

ÜBERGANGSMETALL–METHYLEN-KOMPLEXE

LVI *. ORGANORUTHENIUM-KOMPLEXE MIT OFFENKETTIGEN UND CARBOCYCLISCHEN ALKYLIDEN-BRÜCKEN: SYNTHESE, KONSTITUTION, ISOMERIE, PROTONIERUNG UND THERMOLYTISCHER ABBAU

WOLFGANG A. HERRMANN*, MARTINA FLÖEL, CORNELIA WEBER, JOHN L. HUBBARD **
und ADOLF SCHÄFER

Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Niederrurser Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50 (Deutschland)

(Eingegangen den 11. Oktober 1984)

Summary

The eighteen new μ -alkylidene ruthenium complexes **5a–r** and **5t** are very easily and cleanly obtained along the diazoalkane or the hydrazone routes that involve treatment of the dinuclear, metal–metal doubly bonded precursor compound $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\mu\text{-NO})]_2$ (**3**) either with the diazoalkanes or, in the presence of an oxidizing agent (e.g., MnO_2), with the respective hydrazones. Similarly, sulfur dioxide adds cleanly to the RuRu double bond of **3**, thus giving the complex $(\mu\text{-SO}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{NO})]_2$ (**5s**). Regardless of the nature of the carbene bridge ligands, the dimetallacyclopropanes exhibit, in contrast to their iron analogues, exclusively terminal nitrosyl ligands. *cis/trans*-Isomerism with predominating amounts of the *trans*-isomers is observed for the derivatives that display unsymmetrically substituted carbene bridges.

Treatment of the μ -methylene- and μ -ethylidene complexes $(\mu\text{-CH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{NO})]_2$ (**5a**) and $(\mu\text{-CHCH}_3)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{NO})]_2$ (**5b**), respectively, with tetrafluoroboric acid or trifluoromethanesulfonic acid in diethyl ether yields, at ambient temperature, quantitatively the ionic complexes **6a,b** and **7a,b**, respectively, which were shown by ^1H NMR spectroscopy to contain metal–metal bridging hydrogen functionalities. The reaction of hydrogen bromide with **5a** under the same conditions gives the neutral bromo(methyl) complex **6d**. This latter compound results from the isolable ionic intermediate of composition $[(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-H})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{NO})\}]^+$.

* LV. Mitteil. vgl. Ref. 1.

** Stipendiat der Alexander von Humboldt-Stiftung, 1983/84. Neue Adresse: Department of Chemistry, University of Vermont, Burlington, VT 05405 (U.S.A.).

$C_5H_5)Ru(NO)_2]^+ Br^-$ (**6c**), which can be isolated at low temperatures; this rearrangement reaction stems from the nucleophilicity of the halide ion present in **6c**.

Zusammenfassung

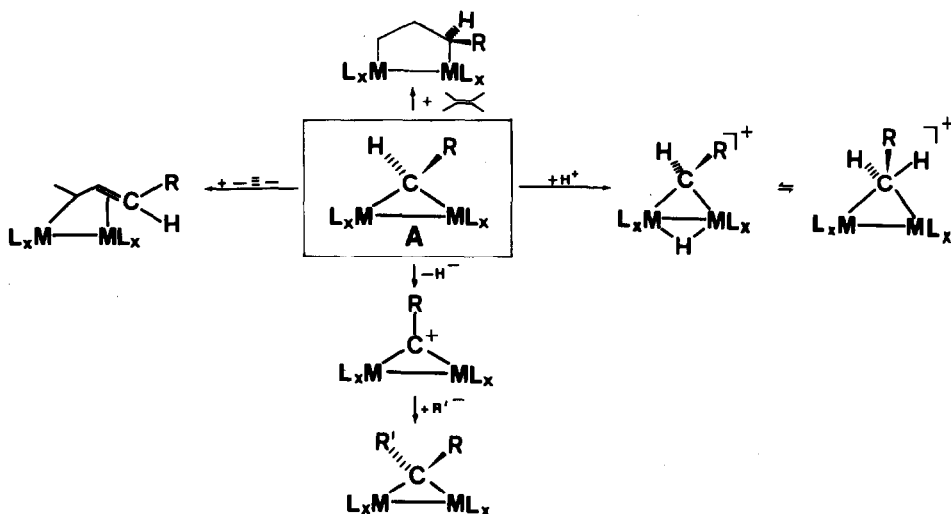
Die 18 neuen μ -Alkyliden-Ruthenium-Komplexe **5a–r** und **5t** sind präparativ sehr einfach und übersichtlich nach dem Diazoalkan- oder dem Hydrason-Verfahren zugänglich, wenn die zweikernige, eine Metall–Metall-Doppelbindung aufweisende Vorstufe $[(\eta^5-C_5H_5)Ru(\mu-NO)]_2$ (**3**) entweder mit Diazoalkanen oder in Gegenwart eines Oxidationsmittels (z.B. MnO_2) mit Hydrazonen umgesetzt wird. In analoger Weise addiert sich Schwefeldioxid glatt an die RuRu-Doppelbindung von **3**, wobei der Komplex $(\mu-SO_2)[(\eta^5-C_5H_5)Ru(NO)]_2$ (**5s**) entsteht. Unabhängig von der Konstitution der Carben-Brücken weisen die Dimetallacyclopropane im Gegensatz zu ihren Eisen-Analoga ausnahmslos endständige Nitrosyl-Liganden auf. Die Derivate mit unsymmetrisch substituierten Carben-Brücken liegen als *cis/trans*-Isomerenmische mit dominierendem *trans*-Anteil vor.

Behandlung der μ -Methylen- und μ -Ethyliden-Komplexe $(\mu-CH_2)[(\eta^5-C_5H_5)Ru(NO)]_2$ (**5a**) bzw. $(\mu-CHCH_3)[(\eta^5-C_5H_5)Ru(NO)]_2$ (**5b**), mit Tetrafluoroborsäure oder Trifluormethansulfonsäure in Diethylether-Lösung ergibt bei Raumtemperatur in sofortiger und quantitativer Reaktion die Komplexsalze **6a,b** bzw. **7a,b**, deren Kationen aufgrund der 1H -NMR-Spektren metallverbrückende Wasserstoff-Funktionen besitzen. Reaktion von Bromwasserstoff mit **5a** führt unter gleichen Bedingungen über die salzartige, bei tiefen Temperaturen auch in Substanz isolierbare Zwischenstufe $[(\mu-CH_2)(\mu-H)\{(\eta^5-C_5H_5)Ru(NO)_2\}]^+ Br^-$ (**6c**) zum neutralen Bromo(methyl)-Komplex **6d**; diese Umlagerung hat ihre Ursache in der Nucleophilie des in **6c** vorhandenen koordinationsfähigen Halogenid-Ions.

Einleitung

Die mehrkernigen Alkyliden-Komplexe der Übergangsmetalle nehmen heute den Rang stöchiometrischer Modellsubstanzen für Kohlenwasserstoff-Adsorbate an katalyseaktiven Metalloberflächen ein [2]. Hinsichtlich ihrer Reaktivität bieten in Substanz isolierbare Dimetallacyclopropane vom Typ A sowohl die Möglichkeit zur Funktionalisierung durch schrittweisen Substituentenaustausch an den Kohlenstoff–Wasserstoff-Bindungen [3,4] als auch durch Additions- und Insertionsreaktionen, welche an den Metall–Kohlenstoff-Bindungen ablaufen [3,5]; die Metall–Metall-Bindungen können ebenfalls von solchen Reaktionen betroffen sein (Schema 1) [3,6]. Im Interesse eines umfassenderen, vergleichenden Bildes über die Reaktivität der Dimetallacyclopropane steht trotz des hohen präparativen Entwicklungsstandes dieses Arbeitsgebietes noch immer die Synthese neuer Derivate im Vordergrund. Nachdem mittlerweile insbesondere Eisen-, Cobalt- und Rhodium-Derivate vom Typ A auch (R" statt H) in grosser Zahl zur Verfügung stehen, mussten jetzt die analogen Ruthenium-Verbindungen präparativ erschlossen werden.

Waren Ruthenium-Komplexe mit Alkyliden-Brücken bisher entweder mehrstufig aus metallacyclischen Strukturen [7], mithilfe von Dimethylmagnesium [8], aus Metallalkyl-Komplexen [9] oder in unspezifizierten Ausbeuten über funktionalisierte Alkan-Vorstufen (z.B. CH_2Cl_2) erreichbar [10], so verlaufen die nachfolgend be-



SCHEMA 1

schriebenen Synthesen einstufig und nahezu quantitativ. Mit der vorliegenden Arbeit beweisen wir, dass die Diazoalkan- wie auch Hydrazon-Verfahren [3,11] auch in der Organoruthenium-Chemie allgemein anwendbar sind.

A. Das Organometall-Edukt: Bis[(η^5 -cyclopentadienyl)(μ -nitrosyl)ruthenium]($Ru = Ru$)

Die Anwendung der Diazoalkan-Methode zur Darstellung von μ -Alkyliden-Komplexen des Rutheniums setzte zunächst die Verfügbarkeit einer Ausgangsverbindung voraus, die eine Ruthenium-Ruthenium-Doppelbindung aufweist. Von einer im Laboratorium von Knox et al. beobachteten Ausnahme abgesehen [12], waren solche Verbindungen bis vor kurzem unbekannt. In einer vorläufigen Mitteilung hatten wir dann erstmals die Startsubstanz **3** vorgestellt [13], die wie die langbekannte eisenanaloge Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\mu\text{-NO})]_2$ [14] eine reaktive Metall-Metall-Doppelbindung enthält. Die Synthese von **3** gelingt durch vollständige CO-Substitution der nach Schema 2 leicht zugänglichen zweikernigen Carbonylruthenium-Verbindung **2**, wenn letztere in einem inerten Lösungsmittel mit trockenem Stickstoffmonoxid behandelt wird. Für die Bildung des neuen Nitrosyl-Komplexes **3** optimale Reaktionstemperaturen liegen bei Verwendung von n-Decan als Lösungsmittel um 170°C ; dabei scheidet sich das Produkt in schwarzen, kaum luftempfindlichen Kristallen unmittelbar aus der heißen Lösung aus. Bei langsamer Nitrosylierung lassen sich bei Ansatzgrößen von 1–5 g Reinausbeuten bis ca. 80% erzielen. Damit ist die zweite chemisch nutzbare Organometall-Verbindung mit einer Mehrfachbindung zwischen Ruthenium-Atomen gut zugänglich geworden. Strukturchemisch schliesst sich **3** aufgrund der spektroskopischen Daten (vgl. Exp. Teil) dem homologen Eisen-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\mu\text{-NO})]_2$ an [14], zeichnet sich aber durch eine erheblich grössere Temperatur- und Luftbeständigkeit aus. Alle bisher bekannten, Metall-Metall-Doppelbindungen besitzenden Organometall-Komplexe vom Typ A weisen also verbrückende CO- und/oder NO-Liganden und zueinander

parallele, auf der MM-Bindung senkrecht stehende Ringliganden auf. Deswegen sollte **3** ähnlichen Reaktionen wie die übrigen Derivate dieser Konstitution zugänglich sein.

B. Neue Nitrosylruthenium-Komplexe der Formel $(\mu\text{-CRR}')[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{NO})]_2$

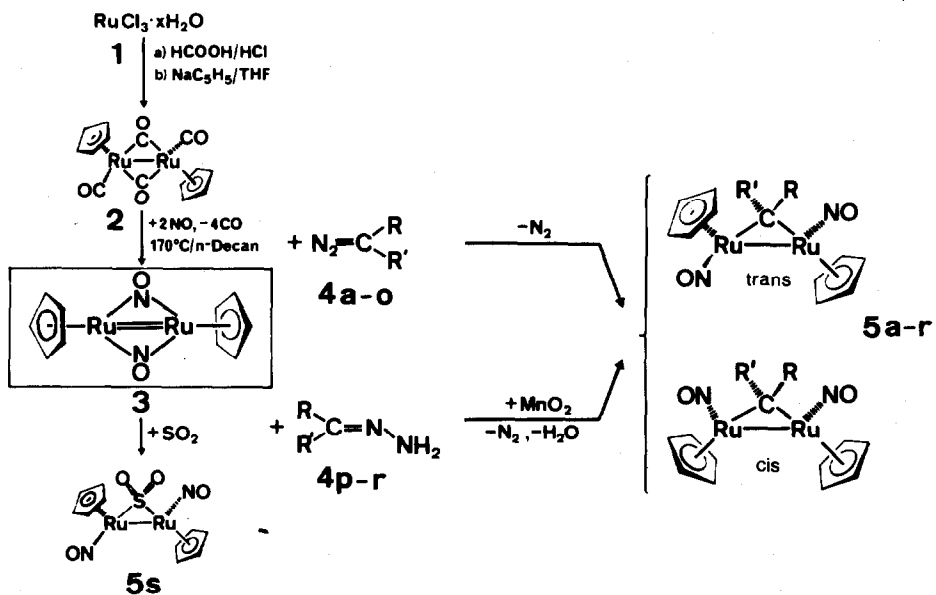
Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\mu\text{-NO})]_2$ mit Diazomethan

Einwirkung einer etherischen Lösung von überschüssigem Diazomethan (**4a**) auf eine Suspension des Nitrosylruthenium-Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\mu\text{-NO})]_2$ (**3**) in Tetrahydrofuran führt bereits bei Temperaturen um -70°C unter zügiger N_2 -Eliminierung zum μ -Methylen-Komplex **5a**, der ohne vorherige Chromatographie unmittelbar durch Umkristallisation des mit n-Hexan extrahierten Rohproduktes in 95% Reinausbeute erhältlich ist (Schema 2). Berücksichtigt man, dass **3** nahezu unlöslich ist und während der Reaktion seiner in Lösung befindlichen Anteile ständig nachgelöst werden muss, so ist die Verbindung nicht weniger reaktiv als der homologe Eisen-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\mu\text{-NO})]_2$ [15,16] oder die valenzisoelektronische Rhodium-Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu\text{-CO})]_2$ [3,17].


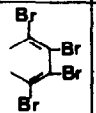
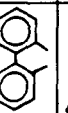
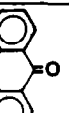



$(\mu\text{-Methylen})\text{bis}[(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{nitrosylruthenium}](\text{Ru-Ru})$ (**5a**) bildet schwarze, luftstabile Kristalle, die in praktisch allen gebräuchlichen organischen Solventien sehr gut löslich sind. Die aus der Totalanalyse abgeleitete Zusammensetzung wird durch ein übersichtliches Massenspektrum bestätigt, das ein intensives Molekül-Ion (m/e 408; ^{102}Ru) sowie die davon ausgehende Fragmentierung aufweist (vgl. Exp. Teil). Der schlüssige Konstitutionsbeweis erfolgte anhand der IR- sowie NMR-Spektren (Tab. 1 und 2). Die NO-Valenzschwingungen entsprechen einer intensiven Bande bei 1680 cm^{-1} (KBr), die im Vergleich zur $\nu(\text{NO})$ -Bande der Ausgangsverbindung **3** hochfrequent verschoben ist (1472 cm^{-1} [KBr]) und damit für die Nitrosyl-Liganden den terminalen Koordinationstyp nachweist. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint neben einem scharfen Singulett der Cyclopentadienyl-Protonensätze (δ 4.89, 10H) in dem für $\mu\text{-CH}_2$ -Protonen typischen Tieffeldbereich [3a] die Resonanz der Methylen-Protonen (δ 7.63; Singulett, 2H).

Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\mu\text{-NO})]_2$ mit Diazoethan

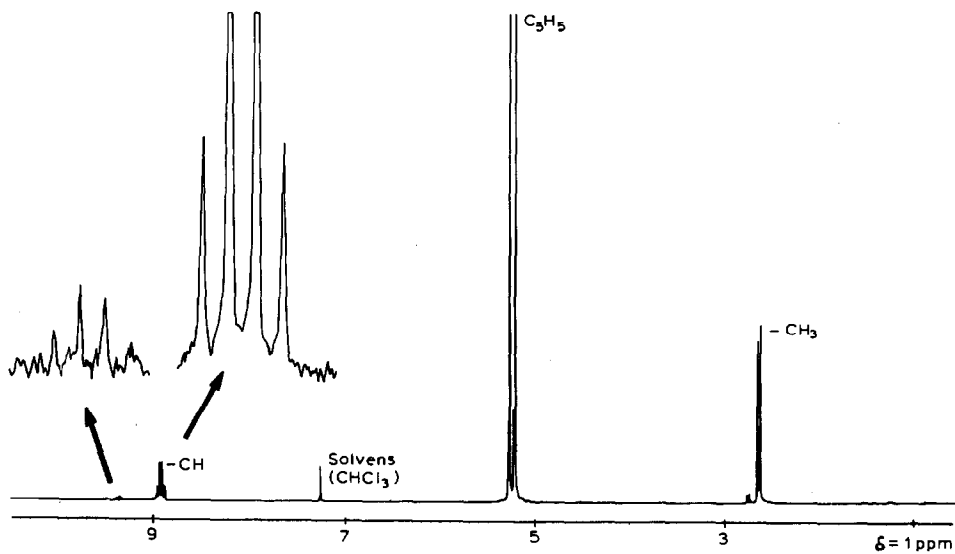
Versetzt man eine auf Trockeneistemperatur abgekühlte Suspension von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\mu\text{-NO})]_2$ (**3**) in Tetrahydrofuran mit einer frisch bereiteten etherischen Diazoethan-Lösung (**4b**), so tritt unter N_2 -Entwicklung eine rasche Farbänderung von grün nach braunrot auf. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisation des Rohproduktes aus n-Hexan fallen schwarze, luftstabile Kristalle an. Totalanalyse und EI-Massenspektren ergeben die Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ru}_2$ mit der Molmasse 422. Die Identifizierung des Derivats **5b** erfolgt anhand der IR- sowie NMR-Spektren (Tab. 1 und 2). Das IR-Spektrum zeigt eine intensive Bande bei 1680 cm^{-1} , die terminalen Nitrosyl-Liganden entspricht. Die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale ist nur unter Annahme einer bei Raumtemperatur in Lösung existenten *cis/trans*-Isomerie möglich. Für den Fall eines μ -Alkyliden-Komplexes mit zwei verschiedenen Substituenten R bzw. R' resultiert für das *cis*-Isomer ein Singulett für die Protonensätze der C_5H_5 -Liganden (δ 5.23; 10H) sowie für das *trans*-Isomer deren zwei (δ 5.21, 5.27; $2 \times 5\text{H}$). Die relativen Signalintensitäten ergeben ein *cis/trans*-Verhältnis von 1/9. Die Resonanzen der Methyl- (δ 2.63, 2.73; $2 \times d$, $2 \times 3\text{H}$) bzw. Methin-Protonen (δ 8.93, 9.36; $2 \times q$, $2 \times 1\text{H}$) erscheinen



	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k
R	H	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₅	CO ₂ C(CH ₃) ₃	H
R'	H	CH ₃	CH ₂ CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃	CH=CH ₂	CO ₂ C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	CO ₂ C(CH ₃) ₃	CF ₃

	l	m	n	o	p	q	r
R							
R'							

SCHEMA 2

Fig. 1. ¹H-NMR-Spektrum des μ -Ethylen-Komplexes **5b** (cis/trans-Isomerie).

jeweils doppelt, wobei das Signal grösserer Intensität dem *trans*-Isomeren zuzuordnen ist (Fig. 1).

Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\mu\text{-NO})]_2$ mit höheren unsymmetrischen Diazoalkanen

1-Diazopropan (**4c**), 1-Diazobutan (**4d**), 1-Diazopentan (**4e**), Vinyldiazomethan (**4f**) sowie Diazoessigsäure-ethylester (**4g**) schliessen sich dem Reaktionsverhalten der beiden zuerst zitierten Diazoverbindungen an und ergeben nach Schema 2 in fast quantitativen Ausbeuten die thermisch recht beständigen, luftstabilen Derivate **5c–5g**, die wiederum elementaranalytisch sowie IR- und NMR-spektroskopisch charakterisiert sind (Tab. 1 und 2). Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen, dass alle Derivate in Lösung bei Raumtemperatur als Gemisch von *cis/trans*-Isomeren vorliegen (Isomerenverhältnis 1/9). Exemplarisch sei das Spektrum von $[\mu\text{-Pentyliden(1)}]\text{-bis}[(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{nitrosylruthenium}](\text{Ru-Ru})$ (**5e**) herausgegriffen, das die Unterscheidung von enantiotopen bzw. diastereotopen CH_2 -Protonen erlaubt (Fig. 2).

Für das *trans*-Isomer erscheint in dem für Methinprotonen charakteristischen Tieffeldbereich ein Doppeldublett (δ 8.73, 1H), dessen Signalform auf die diastereotopen α -Methylen-Protonen zurückzuführen ist. Demgegenüber sind die α -Methylen-Protonen der entsprechenden *cis*-Verbindung enantiotop und verursachen somit ein Triplet (δ 9.17, 1H). Die übrigen Methylen-Protonen der Alkylkette ergeben komplizierte Multipllett-Strukturen.

Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\mu\text{-NO})]_2$ mit symmetrischen Diazoalkanen

Wird eine Suspension von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\mu\text{-NO})]_2$ (**3**) in Tetrahydrofuran bei -78°C (Isopropanol/Trockeneis) mit der stöchiometrischen Menge Diphenyldiazomethan **4h** versetzt, so tritt unter N_2 -Entwicklung ein rascher Farbwechsel von grün nach braunrot ein. Der nahezu quantitative Verlauf der Reaktion lässt sich IR-spektroskopisch verfolgen. Während die $\nu(\text{NO})$ -Bande des Eduktes bei 1472 cm^{-1} zunehmend an Intensität verliert, tritt bei 1750 cm^{-1} eine im Verlauf der

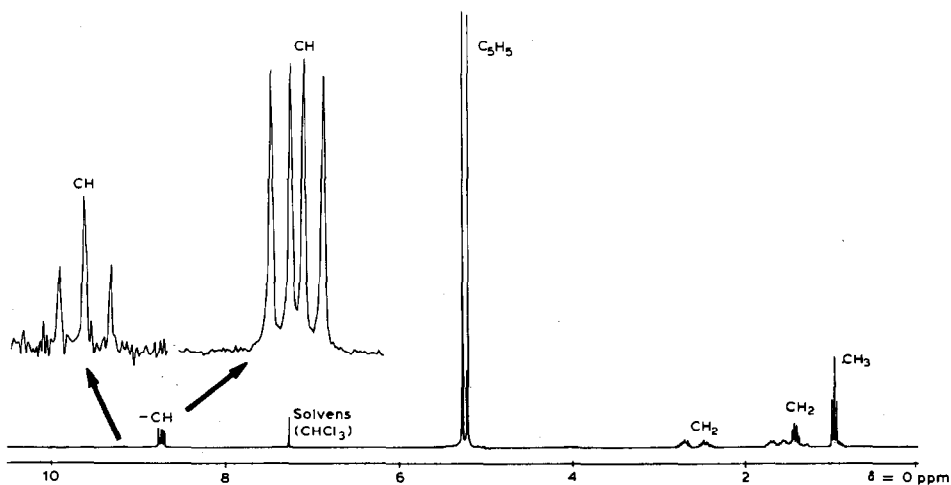


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des μ -Pentyliden(1)-Komplexes **5e**.

TABELLE 1

AUSZUG AUS DEN IR-SPEKTREN DER μ -ALKYLIDEN-KOMPLEXE 5a-5r

Verbindung	$\nu(\text{NO})$ (cm^{-1})	Sonstige charakteristische Banden (cm^{-1})	Medium
5a	1680sst	3060s,2810s,1430s, 1410s,1350s,990s	KBr
	1700sst		n-Hexan
5b	1740Sch,1700sst	3060s,2960s,2900s, 2815s,1410s,1350s,990s	THF
	1680sst		KBr
5c	1710sst	3060s,2950s,2920s, 2880s,1430s,1410s,1350s	n-Hexan
	1750Sch,1705sst		THF
5d	1690Sch,1680sst	3060s,2960s,2930s,	KBr
	1715sst		n-Hexan
5e	1750Sch,1705sst	3060s,2960s,2915s,2880s 2820s,1430s,1415s,1350s	THF
	1705Sch, 1690sst		KBr
5f	1710sst	3065s,2910s,1430s, 1410s,1350s,995s	n-Hexan
	1750Sch,1705sst		THF
5g	1690sst	3060s,2980s,2960s,2940s, 2900s,1750sst,($\nu(\text{CO})$),1430s	KBr
	1715sst		n-Hexan
5h	1750Sch,1705sst	3070s,3010s,1590s,1570s, 1480m,1430m,1350s	THF
	1715sst		KBr
5i	1730Sch,1710sst	3080s,2970s,1770m($\nu(\text{CO})$), 1390s,1365m	KBr
	1739Sch,1710sst		n-Hexan
5k	1750Sch,1740st	3060s,2960s, 1230($\nu\text{C-F}$),1430s,1410s	THF
	1740sst		KBr
5l	1770sst,1700sst	3040s,3020s,1440st, 1410m,1350s	n-Hexan
	1790sst,1740sst		THF
5m	1770sst,1710sst	3060s,1430s,1410s	KBr
	1700sst		KBr
5n	1715sst	3040s,3020s,1470s, 1440m,1430m,1410s	n-Hexan
	1760Sch,1710sst		THF
5o	1750Sch,1730sst	3060s,3025s, 1650sst ($\nu(\text{CO})$),1580st, 1410m,1390st	KBr
	1720Sch,1690sst		KBr
5p	1710Sch,1700sst	3060s,3025s, 1650sst ($\nu(\text{CO})$),1580st, 1410m,1390st	Toluol
	1700sst		THF
5q	1740Sch,1725sst	3060s,3025s, 1650sst ($\nu(\text{CO})$),1580st, 1410m,1390st	KBr
	1715sst		Toluol
5r	1720sst	3060s,3025s, 1650sst ($\nu(\text{CO})$),1580st, 1410m,1390st	THF
	1720sst		THF

fortgesetzt

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Verbindung	$\nu(\text{NO}) (\text{cm}^{-1})$	Sonstige charakteristische Banden (cm^{-1})	Medium
5p	1718s(Sch),	2945m,2860s,2820m, 800sst,771sst	KBr
	1690sst		
	1715sst		
	1703sst		
5q	1690sst	2915m,2819s	n-Hexan
	1713sst		THF
	1700sst		KBr
	1700sst		n-Hexan
5r	1700sst	2890m,2840m,1439m, 808st,795st	THF
	1748ss(Sch),1702sst		KBr
	1756ss(Sch),1709sst		THF
			Diethylether

Reaktion immer intensiver werdende Bande auf, die aufgrund ihrer Frequenzlage nur terminalen Nitrosyl-Liganden zugeordnet werden kann. Nach Entfernen des Lösungsmittels fällt beim Umkristallisieren des Rückstandes aus n-Hexan (μ -Diphenylmethyl)bis[(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosylruthenium](*Ru-Ru*) (**5h**) in Form schwarzer, luftstabiler Kristalle an. Die Zusammensetzung von **5h** ist durch eine Totalanalyse sowie ein übersichtliches Massenspektrum gesichert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist bei δ 4.94 ein scharfes Singulett für die Cyclopentadienyl-Protonensätze auf. Somit liegt nur ein Isomeres vor, denn für μ -Alkyliden-Komplexe mit gleichen Substituenten R und R' erwartet man für das *cis*- bzw. *trans*-Isomere jeweils ein Signal für den Cyclopentadienyl-Liganden. Aus sterischen Gründen sollte es sich um das *trans*-Isomere handeln; im Falle der *cis*-Verbindung würde es nämlich zu einer ungünstigeren Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen der bezüglich der Ru-C-Ru-Ebene gekippt angeordneten Cyclopentadienyl-Ringe und den Phenyl-Substituenten kommen. Ähnlich verlaufen die Umsetzungen mit Diazomalonsäure-di-*t*-butylester (**4i**) sowie Diazocyclopentadien (**4l**). Allerdings sind die Reaktionsgeschwindigkeiten hier deutlich geringer; erst ab 0°C ist signifikante Produktbildung zu beobachten, erkenntlich an einer Farbänderung von grün nach braun. Die Komplexe **5i** und **5l** sind durch Elementaranalysen, IR- und NMR-Spektren charakterisiert (Tab. 1 und 2). Das Derivat **5i** liegt in Lösung als Gemisch von *cis/trans*-Isomeren vor. Die $^1\text{H-NMR}$ -Parameter von **5l** zeigen, dass einerseits die 1,3-Dien-Funktion im komplexgebundenen Liganden erhalten geblieben ist (AA'BB'-System) und andererseits nur ein Isomer vorliegt. Legt man die gleichen Überlegungen wie bei **5h** zugrunde, so sollte auch hier das *trans*-Isomer begünstigt sein.

Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\mu\text{-NO})]_2$ mit sterisch anspruchsvollen Diazoalkanen

Die erfolgreiche Synthese der neuen μ -Alkyliden-Komplexe machte Untersuchungen mit sterisch anspruchsvolleren Diazoverbindungen notwendig. Als Ausgangsverbindungen wurden Tetrabrom- und Tetraphenyldiazocyclopentadien, 9-Diazofluoren sowie 9-Diazoanthron(10) eingesetzt. Aus experimentellen Befunden geht hervor, dass die thermische Zersetzung der vierfach substituierten Diazocyclopentadiene über die zugrundeliegenden freien Carbene verläuft [18,19]; es sollte

daher prinzipiell möglich sein, diese Zersetzung auch bei tieferen Temperaturen zu erzielen, wenn ein geeigneter Reaktionspartner vorhanden ist. Zum Vergleich mit den bisherigen Umsetzungen wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen gearbei-

TABELLE 2

¹H-NMR-SPEKTREN DER NEUEN μ -ALKYLIDEN-KOMPLEXE **5a**–**5r**^a

Verbin- dung	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\delta(\mu\text{-CH})$	Übrige Signale
5a	4.89 [s,10H]	7.63 [s,2H]	–
5b ^b	5.21 5.27 [2 × s,2 × 5H]	8.93 [q,1H]	CH ₃ 2.63 [d,3H]
	5.23 [s,10H]	9.36 [q,1H]	CH ₃ 2.73 [d,3H]
5c ^b	5.14 5.20 [2 × s,2 × 5H]	8.55 [dd,1H]	CH ₃ 1.16 [2 × t, 2 × 3H]
	5.16 [s,10H]	9.01 [t,1H]	CH ₂ 2.42 [m,1H + 2H]
			CH ₂ 2.63 [m,1H]
5d ^b	5.20 5.13 [2 × s,2 × 5H]	8.67 [dd,1H]	CH ₃ 0.91 [2 × t,2 × 3H]
	5.15 [s,10H]	9.10 [t,1H]	CH ₂ 1.51 [m,1H]
			CH ₂ 1.65 [m,1H + 2H]
			CH ₂ 2.41 [m,1H]
			CH ₂ 2.63 [m,1H + 2H]
5e ^b	5.20 5.26 [2 × s,2 × 5H]	8.73 [dd,1H]	CH ₃ 0.95 [2 × t,2 × 3H]
	5.22 [s,10H]	9.17 [t,1H]	CH ₂ 1.44 [2 × m,2 × 2H]
			CH ₂ 1.55 [m,1H]
			CH ₂ 1.68 [m,1H + 2H]
			CH ₂ 2.5 [m,1H]
			CH ₂ 2.7 [m,1H + 2H]
5f ^b	5.17 5.20 [2 × s,2 × 5H]	8.61 [d,1H]	CH ₂ 4.5 [dd,2 × 1H]
	5.19 [s,10H]	9.08 [d,1H]	CH ₂ 4.92 [dd,2 × 1H]
			CH 6.51 [m,1H]
5g ^b	5.23 5.26 [2 × s,2 × 5H]	7.34 [s,1H]	CH ₃ 1.21 [2 × t,2 × 3H]
5h	5.29 [s,10H]	7.44 [s,1H]	CH ₂ 4.04 [2 × q,2 × 2H]
5i ^b	4.94 [s,10H]	–	C ₆ H ₅ 6.8–7.3 [m,10H]
	5.27 [s,10H]	–	CH ₃ 1.44 [s,9H]
			CH ₃ 1.47 [s,9H]
	5.36 [s,10H]		CH ₃ 1.48 [s,18H]
5k ^b	5.25 5.33 [2 × s,2 × 5H]	7.18 [q,1H]	
5l	5.30 [s,10H]	–	C ₃ H ₄ 6.32 [ddd,2H]
			C ₃ H ₄ 6.08 [ddd,2H]
5m	5.53 [s,10H]	–	–
5n	5.27 [s,10H]	–	C ₆ H ₄ 6.7–7.7 [m,8H]
5o	5.20 [s,10H]	–	C ₆ H ₄ 6.9–7.9 [m,8H]
5p	5.17 [s,10H]	–	α -CH ₂ 2.47–2.59 [m,2H]
			und 2.30–2.43 [m,2H]
			β -CH ₂ 1.57–1.86 [m,4H]
5q	5.19 [s,10H]	–	α -CH ₂ 2.42–2.61 [m,4H]
			β/γ -CH ₂ 1.52–1.79 [m,6H]
5r	5.21 [s,10H]	–	α -CH ₂ 2.68–2.83 [m,2H]
			und 2.48–2.64 [m,2H]
			β,γ,δ -CH ₂ 1.53–1.75 [m,10H]

^a Bruker WH 270; CDCl₃-Lösungen; 25°C. Die δ -Werte (ppm) sind auf $\delta(\text{CHCl}_3)$ 7.19 ppm standardisiert. ^b Bei Raumtemperatur liegt ein *cis/trans*-Isomerengemisch vor.

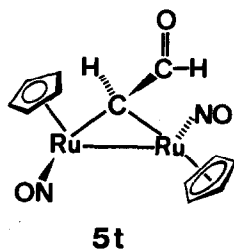
tet. Die Reaktionen der genannten Diazoverbindungen mit **3** in Tetrahydrofuran-Lösung verlaufen nach Schema 2 unter Bildung der neuen Komplexe **5m–5o**. Ein Unterschied zu den sterisch weniger anspruchsvollen Diazoalkanen besteht hier in der geringeren Reaktionsgeschwindigkeit und der schlechteren Löslichkeit der Produkte. Die Derivate sind durch Elementaranalysen, IR- sowie NMR-Spektren charakterisiert. Erwartungsgemäss liegt jeweils nur ein Isomer vor (Tab. 1 und 2).

Die Reaktivität der RuRu-Doppelbindung von **3** kann erst dann nicht mehr genutzt werden, wenn der sterische Anspruch der Diazoalkanen so gross wird, dass deren Primärkomplexierung ausbleibt. So zeigt Tetraphenyldiazocyclopentadien keine Reaktion mit **3**; beide Edukte liegen selbst nach 12 h Kochen in Tetrahydrofuran noch unverändert vor. Zusatz von Kupferpulver bewirkt lediglich die Zersetzung der Diazoverbindung, während **3** zurückgewonnen werden kann. Analoge Ergebnisse hatten wir mit der Eisen-Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\mu\text{-NO})]_2$ erhalten [15,16].

2,2,2-Trifluordiazoethan (**4k**) ähnelt in seinem Reaktionsverhalten den niederen Diazoalkanen und ergibt praktisch quantitativ das luftstabile Derivat **5k**, das durch Totalanalyse, IR- und NMR-Spektren (Tab. 1 und 2) schlüssig charakterisiert ist. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist bei δ 5.25 bzw. δ 5.33 zwei scharfe Singulets für die Cyclopentadienyl-Protonensätze auf. **5k** liegt also als *trans*-Isomer vor. Dieser Befund dient als Beweis dafür, dass alle Derivate im kristallinen Zustand zueinander *trans*-orientierte Peripherie-Liganden aufweisen ($\text{C}_5\text{H}_5/\text{NO}$). In Lösung hingegen besitzen einige von ihnen fluktuierende, zur Racemisierung der chiralen Metallzentren führenden Geometrien, wobei die Isomerisierung durch Öffnen sowie anschliessendes Schliessen der Alkylden-Brücke und nicht durch NO-Scrambling hervorgerufen wird. Im Gegensatz dazu erfolgt die Racemisierung der μ -Alkylden-Komplexe des Rhodiums durch intramolekularen CO-Austausch ("CO-Scrambling") [3,20]. Im Falle der $\text{C}(\text{H})\text{CF}_3$ -Brücke von **5k** bewirkt der starke $-I$ -Effekt der CF_3 -Gruppe eine derartige Festigung der $\text{M}-\text{C}$ -Bindungen, dass keine Bindungsöffnung und somit keine Isomerisierung eintritt. Ein möglicher Mechanismus der *cis/trans*-Isomerisierung ist in der Literatur für die Carbonylruthenium-Komplexe des Typs A vorgeschlagen worden. Wesentlich ist hierbei die Annahme eines ringgeöffneten Übergangszustandes mit terminalem Carben-Liganden [21].

Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\mu\text{-NO})]_2$ mit α -Diazoacetaldehyd

Sehr übersichtlich reagiert der Ru=Ru-Komplex **3** auch mit α -Diazoacetaldehyd (**4t**). Er ergibt dabei sinngemäss den formylsubstituierten Methylen-Komplex **5t**, der ebenfalls als *cis/trans*-Isomergemisch vorliegt (vgl. Exp. Teil).



Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\mu\text{-NO})]_2$ mit Schwefeldioxid

Einen Brückenliganden mit vergleichbar starkem π -Akzeptor-Effekt wie die Trifluorethyliden-Gruppe enthält der μ -Schwefeldioxid(*S*)-Komplex **5s**, der sich bereitwillig bildet, wenn **3** mit dem freien Liganden behandelt wird (Schema 2 und Exp. Teil). Die analog zugängliche isovalenzelektronische Rhodium-Verbindung $(\mu\text{-SO}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})]_2$ hatten wir röntgenstrukturanalytisch als *trans*-Isomer erfasst [22]. Dieselbe Konfiguration ist aufgrund der NMR-Spektren für **5s** anzunehmen.

C. Neue Dimetallaspirane nach der Hydrazon-Methode

Nach der erfolgreichen Einführung offenkettiger Alkyliden-Liganden in den reaktiven Startkomplex **3** mithilfe des mittlerweile aufs beste erprobten Diazoalkan-Verfahrens [3,15–17,20,23] stand hier auch für die von uns kürzlich entwickelte und methodisch noch einfachere Hydrazon-Variante [11] ein weiteres Anwendungsfeld offen. Als besonders wertvolle Synthesestrategie hatte sich die Umsetzung von Metall–Metall-Doppelbindungen aufweisenden Komplexen mit Hydrazonen in Gegenwart von Oxidationsmitteln (z.B. MnO_2 oder HgO/KOH) bei der Gewinnung von anderweitig unzugänglichen Dimetallaspiranen erwiesen [11].

Schema 2 weist die Leistungsfähigkeit der Hydrazon-Methode in der Organoruthenium-Chemie exemplarisch anhand der Komplexe **5p–5r** nach: Lässt man die alicyclischen Hydrazone **4p–4r** auf Bis $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(\mu\text{-nitrosyl})\text{ruthenium}(Ru=Ru)$ (**3**) in Gegenwart von überschüssigem aktiviertem Mangandioxid in THF-Suspension einwirken, so bilden sich unter Oxidation der Hydrazone bei nachfolgender komplexinduzierter Stickstoffabspaltung aus den in situ erzeugten Diazocycloalkanen die neuen Dimetallaspirane **5p–5r** (vgl. Exp. Teil, Arbeitsvorschriften 13–15). Wie bei den früher beschriebenen Anwendungsbeispielen [11] ist auch hier die Aufarbeitung der Produkte einfach: Nach Beendigung der N_2 -Entwicklung filtriert man vom unverbrauchten Oxidationsmittel ab und dampft das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum ein. Die Reinigung des verbleibenden Rückstandes erfolgt durch Hochvakuumsublimation der öligen Verunreinigungen bei 30–40°C an einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Sublimationsfinger. Die dann bereits analysenreinen Verbindungen **5p–5r** können bei Bedarf aus *n*-Hexan (–35°C) umkristallisiert werden. Die Reinausbeuten betragen 89–92%. Die nach der Hydrazon-Methode dargestellten metallorganischen Spirane zeichnen sich durch Luftbeständigkeit im festen Zustand und monatelange Haltbarkeit in Stickstoff-Atmosphäre aus. Auch die dunkelroten Lösungen sind mehrere Stunden luftstabil. Die Schmelzpunkte liegen zwischen 132 und 152°C.

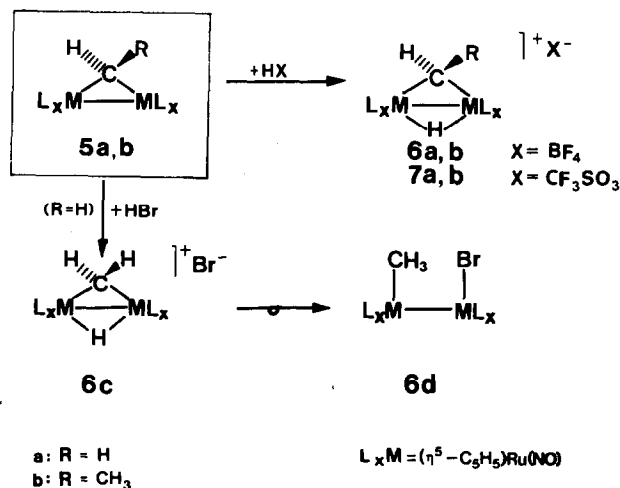
Die neuen Dimetallaspirane sind durch IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und EI-Massenspektren sowie elementaranalytisch charakterisiert. Die Infrarotspektren enthalten im Bereich zwischen 1690 und 1713 cm^{-1} intensive Banden, die von den terminalen Nitrosyl-Liganden hervorgerufen werden. Die EI-Massenspektren weisen wie die entsprechenden Rhodium- bzw. Cobalt-Derivate zwei parallel verlaufende Fragmentierungssequenzen auf: Zum einen wird im ersten Schritt die μ -Alkyliden-Brücke unter Rückbildung des Komplexeduktes **3** abgespalten (vgl. Thermolyseexperimente, Abschnitt E); erst dann erfolgt die sukzessive Eliminierung der beiden NO-Liganden. Andererseits deuten die Signale mit einer gegenüber dem Molekülpeak M^+ um 30 bzw. 60 Einheiten geringeren Massenzahlen auf NO-Eliminierungsprozesse in den

beiden ersten Fragmentierungsschritten hin. Vom Cyclopentyliden-Komplex **5p** liegt eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vor (*trans*-Geometrie) [24].

D. Protonierungsreaktionen

Lässt man Tetrafluoroborsäure oder Trifluormethansulfonsäure bei Raumtemperatur auf Lösungen von $(\mu\text{-CH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{NO})]_2$ (**5a**) bzw. $(\mu\text{-CHCH}_3)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{NO})]_2$ (**5b**) in Diethylether einwirken, so resultieren nach Schema 3 in augenblicklichen und quantitativen Reaktionen die gelben, salzartigen Produkte **6a,b** und **7a,b**, deren Summenformeln elementaranalytisch ermittelt wurden. Die Acidität der Trifluoressigsäure reicht für Protonierungsreaktionen dieser Art nicht aus.

