

Ruthenium-Komplexe mit Diazadienen, IX [1]

Ein neuartiger Chromophor aus zwei Diazadien-Ruthenium-Einheiten – Struktur und Eigenschaften von [(CO)₂(DAD)CH₃Ru–RuCH₃(DAD)(CO)₂] (DAD = ipr–N=CH–CH=N–ipr)

Ruthenium Complexes with Diazadienes, IX [1]

A New Chromophore from Two Diazadiene Ruthenium Units – Structure and Properties of [(CO)₂(DAD)CH₃Ru–RuCH₃(DAD)(CO)₂] (DAD = ipr–N=CH–CH=N–ipr)

Heindirk tom Dieck*, Wolfgang Rohde und Ulrich Behrens

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

Z. Naturforsch. **44b**, 158–168 (1989); eingegangen am 8. September 1988

Organoruthenium Complexes, Diazadienes, Metal–Metal Bonds, Chromophore,
Cyclic Voltammetry

The two-electron reduction of [(DAD)Ru(CO)₂I₂] (DAD = RN=CH–CH=NR) gives the reactive ruthenates(0) [(DAD)Ru(CO)₂I][–], which add organic electrophiles to afford iodoruthenium organic compounds such as [(DAD)Ru(CO)₂(CH₃)I] **3**. Their electrochemical behaviour depends on the steric requirements of the DAD involved. With a small DAD (R = ipr) the one-electron reduction gives a Ru(I) intermediate, which finally yields a stable Ru–Ru-bonded dimer **4**. With a bulky DAD (R = CH(ipr)₂) the reduction proceeds to the organoruthenates [(DAD)Ru(CO)₂R][–]. The structure of the dimer **4** was determined by a single crystal X-ray diffraction study: C₂₂H₃₈N₄O₄Ru₂ (624.69), space group F2dd, *a* = 9.944(2), *b* = 20.414(3), *c* = 27.644(5) Å, *V* = 5611.3(3) Å³, *Z* = 8; final *R*-value 0.034 from 2011 reflections. The molecule shows two almost planar (DAD)Ru(CO)₂ units, which are staggered with respect to the Ru–Ru single bond. The methyl groups occupy the positions *trans* to this M–M bond. **4** represents a new type of chromophore with only one very intense and rather narrow absorption band near the infrared (λ_{\max} = 745 nm, ϵ = 30000 cm² mmol^{–1}), arising from the presence of a high-lying σ -orbital, an antibonding combination of occupied d-orbitals and low-lying DAD π^* -orbitals of proper symmetry.

Einleitung

Metall–Metall-Einfachbindungen geben häufig Anlaß zu niedrigliegenden σ – σ^* -Anregungsenergien [2]. Ein weiteres farbgebendes Prinzip ergibt sich aus der Kombination von Übergangsmetallen mit geschlossener Elektronenschale und ungesättigten Chelatliganden vom Typ der Diazadiene RN=CR'–CR'=NR(DAD) oder des 2,2'-Bipyridins [3]. Wir berichten im folgenden über die Synthese eines zweikernigen Rutheniumkomplexes, der beide Chromophore in sich vereinigt und der sich von der bereits bekannten Vielfalt dimerer Diazadien-verbrückter Ruthenium-Komplexe [4] strukturell grundsätzlich unterscheidet.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. tom Dieck.

Verwendete Abkürzungen: DAD = Diazadien; CV = Cyclovoltammogramm.

