

Journal of Organometallic Chemistry, 117 (1976) 171–182
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

CARBONYL-METALL-KOMPLEXE VON PENTAFULVENEN

V *. RÖNTGENSTRUKTUR VON DICARBONYLBIS(DIMETHYLFULVEN)-RUTHENIUM UND DARSTELLUNG VON PENTACARBONYL(ETHYL-VINYLFULVEN)DIRUTHENIUM(*Ru*–*Ru*)

ULRICH BEHRENS *, DIETRICH KARNATZ und ERWIN WEISS

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

(Eingegangen den 26. März 1976)

Summary

The crystal structure has been determined of the previously described dicarbonylbis(dimethylfulvene)ruthenium, which is obtained by reaction of dimethylfulvene with $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. The organic moiety is formed by addition of two molecules of the fulvene; its linkage to the metal atom being rather different from that which has hitherto been assumed.

Further, the synthesis of pentacarbonyl(ethylvinylfulvene)diruthenium(*Ru*–*Ru*) is given. This compound is synthesized by treatment of diethylfulvene with $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.

Zusammenfassung

Die Kristallstruktur der bereits früher durch Umsetzung von Dimethylfulven mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ erhaltenen Verbindung Dicarbonylbis(dimethylfulven)ruthenium wurde bestimmt. Der organische Ligand entsteht durch Addition zweier Fulvenmoleküle, jedoch liegt eine etwas andersartige Bindung an das Metallatom vor als bisher angenommen wurde.

Ferner wird die Synthese von Pentacarbonyl(ethylvinylfulven)diruthenium(*Ru*–*Ru*) mitgeteilt. Dieser Komplex entsteht durch Umsetzung von Diethylfulven mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.

* Für IV. Mitteilung siehe Ref. 8.

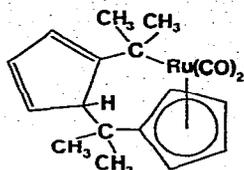
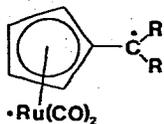
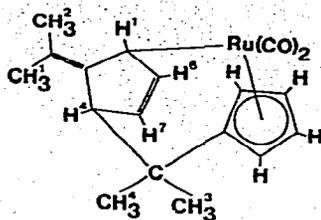
Fig. 1. $(\text{DMF})_2\text{Ru}(\text{CO})_2$, ursprünglicher Strukturvorschlag.

Fig. 2. Diradikalische Zwischenstufe.

Fig. 3. $(\text{DMF})_2\text{Ru}(\text{CO})_2$, tatsächliche Struktur.

Einleitung

Bei der Umsetzung von 6,6-Dimethylfulven mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ entsteht als Hauptprodukt Dicarboxylbis(dimethylfulven)ruthenium, für das in einer früheren Veröffentlichung [1] eine Struktur gemäss Fig. 1 vorgeschlagen wurde. Offensichtlich verläuft die Bildung dieser Substanz über eine diradikalische Zwischenstufe (Fig. 2), an die sich ein zweites Fulvenmolekül unter Bildung des Endproduktes anlagert. Prinzipiell sind neben der Addition des zweiten Fulvenmoleküls, die zu der Struktur gemäss Fig. 1 führt, noch andere Additionswege denkbar. Eine Röntgenstrukturanalyse zeigte nun, dass der Verbindung eine Struktur gemäss Fig. 3 zukommt.

Röntgenographische Untersuchungen

Experimentelles

Dicarboxylbis(dimethylfulven)ruthenium, $(\text{DMF})_2\text{Ru}(\text{CO})_2$, kristallisiert aus einer kaltgesättigten Pentanlösung beim Abkühlen in Form kleiner Quader. Zur Vermessung kam ein Kristall mit den Abmessungen $0.65 \times 0.65 \times 0.40$ mm. Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen ergaben vorläufige Zellparameter und zeigten, dass die Verbindung triklin kristallisiert.

Die genaue Bestimmung der Gitterkonstanten sowie die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte, wie bereits früher beschrieben [1], mit Hilfe eines automatischen Vierkreis-Einkristall-Diffraktometers unter Verwendung monochromatisierter Mo-Strahlung. Die Kristalldaten sind in Tab. 1 aufgeführt. Insgesamt wurden 2758 symmetrieeunabhängige Reflexe gemessen, wovon 2675 als signifikant betrachtet wurden ($|F| > 3\sigma(|F|)$). Die Umwandlung der Intensitätsdaten in Strukturformfaktoren* erfolgte mit dem Programm ALDASO [2]. Eine Absorptionskorrektur war nicht notwendig.

