

Journal of Organometallic Chemistry, 365 (1989) 351–361
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09548

Ruthenium-Komplexe mit Diazadienen

X *. Cycloheptatrien als Dienyl-yl-ligand am Ruthenium

Heindirk tom Dieck *, Ingo Kleinwächter, Erhard T.K. Haupt und Dörte Bolze-Kuhrt

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

(Eingegangen den 26. September 1988)

Abstract

The bridge splitting reaction of $[(\text{c-C}_7\text{H}_8)\text{RuCl}_2]_2$ by piperidine ($\text{R}''\text{NH}_2$) is different from the reaction of its oligomeric counterparts chloro-olefin-ruthenium complexes which give the corresponding hydrido complexes in that it gives the very reactive piperidido complex $[(\text{R}''_2\text{N})\text{Ru}(\text{c-C}_7\text{H}_8)(\text{R}''_2\text{NH})_2\text{Cl}]$ (**2**). Displacement of $\text{R}''_2\text{NH}$ from **2** with diazadienes ($\text{DAD} = \text{RN}=\text{CR}'-\text{CR}'=\text{NR}$) affords the new complexes $[(\text{R}''_2\text{N})\text{Ru}(\text{c-C}_7\text{H}_8)(\text{DAD})\text{Cl}]$ (**6**). A detailed NMR analysis reveals an unexpected conformation and bonding type of the cycloheptatriene: Five carbon atoms of the olefinic system form a π -bonding dienyl system, while the sixth sp^2 center forms a localized bond to the metal. Complexes with not-too-bulky DAD ligands exhibit the presence of a second isomer (**7**), probably a rotational isomer with the olefinic ligand in the same conformation.

Zusammenfassung

Die Brückenspaltung von $[(\text{c-C}_7\text{H}_8)\text{RuCl}_2]_2$ mit Piperidin ($\text{R}''\text{NH}_2$) ergibt den äußerst reaktiven Piperidido-Komplex $[(\text{R}''_2\text{N})\text{Ru}(\text{c-C}_7\text{H}_8)(\text{R}''_2\text{NH})_2\text{Cl}]$ (**2**) im Unterschied zur Reaktion anderer oligomerer Chloro-olefin-ruthenium-Komplexe, bei denen statt dessen entsprechende Hydrid-Komplexe entstehen. Die Verdrängung von $\text{R}''_2\text{NH}$ aus **2** durch Diazadiene ($\text{DAD} = \text{RN}=\text{CR}'-\text{CR}'=\text{NR}$) liefert die neuen Verbindungen $[(\text{R}''_2\text{N})\text{Ru}(\text{c-C}_7\text{H}_8)(\text{DAD})\text{Cl}]$ (**6**). Eine detaillierte NMR-Studie läßt eine unerwartete Konformation und Bindungsart erkennen: Fünf C-Atome des Olefins bilden ein π -gebundenes Dienyl-System, wohingegen das sechste sp^2 -Zentrum eine lokalisierte Bindung zum Metall eingeht. Komplexe mit sterisch nicht zu anspruchsvollen DAD-Liganden zeigen die Anwesenheit eines zweiten Isomers

* IX. Mitteilung siehe Ref. 1

(7), bei dem es sich wohl um ein Rotamerer mit dem Olefinliganden in der gleichen Konformation handelt.

Einleitung

Komplexe des zweiwertigen Eisens mit einem 1,4-Diaza-1,3-dien-Liganden (DAD = $\text{RN}=\text{CR}'-\text{CR}'=\text{NR}$) lassen sich zu reaktiven Katalysatorsystemen mit dem Fragment $[(\text{DAD})\text{Fe}^0]$ reduzieren. An diesem werden 1,3-Diene sehr selektiv cyclo-dimerisiert [2], 1,3-Diene und interne Alkine zu 1,4-Cyclohexadienen [3] oder Norbornadien und Alkine zu Tetracyclononen umgesetzt [4]. Auch die lineare Verknüpfung terminaler Olefine mit Butadien wurde beschrieben [5]. Da bisher weder Zwischenprodukte dieser Eisen(0)-Katalysen isoliert werden konnten noch diamagnetische (DAD)Eisen(II)-Komplexe mit Olefinen, Alkinen oder Dienen bekannt sind, versuchten wir durch die Synthese möglicher (DAD)Ruthenium-Komplexe Informationen über die Stereochemie und gegebenenfalls die Reaktivität zu erhalten. Da die Komplexe vom Typ $(\text{DAD})\text{Ru}(\text{Aren})$ äußerst stabil sind und damit wohl keinen Modellcharakter für thermisch aktivierte Katalysen beanspruchen können [6], untersuchten wir $(\text{DAD})\text{Ru}$ -Systeme mit olefinischen Liganden. Über die Stereochemie und einige Katalysereaktionen von Norbornadien-Ru-Komplexen [7] und Chloro-hydrido-cyclooctadien-Ru-Komplexen [8] haben wir bereits berichtet. Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese und die Besonderheiten der Stereochemie von Cycloheptatrien-Komplexen des Rutheniums(II).

Obschon die einfache Cycloheptatrien-Verbindung $[\text{Ru}(\text{c-C}_7\text{H}_8)\text{Cl}_2]_2$ schon über zwanzig Jahre bekannt ist [9], gibt es nur wenige Arbeiten zu ihrer Folgechemie. Umsetzungen mit Acetonitril, Kohlenoxid und Phosphinen sind beschrieben [10]. Während CH_3CN und CO den Olefinliganden ganz verdrängen, erhält man mit Phosphinen die entsprechenden einkernigen Komplexe $[\text{Ru}(\text{c-C}_7\text{H}_8)(\text{PR}_3)\text{Cl}_2]$. Mit TlBF_4 in Acetonitril kann man allerdings den kationischen Komplex $[\text{Ru}(\text{c-C}_7\text{H}_8)(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}]\text{BF}_4$ erhalten, der bei weiterer Reaktion mit 2,2'-Bipyridin ein nicht näher charakterisiertes $[\text{Ru}(\text{c-C}_7\text{H}_8)(\text{bipy})\text{Cl}]\text{BF}_4$ liefert [10].