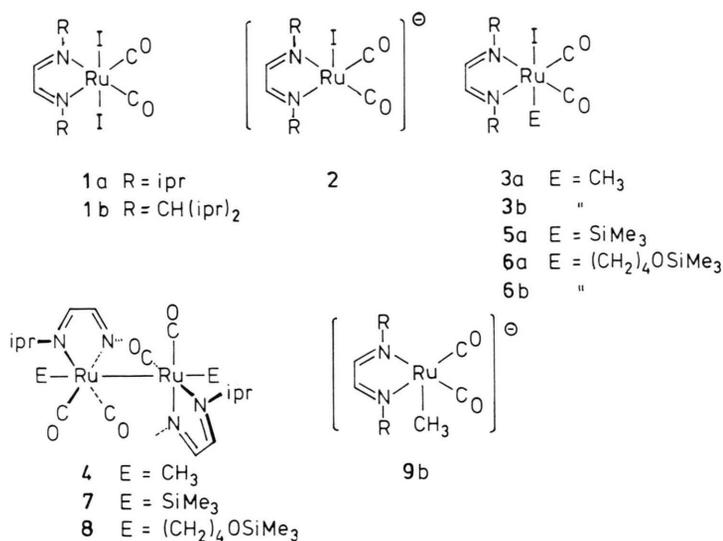
Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932–0776/89/0200–0158/\$ 01.00/0

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung der Organoruthenium-Verbindungen

Die leicht darstellbaren *cis*-Dicarbonyl-*trans*-diiodo-Komplexe des Rutheniums mit Diazadienliganden [(DAD)Ru(CO)₂I₂] **1** [5] lassen sich mit zwei Reduktionäquivalenten zu den Iodoruthenaten [(DAD)Ru(CO)₂I][–] **2** reduzieren [1]. Mit diesen sehr reaktiven Anionen können zahlreiche nukleophile Substitutionen unter Bildung neuer Organorutheniumverbindungen durchgeführt werden [6], so u. a. auch mit Methyljodid unter Bildung des *trans*-Methyl-iodo-Komplexes [(DAD)Ru(CH₃)(CO)₂I] **3a** (DAD = Glyoxalbis(isopropylimin)). Erneute Reduktion von **3a** mit einem Äquivalent Kaliumsand liefert in guter Ausbeute den zweikernigen Ruthenium(I)-Komplex **4**.

Beim Versuch der Darstellung eines zu **3** analogen Trimethylsilyl-Komplexes durch Reaktion von **2** in Tetrahydrofuran mit Trimethylsilyltrifluormethyl-



sulfonat entsteht als Nebenprodukt zwar der gewünschte Komplex [(DAD)Ru(SiMe₃)(CO)₂I] **5**. Hauptprodukt ist allerdings die durch Spaltung des Ethers entstandene 3-analoge Alkylverbindung [(DAD)Ru(R')(CO)₂I] **6** (mit R' = CH₂CH₂CH₂CH₂-O-SiMe₃). Auch **5a** und **6a** ergeben bei Einelektronenreduktion dimere Ruthenium(I)-Komplexe **7** und **8**, die NMR-spektroskopisch und durch das elektrochemische Verhalten leicht charakterisiert werden können. Von **4** wurde überdies eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (s. unten).

Während sich **3a**, **5a** und **6a** völlig analog verhalten, ergibt die Reduktion eines Komplexes **3b** mit einem deutlich sperrigeren DAD (R = (ipr)₂CH) keine isolierbare Ruthenium(I)-Verbindung. Das stimmt im übrigen mit Beobachtungen von Vrieze *et al.* überein, wonach bei der Umsetzung von Ru₃(CO)₁₂ mit kleinen DAD relativ leicht Dimere [(DAD)Ru(CO)₂]₂ **10** mit brückenständigen DAD als 6e⁻-Donatoren erhalten werden, ein Komplex-typ, der für sperrigere DAD nicht bekannt ist [7]. Diese Dimeren wurden als Folgeprodukte der chemischen Reduktion von **1** auch nur für kleine DAD von uns beobachtet.