Lösung und Verfeinerung der Struktur

Die Atomlagen wurden über dreidimensionale Patterson- und Fouriersyn-

* Liste der gemessenen und berechneten Strukturformfaktoren: D. Karnatz, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1975.

TABELLE 1

KRISTALLDATEN VON $(DMF)_2Ru(CO)_2$

Summenformel	$C_{18}H_{20}RuO_2$
Molgewicht	369.5
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Moleküle pro Zelle	2
Berechnete Dichte	1.558 g/cm^{-3}
Linearer Absorptionskoeff. (Mo- K_{α})	9.8 cm^{-1}
Zellkonstanten a	
a	$11.862(6) \text{ \AA}$
b	$10.039(5) \text{ \AA}$
c	$6.934(3) \text{ \AA}$
α	$106.05(2)^{\circ}$
β	$87.52(2)^{\circ}$
γ	$97.45(2)^{\circ}$
Zellvolumen	786.81 \AA^3

a Messtemperatur 18°C . (Mo- K_{α}) $\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$

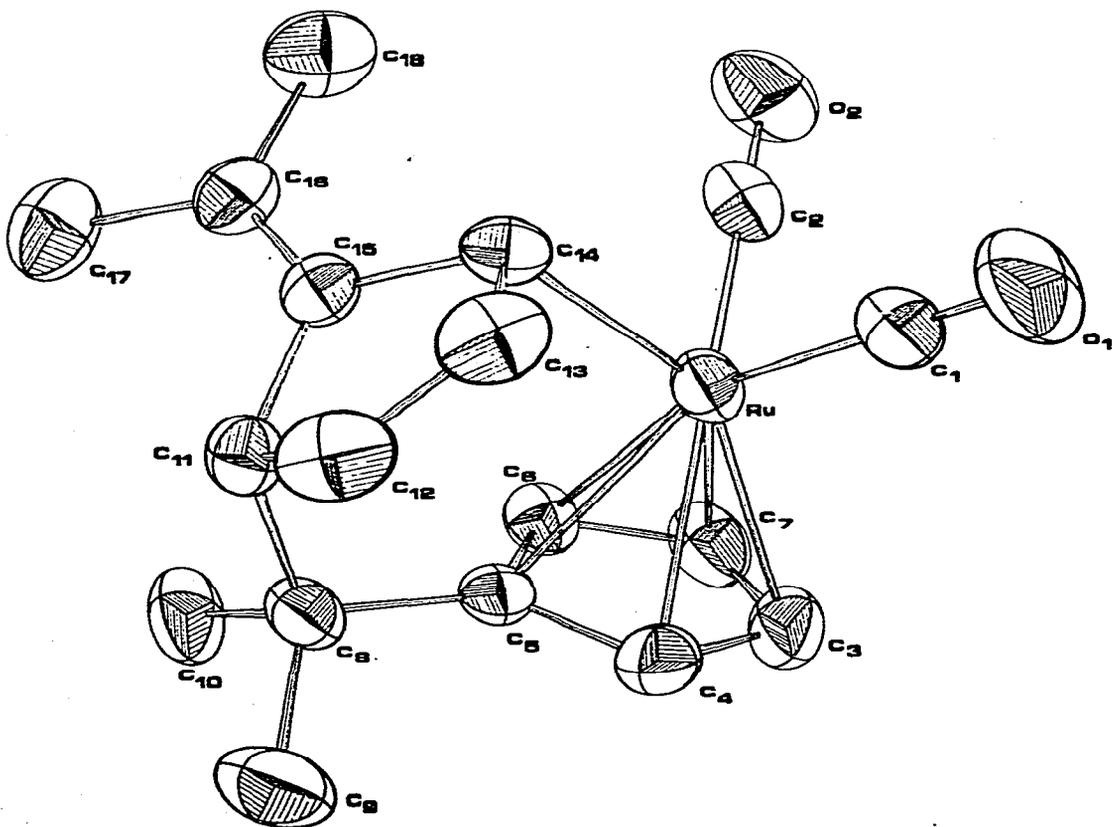


Fig. 4. Molekülstruktur von $(DMF)_2Ru(CO)_2$ (ohne H-Atome). Die Ellipsoide stellen den Bereich 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit des jeweiligen Atoms dar.

