

JOM 23669

# ( $\eta^6$ -Aren)( $\eta^4$ -buta-1,3-dien)ruthenium(0)-Komplexe: Synthese und Eigenschaften sowie Kristallstruktur von (Benzol)(butadien)ruthenium

Jörn Müller, Ke Qiao, Michael Siewing<sup>†</sup> und Bernd Westphal

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin (Deutschland)

(Eingegangen den 5. März 1993)

## Abstract

( $\eta^6$ -Arene)( $\eta^4$ -diene)Ru complexes (arene = benzene, mesitylene, hexamethylbenzene; diene = buta-1,3-diene, isoprene, 2,3-dimethyl- and 1,4-diphenylbuta-1,3-diene) were synthesized by reactions of (arene)RuCl<sub>2</sub> pyridine adducts with the corresponding butenediylmagnesium compounds in tetrahydrofuran. The diene units do not undergo exchange reactions whereas in one case benzene was displaced by mesitylene. The X-ray diffraction analysis of (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)Ru reveals a short–long–short bond sequence being quite unusual for transition metal butadiene compounds. <sup>1</sup>H-NMR studies prove a more pronounced sp<sup>2</sup> character for the terminal diene C atoms as compared with the tricarbonyl butadiene complexes of Fe and Ru.

## Zusammenfassung

( $\eta^6$ -Aren)( $\eta^4$ -dien)Ru-Komplexe (aren = Benzol, Mesitylen, Hexamethylbenzol; dien = Buta-1,3-dien, Isopren, 2,3-Dimethyl- und 1,4-Diphenylbuta-1,3-dien) wurden durch Umsetzung der (aren)RuCl<sub>2</sub>-Pyridinaddukte mit den entsprechenden Butendiylmagnesium-Verbindungen in Tetrahydrofuran synthetisiert. Die Dieneinheiten lassen sich nicht austauschen, während in einem Falle Benzol durch Mesitylen ersetzt werden konnte. Die Röntgenbeugungsanalyse von (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)Ru offenbart eine für Übergangsmetallbutadien-Verbindungen ungewöhnliche Bindungsabfolge kurz–lang–kurz. <sup>1</sup>H-NMR-Studien beweisen einen ausgeprägteren sp<sup>2</sup>-Charakter für die terminalen Dien-C-Atome im Vergleich zu den Tricarbonylbutadien-Verbindungen von Fe und Ru.

## 1. Einleitung

Neutrale  $\pi$ -Komplexe des Typs ( $\eta^6$ -Cyclotrien)( $\eta^4$ -dien)Ru bzw. ( $\eta^6$ -Aren)( $\eta^4$ -dien)Ru sind in größerer Zahl bekannt geworden, seit in den frühen sechziger Jahren (Benzol)(cyclohexa-1,3-dien)Ru und (Cycloocta-1,3,5-trien)(cycloocta-1,5-dien)Ru als erste Vertreter dieser Verbindungsklassen beschrieben wurden [1,2]. Während die Mehrzahl dieser Komplexe Cycloodiene enthält, existieren erst seit neuestem auch Verbindungen mit offenkettigen Dienen. So konnte Toerien (Cyclotrien)(isopren)Ru-Spezies (Cyclotrien = C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, 1,3,5-C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>) durch Reduktion von [(Cyclotrien)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> mit Na/Hg in THF in Gegenwart von Isopren

erhalten [3]. Kürzlich berichteten Bennett *et al.* im Zusammenhang mit Protonierungsversuchen an Di-enkomplexen über die Synthese von (Aren)(butadien)Ru-Derivaten aus [(Aren)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> mit methylsubstituierten Butadienen in 2-Propanol in Gegenwart von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [4].

Auf der Suche nach weiteren Wegen zur Synthese von (Benzol)(butadien)ruthenium und methylsubstituierten Derivaten wandten wir zunächst die Isopropyl-Grignard-Methode an, die sich bereits früher generell für die Darstellung von (Cyclotrien)(cyclo dien)Ru-Spezies bewährt hatte [2,5,6]. Die Umsetzung von [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> mit Butadien und iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>MgBr in Ether lieferte jedoch laut Massenspektrum neben (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)Ru auch Komplexe der Zusammensetzung C<sub>10+3n</sub>H<sub>12+6n</sub>Ru mit n = 1, 2, bei denen es sich um iso- oder n-Propyl-Substitutionsprodukte der Grundverbindung handelte und die chromatographisch

Correspondence to: Prof. Dr. J. Müller.

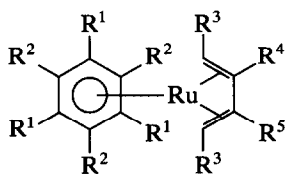
<sup>†</sup> Gestorben am 29. Mai 1986.

nicht sauber abgetrennt werden konnten. Als erfolgreich erwiesen sich dagegen die Reaktionen von  $[(\text{Aren})\text{RuCl}_2]_2$  mit Butendiylmagnesium-Derivaten, über die hier berichtet sei.