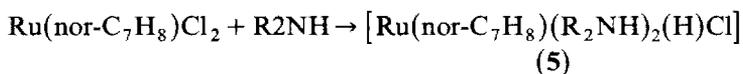
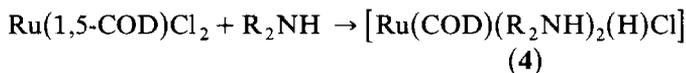
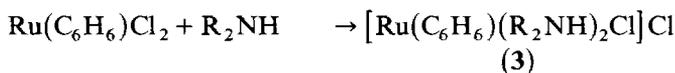
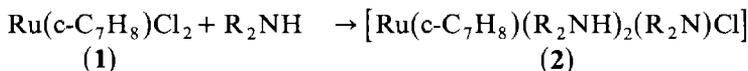
Ergebnisse und Diskussion

Synthese von $[(\text{DAD})\text{Ru}(\text{c-C}_7\text{H}_8)(\text{NR}_2)\text{Cl}]$

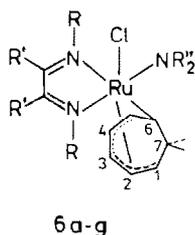
Versuche zur Spaltung der Chloridbrücken des dimeren Dichlorocycloheptatrienruthenium mit AgBF_4 in Acetonitril führten zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen. Auch Umsetzungen mit AgBF_4 in Gegenwart von DAD ergaben schwer trennbare Produktgemische. Experimente zur Spaltung der Chloridbrücken mit *p*-Toluidin in Analogie zu Reaktionen der entsprechenden polymeren $[\text{Ru}(\text{nor-C}_7\text{H}_8)\text{Cl}_2]_x$ oder $[\text{Ru}(1,5\text{-COD})\text{Cl}_2]_x$ [11] verliefen erfolglos. Hier kommt es vielmehr zur Verdrängung des Triolefins. Auch die direkte Umsetzung mit DAD führt zur Olefinsubstitution und liefert die bekannten Komplexe *cis*- $[\text{Ru}(\text{DAD})_2\text{Cl}_2]$ [12]. Daher wurde versucht, analog zur Spaltung der (nor)- und (COD)-Komplexe mit Piperidin zu Hydrido-Systemen zu gelangen [13].

Eine Suspension von $[\text{Ru}(\text{c-C}_7\text{H}_8)\text{Cl}_2]_2$ (1) in Methanol/Aceton reagiert mit Piperidin $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$ bei Raumtemperatur rasch unter Erwärmen zu einer tiefbraunen Lösung, die bei Raumtemperatur nach fünf Stunden oder bei 60°C in 30 min

durchscheinend gelborange wird. Nach Abziehen der Lösungsmittel läßt sich durch Extraktion mit Benzol ein äußerst luftempfindliches gelbes Produkt **2** vom ebenfalls gebildeten Piperidinhydrochlorid abtrennen, dessen Zusammensetzung nach Analyse und NMR-Spektren $[\text{Ru}(\text{c-C}_7\text{H}_8)(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH})_2(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N})\text{Cl}]$ lautet. Das Cycloheptatrien sollte in dem nichtionischen Ru^{II} -Komplex daher nur über zwei Doppelbindungen koordiniert sein. Sechs der acht magnetisch inäquivalenten Protonen des Olefinliganden lassen sich im ^1H -NMR-Spektrum auffinden. Während diese Reaktion bei dem entsprechenden Benzol-Komplex auf der Stufe des ionischen Komplexes **3** stehenbleibt, wird im Falle der Norbornadien- und Cyclooctadiendichlororuthenium-Komplexe die entsprechenden Chloro-hydrido-Species **4** bzw. **5** gebildet. Mit dem Cycloheptatrien-Komplex **1** kommt es lediglich zur Deprotonierung eines koordinierten Piperidins zum Piperidido-Liganden, der damit die Vorstufe zur Ru-Hydrid-Bildung durch β -Eliminierung (von Piperidein) darstellt. (Gl. 1)



Ähnlich wie das Hydrid **4** [8] reagiert das Piperidid **2** mit DAD bereits bei Raumtemperatur. Dabei werden die neutralen Piperidinliganden substituiert und es entstehen blau- bis rotviolette, recht luftstabile Komplexe **6** der Zusammensetzung $[\text{Ru}(\text{DAD})(\text{c-C}_7\text{H}_8)(\text{R}_2\text{N})\text{Cl}]$. Die Löslichkeit in allen gängigen organischen Lösungsmitteln (außer Alkanen und Acetonitril) sowie Leitfähigkeitsmessungen weisen eine nichtionische Struktur aus und legen dementsprechend einen η^4 -gebundenen Cycloheptatrien-Liganden nahe. Auf diesem Wege sind die Komplexe **6a–6g** mit unterschiedlich sperrigen N-Substituenten dargestellt worden.



| | | |
|----|-----------------|--|
| 6a | R' = H | R = i-C ₃ H ₇ |
| 6b | H | t-C ₄ H ₉ |
| 6c | H | C ₆ H ₄ -4-CH ₃ |
| 6d | H | C ₆ H ₃ -2,6-(CH ₃) ₂ |
| 6e | H | C ₆ H ₃ -2,6-(iPr) ₂ |
| 6f | CH ₃ | C ₈ H ₆ -4-CH ₃ |
| 6g | CH ₃ | C ₆ H ₃ -3,5-(CH ₃) ₂ |

NMR-Spektren und Struktur der Komplexe **6**

Von den neuen Komplexen wurden ^1H -NMR-Spektren (360 MHz) aufgenommen, die sich außer in DAD-zugehörigen Signalen nicht grundsätzlich unterscheiden. Die detaillierte Diskussion wird deshalb am Beispiel der Verbindung **6a** durchgeführt, die Werte aller Verbindungen sind tabelliert (Tabelle 1).