Elektrochemische Untersuchungen

Mit Hilfe cyclovoltammetrischer Messungen kann man erkennen, weshalb der Alkyl- oder Silylligand für die erfolgreiche Isolierung einer Ru(I)-Verbindung verantwortlich ist. Zunächst findet man, wie zu

erwarten bei Verbindungen **3a**, **3b**, **5** und **6**, eine erleichterte Oxidierbarkeit (+0,3 – +0,6 V gegenüber +1,1 V für **1**). Bei negativen Potentialen werden zwei getrennte kathodische Stufen gefunden, von denen die erste bei –1,3 V für alle vier Komplexe etwa den gleichen Wert besitzt. Die Lage der zweiten Reduktionsstufe sowie der darauffolgenden anodischen Peaks ist weniger vom metallgebundenen Rest (R, SiR₃) als vielmehr vom DAD abhängig. So folgt für **3a**, **5** und **6** bei einem *ca.* 350 mV negativeren Potential eine zweite kathodische Stufe, die wie die erste einem irreversiblen Vorgang zuzuordnen ist. Auf dem anodischen Vorschub findet sich ein recht kleiner Peak bei *ca.* –1,5 V, während der stärkste anodische Peak erst bei –0,4 V auftritt. **3b** zeigt die zweite Reduktion mit –1,47 V, d. h. erste und zweite Reduktion trennen hier nur etwa 100 mV. Auf den anodischen Durchlauf folgen Stufen bei –1,4 und –1,2 V. Die für **3a**, **5** und **6** wenig unterhalb 0 V gefundene Stufe tritt hier nicht auf. Durch Änderung der Vorschubgeschwindigkeit kann man überdies zeigen, daß die Stufen von **3b** mit E_{pc} –1,47 V und E_{pa} –1,40 V ein reversibles Peakpaar bilden. Auch über den Einfluß des Lösungsmittels (THF, Acetonitril) oder mittels Iodidzugabe erhält man zusätzliche Informationen [8]. Mit Hilfe von Coulometrie wird die erste Reduktionsstufe in allen Fällen als ein reiner 1e⁻-Transfer ausgewiesen. Die 2e⁻-Reduktion führt schließlich zu den Organoruthenaten [(DAD)Ru(R)(CO)₂]⁻ **9**. Die Oxidationsstufe um –1,5 V ist in allen CV der Oxidation dieses Ruthen-

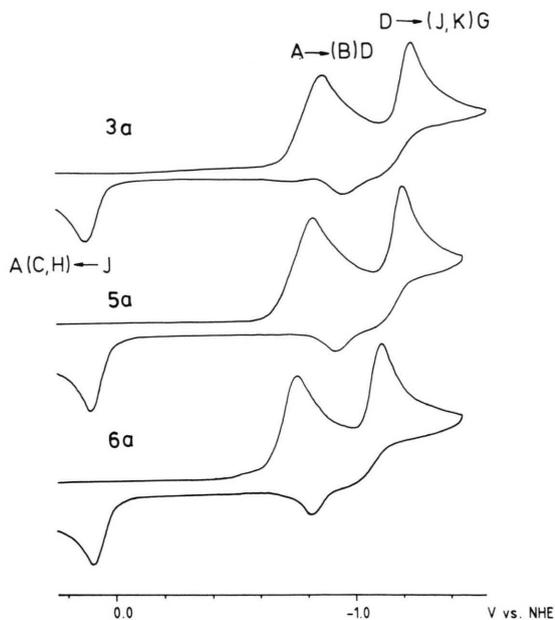
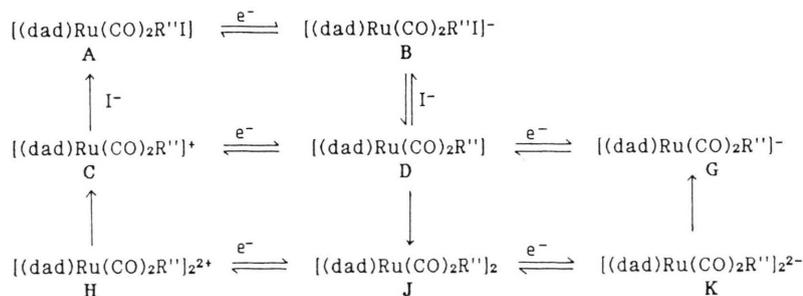