## 2. Präparative Ergebnisse

2-Buten-1,4-diylmagnesium,  $[\text{MgC}_4\text{H}_6 \cdot 2\text{THF}]_n$  [7] mit bislang unbekannter Struktur, stellt ein vielseitiges Reagens für die Synthese von  $\eta^4$ -Butadienkomplexen insbesondere früherer Übergangsmetalle dar [8–11]. Bei Umsetzungen von "Magnesiumbutadien" mit Organometallhalogeniden späterer Übergangselemente können allerdings auch 1-Methylallyl- oder Metallacyclopentadienyl-Verbindungen gebildet werden [12]. Gemeinsames Merkmal dieser Reaktionen dürfte das Auftreten einer 2-Buten-1,4-diylmetall-Zwischenstufe sein.

Benzoldichlororuthenium,  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}_2]_2$  [13], und Magnesiumbutadien reagieren in THF bereits bei  $-78^\circ\text{C}$  langsam miteinander, obwohl ersteres nur wenig, letzteres unlöslich ist. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wird als einziges Produkt (Benzol)(butadien)Ru (**1a**) in relativ geringer Ausbeute isoliert. Auch eine sorgfältige massenspektrometrische Analyse des Rohproduktes ergab keine Hinweise auf die Bildung von mehrkernigen Ruthenacyclopentadienyl-Komplexen oder anderen Verbindungen. Bessere Ausbeuten lassen sich erzielen, wenn man vom einkernigen und damit leichter löslichen Pyridinaddukt  $\text{C}_6\text{H}_6\text{-RuCl}_2(\text{py})$  [13] ausgeht und die Reaktionsmischung zusätzlich mit Ultraschall behandelt.



- 1a:**  $\text{R}^1 - \text{R}^5 = \text{H}$   
**1b:**  $\text{R}^1 = \text{Me}; \text{R}^2 - \text{R}^5 = \text{H}$   
**1c:**  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Me}; \text{R}^3 - \text{R}^5 = \text{H}$   
**2a:**  $\text{R}^1 - \text{R}^4 = \text{H}; \text{R}^5 = \text{Me}$   
**2b:**  $\text{R}^1, \text{R}^5 = \text{Me}; \text{R}^2 - \text{R}^4 = \text{H}$   
**3a:**  $\text{R}^1 - \text{R}^3 = \text{H}; \text{R}^4, \text{R}^5 = \text{Me}$   
**3b:**  $\text{R}^1, \text{R}^4, \text{R}^5 = \text{Me}; \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}$   
**4a:**  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^4, \text{R}^5 = \text{H}; \text{R}^3 = \text{Ph}$   
**4b:**  $\text{R}^1 = \text{Me}; \text{R}^2, \text{R}^4, \text{R}^5 = \text{H}; \text{R}^3 = \text{Ph}$

In analoger Weise wie die Stammverbindung **1a** wurden Derivate mit substituierten Aren- bzw. Butadienliganden synthetisiert durch Umsetzung der Pyridinaddukte von Benzol-, Mesitylen- bzw. Hexamethylbenzoldichlororuthenium mit Butadien-, Isopren-, 2,3-Dimethylbutadien- oder 1,4-Diphenylbutadienmagnesi-

TABELLE 1. Relative Intensitäten charakteristischer Ionen in den Massenspektren der Komplexe

| Komplex   | $\text{M}^+$ | $[\text{M}-\text{dien}]^+$ | $[\text{M}-\text{aren}]^+$ | $\text{Ru}^+$ |
|-----------|--------------|----------------------------|----------------------------|---------------|
| <b>1a</b> | 100          | 101                        | 11                         | 79            |
| <b>1b</b> | 100          | 83                         | > 1                        | 5.1           |
| <b>1c</b> | 100          | 31                         | ? <sup>a</sup>             | 2.8           |
| <b>2a</b> | 100          | 56                         | 29                         | 32            |
| <b>2b</b> | 100          | 67                         | 4.1                        | 13            |
| <b>3a</b> | 100          | 42                         | 43                         | 49            |
| <b>3b</b> | 100          | 20                         | 2.2                        | 2.2           |
| <b>4a</b> | 100          | 7.1                        | 156                        | –             |
| <b>4b</b> | 100          | 11                         | 101                        | –             |

<sup>a</sup> Die betreffende Peakgruppe fällt mit der von  $\text{M}^{2+}$  zusammen.

um. Die nicht optimierten Ausbeuten nach Reinigung betragen bis zu 35%; bei **4a** und **4b** liegen sie deutlich niedriger, da die Abtrennung von gleichzeitig gebildetem Diphenylbutadien nur mit Verlusten möglich ist. Die Komplexe **3a** und **3b** waren bereits bekannt [4].

Die diamagnetischen Verbindungen sind gelb gefärbt und in den gängigen organischen Solventien gut löslich; insbesondere die Lösungen sind recht luftempfindlich. Alle Komplexe können im Hochvakuum sublimiert werden.