Zunächst erkennt man im Spektrum von **6a** in CDCl_3 wie auch in denen mehrerer anderer Komplexe **6** neben den Hauptsignalen noch zahlreiche kleine

Tabelle 1

¹H-NMR-Daten der Komplexe **6** (nur c-C₇H₈-Teil) sowie der Isomeren **7**

| Nr. | H(1) | H(2) | H(3) | H(4) | H(5) | H(6) | H(7) | H(7') |
|-----------|--------------------|------|------|------|------|------|------|-------|
| 6a | 3.47 | 4.93 | 5.18 | 4.77 | 3.77 | 4.04 | 0.71 | 1.90 |
| 7a | 2.4 ^{a,b} | 4.85 | 5.58 | 4.77 | 2.73 | 3.62 | 0.41 | 1.70 |
| 6b | " | 5.14 | 5.62 | 4.70 | 3.66 | 3.57 | 0.27 | " |
| 6c | 3.47 | 4.50 | 4.91 | 4.36 | 3.64 | 4.09 | 0.71 | 1.91 |
| 7c | 1.76 | 4.41 | 5.45 | 4.74 | 2.73 | 2.93 | 0.10 | 1.66 |
| 6d | 3.39 | 4.05 | 5.06 | 3.97 | 3.39 | 3.89 | 0.79 | 1.79 |
| 6e | 3.38 | 4.14 | 5.06 | 3.94 | 3.28 | 3.83 | 0.77 | 1.86 |
| 6f | 2.80 | 4.11 | 5.03 | 4.00 | 3.07 | 3.89 | 0.49 | 1.74 |
| 7f | " | 4.01 | 4.96 | 4.41 | 2.69 | " | 0.05 | " |
| 6g | 2.76 | 4.12 | 5.10 | 3.94 | 3.28 | 3.89 | 0.58 | 1.82 |

^a Durch andere Signale verdeckt. ^b Lage über COSY bestimmt.

Signale eines Isomeres **7a**. Dies wird anschließend analysiert. Neben den Methinprotonen *b* der Isopropylgruppen bei $\delta = 4.23$ und 4.31 und den (hier praktisch entarteten) Azomethinsignalen *a* bei $\delta = 8.12$ findet man alle acht Resonanzen der Cycloheptatrien-Einheit gut separiert. In Fig. 1 ist das Spektrum für den Bereich der C₇H₈-Protonensignale (0–6 ppm) wiedergegeben sowie eine Reihe von korrespondierenden Signalpaaren von **6a** und dem kleineren Isomeren **7a**. Die Zahl der Signale schließt eine *trans*-Anordnung des Chloro- und des Piperidido-Liganden und zugleich eine symmetrische $\eta^4(1,2;5,6)$ -Koordination des Olefins aus. Alle anderen Anordnungsmöglichkeiten würden zu der beobachteten Asymmetrie führen. Die Zuordnung der Signale zu den H-Atomen H(1)–H(7), H(7') gelingt leicht über ein H,H-COSY-Spektrum. Die Korrelation mit den ¹³C-Signalen wird über ein H,C-COSY-Spektrum erreicht.

1,5-Cyclooctadien bindet am Ruthenium(II) deutlich besser als 1,4- oder 1,3-COD, was durch die katalytische Isomerisierung von 1,5-COD an Ruthenium zu 1,4-COD und 1,3-COD deutlich wird [8]. Auch die Untersuchungen von Singleton et al. lassen sich so deuten [14]. Danach würde man auch beim Cycloheptatrien keine η^{1-4} -Koordination erwarten. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten lassen auch keine dem (η^{1-4} -c-C₇H₈)Fe(CO)₃ [15] analoge freie Doppelbindung erkennen (s. Tab. 1,2). Naheliegender wäre daher eine $\eta^{1,2,5,6}$ -Koordination, doch auch hier stimmen die zu erwartenden ¹H- und ¹³C-Parameter nicht mit Komplexen dieser Stereochemie überein, wie z.B. dem ($\eta^{1,2,5,6}$ -C₇H₈)Rh(acac) [16].

Entscheidend ist hier die Beobachtung, daß die Signale von H(1) und H(6), die der Methylengruppe benachbarten H-Atome, zwar zufällig ähnlich aussehen, aber völlig verschiedene Kopplungsmuster zu ihren jeweils drei Nachbarn haben. Dementsprechend sind auch die Signale der im Cycloheptatrien selbst äquivalenten Paare H(2)/H(5) und H(3)/H(4) recht verschieden. Das Gesamtsystem der vicinalen bzw. geminalen Kopplungen, die im H,H-COSY-Spektrum deutlich werden, kann leicht numerisch ermittelt und rechnerisch simuliert werden (s. Fig. 2) und erlaubt über die Karplus–Conroy-Beziehung Aussagen über die Konformation des Liganden. Danach muß wegen der auffallend kleinen Kopplung $^3J(\text{H}(5),\text{H}(6)) \approx 3.5$ Hz davon ausgegangen werden, daß H(5) und H(6) nicht coplanar stehen, also hier keine Doppelbindung vorliegt. Dagegen sind $^3J(\text{H}(1),\text{H}(2))$ und $^3J(\text{H}(4),\text{H}(5))$ mit ≈ 8 – 9 Hz recht groß, größer sogar als im η^6 -Komplex [(c-C₇H₈)Ru(DAD)] [7], in