Die IR-Spektren (Tab. 3) weisen intensive Valenzschwingungsbanden im Frequenzbereich terminaler Nitrosyl-Gruppen auf. Diese Absorptionen sind entsprechend dem kationischen Charakter der Komplex-Ionen im Vergleich zu den neutralen Ausgangsverbindungen um ca. 130 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren enthalten für die einander entsprechenden Protonen zwei Signalsätze, was abermals auf *cis/trans*-Isomere hindeutet (Tab. 4). Als Beispiel sei das Spektrum von $[(\mu\text{-Ethyliden})(\mu\text{-hydrido})\{(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{nitrosylruthenium}\}(\text{Ru-Ru})]\text{-Trifluormethansulfonat}$ (**7b**) herausgegriffen (Fig. 3). Dem *cis*-Isomeren wird ein Signal für die Cyclopentadienyl-Protonensätze (δ 5.87; 10H) zugeordnet, dem *trans*-Isomeren zwei (δ 5.89 und 5.90; $2 \times 5\text{H}$). Im Bereich um $\delta -6$ ppm erscheinen zwei scharfe Singulets, deren chemische Verschiebung sowie relative Intensitäten für metallgebundene Hydrid-Liganden charakteristisch sind. Die beiden stärker tieffeldverschobenen Dubletts (δ 3.10 und 3.25; $2 \times 3\text{H}$) und die zwei übereinanderliegenden Quartetts (δ 10.35; $2 \times 1\text{H}$) gehören den Methyl- bzw. Methin-Protonen der μ -Ethyliden-Brücken zu. Die gegenseitige Umwandlung der *cis*- sowie *trans*-konfigurierten Isomeren ist über eine synchrone Öffnung der Ethyliden- und Hydridbrücken unter nachfolgender Rotation um die RuRu-Bindung denkbar. Mit Bromwasserstoff reagiert **5a** bei Tem-



SCHEMA 3

TABELLE 3

AUSZUG AUS DEN IR-SPEKTREN DER RUTHENIUM-KOMPLEXE **6a–6d** UND **7a,b**

Verbindung	$\nu(\text{NO})$ (cm^{-1})	Sonstige charakteristische Banden (cm^{-1})	Medium
6a	1825sst,1810st	3060s,29650s,1430s,1410s,1350s,1080br ($\nu(\text{BF}_4^-)$)	KBr
6b	1820sst,1800sst	3060s,2900s,2920s,2850s,1440s,1410s,1080br ($\nu(\text{BF}_4^-)$)	KBr
7a	1830sst,1800sst	3060s,2970s,1430s,1410s,1350s,1270br ($\nu(\text{SO})$)	KBr
7b	1820sst,1790sst	3060m,2960s,2930s,2840s,1430m,1410m,1270br ($\nu(\text{SO})$)	KBr
6c	1780sst,	3050m,2980s,1440s,1410s,1350s,	KBr
6d	1590s,1550sst	3050m,2920m,1420m,1350m	KBr

peraturen um -25°C unter quantitativer Bildung der salzartigen Verbindung **6c**, die aufgrund ihres $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums wiederum einen verbrückenden Hydrid-Liganden im Kation aufweist, allerdings nur in Form eines einzigen Isomeren (*trans*?) vorliegt.

Typisch für die neuen μ -Hydrido-Ruthenium-Komplexe **6a–6c** und **7a,b** ist deren ausgesprochene Baseempfindlichkeit; schon bei Behandlung mit schwach basischen

TABELLE 4

 $^1\text{H-NMR}$ -SPEKTREN DER RUTHENIUM-KOMPLEXE **6a–6d** UND **7a,b**^a

Verbindung	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\delta(\mu\text{-CH})$	Übrige Signale
6a ^b	5.91 [s,10H] 5.93 [s,10H]	8.83 [s,2×2H]	$\delta(\text{Ru-H}) - 6.0$ [s,1H] $\delta(\text{Ru-H}) - 6.3$ [s,1H]
6b ^b	5.88 } [2×s,2×5H] 5.90 } 5.86 [s,10H]	10.35 [q,2×1H]	$\delta(\text{CH}_3)$ 3.23 [d,3H] $\delta(\text{CH}_3)$ 3.10 [d,3H] $\delta(\text{Ru-H}) - 5.98$ [s,1H] $\delta(\text{Ru-H}) - 5.65$ [s,1H]
7a ^b	5.90 [s,10H] 5.92 [s,10H]	8.83 [s,2H] 9.01 [s,2H]	$\delta(\text{Ru-H}) - 6.0$ [s,1H] $\delta(\text{Ru-H}) - 6.3$ [s,1H]
7b ^b	5.88 } [2×s,2×5H] 5.90 } 5.86 [s,10H]	10.35 [q,2×1H] 9.17 [t,1H]	$\delta(\text{CH}_3)$ 3.23 [d,3H] $\delta(\text{CH}_3)$ 3.10 [d,3H] $\delta(\text{Ru-H}) - 5.97$ [s,1H] $\delta(\text{Ru-H}) - 5.65$ [s,1H]
6c ^c	5.92 [s,10H]	8.83 [s,2H]	$\delta(\text{Ru-H}) - 6.0$ [s,1H]
6d	5.44 [s,5H] 5.53 [s,5H]	–	$\delta(\text{CH}_3)$ 0.38 [s,3H]

^a Bruker WH-270; CD_3NO_2 -Lösungen; 25°C . Die δ -Werte sind auf $\delta(\text{CHD}_2\text{NO}_2) = 4.33$ ppm standardisiert. ^b Bei Raumtemperatur liegt ein *cis/trans*-Isomerengemisch vor. ^c Messtemperatur -25°C .

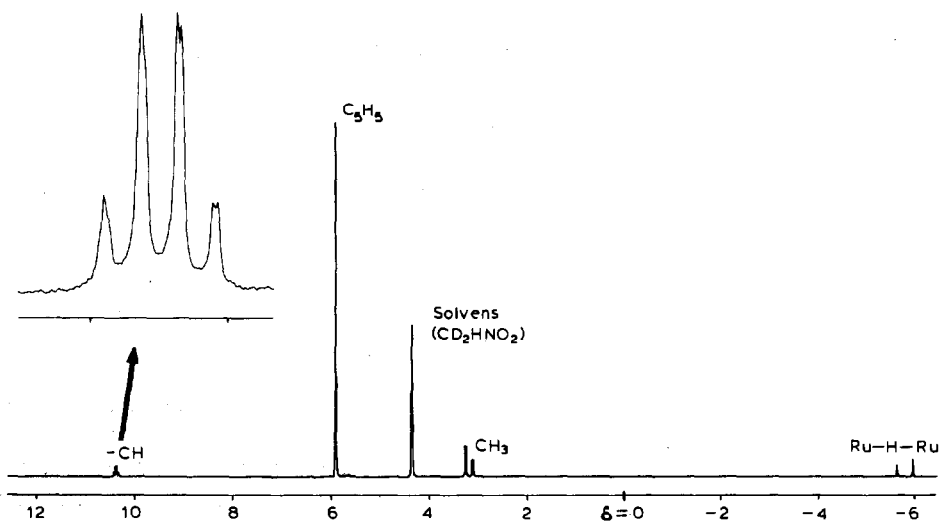


Fig. 3. ^1H -NMR-Spektrum des salzartigen μ -Hydrido-Komplexes **7b** (*cis/trans*-Isomerie).

TABELLE 5

FESTSTOFF-THERMOLYSEN VON EINANDER ENTSPRECHENDEN RUTHENIUM- UND EISEN-KOMPLEXEN VOM TYP $(\mu\text{-CRR}')[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})]_2^a$

Pro- dukte	R = H R' = H	H CH ₃	H C ₂ H ₅	H n-C ₃ H ₇	H n-C ₄ H ₉	H CH=CH ₂
CH ₄	18.5 (1.9)	1.2 (1.5)	- (1.0)	- (1.6)	- (10.4)	-
C ₂ H ₄	52.2 (97.8)	3.0 (21.0)	1.0 (1.0)	- (-)	- (-)	1.0
C ₂ H ₆	- (0.3)	- (17.8)	- (-)	- (-)	- (-)	-
C ₃ H ₆	9.8 (-)	1.0 (1.0)	10.4 (70.8)	13.4 (1.0)	- (2.2)	14.5
C ₃ H ₈	- (-)	- (-)	- (21.2)	3.8 (1.0)	1.0 (-)	-
C ₄ H ₈	15.6	26.8 ^b (54.1)	2.8	81.0 ^c (66.6) ^c	9.9 (-)	5.7
C ₄ H ₁₀	- (-)	- (-)	- (-)	1.9 (30.3)	- (-)	-
C ₅ H ₁₀	- (-)	- (-)	- (-)	- (-)	14.7 (84.4) ^d	-
C ₆ H ₁₂	- (-)	62.1 (-)	58.9 (6.6)	- (-)	5.8 (-)	10.3
					C ₇ H ₁₄ : 23.8	C ₃ H ₄ : 0.4 C ₆ H ₁₀ : 11.1

^a Die gaschromatographisch ermittelten Produktverhältnisse sind in % angegeben, wobei nicht zuzuordnende höhere Kohlenwasserstoffe weggelassen sind (Differenz zu 100%). Die nicht eingeklammerten Werte beziehen sich auf die Ruthenium-, die eingeklammerten auf die Eisen-Verbindungen. Thermolysebedingungen: (a) Ru-Komplexe: 250°C, 15–60 min, Vakuum; (b) Fe-Komplexe: 180°C, 15 min, Vakuum. ^b Buten(1): 0.3%; *cis/trans*-Buten(2): 26.6%. ^c Buten(1): 0.0% (65%); *i*-Buten: 41.1% (0.0%); *cis/trans*-Buten(2): 39.9% (16.6%). ^d Penten(1): 43.9%; *cis/trans*-Penten(2): 40.5%.

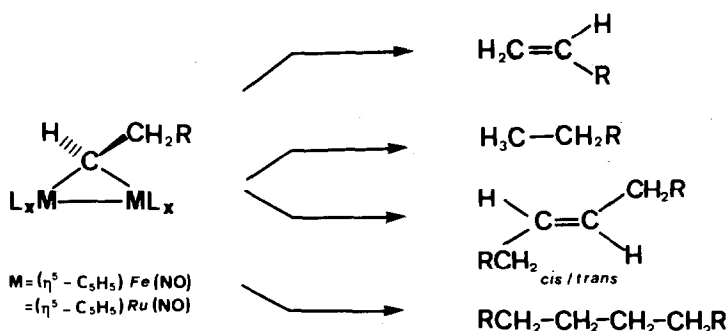
Solventien wie Tetrahydrofuran oder *N,N*-Dimethylformamid ist nach kurzer Zeit die Bildung der neutralen Ausgangsverbindungen **5a** und **5b** vollständig.

Versetzt man Lösungen von **5a** in Diethylether bei Raumtemperatur mit überschüssigem Bromwasserstoff, so entsteht in glatt verlaufender Reaktion ein dunkelbraunes Produkt, das aufgrund seiner analytischen und spektroskopischen Daten als neutraler Halogen-Komplex **6d** ausgewiesen ist (Schema 3). Dieser ist auch durch langsames Erwärmen gekühlter Lösungen von **6c** zugänglich. Das IR-Spektrum der Verbindung **6d** enthält im $\nu(\text{NO})$ -Bereich zwei intensive Banden bei 1550 und 1590 cm^{-1} , welche den Nitrosyl-Liganden den verbrückenden Koordinationstypus zuweisen. Besonders aufschlussreich ist ein Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **6c** und **6d**: Während das Spektrum von **6c** jeweils ein Singulett für die Ru–H–Ru-Brückenfunktion (δ –6.0; 1H) und die Methylen-Protonen aufweist (δ 8.83; 2H), sind beide Signale im Spektrum der Verbindung **6d** nicht mehr vorhanden. Stattdessen erscheint bei δ 0.38 ein Singulett, dessen chemische Verschiebung und relative Intensität eine metallständige Methylgruppe charakterisieren. In beiden Spektren erscheint jeweils der einfache Signalsatz für die C_3H_5 -Liganden, so dass **6c** und **6d** als einheitliche Isomere auftreten. Da die Röntgenstrukturanalysen beider Verbindungen noch ausstehen, können bezüglich ihrer Konfiguration nur Vermutungen geäußert werden. In Analogie zu den entsprechenden Rhodium-Komplexen sollte **6c** in der *trans*-Form vorliegen, **6d** dagegen in der *cis*-Form [6]. Dieser stereochemische Befund impliziert, dass in der Reaktionsfolge **6c** \rightarrow **6d** eine Drehung der Cyclopentadienylruthenium-Fragmente um eine unverbrückte RuRu-Bindung stattfinden muss [vgl. 6].

E. Thermolytischer Abbau der μ -Alkyliden-Komplexe

Das thermische Abbauverhalten von μ -Alkyliden-Komplexen wurde zwar sporadisch untersucht, harrt aber noch einer umfassenden vergleichenden Analyse. In einer ersten Versuchsreihe haben wir den thermischen Abbau der Komplexe **5a–5f** unter konstanten Bedingungen untersucht, die Reaktionsprodukte gaschromatographisch erfasst und dem Produktspektrum der analogen Eisen-Derivate gegenübergestellt (Tab. 5, Schema 4). Dabei zeigte sich, dass die Eisen-Komplexe allgemein erheblich thermolabiler sind als die Ruthenium-Derivate: Zersetzen sich erstere binnen 15 Minuten bei 180°C vollständig, so bedurfte die Erzielung einer weitgehenden Zersetzung der entsprechenden Ruthenium-Komplexe einer Standardtemperatur von 250°C, begleitet von meist längeren Thermolysezeiten. Nimmt man diese unterschiedlichen Thermolysebedingungen in Kauf, so stellt sich ein Vergleich der beiden Versuchsserien wie folgt dar:

(1). Isomerisierungs- und Kupplungsreaktionen der Kohlenwasserstoff-Brücken verlaufen bei den Eisen-Komplexen in der Regel selektiver als bei den Ruthenium-Analoga. So findet sich der CH_2 -Ligand des Grundkörpers **5a** ($\text{M} = \text{Ru}$) nach der Thermolyse in einem Gemisch aus Methan, Ethylen, Propen und den Buten-Isomeren wieder, während im Falle der formelanalogen Eisen-Verbindung fast ausnahmslos intermolekulare Kupplung zu Ethylen eintritt (Tab. 5). Auch die Isomerisierung der C_nH_{2n} -Brücken ($n \geq 2$) zu den entsprechenden Alkenen ist bei den Eisen-Verbindungen selektiver, wenngleich sie von Carben/Carben-Kupplungsreaktionen begleitet wird. So isomerisiert der Ethyliden-Ligand zu 21.0% (Ru:



SCHEMA 4. Wichtigste Folgeprodukte der Alkyliden-Brücken beim thermolytischen Abbau der Komplexe 5a–5f und ihrer Eisen-Analoga.

3.0%) zu Ethylen, der n-Propyliden-Ligand zu 70.8% (Ru: 10.4%) zu Propen und der n-Pentyliden-Ligand zu 84.4% (Ru: 14.7%) zu den Penten-Isomeren.

(2). Gleichzeitig wird allerdings insbesondere bei den Eisen-Verbindungen mit höheren Alkyliden-Brücken eine gesteigerte Hydrieraktivität zu den entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} sichtbar: Während beim n-Butyliden-Komplex die C_4 -Anteile für $M = Ru$ fast ausschliesslich auf die Buten-Isomere zurückzuführen sind (81.0%), so entwickelt die Eisen-Verbindung eine beachtliche Menge Butan (30.3% C_4H_{10} , 66.6% C_4H_8 -Isomere).

