

Journal of Organometallic Chemistry, 431 (1992) C21–C25
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22751PC

Preliminary communication

Struktur von $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl}$)

Alexander Steiner, Heinz Gornitzka, Dietmar Stalke und Frank T. Edelman

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 4,
 W-3400 Göttingen (Deutschland)*

(Eingegangen den 26. Februar 1992)

Abstract

The molecular structure of di- μ -carbonyl-bis[carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium] (Ru-Ru) has been determined by a single-crystal X-ray diffraction study (monoclinic, space group $P2_1/n$, $a = 979.90(9)$, $b = 831.91(7)$, $c = 1427.75(12)$ pm, $\beta = 100.026(9)^\circ$, $R = 0.018$). In the solid state the complex exists solely as the *trans*-carbonyl bridged isomer. The Ru–Ru bond length is 275.2(1) pm.

Kürzlich beschrieben wir die Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ mit $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$, bei der der vierkernige Samarium-Eisen-Komplex $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\mu\text{-CO})_2\text{FeCp}^*]_2$ entsteht [1]. Diese Verbindung enthält ein zwölfgliedriges Ringsystem, in dem Eisen und Samarium über Σ -Carbonyl-Brücken miteinander verbunden sind. Wir fanden nun, daß sich $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ überraschenderweise nicht in gleicher Weise mit der homologen Rutheniumverbindung $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$ [2] zur Reaktion bringen läßt. Stattdessen wurden die unveränderten Ausgangssubstanzen quantitativ zurückgewonnen. Bei einem Kristallisationsversuch erhielt man gut ausgebildete orangefarbene Einkristalle von $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ergebnisse und Diskussion

$[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$ wird üblicherweise durch thermische Reaktion von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit Pentamethylcyclopentadien dargestellt [2]. Komplexe des Typs $[\text{CpM}(\text{CO})_2]_2$ können formal in der carbonylverbrückten Struktur I oder der unverbrückten Struktur II vorliegen. Darüber hinaus sind für jede dieser Strukturen *cis*- und *trans*-Isomere denkbar (a bzw. b). In Lösung findet man meist ein Gleichgewicht zwischen diesen vier Formen, das lösungsmittel- und temperaturabhängig ist, aber

Correspondence to: Dr. F.T. Edelman, Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr., 4, W-3400 Göttingen, Deutschland.

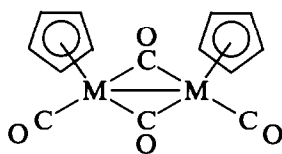
Tabelle 1

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$)

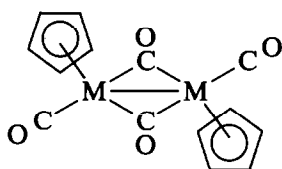
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}^a
Ru(1)	65(1)	1085(1)	734(1)	12(1)
C(1)	1883(3)	1714(3)	696(2)	18(1)
O(1)	2998(2)	2154(2)	713(2)	29(1)
C(2)	567(3)	-1297(3)	699(2)	15(1)
O(2)	1020(2)	-2299(2)	1249(1)	21(1)
C(11)	-191(3)	2780(3)	1900(2)	16(1)
C(12)	-1304(3)	3078(3)	1131(2)	16(1)
C(13)	-2130(3)	1666(3)	992(2)	17(1)
C(14)	-1538(3)	495(3)	1678(2)	17(1)
C(15)	-342(3)	1183(3)	2241(2)	17(1)
C(21)	859(3)	3989(3)	2351(2)	24(1)
C(22)	-1635(3)	4636(3)	609(2)	23(1)
C(23)	-3475(3)	1519(4)	314(2)	27(1)
C(24)	-2129(3)	-1133(3)	1827(2)	27(1)
C(25)	533(3)	409(4)	3088(2)	28(1)

^a Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

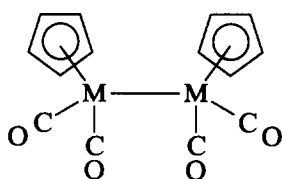
auch von anderen Faktoren wie der Natur des Zentralatoms und den Substituenten am Cyclopentadienylliganden bestimmt wird.