Die Massenspektren (EI, 70 eV) der Verbindungen sind teilweise sehr komplex, da neben einfachen Metall-Ligand-Spaltungen in unterschiedlichem Maße auch Teilfragmentierungen der  $\pi$ -gebundenen Liganden auftreten. Insbesondere werden  $\text{H}_2$ -Eliminierungen beobachtet, die mit steigendem Methylierungsgrad der Arene oder Butadiene an Bedeutung zunehmen. Die ausgewählten Daten in Tabelle 1 lassen gewisse Aussagen über die relativen Stabilitäten der Molekül-Ionen bzw. die relativen Metall-Ligand-Bindungsenergien in letzteren zu. Offensichtlich wächst die Metall-Ligand-Bindungsstärke mit steigender Methylierung sowohl der Arene als auch der Butadiene. Während in den Komplexen 1–3 der Verlust des Diens überwiegt, kehren sich diese Verhältnisse bei **4** um; die  $[\text{Diphenylbutadien} - \text{Ru}]^+$ -Fragmente sind hier offenbar durch zusätzliche  $\pi$ -Wechselwirkungen stabilisiert. Auffällig ist bei **4b** ein  $[\text{M} - \text{C}_7\text{H}_7]^+$ -Bruchstück (relative Intensität 42), dessen Bildung mit einer drastischen strukturellen Änderung verknüpft sein muß.

Bei Komplexen früherer Übergangselemente besteht die Möglichkeit, Butadienliganden auszutauschen. So konnten Nakamura *et al.* durch Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{isopren})$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) mit 1,4-Diphenylbutadien in Benzol bei 40 bzw.  $60^\circ\text{C}$  in hohen Ausbeuten die  $\text{Cp}_2\text{M}(1,4\text{-diphenylbutadien})$ -Verbindungen synthetisieren [10]. Im Gegensatz dazu verhalten sich die Komplexe **1a, 1b–4a, 4b** bei Austauschversuchen sowohl der Aren- als auch der Dienliganden weitestgehend

inert. Die Reaktionstemperaturen wurden dabei so gewählt, daß sie unterhalb der Zersetzungstemperatur des jeweils gewünschten Produktes lagen. Lediglich in einem Falle konnte Austausch von Benzol erzielt werden. Nach 16-stündigem Erwärmen von **3a** in Mesitylen auf 120°C wurden massenspektrometrisch im Reaktionsgemisch **3b** und unumgesetztes **3a** (Verhältnis 2:1) nachgewiesen sowie eine weitere Spezies, bei der es sich wahrscheinlich um ( $\eta^6$ -Mesitylen)( $\eta^4$ -dihydromesitylen)Ru handelte. Diese Befunde schließen bereits aus, daß die Butadienliganden in den Rutheniumverbindungen zur Ausbildung von Metallacyclopenten-Strukturen mit 16-Elektronenkonfiguration befähigt sein könnten, bei denen ein Austausch leichter möglich sein sollte.

### 3. Röntgenstrukturanalyse von **1a**

Der Komplex kristallisiert monoklin, Raumgruppe *Cc* mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle; *a* 1105.5(3), *b* 588.5(2) *c* 1338.1(3) pm,  $\beta$  99.00(2)°, *V* 859.8(4) · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}}$  1.802 g cm<sup>-3</sup>. Mit einem Syntex P2<sub>1</sub> Vierkreisdiffraktometer wurden unter Verwendung von Mo-K $\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) 930 symmetrieunabhängige Reflexe gemessen ( $\omega$ -Scan), von denen 699 mit  $F_o > 3\sigma(F_o)$  für die Verfeinerung herangezogen wurden; 98 verfeinerte Parameter, Auswertprogramme SHELXS-86 und SHELX-76; Restelektronendichte 0.51 · 10<sup>-6</sup> e pm<sup>-3</sup>; *R* 0.0363. Es wurde eine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2–4 und in Abb. 1 wiedergegeben [14].

Bedingt durch eine Torsion innerhalb des Butadiens (Diederwinkel C7–C8–C9–C10 6.0°) weicht das Molekül etwas von der idealen C<sub>s</sub>-Symmetrie ab. Die mittleren Ebenen des Benzol- und des Butadienliganden sind um 6.9° gegeneinander geneigt. Die folgende

TABELLE 3. Bindungsabstände (pm) in **1a**<sup>a</sup>

|        |           |        |           |
|--------|-----------|--------|-----------|
| Ru–Cl  | 226.3(19) | Ru–C2  | 233.1(14) |
| Ru–C3  | 232.6(14) | Ru–C4  | 226.5(12) |
| Ru–C5  | 230.6(11) | Ru–C6  | 217.5(17) |
| Ru–C7  | 215.1(13) | Ru–C8  | 218.4(19) |
| Ru–C9  | 200.7(13) | Ru–C10 | 215.7(20) |
| C1–C2  | 143.2(23) | C2–C3  | 149.6(24) |
| C3–C4  | 131.6(21) | C4–C5  | 137.4(20) |
| C5–C6  | 141.2(26) | C6–C1  | 144.7(26) |
| C7–C8  | 142.9(20) | C8–C9  | 150.9(26) |
| C9–C10 | 144.6(20) |        |           |

<sup>a</sup> Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Ziffern.