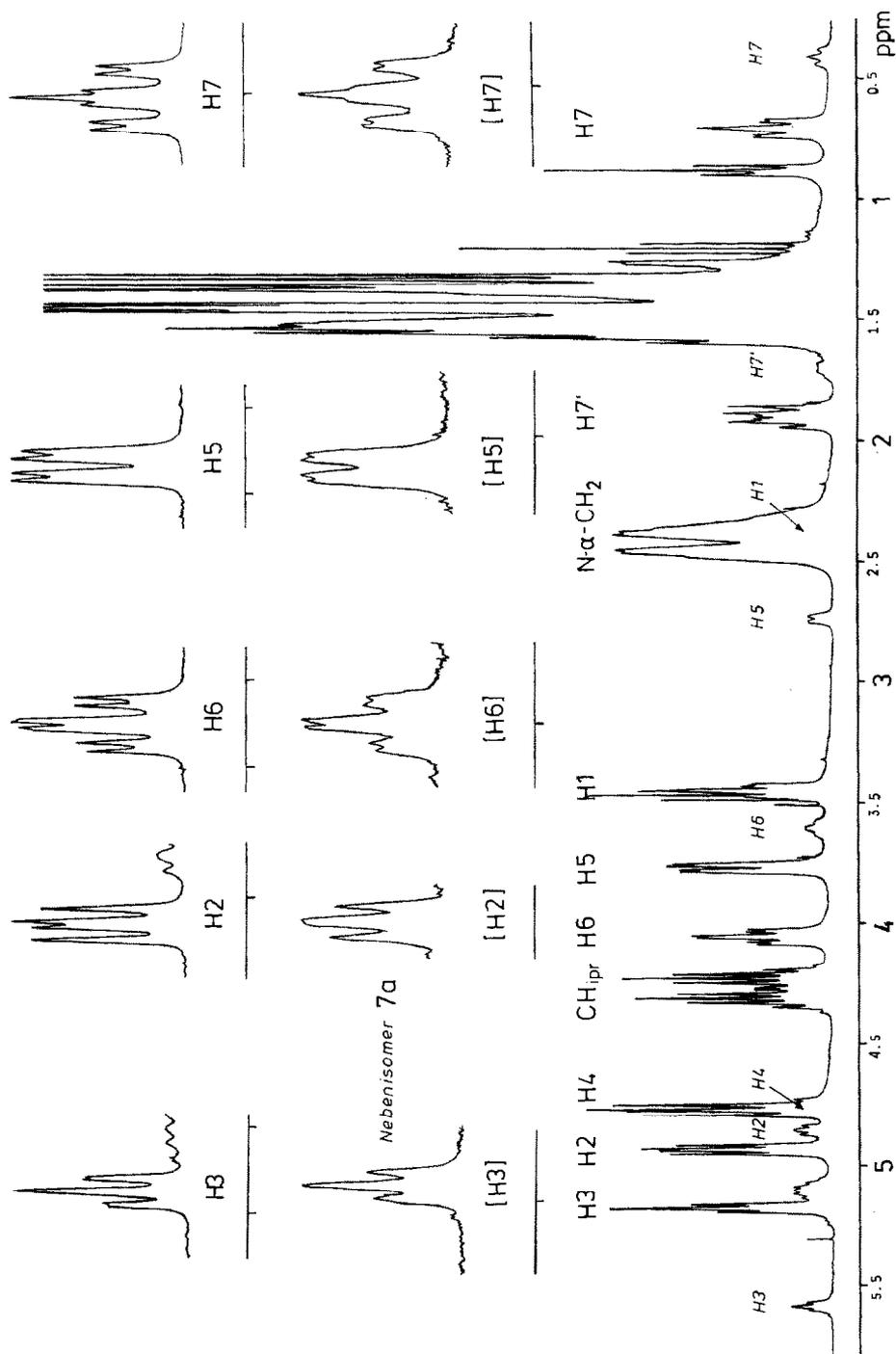


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (360 MHz) von **6a** sowie Nebenisomer **7a**.

dem das ungesättigte Teilgerüst des Liganden eher planarisiert sein sollte. H(6) hat somit eine singuläre Stellung, und dies auch im Hinblick auf die Methylengruppe (H(7), H(7')). Diese nach Kopplungsmuster singuläre Stellung von H(6) mit einem notwendigerweise erheblichen Diederwinkel zu H(5) bietet auch einen Schlüssel zum Verständnis der Bindung des Cycloheptatrien-Liganden. Wenn man nämlich H(1)–H(5) von H(6) abkoppelt, so erhält man formal ein Dienyl-System. Betrachtet man nun die chemischen Verschiebungen und Kopplungen dieses Fragments, so zeigt sich in der Tat, daß sowohl in allen Komplexen **6** als auch in den drei bei sterisch nicht zu anspruchsvollen DAD nachweisbaren Isomeren **7** die Paare H(1)/H(5) ähnliche δ -Werte bei recht hohem Feld, die Paare H(2)/H(4) ebenfalls vergleichbare δ -Werte bei niedrigerem Feld und schließlich H(3) Signale bei niedrigstem Feld aufweisen. Das Muster der chemischen Verschiebungen entspricht somit für H(1)–H(5) einem Dienyl-Komplex an einem unsymmetrischen Metallrumpf. Auch die vicinalen *cis*-Kopplungen in η^5 -gebundenen Dienylsystemen zeigen die hier aufgefundene Abstufung [17,18]. Geht man davon aus, daß C(6) eine relativ lokalisierte σ -Bindung zum Ruthenium eingeht, sollte ein formales Dienylsystem im wesentlichen über C(1)–C(3) gebunden sein.

Modelle zeigen, daß neben der üblichen Cycloheptatrien-Konformation eine zweite, kaum wesentlich stärker gespannte möglich ist, bei der C(1)–C(5) ein einigermaßen planares Dienylsystem bilden, während der Vektor C(6)–H(6) mit C(5)–H(5) einen Diederwinkel von ca. 60° bildet (s. Fig. 2). Die Konformation gestattet eine günstige Bindung von C(6) sowie zugleich von C(1), C(2) und C(3) an das Metallzentrum. Eine Umhybridisierung von C(6) in Richtung sp^3 ließe eine gleichzeitige Bindung dieses Zentrums und der drei Atome C(1)–C(3) nicht mehr zu.