(3). Weniger übersichtlich verläuft die Thermolyse von Vinylmethylen-Komplexen. Hier erfolgt die intramolekulare Isomerisierung zu Allen nur in untergeordnetem Masse; die Hydrier- und Kupplungsprodukte Propen bzw. Hexen und Hexan sind bemerkenswert stark vertreten. Demgegenüber bilden sich beim thermolytischen Abbau der Vinylmethylen-Komplexe $[\mu-C(H)CH=CH_2][(\eta^5-C_5Me_5)Rh(CO)_2]_2$ und $[\mu-C(H)CH=CH_2][(\eta^5-C_5R_5)Mo(CO)_2]_2$ ($R = H, CH_3$) keine $C_3 + C_3$ -Kupplungsprodukte, sondern neben wenig Allen und Methan hauptsächlich Propen [25,26].

Ist der Thermolyseverlauf übersichtlich, so sind in den festen Rückständen erhebliche Mengen der zweikernigen Komplexe $[(\eta^5-C_5H_5)M(\mu-NO)]_2$ ($M = Fe, Ru$) IR- und massenspektrometrisch nachweisbar. Die beiden $M-C$ -Bindungen sind somit als "Sollbruchstellen" der Alkyliden-Komplexe aufzufassen.

Diskussion der Ergebnisse

Die übersichtliche Bildung der neuen μ -Alkyliden-Komplexe 5a–5r und 5t bestätigt die eingangs geäußerte Vermutung, dass $[(\eta^5-C_5H_5)Ru(\mu-NO)]_2$ denselben Reaktionen wie der homologe Eisen-Komplex $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(\mu-NO)]_2$ sowie die isovalenzelektronische Carbonylrhodium-Verbindung $[(\eta^5-C_5Me_5)Rh(\mu-CO)]_2$ zugänglich ist. Damit sind die bisher besten Syntheseverfahren für Alkyliden-Komplexe – Diazoalkan- und Hydrazon-Methode – nochmals um einen Anwendungsbereich reicher geworden. Diese beiden Methoden zeichnen sich nicht nur durch fast beliebige Variationsmöglichkeiten hinsichtlich der Konstitution der brückengebundenen Carben-Liganden aus, sondern auch durch leichte Durchführbarkeit sowie problemlose und verlustfreie Produktaufarbeitung.

Das Produktspektrum spiegelt die in der Reihe der Eisen- und Rhodium-Komplexe gefundenen elektronischen und sterischen Einflüsse nicht wider. Neigen die

letztenannten Verbindungen bei Anwesenheit sterisch anspruchsvoller und/oder elektronschiebender Substituenten in der Methylen-Brücke zur Ausbildung von Carbonyl- bzw. Nitrosyl-Brücken, so realisiert die Ruthenium-Verbindung **3** bei allen Umsetzungen ausschliesslich den Koordinationstyp mit endständigen Nitrosyl-Liganden. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Beobachtung, dass die Tendenz zur Bildung von Brückenstrukturen innerhalb einer Gruppe des Periodensystems von oben nach unten infolge grösser werdender Kovalenzradien abnimmt; die Differenz der Kovalenzradien von Eisen und Ruthenium ist zu ca. 20 pm abschätzbar. Auffallend ist die erheblich grössere Temperatur- und Luftbeständigkeit der neuen Ruthenium-Komplexe im Vergleich zu den entsprechenden Eisen-Derivaten. Zersetzen sich letztere im festen Zustand bei 180°C schlagartig unter Bruch der Alkyliden-Brücken, so sind die Ruthenium-Verbindungen unter gleichen Bedingungen thermolytisch weitgehend resistent und liefern nur wenig gasförmige Spaltprodukte; erst bei 250°C ist der thermische Abbau vollständig (vgl. Abschnitt E, Tab. 5). Eine Besonderheit der Ruthenium-Chemie ist die in Lösung vorliegende, NMR-spektroskopisch fassbare *cis/trans*-Isomerie einiger Verbindungen. Die Racemisierung erfolgt, sofern es die sterisch und/oder elektronischen Gegebenheiten der Brückensubstituenten zulassen, über ein Öffnen sowie erneutes Schliessen der μ -Alkyliden-Brücken. Zwischen beiden Prozessen liegt eine Drehung der Cyclopentadienylruthenium-Fragmente um eine unverbrückte RuRu-Bindung. Demgegenüber findet die Isomerisierung der Rhodium-Komplexe über einen intramolekularen CO-Austausch statt [3a,17]. Bei den homologen Eisen-Verbindungen konnten keine in Lösung fluktuierenden Geometrien nachgewiesen werden [15,16].

Im Gegensatz zu den μ -Alkyliden-Komplexen des Rhodiums eröffnen weder die des Eisens noch jene des Rutheniums die Möglichkeit der erneuten Ausbildung von FeFe- bzw. RuRu-Doppelbindungen, da die NO-Eliminierung im Gegensatz zur CO-Abspaltung schwierig ist und selten übersichtlich verläuft. So blieben alle Versuche zur stöchiometrischen Abspaltung der NO-Gruppen aus Verbindungen des Typs **5** erfolglos.

Die Protonierungsreaktionen der μ -Alkyliden-Komplexe $(\mu\text{-CH}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-Ru(NO)}_2$ (**5a**) und $[\mu\text{-C(H)CH}_3](\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru(NO)}_2$ (**5b**) liefern analoge Ergebnisse wie in der gut untersuchten Rhodium-Chemie [6]. Die kationischen Ruthenium-Primärspezies sind allerdings weniger temperaturempfindlich. Erwähnenswert ist die Umlagerung des Komplexsalzes $\{(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-H})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-Ru(NO)}_2\}^+ \text{Br}^-$ (**6c**) zum neutralen Bromo(methyl)-Komplex **6d**, die auf die Koordinationsfähigkeit des Halogenid-Ions zurückzuführen ist. Demgegenüber sind die Komplexsalze mit wenig koordinationsfähigen Gegenanionen (BF_4 , CF_3SO_3) zu einer solchen Weiterreaktion erwartungsgemäss nicht imstande. Interessanterweise bewirkt Trifluoressigsäure beim isovalenzelektronischen Komplex $(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru(CO)}_2$ nach Knox et al. eine Protonierung der CH_2 -Brücke unter Bildung eines kationischen $\mu\text{-CH}_3$ -Derivates [27]. Dieses unterschiedliche Protonierungsverhalten ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass bei **5a** und **5b** die elektronenreichen Metallzentren sterisch nicht durch einen zusätzlichen Brückenliganden blockiert und dadurch vor dem Zugriff von Brönsted-Säuren geschützt sind.

Im Anschluss an die hier beschriebene Chemie der Alkyliden-Ruthenium-Komplexe befassen wir uns jetzt mit der analogen Organosmium-Chemie, zumal uns die Synthese des Grundkörpers $(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Os(CO)}_2$ (*cis*- und *trans*-Isomer) soeben gelungen ist [28].

Experimenteller Teil (unter Mitarbeit von W. Kalcher)

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt (absoluierte, stickstoffgesättigte Lösungsmittel; Schlenk-Technik). Ruthenium(III)-chlorid-Hydrat (**1**; 39% Ru) war ein Präparat der Fa. Degussa AG, Hanau. Der Carbonyl-Komplex **2** wurde im 10 g-Massstab nach Lit. 29 dargestellt, indem $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit Ameisensäure/Salzsäure in den Komplex $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ übergeführt und dieser mit NaC_5H_5 /Tetrahydrofuran (THF) behandelt wurde. Die Diazoalkane bzw. Hydrazone wurden nach folgenden Literaturvorschriften dargestellt: **4a** [30], **4b** [31], **4c** [32], **4d** [33], **4e** [34], **4f** [35], **4g** [36], **4h** [37], **4i** [38], **4k** [39], **4l** [40], **4m** [41], **4n** [42], **4o** [43]. Aktiviertes Mangandioxid wurde nach Lit. 44 bereitet. Schwefeldioxid hatte einen Reinheitsgrad von 99% und wurde ohne weitere Nachreinigung für die Darstellung von **5s** verwendet.

Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden in offenen Kapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert. Bei der säulenchromatographischen Reinigung der Produkte wurde als stationäre Phase stickstoffgesättigtes Kieselgel 60 (Merck 7734) verwendet.

Die Massenspektren der neuen Komplexe wurden auf das Bezugsisotop ^{102}Ru standardisiert.

1. *Bis[(η^5 -cyclopentadienyl)(μ -nitrosyl)ruthenium](Ru=Ru) (3)*

1.00 g (2.2 mmol) kristallines **2** wird in einem Schlenkrohr (*l* 22, \varnothing 4.0 cm) in trockenem, O_2 -freiem *n*-Decan gelöst (ca. 100 ml). Das Schlenkrohr wird für die nachfolgende Nitrosylierungsreaktion mit einem Einlassrohr (\varnothing 10 mm) ausgerüstet, das von oben in das Gefäß ragt (NS 29/32) und etwa 2 cm in die Lösung eintaucht. Am seitlichen Stickstoffhahn wird ein Quecksilber-Überdruckventil angeschlossen. Stickstoffmonoxid (Messer-Griesheim, > 99.85%) wird vor Gebrauch durch ein mit festem Ätzkali beschicktes und auf -78°C gekühltes U-Rohr geleitet. Das Schlenkrohr wird nun in einem Ölbad auf 170°C erhitzt. Bei dieser Temperatur leitet man einen möglichst schwachen (!) NO-Strom ein. Dabei erfolgt nach ca. 1 h langsame Dunkelbraunfärbung der ursprünglich gelben Lösung; gleichzeitig scheidet sich **3** unter sichtbarer Gasentwicklung in schwarzen, metallglänzenden Kristallen am Einleitungsrohr sowie an der Schlenkrohrwandung ab. Um die Kristallbildung nicht zu unterdrücken, soll die Lösung während der Reaktion nur schwach gerührt werden (Magnetrührstab!). Nach 4–5 h ist die Gasentwicklung beendet; der NO-Strom wird abgestellt. Nach Abkühlen auf 80 – 90°C wird die überstehende, braune Lösung vorsichtig von den schwarzen Kristallen abdekantiert. Letztere werden dreimal mit warmem *n*-Hexan gewaschen und dann im Hochvakuum getrocknet.

Das so erhältliche Rohprodukt (ca. 700 mg, 80%) ist für Folgereaktionen rein genug. Analytisch reine Substanzproben sind durch Sublimation bei 180 – 220°C im Hochvakuum oder durch Soxhlet-Extraktion aus heissem Benzol mit nachfolgender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Diethylether erhältlich. Kristallines **3** ist unbegrenzt luftstabil, in Lösung jedoch etwas oxidationsempfindlich. Die Verbindung ist mässig löslich in Methylenechlorid, Benzol, THF, Diethylether und Aceton und praktisch unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Ein definierter Schmelzpunkt ist bis mindestens 260°C nicht beobachtbar.

Gef.: C, 30.71; H, 2.53; N, 7.02; Ru, 51.35. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ru}_2$ (392.33) ber.: C, 30.61; H, 2.57; N, 7.14; Ru, 51.52%. Molmasse 394 (EI-Massenspektrum).

2. μ -Methylen-bis[(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosylruthenium](Ru–Ru) (**5a**)

Eine auf -78°C gekühlte Suspension von 540 mg (1.4 mmol) **3** in 50 ml THF wird mit 8 ml einer ca. 1 M Lösung von Diazomethan in Diethylether versetzt. Die Reaktionsmischung wird unter magnetischem Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt; dabei treten Gasentwicklung und Rotbraunfärbung der Lösung auf. Nach Abdampfen der flüchtigen Anteile im Ölpumpenvakuum wird der Rückstand mit 40 ml n-Hexan extrahiert. Der Extrakt wird über Filterwatte filtriert, im Vakuum auf etwa die Hälfte seines Volumens eingengt und dann bei -35°C der Kristallisation überlassen. Dabei erhält man 540 mg (95%) rotbraunes, kristallines, luftstabiles **5a** (Fp. $129-130^\circ\text{C}$).

Gef.: C, 32.60; H, 2.90; N, 6.80; Ru, 49.60. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ru}_2$ (406.36) ber.: C, 32.51; H, 2.98; N, 6.89; Ru, 49.74%. Molmasse 408 (EI-Massenspektrum).

3. μ -Ethyliden-bis[(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosylruthenium](Ru–Ru) (**5b**)

Eine Suspension von 140 mg (0.36 mmol) **3** in 25 ml Tetrahydrofuran wird bei -78°C unter kräftigem Rühren mit einem deutlichen Überschuss einer etherischen Lösung von Diazoethan versetzt; die anfangs grüne Lösung färbt sich dabei unter Gasentwicklung braun. Man erwärmt langsam (ca. 45 min) auf Raumtemperatur und zieht die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum ab. Der verbleibende schwarze Rückstand wird mit 50 ml n-Hexan extrahiert. Der Hexanextrakt wird im Vakuum auf die Hälfte des Volumens eingengt und bei -35°C der Kristallisation überlassen. Die Ausbeute der so erhältlichen schwarzen, luftstabilen Kristalle, die in allen gebräuchlichen organischen Solventien gut löslich sind, beträgt 140 mg (92%). Fp. 136°C .

Gef.: C, 34.44; H, 3.49; N, 6.54. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ru}_2$ (422.24) ber.: C, 34.14; H, 3.34; N, 6.63%. Molmasse 422 (massenspektrometrisch).

Auszug aus dem Massenspektrum (70 eV). m/e 422 (rel. Int. 39%), $[\text{Cp}_2\text{-Ru}_2(\text{NO})_2(\text{C}_2\text{H}_4)]^{\dagger\dagger}$; 394 (35%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{NO})_2]^{\dagger\dagger}$; 364 (70%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{NO})]^{\dagger\dagger}$; 334 (17%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2]^{\dagger\dagger}$; 232 (44%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}]^{\dagger\dagger}$; 167 (100%), $[\text{CpRu}]^{\dagger\dagger}$.

4. μ -Propyliden-bis[(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosylruthenium](Ru–Ru) (**5c**)

Eine kräftig gerührte Suspension von 130 mg (0.33 mmol) **3** in 25 ml Tetrahydrofuran wird bei -78°C mit einem Überschuss der Diazoverbindung **4c** in 35 ml Diethylether versetzt. Unter sofort einsetzender N_2 -Entwicklung erfolgt ein Farbumschlag von grün nach braun. Man lässt die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur kommen (ca. 30 min), zieht die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum ab und extrahiert den so erhaltenen schwarzen Rückstand mit 50 ml n-Hexan. Der Extrakt wird auf die Hälfte des Volumens eingengt und bei -35°C der Kristallisation überlassen. Die in einer Ausbeute von 125 mg (87%) anfallenden schwarzen, metallisch glänzenden Kristalle schmelzen bei 128°C und lösen sich gut in allen gebräuchlichen organischen Solventien.