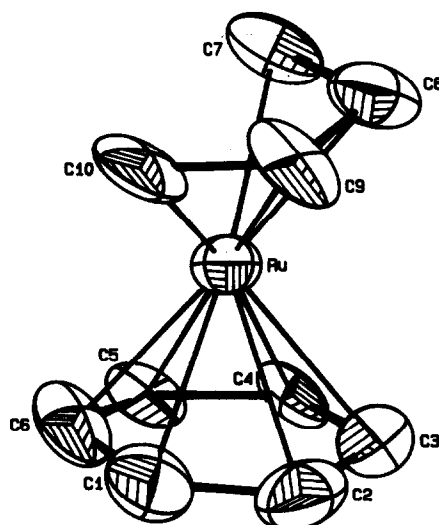
TABELLE 4. Ausgewählte Bindungswinkel (°) in **1a**<sup>a</sup>

|              |           |           |           |
|--------------|-----------|-----------|-----------|
| Ru–C7–C8     | 72.0(10)  | Ru–C10–C9 | 64.2(9)   |
| C7–Ru–C10    | 82.1(6)   |           |           |
| C1–C2–C3     | 120.3(14) | C2–C3–C4  | 116.4(13) |
| C3–C4–C5     | 126.0(14) | C4–C5–C6  | 119.1(14) |
| C5–C6–C1     | 119.6(16) | C6–C1–C2  | 117.2(19) |
| C7–C8–C9     | 109.1(14) | C8–C9–C10 | 125.7(16) |
| C7–C8–C9–C10 | 6.0(20)   |           |           |

<sup>a</sup> Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte(n) Ziffer(n).

Diskussion beschränkt sich auf die Butadien-Ru-Einheit.

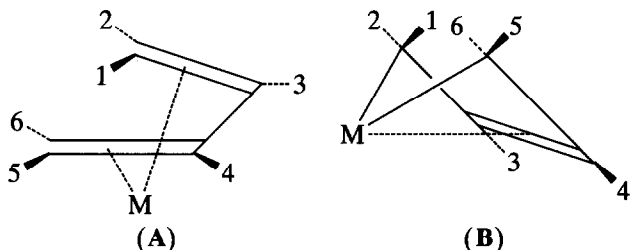
Die M–C(Dien)-Abstände von **1a** im Bereich zwischen ca. 201 und 218 pm sind vergleichbar denen in (CO)<sub>3</sub>FeC<sub>4</sub>H<sub>6</sub> (206–214) [15] und (CO)Fe(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (209–216) [16], jedoch etwas kleiner als in (CO)<sub>10</sub>Os<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> (220–230) [17] oder ClRh(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (215–221 pm) [18]. Bei Metallkomplexen mit *cis*-Butadienliganden kommen zwei limitierende Strukturen in Betracht, die  $\eta^4$ - $\pi$ -Form **A**, die sich bevorzugt bei späten, und die

Abb. 1. ORTEP-Ansicht des Moleküls **1a** ohne H-Atome.TABELLE 2. Atomparameter von **1a**<sup>a</sup>

| Atom | <i>x</i>    | <i>y</i>    | <i>z</i>    | <i>B</i> <sub>eq</sub> |
|------|-------------|-------------|-------------|------------------------|
| Ru   | 0.0000(0)   | 0.2553(4)   | 0.0000(0)   | 3.15                   |
| C1   | –0.1522(21) | 0.1137(28)  | –0.1160(14) | 6.16                   |
| C2   | –0.0805(19) | –0.0786(25) | –0.0773(12) | 5.65                   |
| C3   | 0.0555(17)  | –0.0788(25) | –0.0740(12) | 5.15                   |
| C4   | 0.1019(10)  | 0.0956(23)  | –0.1165(9)  | 3.00                   |
| C5   | 0.0368(16)  | 0.2737(25)  | –0.1648(7)  | 3.95                   |
| C6   | –0.0881(17) | 0.2990(27)  | –0.1559(13) | 5.04                   |
| C7   | 0.1362(12)  | 0.4261(26)  | 0.1062(13)  | 4.17                   |
| C8   | 0.0957(17)  | 0.2309(25)  | 0.1553(14)  | 4.99                   |
| C9   | –0.0425(17) | 0.2289(30)  | 0.1400(9)   | 5.37                   |
| C10  | –0.1215(18) | 0.4069(28)  | 0.0925(10)  | 5.54                   |

<sup>a</sup> Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte(n) Ziffer(n).

$\sigma^2$ - $\pi$ -Form **B**, die sich überwiegend bei frühen d-Elementen findet. Die Übergänge zwischen **A** und **B** sind fließend; Zuordnungen können anhand verschiedener Kriterien vorgenommen werden [19].



Ein Kriterium betrifft die Abstände des Metalls zu den äußeren und inneren Dien-C-Atomen, charakterisiert durch  $\Delta d = [d(\text{Ru}-\text{C7}) + d(\text{Ru}-\text{C10})]/2 - [d(\text{Ru}-\text{C8}) + d(\text{Ru}-\text{C9})]/2$ . Für **A** ist  $\Delta d$  im Bereich zwischen  $-10$  und  $10$ , für **B** zwischen  $-50$  und  $0$  pm zu erwarten; der Wert von **1a** beträgt  $5.9$  pm. Ein weiteres Kriterium liefert der Diederwinkel  $\theta$  zwischen der Ebene  $\text{M}-\text{C7}-\text{C10}$  und der mittleren Ebene  $\text{C7}-\text{C10}$ , der bei **1a**  $84^\circ$  beträgt; bei späten Übergangsmetallen (**A**) fällt er in den engen Bereich von  $75$ – $90^\circ$ , bei frühen übersteigt er stets  $90^\circ$  (**B**). Somit ist für **1a** eindeutig Strukturtyp **A** gegeben.