TABELLE 2

ATOMPARAMETER MIT STANDARDABWEICHUNGEN VON (DMF)₂Ru(CO)₂

Atom	x	y	z
Ru	0.19932(2)	0.40275(2)	0.12147(3)
C(1)	0.2417(3)	0.5639(3)	0.3274(5)
C(2)	0.0632(3)	0.3738(3)	0.2534(5)
C(3)	0.1326(3)	0.3783(4)	-0.1815(5)
C(4)	0.1725(3)	0.2511(3)	-0.1840(4)
C(5)	0.2920(2)	0.2747(3)	-0.1613(4)
C(6)	0.3228(3)	0.4186(3)	-0.1342(5)
C(7)	0.2253(4)	0.4807(4)	-0.1536(5)
C(8)	0.3696(3)	0.1639(3)	-0.1748(4)
C(9)	0.3183(4)	0.0277(4)	-0.3179(5)
C(10)	0.4863(3)	0.2073(5)	-0.2558(6)
C(11)	0.3856(2)	0.1390(3)	0.0391(4)
C(12)	0.4591(3)	0.2559(4)	0.1748(5)
C(13)	0.3966(3)	0.3359(3)	0.3086(4)
C(14)	0.2747(2)	0.2824(3)	0.2889(4)
C(15)	0.2763(2)	0.1364(3)	0.1593(4)
C(16)	0.2027(3)	0.0257(3)	0.1648(5)
C(17)	0.2171(4)	-0.1217(4)	0.0503(7)
C(18)	0.0971(3)	0.0377(4)	0.2905(6)
O(1)	0.2670(3)	0.6622(3)	0.4528(4)
O(2)	-0.0209(3)	0.3566(3)	0.3336(4)
H(3)	0.075(3)	0.392(4)	-0.208(6)
H(4)	0.130(2)	0.170(3)	-0.205(4)
H(6)	0.386(3)	0.462(3)	-0.125(5)
H(7)	0.221(3)	0.561(4)	-0.149(6)
H(9.1)	0.250(3)	-0.012(3)	-0.274(5)
H(9.2)	0.314(3)	0.048(4)	-0.449(6)
H(9.3)	0.366(3)	-0.044(4)	-0.333(6)
H(10.1)	0.530(3)	0.139(4)	-0.264(5)
H(10.2)	0.483(3)	0.221(4)	-0.392(5)
H(10.3)	0.516(4)	0.288(5)	-0.183(6)
H(11)	0.412(2)	0.064(3)	0.021(4)
H(12)	0.537(3)	0.273(3)	0.160(5)
H(13)	0.420(2)	0.417(3)	0.401(4)
H(14)	0.237(2)	0.288(3)	0.404(4)
H(17.1)	0.280(3)	-0.131(4)	0.000(6)
H(17.2)	0.162(3)	-0.159(4)	-0.028(6)
H(17.3)	0.211(4)	-0.173(5)	0.148(7)
H(18.1)	0.082(3)	-0.027(4)	0.372(6)
H(18.2)	0.095(3)	0.115(4)	0.380(6)
H(18.3)	0.042(3)	0.021(4)	0.217(6)

Cyclopentadienylring ist nicht exakt planar, die Abweichungen von der LSQ-Ebene sind jedoch gering (Tab. 6). Die an den η^5 -Cyclopentadienylring gebundenen H-Atome weichen ebenfalls nur wenig von der LSQ-Ebene ab. Lediglich das Kohlenstoffatom C(8) zeigt eine grössere Abweichung von 0.2 Å, die auf die Spannung zwischen C(8) und C(11) zurückzuführen ist.

Der η^5 -Cyclopentadienylring ist über das Kohlenstoffatom C(8), an das zwei Methylgruppen gebunden sind, mit dem zweiten Ringsystem des Moleküls verbunden. Der hierbei auftretende lange Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstand von 1.59 Å lässt auf eine Spannung zwischen C(8) und C(11) schliessen, was an einem Modell der Verbindung mit den üblichen Bindungslängen und -winkeln demon-

TABELLE 3

TEMPERATURFAKTOREN MIT STANDARDABWEICHUNGEN VON (DMF)₂Ru(CO)₂

Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form:

$$T = \exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})] (\times 10^{-4})$$