Unklar bleibt zunächst der Grund für die eigenartige Konformation des olefinischen Liganden. Hier können die Ergebnisse an (1,5-COD)Ru-Komplexen [8] hilfreich sein. Wie bereits erwähnt, erhält man unter sonst vergleichbaren Bedingungen anstelle der Piperidido-Komplexe entsprechende Hydride. Der COD-Ligand kann nur in einer Weise als $4-e^-$ -Donator fungieren. Dabei reichen aber die olefinischen Wasserstoffatome erheblich in die Koordinationssphäre des Metalls hinein. Das begünstigt offenbar die β -Eliminierung. Gleiches würde in etwa auch

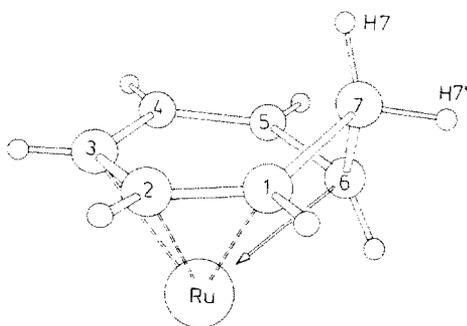


Fig. 2. Konformation und Bindungstyp des cyclo- C_7H_8 -Liganden in **6a**. (Die geminale bzw. die vicinalen Kopplungskonstanten $J(1-2)$ 8.0, $J(2, 3)$ 5.3, $J(3, 4)$ 6.2, $J(4, 5)$ 9.0, $J(5, 6)$ 3.5, ($J(7, 7')$ 13.0, $J(1, 7)$ 3.3, $J(1, 7')$ 9.7, $J(6, 7)$ 10.2, $J(6, 7')$ 8.8 Hz wurden den Spektren entnommen und erlauben eine gute Simulation, wenn man long-range Kopplungen durch eine Halbwertsbreite von 1.8 bis 2 Hz berücksichtigt).

Tabelle 2

Temperaturabhängige ^{13}C -NMR-Daten für **6a** und **7a** (δ -Werte in $\text{CDCl}_3 = 77.00 \text{ ppm}$)^a

| Atom | 307 K | 280 K | 260 K | 240 K | 220 K | (7a) 260 K |
|------------------------------|--------|--------|--------|-------------------|--------------------|--------------|
| C(1) | 57.70 | 57.11 | 56.72 | 56.32 | 55.89 | ^b |
| C(2) | 93.52 | 93.45 | 93.39 | 93.32 | 93.24 | 94.38 |
| C(3) | 84.57 | 84.74 | 84.85 | 84.95 | 85.03 | 82.88 |
| C(4) | 94.05 | 94.00 | 93.97 | 93.95 | 93.92 | 96.40 |
| C(5) | 71.62 | 70.73 | 70.11 | 69.51 | 68.97 ^d | 73.44 |
| C(6) | 71.00 | 70.90 | 70.84 | 70.77 | 70.33 | ^b |
| C(7) | 22.51 | 22.80 | 22.85 | 23.08 | ^b | ^b |
| CHMe ₂ | 58.35 | 58.20 | 58.11 | 58.02 | 57.93 | 64.06 |
| CHMe ₂ ' | 58.95 | 58.82 | 58.75 | 58.68 | 58.63 | 64.74 |
| CH ₃ ^c | 23.56– | 23.49– | 23.47– | 23.40– | 23.34– | 23.4– |
| | 23.45 | 23.15 | 22.95 | 22.95 | 22.93 | 23.0 |
| CH=N | 153.04 | 153.12 | 153.19 | 153.26 | 153.32 | 155.42 |
| CH=N' | 152.69 | 152.77 | 152.82 | 152.86 | 152.90 | 154.40 |
| N- α -CH ₂ | 49.70 | 49.65 | 49.56 | 49.5 ^d | 50.5/48.5 | 46.0 |
| N- β -CH ₂ | 26.38 | 26.17 | 26.03 | 25.88 | 25.74 ^d | ^b |
| N- γ -CH ₂ | 24.91 | 24.74 | 24.63 | 24.52 | 24.39 | ^b |
| Check | 65.70 | 65.77 | 65.84 | 65.90 | 65.95 | |

^a Zuordnung über H/C-COSY bei 310 K. ^b Nicht bestimmbar. ^c Mehrere eng beieinanderliegende Signale. ^d Stark verbreitert.

für das $\eta^{1,2,4,5}$ -gebundene, also COD-ähnliche, chelatartig gebundene Cycloheptatrien gelten. Dieser konjugierte Kohlenwasserstoff hat aber offenbar Ausweichmöglichkeiten, wie die in Fig. 2 gezeigte. Insbesondere H(4) und H(5) sind ganz aus den Koordinationsraum heraus, und auch H(3), H(2) und H(1) werden weniger stören, wenn das Metall zu C(6) hin verschoben steht.

Die ^{13}C -NMR-Daten (Tabelle 2) zeigen für C(1) und C(5) des olefinischen Liganden eine erhebliche Temperaturabhängigkeit von bis zu 2.6 ppm, während die meistens anderen Signale weniger als 0.5 ppm verschoben werden. Ein Testsignal (Ether) ändert sich relativ zum inneren Standard CDCl_3 nur um 0.25 ppm. Die Verschiebung der ^{13}C -Signale mit zunehmender Temperatur läuft übrigens in Größe und Richtung der Verschiebung der ^1H -Signale beim Übergang von **6a** nach **7a** parallel. Leider können nur einige der ^{13}C -Signale von **7a** sicher zugeordnet werden, sodaß ein Zusammenhang mit der ^{13}C -Signalverschiebung und -verbreiterung nicht nachgewiesen werden kann.