Eine Besonderheit stellen bei **1a** die C–C-Bindungslängen innerhalb der Butadieneinheit dar, die durch die signifikante Folge kurz–lang–kurz charakterisiert sind mit einer Differenz  $\Delta l = [l(\text{C7}-\text{C8}) + l(\text{C9}-\text{C10})]/2 - l(\text{C8}-\text{C9}) = -7.2$  pm. In freiem Butadien beträgt  $\Delta l - 9$  pm; dagegen sind in  $(\text{CO})_3\text{FeC}_4\text{H}_6$  die betreffenden Abstände gleich lang. Andere Dienkomplexe später d-Elemente zeigen  $\Delta l$ -Werte nahe 0; Abweichungen in Richtung auf die Verhältnisse bei **1a** finden sich ansonsten bei  $\text{ClRh}(\text{C}_4\text{H}_6)_2$  ( $\Delta l - 6$  pm [18]) oder bei  $(\text{CO})_3\text{CrP}(\text{OMe})_3(\text{C}_4\text{H}_6)$  ( $\Delta l - 4$  pm [20]). Komplexe des Typs **B** sind andererseits durch die Bindungslängen-Folge lang–kurz–lang ausgezeichnet mit  $\Delta l$ -Werten zwischen  $0$  und  $20$  pm [19].

Die in **1a** nur wenig gestörte Symmetrie des Butadienliganden deutet auf einen relativ geringen d- $\pi^*$ -Rückbindungsanteil innerhalb der Ru-Dien-Einheit hin, der durch die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten gestützt wird.

#### 4. $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen

Die in Tabelle 5 aufgeführten Daten liefern weitere wertvolle Details insbesondere zur Struktur der Dienliganden. Aus Doppelresonanz-Experimenten wurden zunächst Näherungswerte für die Kopplungskonstan-

TABELLE 5.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren <sup>a</sup> der Komplexe 1–4 sowie Vergleichsdaten

| Verbindung                                          | $\delta_1$<br>( $\delta_6$ ) | $\delta_2$<br>( $\delta_5$ ) | $\delta_3$<br>( $\delta_4$ ) | $\delta_{\text{Aren}}$<br>( $\delta_{\text{CH}_3}$ ) | $^2J_{1,2}$<br>$^2J_{5,6}$ | $^3J_{1,3}$<br>$^3J_{4,6}$ | $^4J_{1,4}$<br>$^4J_{3,6}$ | $^5J_{1,5}$<br>$^5J_{2,6}$ | $^5J_{1,6}$ | $^3J_{2,3}$<br>$^3J_{4,5}$ | $^4J_{2,4}$<br>$^4J_{3,5}$ | $^5J_{2,5}$ | $^3J_{3,4}$ |
|-----------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------|----------------------------|----------------------------|-------------|-------------|
| <b>1a</b>                                           | 0.33                         | 2.09                         | 4.84                         | 4.94                                                 | –1.5                       | 7.8                        | –1.0                       | –0.3                       | –0.4        | 5.9                        | 0.7                        | 0.0         | 4.0         |
| <b>1b</b>                                           | 0.51                         | 1.67                         | 4.77                         | 4.85<br>2.00                                         | –1.6                       | 7.7                        | –1.2                       | –0.1                       | –0.2        | 6.0                        | 0.8                        | 0.0         | 4.0         |
| <b>1c</b>                                           | 0.31                         | 1.49                         | 4.35                         | 2.02                                                 | –1.6                       | 7.6                        | –1.2                       | –0.3                       | –0.4        | 5.9                        | 0.6                        | 0.0         | 3.6         |
| <b>2a</b>                                           | 0.21                         | 1.92                         | 4.85                         | 4.90                                                 | –1.5                       | 7.5                        | 1.0                        |                            |             | 6.0                        |                            |             |             |
|                                                     | 0.40                         | 2.18                         | 2.05                         |                                                      | –1.2                       |                            |                            |                            |             |                            | 1.0                        |             |             |
|                                                     |                              |                              | (= CH <sub>3</sub> )         |                                                      |                            |                            |                            |                            |             |                            |                            |             |             |
| <b>2b</b>                                           | 0.37                         | 1.56                         | 4.69                         | 4.73                                                 | –1.5                       | 7.7                        | 1.1                        |                            |             | 5.9                        |                            |             |             |
|                                                     | 0.51                         | 1.69                         | 1.99                         | 1.97                                                 | –1.2                       |                            |                            |                            |             |                            | 1.2                        |             |             |
|                                                     |                              |                              | (= CH <sub>3</sub> )         |                                                      |                            |                            |                            |                            |             |                            |                            |             |             |
| <b>3a</b>                                           | 0.31                         | 2.12                         | 2.08                         | 4.84                                                 | $\sim -1$                  |                            |                            |                            |             |                            |                            |             |             |
|                                                     |                              |                              | (= CH <sub>3</sub> )         |                                                      |                            |                            |                            |                            |             |                            |                            |             |             |
| <b>3b</b>                                           | 0.44                         | 1.65                         | 2.04                         | 4.65                                                 | $\sim -1$                  |                            |                            |                            |             |                            |                            |             |             |
|                                                     |                              |                              | (= CH <sub>3</sub> )         | 1.98                                                 |                            |                            |                            |                            |             |                            |                            |             |             |
| <b>4a</b>                                           | 1.82                         | 6.99                         | 5.16                         | 4.76                                                 |                            | 7.0                        | –1.0                       |                            |             |                            |                            |             | 4.0         |
|                                                     |                              | 7.08                         |                              |                                                      |                            |                            |                            |                            |             |                            |                            |             |             |
|                                                     |                              | 7.16                         |                              |                                                      |                            |                            |                            |                            |             |                            |                            |             |             |
|                                                     |                              | (= Ph)                       |                              |                                                      |                            |                            |                            |                            |             |                            |                            |             |             |
| <b>4b</b>                                           | 1.60                         | 6.96                         | 4.94                         | 4.65                                                 |                            | 7.4                        | –1.5                       |                            |             |                            |                            |             | 4.0         |
|                                                     |                              | 7.00                         |                              | 1.36                                                 |                            |                            |                            |                            |             |                            |                            |             |             |
|                                                     |                              | 7.17                         |                              |                                                      |                            |                            |                            |                            |             |                            |                            |             |             |
|                                                     |                              | (= Ph)                       |                              |                                                      |                            |                            |                            |                            |             |                            |                            |             |             |
| $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_6)$ [21] | –0.03                        | 1.46                         | 4.89                         |                                                      | –2.42                      | 9.33                       | –1.11                      | –0.09                      | –0.31       | 6.93                       | 1.14                       | 0.05        | 4.70        |
| $(\text{CO})_3\text{Ru}(\text{C}_4\text{H}_6)$ [21] | 0.12                         | 1.44                         | 4.88                         |                                                      | –2.77                      | 8.65                       | –1.10                      | –0.13                      | –0.30       | 6.94                       | 1.10                       | 0.02        | 4.60        |