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ru	62(1)	74(1)	150(1)	19(1)	6(1)	15(1)
C(1)	85(3)	87(4)	207(8)	11(3)	38(4)	19(5)
C(2)	64(3)	100(4)	191(8)	24(3)	-2(4)	8(4)
C(3)	84(3)	138(5)	179(8)	56(3)	-16(4)	35(5)
C(4)	60(2)	90(4)	140(7)	16(2)	-12(3)	15(4)
C(5)	57(2)	78(3)	93(6)	15(2)	3(3)	27(4)
C(6)	77(3)	84(4)	155(7)	7(2)	14(4)	36(4)
C(7)	129(4)	95(4)	192(8)	48(3)	19(5)	58(5)
C(8)	58(2)	100(4)	130(7)	32(2)	17(3)	33(4)
C(9)	122(4)	101(4)	165(8)	56(3)	-9(4)	-5(5)
C(10)	70(3)	212(7)	248(10)	56(4)	55(4)	117(7)
C(11)	51(2)	87(3)	167(7)	26(2)	2(3)	44(4)
C(12)	46(2)	136(5)	204(8)	2(3)	-18(3)	74(5)
C(13)	61(3)	101(4)	162(7)	-12(3)	-33(3)	35(4)
C(14)	54(2)	88(3)	102(6)	6(2)	0(3)	27(4)
C(15)	50(2)	80(3)	124(6)	15(2)	-14(3)	37(4)
C(16)	62(3)	86(4)	184(7)	4(2)	-17(3)	48(4)
C(17)	108(4)	79(4)	334(11)	2(3)	-12(5)	52(6)
C(18)	72(3)	131(5)	290(10)	-27(3)	1(4)	67(6)
O(1)	142(3)	104(3)	294(8)	-20(3)	47(4)	-54(4)
O(2)	61(2)	183(4)	339(8)	26(2)	49(3)	37(5)

Die isotropen Temperaturfaktoren (H-atome) haben die Form:

$$T = \exp[-B(\sin^2\theta)/\lambda^2]$$

Atom	B	Atom	B	Atom	B
H(3)	2.9(9)	H(10.1)	3.1(8)	H(17.1)	2.2(9)
H(4)	1.6(6)	H(10.2)	3.0(8)	H(17.2)	3.1(9)
H(6)	1.5(6)	H(10.3)	4.0(1)	H(17.3)	5.6(10)
H(7)	3.6(9)	H(11)	0.3(5)	H(18.1)	3.7(8)
H(9.1)	1.3(6)	H(12)	1.5(6)	H(18.2)	4.0(8)
H(9.2)	3.6(9)	H(13)	0.7(5)	H(18.3)	4.7(9)
H(9.3)	3.0(9)	H(14)	0.2(5)		

TABELLE 4

BINDUNGSLÄNGEN IM (DMF)₂Ru(CO)₂

Atome	Abstände (Å)	Atome	Abstände (Å)
<i>(a) Ruthenium-Ligand-Abstände</i>			
Ru-C(3)	2.239(4)	Ru-C(6)	2.277(4)
Ru-C(4)	2.249(3)	Ru-C(7)	2.249(3)
Ru-C(5)	2.344(3)	Ru-C(12)	2.180(2)
<i>(b) Ruthenium-Carbonylssystem</i>			
Ru-C(1)	1.866(3)	C(1)-O(1)	1.137(4)
Ru-C(2)	1.851(3)	C(2)-O(2)	1.138(5)
<i>(c) Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände</i>			
C(3)-C(4)	1.420(5)	C(11)-C(15)	1.512(4)

Fortgesetzt

TABELLE 4 (Fortsetzung)

Atome	Abstände (Å)	Atome	Abstände (Å)
C(4)—C(5)	1.415(4)	C(15)—C(14)	1.494(4)
C(5)—C(6)	1.405(4)	C(14)—C(13)	1.474(4)
C(6)—C(7)	1.411(4)	C(13)—C(12)	1.319(4)
C(7)—C(3)	1.385(5)	C(12)—C(11)	1.489(4)
C(5)—C(8)	1.515(4)	C(15)—C(16)	1.330(4)
C(8)—C(9)	1.520(4)	C(16)—C(18)	1.493(5)
C(8)—C(10)	1.527(5)	C(16)—C(17)	1.500(4)
C(8)—C(11)	1.594(4)		
<i>(d) Kohlenstoff—Wasserstoff-Abstände</i>			
C(3)—H(3)	0.75(4)	C(11)—H(11)	0.83(2)
C(4)—H(4)	0.87(3)	C(12)—H(12)	0.92(3)
C(6)—H(6)	0.81(3)	C(13)—H(13)	0.90(3)
C(7)—H(7)	0.80(4)	C(14)—H(14)	0.89(3)
C(9)—H(9.1)	0.93(3)	C(17)—H(17.1)	0.82(4)
C(9)—H(9.2)	0.99(3)	C(17)—H(17.2)	0.85(4)
C(9)—H(9.3)	0.95(3)	C(17)—H(17.3)	0.95(3)
C(10)—H(10.1)	0.90(3)	C(18)—H(18.1)	0.97(3)
C(10)—H(10.2)	0.99(4)	C(18)—H(18.2)	0.85(3)
C(10)—H(10.3)	0.87(4)	C(18)—H(18.3)	0.81(4)