Gef.: C, 36.30; H, 3.81; N, 6.53. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ru}_2$ (436.3) ber.: C, 35.78; H, 3.69; N, 6.42%. Molmasse 436 (massenspektrometrisch).

Auszug aus dem Massenspektrum (70 eV). m/e 436 (rel. Int. 31%), $[\text{Cp}_2\text{-Ru}_2(\text{NO})_2(\text{C}_3\text{H}_6)]^{\dagger\dagger}$; 406 (44%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{NO})(\text{C}_3\text{H}_6)]^{\dagger\dagger}$; 394 (61%), $[\text{Cp}_2\text{-Ru}_2(\text{NO})_2]^{\dagger\dagger}$; 364 (100%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{NO})]^{\dagger\dagger}$; 334 (52%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2]^{\dagger\dagger}$; 232 (100%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}]^{\dagger\dagger}$; 167 (22%), $[\text{CpRu}]^{\dagger\dagger}$.

5. μ -Pentyliden-bis[(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosylruthenium](Ru–Ru) (5e)

Zu einer Suspension von 120 mg (0.31 mmol) **3** in 40 ml Tetrahydrofuran gibt man bei -78°C 15 ml einer etherischen Lösung von 1-Diazopentan (Überschuss), wobei die grüne Farbe der Lösung unter zügiger Gasentwicklung (N_2) nach braun umschlägt. Man lässt die Lösung auf Raumtemperatur kommen und zieht die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum ab. Der resultierende schwarze Rückstand wird zur Reinigung aus n-Pentan bei -78°C umkristallisiert. Ausbeute: 132 mg (92%). Die schwarzen, metallisch glänzenden Kristalle lösen sich gut in allen gebräuchlichen organischen Solventien. Fp. $92\text{--}94^\circ\text{C}$.

Gef.: C, 39.05; H, 4.36; N, 5.86. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ru}_2$ (464.32) ber.: C, 38.80; H, 4.34; N, 6.03%. Molmasse 464 (massenspektrometrisch).

Auszug aus dem Massenspektrum (70 eV). m/e 464 (rel. Int. 13%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{NO})_2(\text{C}_5\text{H}_{10})]^\dagger$; 434 (18%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{NO})(\text{C}_5\text{H}_{10})]^\dagger$; 394 (44%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{NO})_2]^\dagger$; 364 (57%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{NO})]^\dagger$; 334 (26%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2]^\dagger$; 232 (100%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}]^\dagger$; 167 (18%), $[\text{CpRu}]^\dagger$.

6. μ -Vinylmethylen-bis[(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosylruthenium](Ru–Ru) (5f)

Eine Suspension von 110 mg (0.28 mmol) **3** in 30 ml Tetrahydrofuran wird bei -78°C mit 20 ml einer etherischen Lösung von Vinyl Diazomethan (Überschuss) versetzt. Unter heftiger Gasentwicklung (N_2) färbt sich die anfangs grüne Lösung braun. Man lässt unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmen (ca. 30 min), zieht die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum ab und kristallisiert den verbleibenden Rückstand aus n-Hexan bei -35°C um. Die in einer Ausbeute von 115 mg (95%) erhältlichen dunkelroten Kristalle schmelzen bei 128°C und lösen sich ausgezeichnet in allen gebräuchlichen organischen Solventien.

Gef.: C, 36.65; H, 3.46; N, 6.49. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ru}_2$ (434.25) ber.: C, 35.96; H, 3.25; N, 6.45%. Molmasse 434 (massenspektrometrisch, FD).

Auszug aus dem Massenspektrum (70 eV). m/e 404 (rel. Int. 71%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{NO})(\text{C}_3\text{H}_4)]^\dagger$; 374 (55%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{C}_3\text{H}_4)]^\dagger$; 364 (55%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{NO})]^\dagger$; 334 (34%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2]^\dagger$; 232 (38%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}]^\dagger$; 167 (100%), $[\text{CpRu}]^\dagger$.

7. μ -Ethoxycarbonylmethylen-bis[(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosylruthenium](Ru–Ru) (5g)

Eine Suspension von 200 mg (0.51 mmol) **3** in 50 ml Tetrahydrofuran wird bei -78°C mit 1 ml (Überschuss) Diazoessigsäure-ethylester versetzt. Die anfangs grüne Lösung färbt sich unter N_2 -Entwicklung braun. Man lässt innerhalb von 30 min auf Raumtemperatur erwärmen, zieht sodann das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum ab und entfernt letzte Reste der Diazoverbindung im Hochvakuum. Der so erhaltene Rückstand wird aus n-Hexan bei -35°C umkristallisiert. Ausb. 208 mg (85%). Die schwarzen Kristalle schmelzen bei $110\text{--}112^\circ\text{C}$, lösen sich gut in allen gebräuchlichen organischen Solventien und sind an der Luft längere Zeit stabil.

Gef.: C, 36.00; H, 3.65; N, 5.78. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ru}_2$ (480.27) ber.: C, 35.01; H, 3.36; N, 5.83%. Molmasse 480 (massenspektrometrisch).

Auszug aus dem Massenspektrum (70 eV). m/e 480 (rel. Int. 36%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{NO})_2(\text{CHCOOC}_2\text{H}_5)]^\dagger$; 450 (72%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{NO})(\text{CHCOOC}_2\text{H}_5)]^\dagger$; 420 (43%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{CHCOOC}_2\text{H}_5)]^\dagger$; 391 (43%) $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{CHCOO})]^\dagger$; 378 (100%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{CO}_2)]^\dagger$; 347 (100%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{CH})]^\dagger$; 334 (43%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2]^\dagger$; 232 (43%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}]^\dagger$; 167 (93%), $[\text{CpRu}]^\dagger$; 364 (65%) $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{NO})]^\dagger$.

8. μ -Diphenylmetylen-bis[(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosylruthenium](Ru–Ru) (**5h**)

Eine Suspension von 150 mg (0.38 mmol) **3** in 50 ml Tetrahydrofuran wird bei -78°C tropfenweise mit 74 mg (0.38 mmol) der Diazoverbindung in 25 ml Tetrahydrofuran versetzt, wobei unter leichter Gasentwicklung ein Farbumschlag von grün nach braun eintritt. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen, zieht das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum ab und extrahiert den festen Rückstand mit n-Hexan. Beim Abkühlen des Extraktes auf -78°C kristallisiert das Produkt aus. Ausb. 170 mg (80%). Die schwarzen, luftstabilen Kristalle schmelzen bei $192\text{--}194^\circ\text{C}$ und lösen sich gut in allen gebräuchlichen organischen Solventien.

Gef.: C, 49.67; H, 3.60; N, 4.86. $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ru}_2$ (560.41) ber.: C, 49.29; H, 3.59; N, 4.99%.

Auszug aus dem Massenspektrum (70 eV). m/e 530 (rel. Int. 31%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{NO})(\text{C}[\text{C}_6\text{H}_5]_2)]^{\pm}$; 500 (31%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{C}[\text{C}_6\text{H}_5]_2)]^{\pm}$; 334 (22%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2]^{\pm}$; 232 (22%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}]^{\pm}$; 167 (100%), $[\text{CpRu}]^{\pm}$.

9. μ -[Bis(*t*-butoxycarbonyl)methylen]-bis[(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosylruthenium](Ru–Ru) (**5i**)

Eine Suspension von 150 mg (0.38 mmol) **3** in 50 ml Tetrahydrofuran wird bei -78°C tropfenweise mit 92 mg (0.38 mmol) der Diazoverbindung **4i** in 30 ml Tetrahydrofuran versetzt, wobei keine sichtbare Gasentwicklung oder Farbänderung festzustellen ist. Anschliessend lässt man unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen. Bei ca. 0°C beobachtet man eine Farbänderung von grün nach braun. Man lässt noch eine 30 min rühren, zieht dann das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum ab und extrahiert den festen Rückstand mit n-Hexan. Der Extrakt wird auf die Hälfte des Volumens eingengt und bei -35°C der Kristallisation überlassen. Die in einer Ausbeute von 196 mg (85%) anfallenden, braunen Kristalle sind luftstabil, schmelzen bei $208\text{--}210^\circ\text{C}$ und lösen sich gut in polaren organischen Solventien, aber nur mässig in n-Hexan.

Gef.: C, 41.51; H, 4.68; N, 4.52. $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6\text{Ru}_2$ (608.43) ber.: C, 41.46; H, 4.64; N, 4.60%. Molmasse 608 (massenspektrometrisch).

Auszug aus dem Massenspektrum (70 eV). m/e 608 (rel. Int. 40%). $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{NO})_2\{\text{COOC}(\text{CH}_3)_3\}_2]^{\pm}$; 578 (100%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{NO})\{\text{COOC}(\text{CH}_3)_3\}_2]^{\pm}$; 521 (60%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{NO})\{\text{COOC}(\text{CH}_3)_3\}(\text{CO}_2)]^{\pm}$; 464 (70%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}(\text{NO})\{\text{COOC}(\text{CH}_3)_3\}_2]^{\pm}$; 420 (60%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{NO})\{\text{CO}_2\}]^{\pm}$; 376 (80%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{NO})(\text{C})]^{\pm}$; 364 (100%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2(\text{NO})]^{\pm}$; 334 (70%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}_2]^{\pm}$; 232 (90%), $[\text{Cp}_2\text{Ru}]^{\pm}$; 167 (70%), $[\text{CpRu}]^{\pm}$.

10. μ -(2,2,2-Trifluorethyliden)-bis[(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosylruthenium](Ru–Ru) (**5k**)

Eine kräftig gerührte Suspension von 120 mg (0.31 mmol) **3** in 50 ml THF wird bei -78°C mit einem Überschuss von frisch dargestellter Diazoverbindung **4k** (aus 2 g 2,2,2-Trifluorethylammoniumchlorid) in 30 ml Diethylether versetzt. Es ist keinerlei Gasentwicklung oder Farbänderung zu beobachten. Man lässt langsam auf Raumtemperatur erwärmen, wobei bei 0°C ein Farbwechsel von grün nach braunrot auftritt. Nach 1/2 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen und der Rückstand bei -35°C aus n-Hexan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 136 mg (92%). Schwarze, metallisch glänzende, luftstabile Kristalle, die sehr gut in allen gebräuchlichen organischen Solventien löslich sind. Fp. 168°C .

Gef.: C, 30.80; H, 2.41; N, 5.64; F, 11.84; Ru, 42.27; $C_{12}F_3H_{11}N_2O_2Ru_2$ (476.22) ber.: C, 30.27; H, 2.33; N, 5.88; F, 11.96; Ru, 42.45%. Molmasse 476 (massenspektrometrisch).

Auszug aus dem Massenspektrum (70 eV). m/e 476 (rel. Int. 32%), $[Cp_2Ru_2(NO)_2(CHCF_3)]^+$; 446 (32%), $[Cp_2Ru_2(NO)(CHCF_3)]^+$; 426 (32%), $[Cp_2Ru_2(NO)_2(CHF)]^+$; 416 (16%), $[Cp_2Ru_2(CHCF_3)]^+$; 394 (23%), $[Cp_2Ru_2(NO)_2]^+$; 364 (14%), $[Cp_2Ru_2NO]^+$; 334 (20%), $[Cp_2Ru_2]^+$; 232 (100%), $[Cp_2Ru]^+$; 167 (49%), $[CpRu]^+$.

11. μ -Butyliden-bis[(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosylruthenium](Ru–Ru) (5d)

Eine Suspension von 150 mg (0.38 mmol) **3** in 30 ml Tetrahydrofuran wird im Isopropanol/Trockeneis-Kältebad auf $-78^\circ C$ abgekühlt und bei dieser Temperatur mit einem deutlichen Überschuss einer etherischen Lösung von Diazobutan versetzt, wobei die grüne Farbe der Lösung unter Gasentwicklung (N_2) nach rot umschlägt. Man lässt die Lösung auf Raumtemperatur kommen, zieht das Solvens im Ölpumpenvakuum ab und kristallisiert den Rückstand aus n-Hexan bei -35 bis $-78^\circ C$ um. Die in einer Ausbeute von 152 mg (89%) anfallenden schwarzen, metallisch glänzenden Kristalle lösen sich gut in allen gebräuchlichen organischen Solventien. Fp. $94-96^\circ C$.

Gef.: C, 37.62; H, 4.19; N, 6.37. $C_{14}H_{18}N_2O_2Ru_2$ (450.3) ber.: C, 37.34; H, 4.03; N, 6.22%. Molmasse 450 (massenspektrometrisch).

Auszug aus dem Massenspektrum (70 eV). m/e 450 (rel. Int. 39%), $[Cp_2Ru_2(NO)_2C_4H_6]^+$; 420 (47%), $[Cp_2Ru_2(NO)C_4H_6]^+$; 390 (54%), $[Cp_2Ru_2C_4H_6]^+$; 394 (54%), $[Cp_2Ru_2(NO)_2]^+$; 364 (77%), $[Cp_2Ru_2(NO)]^+$; 334 (70%), $[Cp_2Ru_2]^+$; 232 (100%), $[Cp_2Ru]^+$, 167 (77%), $[CpRu]^+$.

12. μ, η^1 -Cyclopentadienyliden-bis[(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosylruthenium](Ru–Ru) (5l)

Zu einer Suspension von 150 mg (0.38 mmol) **3** in 30 ml Tetrahydrofuran gibt man bei $-78^\circ C$ eine benzolische Lösung von Diazocyclopentadien (Überschuss). Beim langsamen Erwärmen schlägt bei ungefähr $0^\circ C$ die anfangs grüne Farbe der Lösung nach braunrot um. Man lässt die Lösung auf Raumtemperatur kommen, zieht das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum ab und kristallisiert den Rückstand bei $-35^\circ C$ aus n-Hexan um. Ausbeute 198 mg (95%). Schwarze, metallisch glänzende Kristalle, die bei $172-174^\circ C$ schmelzen und in allen gebräuchlichen organischen Solventien gut löslich sind.

Gef.: C, 39.60; H, 3.33; N, 5.99. $C_{15}H_{14}N_2O_2Ru_2$ (458.23) ber.: C, 39.32; H, 3.08; N, 6.11%. Molmasse 458 (massenspektrometrisch).

Auszug aus dem Massenspektrum (70 eV). m/e 458 (rel. Int. 25%), $[Cp_2Ru_2(NO)_2(C_5H_4)]^+$; 428 (71%), $[Cp_2Ru_2(NO)(C_5H_4)]^+$; 398 (96%), $[Cp_2Ru_2(C_5H_4)]^+$; 394 (71%), $[Cp_2Ru_2(NO)_2]^+$; 364 (50%), $[Cp_2Ru_2(NO)]^+$; 346 (42%), $[Cp_2Ru_2C]^+$; 334 (30%), $[Cp_2Ru_2]^+$; 232 (75%), $[Cp_2Ru]^+$; 167 (100%), $[CpRu]^+$.

