (s), 1418 (vw), 1400 (s), 1356 (w), 1307 (m), 1285 (m), 1225 (m), 1180 (m), 1153 (vw), 1076 (w), 1024 (m), 976 (m), 936 (w), 891 (vs), 883 (s), 838 (vs), 800 (vw), 773 (vw).

$[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_x$  (II): 3034 (m), 2913 (w), 1500 (w), 1438 (vs), 1146 (m), 1006 (w), 977 (w), 842 (s), 816 (s), 439 (m), 383 (vs), 333 (s), 315 (s,b), 292 (m,b).

## DANK

Wir danken Herrn Prof. Dr. F. STRASSMANN und Herrn Prof. Dr. R. BOCK für Bereitstellung von Institutsmitteln, der Stiftung Volkswagenwerk für ein Doktoranden-Stipendium (H.S.).

## ZUSAMMENFASSUNG

Polymere Ru(II)-Komplexe  $[\text{Ru}(\text{C}_7\text{H}_8)\text{Cl}_2]_x$  und  $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_x$  wurden aus  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  und Cycloheptatrien bzw. 1,3-Cyclohexadien in Äthanol erhalten. Das dimere Derivat  $\{\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]\text{Cl}_2\}_2$  wurde ebenfalls isoliert. Die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften dieser Verbindungen sprechen für eine zweizählige Koordination der  $\pi$ -gebundenen Cycloheptatrien- und Benzol-Liganden.

## SUMMARY

The polymeric Ru(II) complexes  $[\text{Ru}(\text{C}_7\text{H}_8)\text{Cl}_2]_x$  and  $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_x$  were obtained by reaction of  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  with cycloheptatriene and 1,3-cyclohexadiene, resp., in ethanol. A dimeric phosphine derivative of the second compound was also isolated. The chemical and spectroscopic properties of these complexes suggest a two-dentate coordination of the  $\pi$ -bonded cycloheptatriene and benzene ligands.

## LITERATUR

- 1 G. WINKHAUS UND H. SINGER, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3593, 3602, 3610.
- 2 E. W. ABEL, M. A. BENNETT UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1959) 3178.
- 3 M. A. BENNETT UND G. WILKINSON, *Chem. Ind. (London)*, (1959) 1516.
- 4 R. BURTON, L. PRATT UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1961) 594.
- 5 M. TRÄETTEBERG, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 4265.
- 6 H. P. FRITZ, *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol I, Academic Press, New York-London, 1964, S. 239.
- 7 D. JONES, L. PRATT UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1962) 4458.
- 8 R. MASON UND M. R. CHURCHILL, *Proc. Chem. Soc.*, (1963) 365.
- 9 G. WINKHAUS UND G. WILKINSON, *Proc. Chem. Soc.*, (1960) 311.
- 10 R. W. TURNER UND E. L. AMMA, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 4046.
- 11 H. G. SMITH UND R. E. RUNDLE, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 5075.