<sup>a</sup> 270 MHz; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>;  $\delta$ -Werte in ppm;  $J$  in Hz; Bezifferung gemäß Formel **A** bzw. **B**.

ten ermittelt, die sodann durch iterative Simulation mit dem Programm PANIC verfeinert wurden.

In den Verbindungen **1a–1c** liegen AA'MM'XX'-Systeme vor. Die Kopplungskonstanten  $^2J_{1,2}$ ,  $^3J_{1,3}$  und  $^3J_{2,3}$  sind abhängig von den Metall–Dien-Bindungseigenschaften, d.h. sie spiegeln die durch die  $\pi$ -Wechselwirkung hervorgerufene Aufweitung der terminalen C=C-Bindungen und deren Torsion aus der Butadienebene wider. Die C=C-Bindungsaufweitung ist durch die d- $\pi^*$ -Rückbindung bedingt und mit einer Abnahme von  $^3J_{1,3}$  und  $^3J_{2,3}$  verknüpft. Andererseits werden die terminalen Protonen aus der Butadienebene herausgedreht, um eine bessere p–d-Überlappung zu gewährleisten. Dieser Effekt betrifft die inneren Protonen (1,6) stärker als die äußeren (2,5), der terminale HCH-Bindungswinkel wird kleiner, gleichbedeutend mit steigendem p-Charakter der Hybridisierung am terminalen C-Atom (im Extremfall wird die Metallacyclopenten-Struktur **B** erreicht), die geminale Kopplungskonstante  $^2J_{1,2}$  wird entsprechend negativer [22].

Aus Modellverbindungen ergeben sich für freies *s-cis*-Butadien folgende ungefähre Kopplungskonstanten [22]:  $^2J_{1,2}$ , 1.74;  $^3J_{1,3}$ , 17;  $^3J_{2,3}$ , 10.5;  $^3J_{3,4}$ , 10 Hz. Unter Berücksichtigung der oben dargelegten Trends resultiert daraus für die Verbindungen **1a–1c** eine geringere Aufweitung der C=C-Bindungen und eine geringere Rehybridisierung der terminalen C-Atome als etwa bei den (CO)<sub>3</sub>MC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>-Spezies von Fe und Ru. In **1a–1c** stellen die Arene folglich schwächere Elektronendonatoren dar als die CO-Liganden in den (CO)<sub>3</sub>MC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>-Komplexen; die Elektronendichte am Ru-Atom ist also kleiner, woraus eine schwächere Rückbindung zum Butadienliganden und eine geringere Störung seiner Symmetrie resultieren. Im Einklang damit stehen die gemittelten  $\delta$ -Werte der Butadienprotonen, die zumindest bei **1a** und **1b** stärker entschirmt sind als im Falle von (CO)<sub>3</sub>MC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>. Andererseits ist mit steigendem Methylierungsgrad des Arenliganden und demgemäß wachsender Elektronendichte am Zentralmetall erwartungsgemäß Hochfeldverschiebung der gemittelten Butadiensignale zu beobachten; die Kopplungskonstanten ändern sich entsprechend. Für die Isoprenkomplexe **2a** und **2b** findet man übrigens aufgrund der unsymmetrischen Liganden unterschiedliche Werte von  $^2J_{1,2}$  und  $^2J_{5,6}$ .

## 5. Experimentelles

Sämtliche Arbeiten müssen unter Schutzgas und mit absolutierten Solventien durchgeführt werden. Die Ausgangsmaterialien wurden in Anlehnung an Literaturvorschriften synthetisiert (Arendichlororuthenium-Pyridinaddukte [13,23]; Butadienmagnesiumverbindungen [8,10]). Die angegebenen Mol.-Massen wur-

den massenspektrometrisch ermittelt und beziehen sich auf das Nuklid <sup>102</sup>Ru (Niederauflösung) bzw. <sup>104</sup>Ru (Hochauflösung).