13. μ -Cyclopentyliden-bis[(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosylruthenium](Ru–Ru) (5p)

100 mg (0.25 mmol) **3** werden unter Rühren in 40 ml Tetrahydrofuran suspendiert und bei Raumtemperatur mit 1 ml frisch destilliertem Cyclopentanon-hydraxon sowie 2 g aktiviertem Mangandioxid versetzt. Starke Gasentwicklung und Rotfärbung der Lösung zeigen die Reaktion an. Nach 2 h filtriert man vom überschüssigen

Oxidationsmittel ab und entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Der verbleibende Rückstand wird durch Sublimation der öligen Verunreinigungen (N_2 -gekühlter Sublimationsfinger) bei 30–40°C im Hochvakuum gereinigt. Das bereits analysenreine Produkt wird aus n-Hexan bei –35°C umkristallisiert. Ausbeute: 105 mg (90%). Dunkelrote, an der Luft völlig stabile Kristalle. Fp. 132°C. Vorzüglich löslich in allen gebräuchlichen organischen Solventien. Die dunkelroten Lösungen sind mehrere Stunden an Luft haltbar.

Gef.: C, 39.16; H, 4.05; N, 6.07. $C_{15}H_{18}N_2O_2Ru_2$ (462.44) ber.: C, 38.96; H, 3.92; N, 6.08%. Molmasse 462 (massenspektrometrisch).

14. μ -Cyclohexyliden-bis[(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosylruthenium](Ru–Ru) (5g)

Eine Suspension aus 270 mg (0.68 mmol) 3 in 50 ml Tetrahydrofuran versetzt man mit 2 ml (Überschuss) frisch destilliertem Cyclohexanon-hydrazon. Unter kräftigem Rühren werden der Reaktionsmischung 3 g MnO_2 zugesetzt. Unter starker N_2 -Entwicklung schlägt die Farbe der Lösung von olivgrün nach rot um. Man lässt noch 2 h bei Raumtemperatur rühren, filtriert sodann über Filterflocken ab, und dampft die flüchtigen Anteile im Ölpumpenvakuum ein. Die öligen Verunreinigungen werden durch mehrstündige Sublimation (40°C; Hochvak.) aus dem Reaktionsprodukt entfernt. Der nun feste Rückstand wird aus ca. 20 ml n-Hexan bei –35°C umkristallisiert. Ausb. 290 mg (89%). Rotbraune, sehr feine Kristallnadeln, die bei 145°C schmelzen. Im festen sowie gelösten Zustand ist die Verbindung vollkommen luftstabil. Gut löslich in allen gebräuchlichen organischen Solventien.

Gef.: C, 40.37; H, 4.21; N, 5.83. $C_{16}H_{20}N_2O_2Ru_2$ (476.61) ber.: C, 40.32; H, 4.23; N, 5.90%. Molmasse 476 (massenspektrometrisch).

15. μ -Cyclooctyliden-bis[(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosylruthenium](Ru–Ru) (5r)

Zu einer Suspension aus 100 mg (0.25 mmol) 3 in 40 ml Tetrahydrofuran pipettiert man 1 ml (Überschuss) frisch destilliertes Cyclooctanon-hydrazon. Unter kräftigem Rühren werden 2 g aktiviertes MnO_2 zugegeben, wobei sofort eintretende N_2 -Entwicklung und Farbänderung die Reaktion anzeigen. Nach 2 h wird filtriert, das Tetrahydrofuran eingeeengt und die Komplexverbindung durch Sublimation der öligen Verunreinigungen bei 40°C im Hochvakuum gereinigt. Das analysenreine Produkt kristallisiert aus n-Hexan/THF (20/1) bei –35°C. Ausbeute 118 mg (92%). Kleine, dunkelrote Kristalle, die bei 152°C schmelzen. Die Kristalle sowie die Lösungen sind an der Luft mehrere Stunden stabil. Die Löslichkeit der Verbindung ist in allen organischen Solventien mit Ausnahme von n-Hexan vorzüglich.

Gef.: C, 43.10; H, 4.88; N, 5.37. $C_{18}H_{24}N_2O_2Ru_2$ (504.40) ber.: C, 42.86; H, 4.80; N, 5.55%. Molmasse 504 (massenspektrometrisch).

16. [μ -Schwefeldioxid(S)]-bis[(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosylruthenium](Ru–Ru) (5s)

Durch eine auf 0°C gekühlte Lösung von 150 mg (0.38 mmol) 3 in 50 ml Tetrahydrofuran leitet man einen kräftigen Strom von Schwefeldioxidgas, wobei die Lösungsfarbe innerhalb von 1–2 min von grün nach rot umschlägt. Die Lösung wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt und der feste, rote Rückstand aus Methylenchlorid/Diethylether 3/1 bei –35°C umkristallisiert. Die tiefroten Kristalle, die sich über 200°C unter Gasentwicklung zersetzen, lösen sich mässig in n-Hexan, dagegen gut bis sehr gut in allen anderen organischen Solventien.

Gef.: C, 26.6; H, 2.2; N, 6.0. $C_{10}H_{10}N_2O_4SRu_2$ (456.39) ber.: C, 26.3; H, 2.2; N, 6.1%.

IR (cm^{-1} , KBr): 3060s ($\nu(CH)$,cp); 1730sst ($\nu(NO)$); weitere typische Banden: 1430s, 1350s, 1030st, 990s, 810s.

17. μ -Formylmetylen-bis[(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosylruthenium](Ru–Ru) (5t)

Eine auf $-78^\circ C$ gekühlte Suspension von 270 mg (0.70 mmol) 3 in 30 ml Tetrahydrofuran wird mit überschüssigem Formyldiazomethan (4t) [45] versetzt und unter magnetischem Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei bildet sich unter Gasentwicklung eine rotbraune Lösung. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur werden das Lösungsmittel und unverbrauchte Diazoverbindung im Wasserstrahlvakuum abgedampft. Der verbleibende braune Rückstand wird aus Methylenchlorid/Diethylether (1 + 5 Vol.-Teile) bei $-25^\circ C$ umkristallisiert. Man erhält nach Waschen der rotbraunen Kristalle mit n-Hexan und Trocknung im Hochvakuum 275 mg (91%) analysenreines Produkt 5t. Der kristallin weitgehend luftbeständige Komplex schmilzt bei 201 – $203^\circ C$ unter Zersetzung und ist in n-Hexan kaum, in Benzol und Diethylether gut und in allen noch stärker polaren organischen Solventien sehr gut löslich.

Gef.: C, 32.98; H, 3.01; N, 6.22. $C_{12}H_{12}N_2O_3Ru_2$ (434.38) ber.: C, 33.18; H, 2.79; N, 6.45%. Molmasse 436 (massenspektrometrisch, EI-Spektrum).

IR: 1763m-st, 1716sst ($\nu(NO)$), 1622st ($\nu(CO)$) [CH_2Cl_2]; 1759m, 1713sst ($\nu(NO)$); 1641st ($\nu(CO)$) [THF]; 2800s, 2710s ($\nu(CH)$ der Formylgruppe), 1737st, 1695sst ($\nu(NO)$), 1629 sst ($\nu(CO)$) [KBr].

1H -NMR: (270 MHz, $CDCl_3$, $25^\circ C$): $\delta(C_5H_5)$ 5.35, 5.39 [$2 \times s$, 10H; *trans*-Isomer], 5.37 [s, 10H; *cis*-Isomer]; $\delta(CH)$ 7.64 [d, 1H; $^3J(H,H)$ 7.9 Hz; *trans*-Isomer], 8.17 [d, 1H; $^3J(H,H)$ 8.3 Hz; *cis*-Isomer]; $\delta(CHO)$ 9.07 [d, 1H; $^3J(H,H)$ 7.9 Hz; *trans*-Isomer]; 8.66 [d, 1H; $^3J(H,H)$ 8.3 Hz; *cis*-Isomer]. Das *cis/trans*-Isomerenverhältnis beträgt 26/74 (ca. 1/3). Die in Lit. 11b angegebenen Daten des eisenanalogen Formylmetylen-Komplexes [μ -C(H)CHO][(η^5 - C_5H_5)Fe(NO)] $_2$ bedürfen einer Korrektur wie folgt: 1H -NMR (270 MHz, Toluol- d_8 , $-40^\circ C$): $\delta(C_5H_5)$ 4.46 [s, 10H; *trans*-Isomer], 4.17 [s, 10H; *cis*-Isomer]; $\delta(CH)$ 8.21 [d, 1H; $^3J(H,H)$ 8.8 Hz; *trans*-Isomer]; 8.58 [d, 1H; $^3J(H,H)$ 9.3 Hz; *cis*-Isomer]; $\delta(CHO)$ 9.44 [d, 1H; $^3J(H,H)$ 8.8 Hz, *trans*-Isomer], 9.25 [d, 1H; $^3J(H,H)$ 9.3 Hz, *cis*-Isomer]. Das *cis/trans* Isomerenverhältnis beträgt 19/81 (ca. 1/4.3).

18. [(μ -Hydrido)(μ -metylen)bis{(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosylruthenium} (Ru–Ru)]-Tetrafluoroborat (6a)

Zu einer Lösung von 50 mg (0.12 mmol) 5a in 4 ml Diethylether gibt man unter kräftigem Rühren bei Raumtemperatur langsam 3 Tropfen Tetrafluoroborsäure (54-proz. Lösung in Diethylether). Dabei fällt sofort ein ockerfarbener Niederschlag aus. Dieser Niederschlag wird nach beendeter Fällung möglichst schnell über eine D3-Fritte filtriert, viermal mit je 3 ml Diethylether gewaschen und dann 2 h im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 56 mg (95%). Ockerfarbendes Pulver, das sich ab $50^\circ C$ allmählich dunkel färbt und sich schliesslich bei $140^\circ C$ zersetzt; ausserordentlich empfindlich gegenüber basischen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, *N,N*-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Acetonitril oder Aceton (langsame Deprotonierung zur neutralen Stammverbindung 5a), hingegen tagelang stabil in protischen Lösungsmitteln wie Nitromethan.

Gef.: C, 26.63; H, 2.68; N, 5.69. $C_{11}H_{13}BF_4N_2O_2Ru_2$ (494.17) ber.: C, 26.73; H, 2.65; N, 5.67%.

19. *[(μ -Ethyliden)(μ -hydrido)bis{(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosylruthenium} (Ru–Ru)]-Tetrafluoroborat (6b)*

Eine Lösung von 50 mg (0.12 mmol) **5b** in 4 ml Diethylether wird bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren langsam mit 3 Tropfen Tetrafluoroborsäure (54-proz. Lösung in Diethylether) versetzt. Der augenblicklich ausfallende ockerfarbene Niederschlag wird nach beendeter Fällung möglichst rasch über eine D3-Fritte filtriert, viermal mit je 3 ml Diethylether gewaschen und dann 2 h im Hochvakuum getrocknet. Das in 60 mg (96%) Ausbeute anfallende, ockerfarbene Pulver zeigt die gleiche Empfindlichkeit gegenüber basischen Solventien wie **6a** und ist in Nitromethan unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss mehrere Stunden haltbar. Beim Erwärmen setzt ab 60°C langsame Dunkelfärbung ein, bis bei 151°C Zersetzung eintritt.

Gef.: C, 28.23; H, 3.01; N, 5.39. $C_{12}H_{15}BF_4N_2O_2Ru_2$ (510.05) ber.: C, 28.26; H, 2.96; N, 5.49%.

20. *[(μ -Hydrido)(μ -methylen)bis{(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosylruthenium} (Ru–Ru)]-Trifluormethansulfonat (7a)*

Zu einer Lösung von 50 mg (0.12 mmol) **5a** in 4 ml Diethylether gibt man bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren langsam 3 Tropfen Trifluormethansulfonsäure. Der in Sekundenfrist ausfallende ockerfarbene Niederschlag wird sofort (!) über eine D3-Fritte filtriert, einmal mit 2 ml Diethylether und viermal mit jeweils 3 ml n-Hexan so rasch wie möglich säurefrei gewaschen und dann 4 h im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 65 mg (95%). Ockerfarbendes Pulver, das sich an Luft nach einiger Zeit unter Braunfärbung vollständig zersetzt. **7a** ist ausserordentlich empfindlich gegenüber basischen Solventien wie Tetrahydrofuran, *N,N*-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Acetonitril (sofortige und quantitative Bildung von **5a**). Das Produkt ist in Nitromethan stabil.

Gef.: C, 26.02; H, 2.43; N, 5.26. $C_{12}H_{13}F_3N_2O_5Ru_2S$ (558.29) ber.: C, 25.95; H, 2.18; N, 5.06%.

21. *[(μ -Ethyliden)(μ -hydrido)bis{(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosylruthenium} (Ru–Ru)]-Trifluormethansulfonat (7b)*

Durchführung dieser Protonierungsreaktion und Aufarbeitung erfolgen wie beim Trifluormethansulfonat **7a** beschrieben (vgl. Arbeitsvorschrift 20). Ausb. 65 mg (95%). Ockerfarbendes Pulver, das sich an Luft nach einiger Zeit unter Braunfärbung zersetzt. Beim Erwärmen tritt ab 60°C langsame Veränderung unter Braunfärbung ein, bis bei 107°C vollständige Zersetzung stattfindet. Das Produkt zeigt etwas geringere Empfindlichkeit gegenüber basischen Solventien als **6c** und ist in Nitromethan unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss mehrere Stunden haltbar.

Gef.: C, 26.84; H, 2.44; N, 4.87. $C_{13}H_{15}F_3N_2O_5Ru_2S$ (572.32) ber.: C, 27.28; H, 2.64; N, 4.87%.

22. *[(μ -Hydrido)(μ -methylen)bis{(η^5 -cyclopentadienyl)nitrosylruthenium} (Ru–Ru)]-Bromid (6c)*

Die Reaktion wird unter sinngemässer Anwendung der Arbeitsvorschrift 18

durchgeführt, jedoch müssen sämtliche Lösungen und Geräte auf -25°C thermostatisiert sein. Das Produkt muss nach erfolgter Fällung unverzüglich abfiltriert werden, da anderenfalls die Isomerisierung des gelben salzartigen Hydrido-Komplexes **6c** zur braunen, neutralen Bromo(methyl)-Verbindung **6d** erfolgt (vgl. nachfolgende Vorschrift).

Als Fällungsreagenz werden 6 Tropfen einer auf -25°C gekühlten und vorher bei Raumtemperatur mit gasförmigem Bromwasserstoff gesättigten Etherlösung verwendet. **6c** ist ein gelbes Pulver, das nur im Temperaturbereich um -25°C über einen ausreichenden Zeitraum haltbar ist; beim Aufwärmen tritt ab 0°C Braunfärbung unter Bildung des Bromo(methyl)-Komplexes **6d** ein. Auf eine elementaranalytische Charakterisierung musste wegen der ausgeprägten Temperaturempfindlichkeit verzichtet werden.