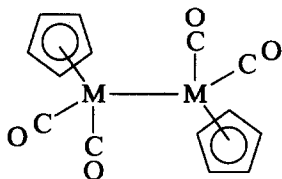
(Ia)



(Ib)



(IIa)



(IIb)

Atomkoordinaten sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 1 und 2 aufgelistet. $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$ liegt im Festkörper in der carbonylverbrückten *trans*-Konformation Ib vor (Fig. 1). In der Mitte der Ru–Ru-Bindung befindet sich ein Symmetriezentrum. Der Komplex ist isostrukturell mit der entsprechenden Eisenverbindung $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ [3]. Sehr ähnliche Molekülgeometrien wurden auch schon in den Cyclopentadienylruthenium-Komplexen $[\text{Cp}\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$ [4] und $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{C}^+)\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$ [5] gefunden. In Tabelle 3 werden die wichtigsten Strukturdaten von fünf Komplexen des Typs $[\text{CpM}(\text{CO})_2]_2$ miteinander verglichen. Erwartungsgemäß sind die Werte der Titelverbindung in guter Übereinstimmung mit denen anderer strukturell charakterisierter Cyclo-

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$

Ru(1)–C(1)	186.6(3)	Ru(1)–C(2)	204.4(3)
Ru(1)–C(11)	222.9(3)	Ru(1)–C(12)	226.6(3)
Ru(1)–C(13)	229.6(3)	Ru(1)–C(14)	229.4(3)
Ru(1)–C(15)	225.7(3)	Ru(1)–Ru(1A)	275.2(1)
Ru(1)–C(2A)	203.9(3)	C(1)–O(1)	114.8(4)
C(2)–O(2)	117.8(3)	C(2)–Ru(1A)	203.9(4)
C(11)–C(12)	142.8(3)	C(11)–C(15)	143.1(4)
C(11)–C(21)	150.2(4)	C(12)–C(13)	142.1(4)
C(12)–C(22)	150.1(4)	C(13)–C(14)	143.0(4)
C(13)–C(23)	149.9(4)	C(14)–C(15)	142.2(4)
C(14)–C(24)	150.2(4)	C(15)–C(25)	150.0(4)
C(1)–Ru(1)–C(2)	92.1(1)	C(1)–Ru(1)–Ru(1A)	94.6(1)
C(2)–Ru(1)–Ru(1A)	47.6(1)	C(1)–Ru(1)–C(2A)	94.1(1)
C(2)–Ru(1)–C(2A)	95.3(1)	Ru(1A)–Ru(1)–C(2A)	47.7(1)
Ru(1)–C(1)–O(1)	176.3(3)	Ru(1)–C(2)–O(2)	137.2(2)
Ru(1)–C(2)–Ru(1A)	84.7(1)	O(2)–C(2)–Ru(1A)	138.0(2)
C(12)–C(11)–C(15)	108.2(2)	C(12)–C(11)–C(21)	126.0(2)
C(15)–C(11)–C(21)	125.4(2)	C(11)–C(12)–C(13)	107.6(2)
C(11)–C(12)–C(22)	127.0(2)	C(13)–C(12)–C(22)	125.2(2)
C(12)–C(13)–C(14)	108.4(2)	C(12)–C(13)–C(23)	124.9(2)
C(14)–C(13)–C(23)	126.4(3)	C(13)–C(14)–C(15)	108.0(2)
C(13)–C(14)–C(24)	126.2(2)	C(15)–C(14)–C(24)	125.7(2)
C(11)–C(15)–C(14)	107.8(2)	C(11)–C(15)–C(25)	126.5(2)
C(14)–C(15)–C(25)	125.6(3)		

tadienyl-rutheniumcarbonyle. Mit 275.2(1) pm ist der Ru–Ru-Abstand nahezu identisch mit dem in der unsubstituierten Verbindung $[\text{CpRu}(\text{CO})_2]_2$, aber geringfügig kürzer (10 pm) als im Rutheniumcarbonyl $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ [7]. Zwischen den