### 5.1. ( $\eta^6$ -Benzol)( $\eta^4$ -buta-1,3-dien)ruthenium (**1a**)

Zu einer Suspension von 429 mg (1.3 mmol) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>RuCl<sub>2</sub>(py) in 25 ml THF fügt man bei –78°C eine Suspension von 290 mg (1.3 mmol) [C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>Mg·2THF]<sub>n</sub> in 25 ml THF. Man läßt langsam aufwärmen und behandelt die Suspension sodann 2 h bei 0°C im Ultraschallbad. Das Solvens wird abgezogen, der braune Rückstand mit Pentan eluiert und die erhaltene Lösung bei –10°C über eine 2 cm hohe Schicht Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7.5% H<sub>2</sub>O) filtriert unter Nachwaschen mit 3·10 ml Pentan. Nach Abziehen des Pentans wird das grüngelbe Produkt bei 50°C im Hochvakuum sublimiert. Man erhält 69 mg (0.3 mmol; 23%) gelbe Kristallnadeln, Fp. 108°C (Zers.). Gef.: C, 51.20; H, 5.05; Mol.-Masse, 234. C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>Ru ber.: C, 51.49; H, 5.18%; Mol.-Masse, 233.27.

### 5.2. ( $\eta^4$ -Buta-1,3-dien)( $\eta^6$ -1,3,5-trimethylbenzol)ruthenium (**1b**)

Umsetzung und Aufarbeitung analog 5.1 unter Verwendung von 193 mg (0.52 mmol) C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>RuCl<sub>2</sub>(py) und 116 mg (0.52 mmol) [C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>Mg·2HTF]<sub>n</sub> jeweils in 20 ml THF. Man erhält 29 mg (0.11 mmol; 20%) zitronengelbe Kristalle, Fp. 56°C. Gef.: C, 56.19; H, 6.32; Mol.-Masse, 276. C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>Ru ber.: C, 56.71; H, 6.59%; Mol.-Masse, 275.36.

### 5.3. ( $\eta^4$ -Buta-1,3-dien)( $\eta^6$ -hexamethylbenzol)ruthenium (**1c**)

Umsetzung und Aufarbeitung analog 5.1 unter Verwendung von 107 mg (0.26 mmol) C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>RuCl<sub>2</sub>(py) und 57 mg (0.26 mmol) [C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>Mg·2THF]<sub>n</sub> jeweils in 15 ml THF. Man erhält 27.6 mg (0.09 mmol; 35%) gelbe Kristalle, Fp. 95°C (Zers.). Gef.: C, 60.26; H, 7.96; Mol.-Masse, 318. C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>Ru ber.: C, 60.54; H, 7.62%; Mol.-Masse, 317.44.

### 5.4. ( $\eta^6$ -Benzol)( $\eta^4$ -2-methylbuta-1,3-dien)ruthenium (**2a**)

Umsetzung und Aufarbeitung analog 5.1 unter Verwendung von 147 mg (0.45 mmol) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>RuCl<sub>2</sub>(py) und 170 mg (0.72 mmol) [H<sub>2</sub>CCMeCHCH<sub>2</sub>Mg·2THF]<sub>n</sub> jeweils in 20 ml THF. Man erhält 14.7 mg (0.06 mmol; 13%) blaßgelbes, schlecht kristallisierendes und leicht zersetzliches Produkt. Gef.: Hochauflösung *m/z* 250, 250.0162. C<sub>11</sub>H<sub>14</sub><sup>104</sup>Ru ber.: 250.0150.

### 5.5. ( $\eta^6$ -1,3,5-Trimethylbenzol)( $\eta^4$ -2-methylbuta-1,3-dien)ruthenium (**2b**)

Umsetzung und Aufarbeitung analog 5.1 unter Verwendung von 310 mg (0.84 mmol) C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>RuCl<sub>2</sub>(py)

und 297 mg (1.26 mmol)  $[\text{H}_2\text{CCMeCHCH}_2\text{Mg} \cdot 2\text{THF}]_n$  jeweils in 25 ml THF. Man erhält 68 mg (0.23 mmol; 27%) schlecht kristallisierendes, gelbes Produkt, Fp. 38°C. Gef.: C, 58.38; H, 6.95; Mol.-Masse, 290.  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Ru}$  ber.: C, 58.11; H, 6.97%; Mol.-Masse, 289.38.

#### 5.6. ( $\eta^6$ -Benzol)( $\eta^4$ -2,3-dimethylbuta-1,3-dien)ruthenium (3a)

Umsetzung und Aufarbeitung analog 5.1 unter Verwendung von 310 mg (0.94 mmol)  $\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}_2(\text{py})$  und 230 mg (0.92 mmol)  $[\text{H}_2\text{CCMeCMeCH}_2\text{Mg} \cdot 2\text{THF}]_n$  jeweils in 20 ml THF. Man erhält 62 mg (0.24 mmol; 25%) blaßgelbe Kristalle, Fp. 84°C (Zers.). Gef.: C, 55.87; H, 6.29; Mol.-Masse, 262.  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Ru}$  ber.: C, 55.15; H, 6.17%; Mol.-Masse, 261.33.