TABELLE 5

BINDUNGSWINKEL IM (DMF)₂Ru(CO)₂

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
<i>(a) Ruthenium—Carbonylssystem</i>			
C(14)—Ru—C(1)	88.8(2)	Ru—C(1)—O(1)	179.7(3)
C(14)—Ru—C(2)	88.5(2)	Ru—C(2)—O(2)	179.4(3)
C(1)—Ru—C(2)	88.9(2)		
<i>(b) Cyclopentadienylsystem</i>			
C(7)—C(3)—C(4)	107.5(3)	C(7)—C(3)—H(3)	122(3)
C(3)—C(4)—C(5)	108.8(3)	C(4)—C(3)—H(3)	130(3)
C(4)—C(5)—C(6)	106.1(3)	C(3)—C(4)—H(4)	125(2)
C(5)—C(6)—C(7)	109.1(3)	C(5)—C(4)—H(4)	126(2)
C(6)—C(7)—C(3)	108.3(4)	C(4)—C(6)—C(8)	125.9(3)
		C(6)—C(5)—C(8)	127.9(3)
C(7)—Ru—C(3)	35.9(2)	C(5)—C(6)—H(6)	129(2)
C(3)—Ru—C(4)	36.9(1)	C(7)—C(6)—H(6)	121(2)
C(4)—Ru—C(5)	35.8(1)	C(6)—C(7)—H(7)	128(3)
C(5)—Ru—C(6)	35.4(1)	C(3)—C(7)—H(7)	124(3)
C(6)—Ru—C(7)	36.3(1)		
<i>(c) Restlicher Ligand</i>			
C(5)—C(8)—C(9)	109.1(3)	C(12)—C(13)—C(14)	112.0(3)
C(5)—C(8)—C(10)	110.2(3)	C(12)—C(13)—H(13)	128(2)
C(5)—C(8)—C(11)	111.3(3)	H(13)—C(13)—C(14)	120(2)
C(9)—C(8)—C(10)	108.5(3)		
C(9)—C(8)—C(11)	109.0(3)	Ru—C(14)—H(14)	109(2)
C(10)—C(8)—C(11)	108.7(3)	Ru—C(14)—C(15)	108.9(2)
		Ru—C(14)—C(13)	106.6(2)
C(8)—C(9)—H(9.1)	115(2)	C(15)—C(14)—C(13)	102.5(3)
C(8)—C(9)—H(9.2)	106(2)	C(15)—C(14)—H(14)	114(2)
C(8)—C(9)—H(9.3)	112(2)	C(13)—C(14)—H(14)	115(2)
H(9.1)—C(9)—H(9.2)	115(3)		
H(9.2)—C(9)—H(9.3)	109(3)	C(16)—C(15)—C(14)	126.8(3)

Fortgesetzt

TABELLE 5 (Fortsetzung)

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
H(9.3)—C(9)—H(9.1)	102(3)	C(14)—C(15)—C(11)	105.4(2)
C(8)—C(10)—H(10.1)	108(2)	C(11)—C(15)—C(16)	127.5(3)
C(8)—C(10)—H(10.2)	113(2)	C(15)—C(16)—C(18)	122.2(3)
C(8)—C(10)—H(10.3)	111(3)	C(18)—C(16)—C(17)	113.5(3)
H(10.1)—C(10)—H(10.2)	108(3)	C(17)—C(16)—C(15)	124.3(3)
H(10.2)—C(10)—H(10.3)	104(4)	C(16)—C(17)—H(17.1)	113(3)
H(10.3)—C(10)—H(10.1)	113(4)	C(16)—C(17)—H(17.2)	111(3)
C(8)—C(11)—H(11)	108(2)	C(16)—C(17)—H(17.3)	106(3)
C(8)—C(11)—C(12)	112.7(3)	H(17.3)—C(17)—H(17.1)	105(4)
C(8)—C(11)—C(15)	113.2(3)	H(17.2)—C(17)—H(17.1)	115(4)
C(12)—C(11)—C(15)	101.8(3)	H(17.3)—C(17)—H(17.2)	104(4)
C(12)—C(11)—H(11)	111(2)	C(16)—C(18)—H(18.1)	116(2)
C(15)—C(11)—H(11)	110(2)	C(16)—C(18)—H(18.2)	116(3)
C(11)—C(12)—H(12)	124(2)	C(16)—C(18)—H(18.3)	109(3)
H(12)—C(12)—C(13)	125(2)	H(18.1)—C(18)—H(18.2)	100(4)
C(13)—C(12)—C(11)	110.5(3)	H(18.2)—C(18)—H(18.3)	110(4)
		H(18.3)—C(18)—H(18.1)	104(4)