Die α -C-Atome des Piperidids zeigen bis 260 K ein recht scharfes, bei 240 K ein breites und bei 220 K zwei breite Signale; die β -C-Atome zeigen bei 220 K ein breites Signal, während das γ -Signal erwartungsgemäß scharf bleibt. Rotation um die Ru-N-Bindung und Inversion am Piperidid-Stickstoff haben damit eine weit niedrigere Barriere als die Konformationsänderung, die die Verbindung **6a** in das Isomer **7a** überführt. Über temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren (deutliche Verbreiterung der Signale von **6a** und **7a** bei 330 K, scharfe interne Testsignale) wird eine mögliche Isomerisierung **6a/7a** nahegelegt. Sie läßt sich beweisen durch Einstrahlungsexperimente in Signale von **6a** bei 300 K, bei denen nicht nur Aufspaltungen in entsprechenden Signalen koppelnder Nachbarn entfallen sondern auch die Resonanzen des korrespondierenden Protons in **7a** infolge Sättigungstransfer nahezu oder gänzlich verschwinden. An mehreren Protonen kann

auch im 2D-NOESY-Spektrum der chemische Austausch nachgewiesen werden. Wichtig für die mögliche Struktur des Isomeren **7a** ist zudem die Beobachtung, daß durch das H/H-COSY-Spektrum (s. auch Tab. 1) für **7a** ein völlig äquivalenter Satz von acht Protonen auffindbar ist, in dem die einzelnen korrespondierenden Signale (s. Fig. 1) eine ganz analoge Kopplungsstruktur aufweisen. Das schließt die Möglichkeit aus, daß es sich bei der Isomerisierung um einen quasi-entarteten Austausch der oben beschriebenen π -(1-5)- σ -6-Anordnung mit einer π -(2-6)- σ -1-Anordnung handelt. Die einzige Möglichkeit zur Beschreibung der Isomerieverhältnisse ist die einer unterschiedlichen Orientierung des Cycloheptatrienliganden am Ruthenium ohne wesentliche Änderung der Bindung der einzelnen C-Atome an das Metall, entsprechend einer "Rotation" des olefinischen Liganden. Kreiter et al. haben für die Rotationsbarrieren von η^6 -Cyclotrienen Werte von 55 kJ/mol bestimmt [19]. 1,3-Verschiebungen η^{1-4} -gebundener Cyclotriene an sterisch deutlich weniger belasteten Systemen haben im übrigen deutlich höhere Barrieren [20], während "endo"/"exo"-Isomerisierungen von π -Allyl-Komplexen [18] mit der hier beschriebenen Rotation energetisch vergleichbar sein könnten.

Schlußbemerkung

Bei der nukleophilen Addition von Hydridionen an das Cycloheptadienyl-tricarbonyl-eisen-oder -ruthenium-Kation [21] wurde neben einem 1,3-Cycloheptadien-Komplex auch ein 1- σ -Alkyl-(3-5) π -allyl-Komplextyp gefunden. Beim konformativ beweglicheren cyclo-C₇H₁₀-System ist die für **6**, **7** vorgeschlagene Bindungsweise also realisiert. Betrachtet man in einem σ -Alkyl- π -allyl-Komplex beide Liganden wie üblich als formal anionisch, wären die Komplexe **6** als Ruthenium(IV)-Verbindungen zu bezeichnen. Chemisch ist natürlich bei einer Reaktion von **1** mit Piperidin bzw. von **2** mit Diazadienen mit einer echten Oxidation nicht zu rechnen. In formal noch extremerer Weise entsteht aus dem Cyclooctadienylcyclooctatrien-ruthenium(0) durch Protonierung ein Bis(cyclooctadienyl)hydridoruthenium(IV)-Kation [22]. Dies macht gleichfalls deutlich, daß formale Oxidationszahlen in der metallorganischen Chemie nicht mit dem Ladungszustand des Metalls korrelieren. Gerade die darin offenbar werdende energetische Nähe der formalen Oxidationsstufen Null, Zwei und Vier (jeweils 18-e⁻-Komplexe) ist aber für die Wechselschritte katalytischer Reaktionen zwischen oxidativer Addition und reduktiver Eliminierung von größter Bedeutung.

Experimenteller Teil

Alle präparativen Arbeiten ebenso wie die Meßprobenzubereitung erfolgten unter Schutzgasatmosphäre in Schlenk-Gefäßen. Messungen erfolgten für: NMR-Spektren auf Geräten Bruker WP 80 SYFT und AM 360; Elektronen-Spektren auf Perkin-Elmer 554; IR-Spektren mithilfe von Perkin-Elmer Gitterspektrometer 577; Verbrennungsanalysen im Mikromaßstab auf einem Gerät der C. Erba-Science. Rutheniumchloridhydrat wurde von der DEGUSSA AG bezogen, die Diazadiene wurden nach Literaturvorschriften [23] synthetisiert, ebenso das Dichlorocycloheptatrienruthenium (**1**) [9].

Chloro-cycloheptatrien-piperidido-bis(piperidin)ruthenium (2)

Die Verbindung wurde von uns bereits kurz beschrieben [8]. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.3\text{--}2.0$ (Pip- CH_2), $2.5\text{--}3.3$ (4 mult. Pip- NCH_2), 4.2 (br, NH); sieben der acht CHT-Protonen sind separiert: 0.30 ($J \approx 15, 11$ und 2.5 Hz), 3.18 ($J \approx 5.7$ und 1.5 Hz), 3.9 (br. t, $J \approx 10$ Hz), 4.06 ($J \approx 7, 6$, und 3.6 Hz), 4.15 ($J \approx 8.2, 6$ und 2.2 Hz), 4.56 ($J \approx 6.5$ und 4.6 Hz), 5.50 (br. t, $J \approx 5$ Hz).