Abb. 1. Cyclovoltammogramme von **3a**, **5a** und **6a** in Acetonitril/0,1 M Bu₄NClO₄ mit $v = 200$ mV/sec.

nats zuzuordnen. Dessen Oxidationspotential liegt damit deutlich unter dem Reduktionspotential der zugehörigen Alkyl-iodo-Komplexe **3**, anders als bei Iodoruthenaten **2** im Vergleich zu **1**. Im Gegensatz zur Reduktion von **1** und zahlreichen anderen, wenig elektronenreichen Diazadien-Ruthenium-Komplexen [1, 3a], die eine irreversible $2e^-$ -Reduktion aufweisen, ist die Potentialdifferenz $E_{\text{red}2} - E_{\text{red}1}$ hier negativ. Dadurch erhöht sich die Lebensdauer der primär entstehenden einkernigen $17e^-$ -Ru(I)-Species $[(\text{DAD})\text{Ru}(\text{R}')(\text{CO})_2]$ **D** (s. Schema). Im Falle der sterisch weniger abgeschirmten Ru(I)-Komplexe aus **3a**, **5** und **6** wird damit eine Dimerisierung zu **4**, **7** und **8** ermöglicht, nicht dagegen für **3b**. Im nachfolgenden Schema, welches die Cyclovoltammogramme der Ruthenium-Organyle weitgehend zu erklären vermag, sind die entsprechenden Reaktionsfolgen zusammengefaßt:



Schema. Elektrochemie Ru-Organyle.

Die Einelektronenreduktion führt, unter Iodidverlust von **A** über **B** zu **D**. Dabei besteht ein Gleichgewicht zwischen **B** und **D**, was im CV von **3b** daran zu erkennen ist, daß in Gegenwart überschüssigen Iodids statt der Oxidation von **D** bei $-1,2$ V eine anodische Stufe bei $-1,3$ V auftritt. Je nach DAD erfolgt die zweite Elektronenübertragung entweder direkt von **D** nach **G** oder erst nach der Dimerisierung über den Weg **D**–**J**–**K**–**G**. Auf dem anodischen Vorschub werden die Ruthenate **G** oxidiert, wobei entweder die Dimeren **J** zurückgebildet werden oder in einem weiteren Oxidationsschritt unter Iodidaufnahme das Edukt **A** entsteht (nur Komplex **3b**). Im Falle der Dimeren erfolgt deren Oxidation erst bei *ca.* $-0,4$ V, wobei über die formale Zwischenstufe **H** unter Iodidaufnahme ebenfalls das Edukt **A** erhalten wird.

Da es sich bei der Dimerisierung **D**–**J** um eine Reaktion 2. Ordnung handelt, sollte deren Geschwindigkeit bei den geringen Konzentrationen im elektrochemischen Experiment verhältnismäßig klein sein, so daß bei Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit die Dimerisierung zurückgedrängt werden sollte. Tatsächlich werden die CV von **3a** und **3b** bei 20 V/sec einander sehr ähnlich. Bei $-1,2$ V tritt nun auch für **3a** die vorher nicht sichtbare Oxidation **D**–**C** in Erscheinung. Die Geschwindigkeitskonstante konnte zu $k \approx 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ bestimmt werden.