TABELLE 6

GLEICHUNGEN DER LSQ-EBENEN VON $(DMF)_2Ru(CO)_2$: ABWEICHUNGEN ($\text{\AA} \times 10^{-3}$) 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 * gekennzeichnet.

- (I) $0.1274x' + 0.0823y' - 0.9884z' - 0.2206 = 0$
 (II) $0.2000x' - 0.7615y' + 0.6166z' - 0.0080 = 0$
 (III) $0.5446x' - 0.4355y' + 0.7167z' - 0.2055 = 0$
 (IV) $0.5533x' - 0.3238y' + 0.7675z' - 0.2310 = 0$

I	II	III	IV
C(3)* 9	C(11)* -7	C(11)* 0	C(16)* 0
C(4)* -20	C(12)* 13	C(14)* 0	C(17)* 0
C(5)* 23	C(13)* -13	C(15)* 0	C(18)* 0
C(6)* -18	C(14)* 7	C(12) 668	C(11) 12
C(7)* 5	H(11) 544	C(13) 631	C(14) 191
Ru -1929	H(12) -19	H(11) 447	C(15) 14
C(8) 159	H(13) -77	H(12) 998	
C(9) 952	H(14) 521	H(13) 902	
C(10) 906	C(15) 429	H(14) 394	
H(3) 87	C(16) 1153	C(16) 115	
H(4) 1	C(17) 1514	C(17) 97	
H(6) 42	C(18) 1700		
H(7) 18			

χ^2 151, d.h.
 $p < 0.01$. Es liegt
 keine exakte Ebene
 vor.

χ^2 44, d.h.
 $p < 0.01$. Es liegt
 keine exakte Ebene
 vor.

Drei Atome bilden stets eine exakte Ebene
 (χ^2 -Test siehe Ref. 7).

Winkel zwischen den Ebenen in Grad:

I—II	130.3	I—II	132.5	I—IV	135.6
II—III	28.1	II—IV	33.9	III—IV	7.1

striert werden kann. Diese Spannung könnte auch die Bindung Ru—C(14) verlängern, so dass der errechnete kovalente Einfachbindungsradius des Ru-Atoms möglicherweise etwas zu gross ist.

Der von dem zweiten Fulvenmolekül gebildete Ring ist nicht planar, da die Atome C(11) und C(14) sp^3 -hybridisiert sind. Lediglich die Atome C(11), C(12), C(13) und C(14) bilden eine, wenn auch nicht exakte Ebene, die auch die Wasserstoffatome H(12) und H(13) mit einschliesst (Tab. 6). Interessant an diesem Ringsystem ist, dass seine Verknüpfung im Molekül über die Kohlenstoffatome C(11) und C(14) erfolgt und nicht, wie ursprünglich vorgeschlagen (siehe Fig. 1), über C(11) bzw. C(14) und C(16), weshalb zwei isolierte Doppelbindungen, eine zwischen C(12) und C(13) (1.32 Å) und die andere exocyclisch zwischen C(15) und C(16) (1.33 Å), auftreten.

Die ermittelten Kohlenstoff—Wasserstoff-Abstände im Molekül haben einen Mittelwert von 0.88 Å, der unter dem normalen röntgenographisch bestimmten Abstand von 0.95 Å liegt [5]. Bei der Strukturbestimmung eines anderen Carbonyl—Fulven—Ruthenium-Komplexes, Pentacarbonyl(diphenylfulven)diruthenium [1], wurden ebensolche kleine Abstände gefunden.