Benzol-chloro-bis(piperidin)ruthenium(II)chlorid (3)

1.7 g (6.8 mmol) $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_2]_2$ werden in 25 ml Aceton mit 10 ml Piperidin 12 h bei 60°C gerührt. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit Aceton gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.5 g (88%). Analyse: Gef.: C, 45.23 ; H, 7.13 ; N, 6.44 . $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Ru}$ (420.32) ber.: C, 45.72 ; H, 6.71 ; N, 6.66% .

Chloro-cycloheptatrien-glyoxalbis(isopropylimin)piperididoruthenium(II) (6a)

Zu 500 mg **2** (1.04 mmol) werden in 50 ml Diethylether 170 mg (1.21 mmol) Glyoxalbis(isopropylimin) gegeben. Nach 3 d Rühren wird das violette Produkt abfiltriert, in Dichlormethan aufgenommen, erneut filtriert und mit Pentan ausgefällt. Ausb. 385 mg (82%). UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} 498 nm, $\epsilon = 24000$ cm^2 mmol^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{DAD})$ 8.12 (s, $\text{CH}=\text{N}$, 2H); 4.31 (sept, CHMe_2 , 1H) 4.23 (sept, CHMe_2' , 1H); 1.37 und 1.33 (je d, CH_3 , 6H); 1.46 und 1.45 (je d, CH_3' , 6H) ppm. Analyse: Gef.: C, 53.30 ; H, 8.02 ; N, 8.99 . $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{ClN}_3\text{Ru}$ (452.96) ber.: C, 53.03 ; H, 7.57 ; N, 9.28% .

Chloro-cycloheptatrien-glyoxalbis(tert-butylimin)piperididoruthenium(II) (6b)

Die Darstellung erfolgt analog zu **6a**. Da das Produkt zum Teil in Ether löslich ist, wird vor dem ersten Filtrieren auf 20 ml eingengt. Die Ausbeute nach Abfiltrieren, Aufnehmen in Dichlormethan und Wiederausfällen mit Pentan betrug 255 mg (52%). Charakterisierung über UV/VIS (in CH_2Cl_2 λ_{max} 516 nm, ϵ 21000 cm^2 mmol^{-1}) und $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{DAD}) = 8.46, 8.26$ (je s, $\text{N}=\text{CH}$, 2H); 1.78 und 1.54 (je s, CH_3 , 18H).

Chloro-cycloheptatrien-glyoxalbis(p-tolylimin)piperididoruthenium (6c)

Wie für **6a** werden 1.04 mmol **2** mit dem entsprechenden DAD (350 mg, 1.5 mmol) in 100 ml Diethylether 4d gerührt. Bei entsprechender Aufarbeitung resultieren 530 mg (93%) **6c**. UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} 522 nm, $\epsilon = 9600$ cm^2 mmol^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{DAD}) = 8.46$ und 8.26 (je s, $\text{CH}=\text{N}$, 2H); 7.39 (H_o , 2H), 7.33 (H_o' , 2H); 7.22 (H_m , 2H), 7.20 (H_m' , 2H); 2.42 ($p\text{-CH}_3$), 2.39 ($p\text{-CH}_3'$). Analyse: Gef.: C, 61.08 ; H, 6.51 ; N, 7.18 . $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_3\text{Ru}$ (549.05) ber.: C, 61.25 ; H, 6.25 ; N, 7.65% .

Chloro-cycloheptatrien-glyoxalbis(2,6-dimethylphenylimin)piperididoruthenium(II) (6d)

Ein 1-mmol -Ansatz analog **6a** liefert die Verbindung in 70% Ausbeute (420 mg). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{DAD}) = 8.11$ und 8.07 (je s, $\text{HC}=\text{N}$, 2H); $7.0\text{--}7.2$ (H_m und H_p , insg. 6H); 2.61 und 2.59 ($o\text{-CH}_3$); 1.79 und 1.75 ($o\text{-CH}_3'$). Analyse: Gef.: C, 62.71 ; H, 6.80 ; N, 6.94 . $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{ClN}_3\text{Ru}$ (577.10) ber.: C, 62.44 ; H, 6.64 ; N, 7.28% .

Chloro-cycloheptatrien-glyoxalbis(2,6-diisopropylphenylimin)piperididoruthenium(II) (6e)

Bei der Umsetzung analog wie für **6a** wird **6e** auch nach 14 d Reaktionszeit lediglich in Ausbeuten um 30% erhalten. Dabei wird nach Beendigung der Rührzeit

der Ansatz filtriert, der Ether abgezogen und mit n-Hexan aufgenommen. Das Produkt kristallisiert bei -20°C aus, ist aber mit freiem Liganden verunreinigt. Es kann eindeutig über sein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identifiziert werden.

Chloro-cycloheptatrien-biacetylbis(p-tolylimin)piperididoruthenium(II) (6f)

Aus 1 mmol **2** werden analog zu **6a** 480 mg (80%) **6f** erhalten. UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} 504 nm; $\epsilon = 8300 \text{ cm}^2 \text{ mmol}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{DAD}) = 7.53$ ($\text{H}_o(1)$), 6.67 ($\text{H}_o(1')$), 7.26 ($\text{H}_m(1)$), 7.17 ($\text{H}_m(1')$); 7.46 ($\text{H}_o(2)$), 6.67 ($\text{H}_o(2')$), 7.26 ($\text{H}_m(2)$), 7.17 ($\text{H}_m(2')$); 2.41 ($p\text{-CH}_3(1)$), 2.39 ($p\text{-CH}_3(2)$); 1.95 ($\text{CH}_3(1)$), 1.89 ($\text{CH}_3(2)$). Die Angaben 1.2 beziehen sich auf die beiden verschiedenen Arylsubstituenten. Analyse: Gef.: C, 62.39; H, 6.82; N, 7.06. $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{ClN}_3\text{Ru}$ (577.10) ber.: C, 62.44; H, 6.64; N, 7.28%.