#### 5.7. ( $\eta^6$ -1,3,5-Trimethylbenzol)( $\eta^4$ -2,3-dimethylbuta-1,3-dien)ruthenium (3b)

Umsetzung und Aufarbeitung analog 5.1 unter Verwendung von 222 mg (0.89 mmol)  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3\text{RuCl}_2(\text{py})$  und 321 mg (0.87 mmol)  $[\text{H}_2\text{CCMeCMeCH}_2\text{Mg} \cdot 2\text{THF}]_n$  jeweils in 25 ml THF. Man erhält 73 mg (0.24 mmol; 28%) hellgelbe Kristallplättchen, Fp. 80°C (Zers.). Gef.: C, 59.53; H, 7.27; Mol.-Masse, 304.  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{Ru}$  ber.: C, 59.38; H, 7.31%; Mol.-Masse, 303.41.

#### 5.8. ( $\eta^6$ -Benzol)( $\eta^4$ -1,4-diphenylbuta-1,3-dien)ruthenium (4a)

Umsetzung analog 5.1 unter Verwendung von 140 mg (0.43 mmol)  $\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}_2(\text{py})$  in 10 ml THF und 380 mg (0.85 mmol)  $[\text{PhHCCHCHCHPhMg} \cdot 3\text{THF}]_n$  in 20 ml THF. Der nach Abziehen des Solvens verbleibende braune Rückstand wird zweimal bei  $-10^\circ\text{C}$  über eine 10 cm hohe und 1 cm weite Säule an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10%  $\text{H}_2\text{O}$ ) chromatographiert, wobei jeweils die gelbe Fraktion aufgefangen wird. Durch Sublimation bei  $60^\circ\text{C}$  im Hochvakuum (ca. 20 h) wird freies 1,4-Diphenylbutadien abgetrennt. Man erhält 15 mg (0.04 mmol; 9%) gelbe Kristalle, Fp.  $143^\circ\text{C}$  (Zers.). Gef.: C, 68.88; H, 5.51; Mol.-Masse, 386.  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{Ru}$  ber.: C, 68.55; H, 5.23%; Mol.-Masse, 385.47.

#### 5.9. ( $\eta^6$ -1,3,5-Trimethylbenzol)( $\eta^4$ -1,4-Diphenylbuta-1,3-dien)ruthenium (4b)

Umsetzung und Aufarbeitung analog 5.8 unter Verwendung von 320 mg (0.86 mmol)  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3\text{RuCl}_2(\text{py})$  und 710 mg (1.59 mmol)  $[\text{PhHCCHCHCHPhMg} \cdot$

$3\text{THF}]_n$  jeweils in 30 ml THF. Man erhält 37.2 mg (0.09 mmol; 10%) gelbes, leicht öliges Produkt, Fp. bis  $75^\circ\text{C}$  (Zers.). Gef.: Hochauflösung  $m/z$  430, 430.1061.  $\text{C}_{25}\text{H}_{26}^{104}\text{Ru}$  ber.: 430.1089.

#### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Förderung.

#### Literatur

- 1 D. Jones, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* (1962) 4458.
- 2 E.O. Fischer und J. Müller, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 3217.
- 3 J.G. Toerien, *J. Organomet. Chem.*, 405 (1991) C43.
- 4 M.A. Bennett, I.J. McMahon, S. Pelling, M. Brookhart und D.M. Lincoln, *Organometallics*, 11 (1992) 127.
- 5 J. Müller und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 5 (1966) 275.
- 6 J. Müller, C.G. Kreiter, B. Mertschenk und S. Schmitt, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 273.
- 7 K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda und H. Tani, *J. Organomet. Chem.*, 113 (1976) 201.
- 8 S.S. Wreford und J.F. Whitney, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3918.
- 9 R.L. Harlow, P.J. Krusic, R.J. McKinney und S.S. Wreford, *Organometallics*, 1 (1982) 1506.
- 10 H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, K. Lee und A. Nakamura, *Organometallics*, 1 (1982) 388.
- 11 M.D. Fryzuk, T.S. Haddad und S.J. Rettig, *Organometallics*, 8 (1989) 1723.
- 12 J. Müller, T. Akhnoukh, J. Pickardt, M. Siewing und B. Westphal, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 13 M.A. Bennett und A.K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1974) 233.
- 14 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57120, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 15 O.S. Mills und G. Robinson, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 758.
- 16 D.A. Whiting, *Cryst. Struct. Commun.*, 1 (1972) 379.
- 17 M. Tachikawa, J.R. Shapley, R.C. Haltiwanger und C.G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 4651.
- 18 A. Immirizi und G. Allegra, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 25 (1969) 120.
- 19 H. Yasuda und A. Nakamura, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 745; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 723.
- 20 N.-F. Wang, D.J. Wink und J.C. Dewan, *Organometallics*, 9 (1990) 335.
- 21 S. Ruh und W. von Philipsborn, *J. Organomet. Chem.*, 127 (1977) C59.
- 22 K. Bachmann und W. von Philipsborn, *Org. Magn. Reson.*, 8 (1976) 648.
- 23 M.A. Bennett, T.-N. Huang, T.W. Matheson und A.K. Smith, *Inorg. Synth.*, 21 (1982) 74.