$^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung von $(\text{DMF})_2\text{Ru}(\text{CO})_2$

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Substanz wurde bislang unter Annahme einer falschen Struktur interpretiert [1]. Nach Kenntnis der tatsächlichen Struktur ist eine neue Interpretation des Spektrum (Tab. 7) erforderlich. Die Bezeichnung der H-Atome entspricht Fig. 3. Die vier Singulett (Signale Nr. 1–4) repräsentieren die Protonen der Methylgruppen. Den an die C—C-Doppelbindung gebundenen Methylgruppen 1 und 2 werden die Signale bei 1.53 und 1.74 ppm zugeordnet. Die restlichen 7 Signale, eines mit doppeltem Integral, werden durch die acht verbleibenden Protonen erzeugt. Doppelresonanzexperimente zeigten, dass 5, 8, 10, 11 und 6, 7, 9, 10 zwei verschiedenen Spinsystemen angehören.

TABELLE 7

$^1\text{H-NMR}$ VON $(\text{DMF})_2\text{Ru}(\text{CO})_2$

100 MHz, Lsgm. C_6D_6 . Die chemischen Verschiebungen sind gegenüber Benzol (δ 7.27 ppm) als internem Standard gemessen und in der δ -Skala angegeben.

Signal Nr.	Protonen	Aufspaltung	Chemische Verschiebung	Integral
1	Methylgruppen 3 oder 4	Singulett	0.99	3
2		Singulett	1.08	3
3	Methylgruppen 1 oder 2	Singulett	1.53	3
4		Singulett	1.74	3
5	Proton H(1)	“Dublett”	3.20	1
6	Cp-Proton	“Quartett”	3.62	1
7	Cp-Proton	“Quartett”	4.20	1
8	Proton H(4)	“Dublett”	4.45	1
9	Cp-Proton	“Quartett”	4.79	1
10	Cp-Proton Proton H(6)	Multiplett	5.07	2
11				

Signal Nr. 5 ist dem Proton H(1) zuzuordnen, da die relative Nähe des Rutheniumatoms eine Verschiebung zu hohem Feld verursacht, die Cyclopentadienylprotonen (Cp-Protonen) jedoch aufgrund des Ringstromes sicher stärker entschirmt sind (tieferes Feld). Proton H(1) koppelt mit dem Proton H(6) ($J_{1,6}$ 2.8 Hz), dieses mit dem Proton H(7) ($J_{6,7}$ 5.6 Hz). Das Proton H(7) koppelt ausserdem mit dem Proton H(4) ($J_{4,7}$ 2.6 Hz). Letzteres gehört keinem ungesättigten System an und wird deshalb trotz der grossen Entfernung zum Rutheniumatom bei höherem Feld als die Protonen H(6) und H(7) angeregt. Die Protonen H(6) und H(7) gehören einem ungesättigten System an, weshalb ihre chemischen Verschiebungen erwartungsgemäss bei 5–6 ppm auftreten. Die unterschiedliche chemische Verschiebung dieser Protonen ist auf die unterschiedliche Nähe zum Rutheniumatom zurückzuführen.

Die Protonen des Cyclopentadienylsystems ergeben vier getrennte Signale. Diese Erscheinung tritt immer dann auf, wenn einfach substituierte Cyclopentadienylringe starr in ein Molekül eingebaut sind [1].

Darstellung und Charakterisierung von Pentacarbonyl(ethylvinylfulven)diruthenium(*Ru*–*Ru*)

In Fortführung unserer systematischen Untersuchungen an Fulven–Metall-Verbindungen konnte durch Umsetzung von 6,6-Diethylfulven mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ die Verbindung Pentacarbonyl(ethylvinylfulven)diruthenium, $(\text{EVF})\text{Ru}_2(\text{CO})_5$ erhalten und charakterisiert werden. Ihr wird eine Struktur entsprechend Fig. 6 zugeordnet. Nach diesem Vorschlag hat das Fulven unter Verlust zweier H-Atome ein η^5 -Cyclopentadienyl- und ein η^3 -Allyl-System ausgebildet, an welche die $\text{Ru}_2(\text{CO})_5$ -Gruppe gebunden ist. Dieser Strukturvorschlag ist mit den analytischen Daten, insbesondere mit dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Übereinstimmung und entspricht den auch durch Röntgenstrukturanalyse gesicherten Verbindungen Pentacarbonyl(diphenylfulven)diruthenium(*Ru*–*Ru*) [1] und Pentacarbonyl(diphenylfulven)dieisen(*Fe*–*Fe*) [6]. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $(\text{EVF})\text{Ru}_2(\text{CO})_5$ wird wie in Tabelle 8 interpretiert (vergl. Fig. 6).