Chloro-cycloheptatrien-biacetylbis(3,5-dimethylphenylimin)piperididoruthenium(II) (6g)

In 80% Ausbeute erhalten, wurde die Verbindung **6g** über das NMR-Spektrum charakterisiert. UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} 501 nm; $\epsilon 9500 \text{ cm}^2 \text{ mmol}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{DAD}) = 7.17$ und 6.38 ($\text{H}_o(1)$ und $\text{H}_o(1')$), 6.90 ($\text{H}_p(1)$), 2.42 und 2.37 (m - und $m'\text{-CH}_3(1)$), 1.97 ($\text{CH}_3(1)$); 7.14 und 6.28 ($\text{H}_o(2)$ und $\text{H}_o(2')$), 6.87 ($\text{H}_p(2)$), 2.40 und 2.36 (m - und $m'\text{-CH}_3(2)$), 1.92 ($\text{CH}_3(2)$). Zusätze 1 und 2 beziehen sich auf die beiden verschiedenen Arylsubstituenten.

Die Isomeren **7** konnten lediglich NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Eine chromatographische Trennung war nicht erfolgreich. Nach Aussage der temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **6a** sowie der 2D-NOE-Spektren ist die Isomerisierungsbarriere auch zu niedrig, um eine Trennung bei Normaltemperatur zuzulassen.

Dank

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Abschlußphase der zugrundeliegenden Dissertation I. K. Wurde dankenswerterweise durch ein Hamburger Graduiertenstipendium gefördert.

Literatur

- 1 IX. Mitteilung: H. tom Dieck, W. Rohde und U. Behrens, Z. Naturforsch. z. Publ. angenommen.
- 2 H. tom Dieck und J. Dietrich, Angew. Chem., 97 (1985) 795; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24 (1985) 781.
- 3 H. tom Dieck und R. Diercks, Angew. Chem., 95 (1983) 801; (S) (1983) 1138; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 778.
- 4 H. tom Dieck, M. Mallien und R. Diercks, J. Mol. Catal., zur Publikation angenommen.
- 5 J.G. Bryson, U.S. Patent 3 927 137 (1975); J. Ehlers, einzureichende Dissertation, Univ. Hamburg 1988.
- 6 H. tom Dieck, W. Kollvitz und I. Kleinwächter, Organometallics, 5 (1986) 1449.
- 7 H. tom Dieck und I. Kleinwächter, Z. Naturforsch. B, 42 (1987) 71.
- 8 H. tom Dieck, I. Kleinwächter und E.T.K. Haupt, J. Organomet. Chem., 321 (1987) 237.
- 9 G. Winkhaus und H. Singer, J. Organomet. Chem., 7 (1967) 487.
- 10 B.F.G. Johnson, J. Lewis und I.E. Ryder, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1977) 719.
- 11 E.W. Abel, M.A. Bennett und G. Wilkinson, J. Chem. Soc., (1959) 3178; M.A. Bennett und G. Wilkinson, Chem. Ind., (1959) 1516.

- 12 H. tom Dieck, W. Kollvitz und I. Kleinwächter, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 2685.
- 13 C. Potvin, J.M. Manoli, G. Pannetier und R. Chevalier, *J. Organomet. Chem.*, 146 (1978) 57; C. Potvin, J.M. Manoli, G. Pannetier und N. Plazer, *ibid.*, 219 (1981) 115.
- 14 T.V. Ashworth, A.A. Chalmers, E. Meintjies, H.E. Oosthuizen und E. Singleton, *Organometallics*, 3 (1984) 1485; *idem*, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) C19.
- 15 L. Kruczinski und J. Takats, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 3140: Aktivierungsenergie für CO-Platzwechsel 10.4 kcal/mol; sowie *lit. cit.* [20]: Barriere für 1,3-shift 22.3 kcal/mol.
- 16 J.M. Brown und D.G. Coles, *J. Organomet. Chem.*, 60 (1973) C31.
- 17 W. Rohde, Dissertation, Universität Hamburg 1988: η^{1-5} -Cyclooctadienyl-Ru(DAD)I: $J(1,2) = J(4,5) = 10.0$ Hz, $J(2,3) = J(3,4) = 6.4$ Hz, δ : 3.03 (H(1), H(5)); 4.45 (H(2), H(4)); 5.56 (H(3)).
- 18 S.-F. Lush und R.-S. Liu, *Organometallics*, 5 (1986) 1908, ggf. G.H. Lee, S.-M. Peng, S-F. Lu, M-Y. Liao und R.-S. Liu, *Organometallics*, 6 (1987) 2094: CpFe(*syn-cis*-hexadienyl) zeigt die gleiche Abstufung der δ - (2.53, 4.21, 5.20 und 4.04 ppm für *meso*- und *syn*-H) und J -Werte (8.2, 6.2 bzw. 6.0 Hz); s. auch *lit. cit.* [10] für einen kurz charakterisierten, unsymmetrischen Ru-*c*-heptadienyl-Komplex bzw. symmetrisches Ru(CO)₂I(*c*-C₇H₉) bei J.C. Burt, S.A.R. Knox und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 731.
- 19 M. Djazayeri, C.G. Kreiter, H.M. Kurz, M. Lang und S. Özkar, *Z. Naturforsch. B*, 31 (1976) 1238; *B*, (1977) 408.
- 20 K.J. Karel, T.A. Albright und H. Brookhart, *Organometallics*, 1 (1982) 419.
- 21 R. Aumann, *J. Organomet. Chem.*, 47 (1973) C29; sowie auch ein knapp charakterisiertes 1- σ -(3-5)-C₇H₁₀Ru(CO)₃ bei A.J.P. Domingos, B.F.G. Johnson und J. Lewis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 2288.
- 22 F. Bouachir, B. Chaudret, F. Dahan und I. Tkatchenko, *New J. Chem.*, 11 (1987) 527.
- 23 H. tom Dieck und I.W. Renk, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 92; H. tom Dieck, M. Svoboda und Th. Greiser, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 823; J.M. Kliegman und R.K. Barnes, *Tetrahedron*, 26 (1970) 2555.