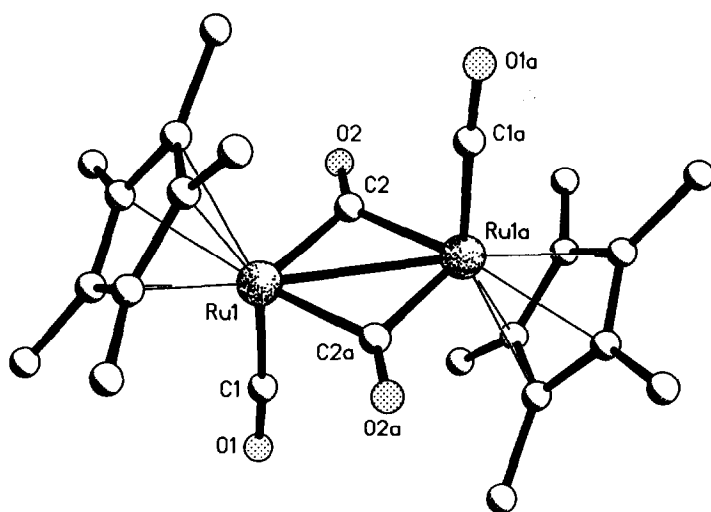
Fig. 1. Molekülstruktur von $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$.

Tabelle 3

Metall–Metall- und Metall–Ligand-Abstände (pm) in $[\text{LM}(\text{CO})_2]_2$ -Komplexen

	M = Fe L = Cp [6]	M = Fe L = Cp* [3]	M = Ru L = Cp [4]	M = Ru L = Cp* [4]	M = Ru L = C ₅ Me ₄ Et [5]
M–M	248	256	273	275	276
M–L (Ringzentrum)	175	176	191	192	192
M–C(CO) (endständig)	175	175	185	187	187
M–C(CO) (verbrückend)	185	193	199	207	204

beiden Rutheniumatomen liegt eine typische Ruthenium–Ruthenium–Einfachbindung vor.

Experimentelles

Orangefarbene Einkristalle der Titelverbindung wurden durch langsames Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung in Toluol auf -25°C erhalten.

Kristallstrukturanalyse [8*]. Siemens–Stoe AED Vierkreisdiffraktometer, Mo-K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Graphitmonochromator, Meßtemperatur -120°C , Strukturlösung (Patterson-Methode) und Verfeinerung mit SHELXS-86 und SHELX-76 (modifizierte Version [9]), semiempirische Absorptionskorrektur. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell verfeinert.

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Ru}_2$ (584.6); monoklin; $P2_1/n$; $a = 979.90(9)$, $b = 831.91(7)$, $c = 1427.75(12)$ pm; $\beta = 100.026(9)^\circ$, $V = 1146.1(2) \text{ \AA}^3$; $D_{\text{ber.}} = 1.694 \text{ g cm}^{-3}$; $Z = 2$; $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 1.3 \text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 588$; Kristallgröße $0.1 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}$; 2156 gemessene Reflexe, davon 1481 symmetrieeinabhängig und 1378 beobachtet mit $F > 3\sigma(F)$; $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$; 141 verfeinerte Parameter, $R = 0.018$; $R_w = 0.023$, $w^{-1} = \sigma(F) + 0.0001F^2$; GOF = 1.38, maximale/minimale Restelektronendichte: $+0.29 / -0.20 \text{ e \AA}^{-3}$.

Dank. Wir danken Herrn Prof. Dr. Herbert W. Roesky und Herrn Prof. George M. Sheldrick für hilfreiche Diskussionen. Für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Literatur und Bemerkungen

- 1 A. Recknagel, A. Steiner, S. Brooker, D. Stalke und F.T. Edelmann, Chem. Ber., 124 (1991) 1373.
- 2 R.B. King, M.Z. Iqbal und A.D. King Jr., J. Organomet. Chem., 171 (1979) 53.
- 3 R.G. Teller und J.M. Williams, Inorg. Chem., 19 (1980) 53.

* Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

- 4 O.S. Mills und J.P. Nice, *J. Organomet. Chem.*, 9 (1967) 339.
- 5 N.A. Bailey, S.L. Radford, J.A. Sanderson, K. Tabatabaian, C. White und J.M. Worthington, *J. Organomet. Chem.*, 154 (1978) 343.
- 6 R.F. Bryan, P.T. Greene, D.S. Field und M.J. Newlands, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 3068.
- 7 M.R. Churchill, F.J. Hollander und J.L. Hutchinson, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2655.
- 8 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56160, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 9 W. Robinson und G.M. Sheldrick, in N.W. Isaacs und M.R. Taylor (Hrsg.), *Crystallographic Computing*, Vol. 4, Oxford University Press, Oxford, 1988, S. 366–377.