Die η^3 -Allylprotonen (H_A , H_C , H_B) liefern drei Doppeldoublets bei δ 4.57, 1.49 und 0.78 ppm (J_{AC} 8.5 Hz; J_{AB} 11.5 Hz; J_{BC} 2.5 Hz). Die drei Methylprotonen der Ethylgruppe erzeugen erwartungsgemäss ein Triplett (δ 1.02 ppm), die beiden Methylenprotonen ein Dezett bei 1.98 ppm. Diese ungewöhnliche Aufspaltung tritt auf, weil die Ethylgruppe an ein asymmetrisches Kohlenstoffatom gebunden ist (ABX_3 - statt A_2X_3 -System). Die Protonen des Cyclopentadienylringes geben aus den oben erwähnten Gründen vier getrennte Signale.

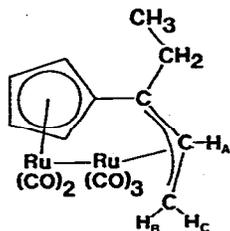


Fig. 6. $(\text{EVF})\text{Ru}_2(\text{CO})_5$.

TABELLE 8

¹H-NMR-SPEKTRUM VON (EVF)Ru₂(CO)₅

Signal Nr.	Protonen	Aufspaltung	Chemische Verschiebung	Integral
1	H _B	Doppeldublett	0.78	1
2	Methylgruppe	Triplett	1.02	3
3	H _C	Doppeldublett	1.49	1
4	Methylengruppe	Dezett	1.98	2
5	Cp-Proton	Multiplett	2.65	1
6	Cp-Proton	Multiplett	3.39	1
7	H _A	Doppeldublett	4.57	1
8	Cp-Proton	Multiplett	4.62	1
9	Cp-Proton	Multiplett	4.90	1

100 MHz Lsgm. C₆D₆. Die chemischen Verschiebungen sind gegenüber TMS (δ 0.00 ppm) als internem Standard gemessen und in der δ-Skala angegeben.

Präparativer Teil

Darstellung von Pentacarbonyl(ethylvinylfulven)diruthenium(Ru–Ru), (EVF)Ru₂(CO)₅

Wegen der Luftempfindlichkeit muss die Herstellung unter Luftausschluss erfolgen.

5 g (7.8 mmol) Ru₃(CO)₁₂ werden mit 10 ml (63 mmol) Diethylfulven in 500 ml Benzol 24 Stunden am Rückfluss gekocht, wobei die Farbe der Lösung von tiefrot nach hellrot wechselt. Der nach dem Abziehen der Lösungsmittels und des überschüssigen Fulvens erhaltene Rückstand wird in wenig Pentan gelöst. Beim Abkühlen auf –20°C fallen die gelblichen Kristalle des (EVF)Ru₂(CO)₅ aus. Die nach Einengen der Mutterlauge und erneuter Kristallisation erhaltenen Kristalle stellen ein Gemenge von (EVF)Ru₂(CO)₅ und einigen rötlichen Kristallen dar *. Ausbeute 0.4 g (12%).

Eigenschaften: Gelbliche Kristalle, sehr gut löslich in Benzol, gut löslich in Hexan, Pentan, CS₂. Schmelzpunkt: 132°C. Gef.: C, 37.90; H, 2.54; O, 17.41. C₁₅H₁₂Ru₂O₅ ber.: C, 38.01; H, 2.55; O, 16.88%. Molmasse 474.41. IR-Daten: fest (KBr) ν(CO); 2045, 1991, 1970, 1953, 1910 cm⁻¹; gelöst (CS₂) ν(CO); 2055, 2000, 1985, 1934 cm⁻¹.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Zurverfügungstellung eines rechnergesteuerten Einkristalldiffraktometers und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachmittel.

* Bei den rötlichen Kristallen handelt es sich nach IR-Untersuchungen um ein Derivat des bekannten Tetracarbonyldicyclopentadienyldirutheniums, (Cp)₂Ru₂(CO)₄.

Literatur

- 1 U. Behrens und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 96 (1975) 435.
- 2 K. Hoffmann, K. Hoffmann und J. Kopf, Universität Hamburg, unveröffentlichtes Programm (1974).
- 3 J. Kopf, Universität Hamburg, Dissertation, 1973.
- 4 W.R. Busing, K.O. Martin und H.A. Levy, OR FLS, A Fortran Crystallographic Least-Squares Program, Oak Ridge National Laboratory, 1962.
- 5 M.R. Churchill, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1213.
- 6 U. Behrens und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 96 (1975) 399.
- 7 G.H. Stout, L.H. Jensen, *X-Ray Structure Determination*, London, 1968, S. 422.
- 8 U. Behrens, *J. Organometal. Chem.*, 107 (1976) 103.