23. Bromo(methyl)-bis[(η^5 -cyclopentadienyl)(μ -nitrosyl)ruthenium](Ru–Ru) (**6d**)

Eine kräftig gerührte Lösung von 50 mg (0.12 mmol) **5a** in 4 ml Diethylether wird bei Raumtemperatur mit 6 Tropfen einer mit Bromwasserstoffgas gesättigten etherischen Lösung versetzt. Dabei fällt nach Zugabe der ersten Tropfen der HBr-Lösung ein zunächst hellgelber Niederschlag aus, der sich bei weiterer Zugabe von Säure tiefbraun färbt. Nach beendeter Fällung wird der Niederschlag über eine D3-Frite filtriert, viermal mit je 2 ml Diethylether säurefrei gewaschen und zuletzt 3 h im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 48 mg (98%). **6d** ist ein tiefbraunes Pulver, das sich ab 205°C langsam zersetzt und mit Ausnahme von Nitromethan und Aceton in den meisten gebräuchlichen organischen Solventien kaum löslich ist.

Gef.: C, 26.86; H, 2.93; N, 5.44. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{Ru}_2$ (489.14) ber.: C, 27.01; H, 2.67; N, 5.72%. Molmasse 488 (FD-Massenspektrum; aus Aceton-Lösung).

24. Thermolyseexperimente

Durchführung. Die Thermolysen wurden in kleinen mit Septen verschlossenen Schlenkrohren mit ca. 5 ml Inhalt bzw. mit Septen verschlossenen Probefläschchen für die Head-Space-Analyse (Volumen ca. 9 ml) durchgeführt. Die Proben wurden unter Ausschluss von Luftsauerstoff in N_2 -Atmosphäre (Glove-Box) abgefüllt und anschliessend evakuiert. Fe-Komplexe: 180°C , 15 min, Vakuum (ca. 4 Torr). Ru-Komplexe: Aufgrund der höheren Stabilität der Ru-Verbindungen wurden die Thermolysen bei 250°C , 30 min, durchgeführt (Vakuum, ca. 10^{-3} Torr).

Geräte. Gaschromatograph Sigma 3B (Perkin-Elmer) mit Datensystem Sigma 15 (Perkin-Elmer). Massenspektrometer Varian MAT CH 7 und Varian MAT CH 5.

Analysen

(a) *Alkane und Alkene bis C_5 .* Squalan-Säule, 100 m \times 0.25 mm, Stahlkapillare; Temperatur: 27°C , 30 min, isotherm; Trägergas N_2 , 0.5 ml/min; Injektor: 75°C ; Detektor: FID; Temperatur: 125°C ; Gase: H_2 , 65 ml/min; O_2 , 450 ml/min; Säule: Chromosorb 104, 3.3 m \times 1/8", 80/100 mesh; Temperatur: temperaturprogrammiert 50°C , 1 min, $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ – 150°C , 150°C 1 min. Trägergas: N_2 ; 25 ml/min; Injektor: 175°C ; Detektor FID: Temperatur: 200°C ; Gase: H_2 ; 65 ml/min; O_2 ; 450 ml/min.

(b) *Alkane und Alkene C_5/C_6 und grösser.* Polypropylenglykol-Säule UCON LB

550 X, 100 m × 0.25 mm, Stahlkapillare; Temperatur: 50°C bzw. 100°C 30 min isotherm und temperaturprogrammiert 50°C, 10 min, 5°C/min–100°C, 100°C 10 min; Trägergas: N₂, 0.5 ml/min; Injektor: 125°C; Detektor: FID; Temperatur: 175°C; Gase: H₂, 65 ml/min; O₂: 450 ml/min.

(c) *Kohlenmonoxid*. Säule: Molsieb 5 Å, 1.8 m × 1/8", 60/80 mesh; Temperatur: 100°C, 5 min, isotherm; Trägergas: N₂, 25 ml/min; Injektor: 125°C; Detektor FID, Ni-Hydriersäule: Temperatur 350°C; Gase: H₂, 65 ml/min; O₂, 450 ml/min.

Die Ergebnisse der Thermolysen sind in Tab. 5 zusammengefasst. Neben den dort aufgeführten Komplexen wurden die folgenden Derivate untersucht: (a) (μ -C₅H₆)[(η^5 -C₅H₈)Ru(NO)]₂ (**5p**): Methan (0.6%), Ethen (0.5%), Ethan (0.7%), Propen (1.5%), n-Butan (2.4%), Butene [16%; 1-Buten, *trans*-Buten(2) und *cis*-Buten(2)], Butadien(1.2) 5.3%), Cyclopentadien (3.4%), Pentadien (4.3%), Cyclopenten (65.1%). Im Rückstand wurde IR- und massenspektrometrisch die Verbindung **3** nachgewiesen. (b) (μ -C₆H₁₀)[(η^5 -C₅H₅)Ru(NO)]₂ (**5q**): Produkte in der Gasphase waren Cyclohexen (36%) und Cyclohexan (64%). Im Rückstand wurden massenspektrometrisch die Verbindung **3** sowie unverändertes **5q** nachgewiesen.

Dank

Diese Arbeit erfuhr grosszügige Unterstützung durch die Alexander von Humboldt-Stiftung, die Stiftung der Firma Messer-Griesheim, die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie, die Chemischen Werke Hüls AG, die HOECHST Aktiengesellschaft und die Herbert Quandt-Stiftung der VARTA AG. Hierfür danken wir an dieser Stelle herzlich. Mit besonderem Dank sind wir der Fa. Degussa AG verbunden, die durch zahlreiche Spenden von Ruthenium(III)-chlorid die vorliegende umfangreiche Arbeit erst möglich machte.

Literatur

- 1 P. Paetzold, K. Delpy, R.P. Hughes und W.A. Herrmann, Chem. Ber., im Druck.
- 2 Übersichtsartikel: W.A. Herrmann, Angew. Chem., 94 (1982) 118; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21 (1982) 117.
- 3 Zusammenfassungen: (a) W.A. Herrmann, Adv. Organomet. Chem., 20 (1982) 159; (b) W.A. Herrmann, J. Organomet. Chem., 250 (1983) 319; (c) J.E. Hahn, Progr. Inorg. Chem., 31 (1984) 205; (d) F.G.A. Stone, Angew. Chem., 96 (1984) 85; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1984) 89; (e) R. Hoffmann, Angew. Chem., 94 (1982) 725; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21 (1982) 711.
- 4 Neuere Beispiele: (a) Ch.P. Casey, P.J. Fagan und W.M. Miles, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 1134; (b) Ch.P. Casey und P.J. Fagan, *ibid.*, 104 (1982) 4950; (c) Ch.P. Casey, S.R. Marder und P.J. Fagan, *ibid.*, 105 (1983) 7197.
- 5 Neuere Beispiele: (a) W.A. Herrmann und Ch. Bauer, Organometallics, 1 (1982) 1101; (b) E.D. Morrison, G.R. Steinmetz, G.L. Geoffrey, W.C. Fultz und A.L. Rheingold, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 4104; (c) J.R. Shapley, D.S. Strickland, G.M. St. George, M.R. Churchill und C. Buno, Organometallics, 2 (1983) 185; (d) K.M. Motyl, J.R. Norton, C.K. Schauer und O.P. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 7325.
- 6 W.A. Herrmann, J. Plank, D. Riedel, M.L. Ziegler, K. Weidenhammer, E. Guggolz und B. Balbach, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 63 und die dort zitierte Literatur.
- 7 Zusammenfassungen: (a) A.F. Dyke, S.R. Finimore, S.A.R. Knox, P.J. Naish, A.G. Orpen, G.H. Riding und G.E. Taylor, in: M.H. Chisholm (Hrsgb.), Reactivity of Metal–Metal Bonds, ACS Symposium Series, Bd. 155, S. 259, American Chemical Society, Washington (D.C.) 1981; (b) S.A.R. Knox, Pure Appl. Chem., 56 (1984) 81.

- 8 R.A. Jones, G. Wilkinson, A.M.R. Galas, M.B. Hursthouse und K.M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 1771; (b) R.A. Jones, G. Wilkinson, I.J. Colquhoun, W. McFarlane, A.M.R. Galas und M.B. Hursthouse, *ibid.*, (1980) 2480.
- 9 S. Sabo, B. Chaudret, D. Gervais und R. Poilblanc, *Nouv. J. Chim.*, 5 (1981) 597.
- 10 Y.C. Lin, J.C. Calabrese und S.S. Wreford, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1679.
- 11 (a) W.A. Herrmann, Ch. Bauer und K.K. Mayer, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) C18; (b) W.A. Herrmann, C. Weber, M.L. Ziegler und C. Pahl, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 875.
- 12 R.E. Colborn, A.F. Dyke, S.A.R. Knox, K.A. Macpherson und A.G. Orpen, *J. Organomet. Chem.*, 239 (1982) C15.
- 13 W.A. Herrmann und J.L. Hubbard, *J. Organomet. Chem.*, 262 (1984) C46.
- 14 (a) H. Brunner, *J. Organomet. Chem.*, 14 (1968) 173; (b) J.L. Calderon, S. Fontana, E. Frauendorfer, V.W. Day und D.A. Iske, *ibid.*, 64 (1974) C16.
- 15 W.A. Herrmann und Ch. Bauer, *J. Organomet. Chem.*, 204 (1981) C21.
- 16 W.A. Herrmann und Ch. Bauer, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 14.
- 17 (a) W.A. Herrmann, Ch. Bauer, G.W. Kriechbaum, H. Kunkely, M.L. Ziegler, D. Speth und E. Guggolz, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 878; (b) W.A. Herrmann, J. Plank, Ch. Bauer, M.L. Ziegler, E. Guggolz und R. Alt, *Z. Anorg. Chem.*, 487 (1982) 85; (c) W. Kalcher, W.A. Herrmann, C. Pahl und M.L. Ziegler, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 69.
- 18 (a) D. Lloyd und M.J.C. Singer, *J. Chem. Soc. [London] C* (1971) 2939; (b) B.H. Freeman, G.S. Harries, B.W. Kennedy und D. Lloyd, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 912.
- 19 (a) H. Dürr, B. Heu, B. Rugel und G. Scheppers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 1257; (b) W. Ando, J. Suzuki, Y. Saiki und T. Mikita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 365.
- 20 W.A. Herrmann, *Pure Appl. Chem.*, 54 (1982) 65.
- 21 A.F. Dyke, S.A.R. Knox, K.A. Mead und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 861.
- 22 (a) W.A. Herrmann, J. Plank, M.L. Ziegler und P. Wülknitz, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 716; (b) W.A. Herrmann, Ch. Bauer und J. Weichmann, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) C21; (c) W.A. Herrmann, Ch. Bauer und J. Weichmann, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1271.
- 23 (a) Ch. Bauer und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) C13; (b) W.A. Herrmann, J.M. Huggins, B. Reiter und Ch. Bauer, *ibid.*, 214 (1981) C19; (c) W.A. Herrmann, J.M. Huggins, Ch. Bauer, M. Smischeck, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *ibid.*, 226 (1982) C59; (d) W.A. Herrmann, L.K. Bell, M.L. Ziegler, H. Pfisterer und C. Pahl, *ibid.*, 247 (1983) 39; (e) W.A. Herrmann, Ch. Bauer, M.L. Ziegler und H. Pfisterer, *ibid.*, 243 (1983) C54; (f) W.A. Herrmann, Ch. Bauer, J.M. Huggins, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *ibid.*, 258 (1983) 81; (g) W.A. Herrmann, J.M. Huggins, Ch. Bauer, M.L. Ziegler und H. Pfisterer, *ibid.*, 262 (1984) 253.
- 24 M.L. Ziegler und Th. Zahn, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 25 W.A. Herrmann, J. Plank, J.L. Hubbard, G.W. Kriechbaum, W. Kalcher, B. Koumbouris, G. Ihl, A. Schäfer, M.L. Ziegler, H. Pfisterer, C. Pahl, J.L. Atwood und R.D. Rogers, *Z. Naturforsch. T B*, 38 (1983) 1392.
- 26 A. Schäfer, Diplomarbeit, Universität Frankfurt 1983.
- 27 D.L. Davies, B.P. Gracey, V. Guerchias, S.A.R. Knox und A.G. Orpen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.
- 28 W.A. Herrmann und A. Schäfer, unveröffentlichte Ergebnisse, 1984.
- 29 (a) R. Colton und R.H. Farthing, *Aust. J. Chem.*, 24 (1971) 903; (b) W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele: *Metallorganische Komplexverbindungen*, in G. Brauer (Hrsgb.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., 3. Band, S. 1799ff., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- 30 Th.I. DeBoer und H.J. Backer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 73 (1954) 229; vgl. Th.I. DeBoer und H.J. Backer, *Org. Synth. Coll. Vol. IV*, (1963) 250.
- 31 E.A. Werner, *J. Chem. Soc.*, 115 (1919) 1093.
- 32 Analoge Darstellung wie in Lit. 33 angegeben.
- 33 D.W. Adamson und J. Kenner, *J. Chem. Soc.*, (1935) 286.
- 34 A.F. McKay, W.L. Ott, G.W. Taylor, M.N. Buchanan und J.F. Crooker, *Can. J. Chem.*, 28B (1950) 683.
- 35 R.G. Salomon, M.F. Salomon und T.R. Heyne, *J. Org. Chem.*, 40 (1975) 756; vgl. B. Koumbouris, Diplomarbeit, Universität Frankfurt am Main 1983.
- 36 Präparat der Fa. E. Merck, Darmstadt.
- 37 H. Staudinger, E. Anthes und F. Pfenniger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 49 (1916) 1928.

- 38 (a) M. Regitz, J. Hocker und A. Liedhegener, *Org. Synth.*, 48 (1969) 36; (b) B.W. Peace, F.C. Carman und D.S. Wulfman, *Synthesis* (1971) 658.
- 39 H. Gilman und R.G. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65 (1943) 1458.
- 40 (a) M. Regitz und A. Liedhegener, *Tetrahedron* 23 (1967) 2701; (b) W.A. Herrmann und M. Huber, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3124.
- 41 W.A. Herrmann und M. Huber, *J. Organomet. Chem.*, 140 (1977) 55; vgl. D.J. Cram und R.D. Partos, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1273.
- 42 A. Schönberg, W.I. Awad und N. Latif, *J. Chem. Soc. [London] A* (1951) 1368.
- 43 M. Regitz, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 2742.
- 44 J. Attenburrow, A.F.B. Cameron, J.H. Chapman, R.M. Evans, B.A. Hems, A.B.A. Jansen und T. Walker, *J. Chem. Soc. [London]* (1952) 1104.
- 45 J. Hooz und G.F. Morrison, *Org. Prep. Proc. Int.* 3 (1971) 227; K.-P. Zeller, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 678; W. Kalcher, Dissertation, Universität Frankfurt am Main, 1984.