Unabhängig von diesen Messungen konnte der durch chemische Reduktion gewonnene dimere Komplex **4** ebenfalls elektrochemisch untersucht werden. Bei $-1,8$ V wird das Dimere unter Aufnahme von 2 Elektronen in zwei monomere Ruthenate gespalten (Weg **J**–**K**–**G**). Deren Reoxidation erfolgt bei $-1,5$ V (**G**–**D**). Infolge der Rekombination zu **J** kann die Oxidation des Dimeren bei $-0,4$ V beobachtet werden. Im nachfolgenden Reduktionsdurchgang wird ein anderes Potential als bei **3a** beobachtet ($-1,21$ V), das aber bei Zugabe von Iodid auf $-1,4$ V verschoben wird, wodurch auch die im

Schema formulierte Rückbildung von **A** (formal aus **H** über **C**) seine Bestätigung findet.

Röntgenstrukturbestimmung von **4**

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung $[(\text{DAD})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Me}]_2$ **4** wurden aus THF/Hexan bei -20°C gewonnen. Die Verbindung kristallisiert in der selten anzutreffenden, orthorhombischen Raumgruppe $F2_{dd}$. Eine Molekülhälfte bildet die asymmetrische Einheit. Im Kristall besitzen die Moleküle also C_2 -Punktsymmetrie. Die azentrische Elementarzelle enthält vier Enantiomerepaare des Moleküls.

Die Lage des Rutheniumatoms wurde aus einer Patterson-Rechnung bestimmt. Dabei kann die x/a -Koordinate dieses Atoms frei gewählt werden und wurde auf 0,25 fixiert. Bedingt durch die eigentümliche Lage des Schweratoms (0,25, 0,1782, 0,2542) besitzt die nachfolgende Fourier-Rechnung eine Pseudo-Spiegelebene, wodurch die Interpretation dieser Fourier-Rechnung stark erschwert wurde. Nach Abschluß der Verfeinerungsrechnungen wurde gefunden, daß bei 12 von den 2023 signifikanten Reflexen F_c deutlich von F_o abwich. Deshalb wurden diese 12 Reflexe für die letzte LSQ-Rechnung unberücksichtigt gelassen. Der endgültige R -Wert beträgt nach Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren und Berücksichtigung der H-Atome in idealen Positionen 3,4%. Weitere Kristall- und Strukturparameter finden sich in den Tab. II und III.

Die Strukturdaten und die ORTEP-Zeichnungen des Moleküls (Abb. 2) belegen, daß in dem Dimeren **4** zwei fünffach koordinierte Ru(I)-Einheiten nur über eine Ru–Ru-Einfachbindung miteinander verknüpft sind. In dem Dimeren besitzt somit jedes Ru-Atom eine $18e^-$ -Konfiguration; die Metallkoordination entspricht der des $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$.

Mit einer Ru–Ru-Bindungslänge von $2,940(1) \text{ \AA}$ besitzt die Einfachbindung den für analoge Ru–Ru-Bindungen typischen Wert. Woodward *et al.* finden im $[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{SnMe}_3]_2$ $2,943(1) \text{ \AA}$ [9], während Singleton *et al.* im $[\text{Ru}(\text{CN-xylyl})_5]_2^{2+}$ einen etwas größeren Wert von $3,003(1) \text{ \AA}$ angeben [10], den die Autoren mit dem Raumbedarf der *o*-Xylylreste der Isonitrilliganden begründen. In verbrückten Ru(I)-Dimeren variieren die Ru–Ru-Abstände mit der Art der Verbrückung. Im $(\mu\text{-Pentalen})[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{GeMe}_3]_2$ wird ein Ru–Ru-Abstand von $3,060(4) \text{ \AA}$ [11] gefunden,

während Vrieze *et al.* für das CO- und diazadienverbrückte $[\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\text{DAD})]$ einen Wert von $2,741(1) \text{ \AA}$ angeben [12]. In Ru-Dimeren mit einer höheren Bindungsordnung als eins werden wesentlich kürzere Intermetallabstände gefunden. Für das Bis[octaethylporphyrinruthenium(II)]-Dimere mit einer M–M-Bindungsordnung von zwei finden Collman und Ibers einen Abstand von nur $2,408(1) \text{ \AA}$ [13]. In den Dimeren $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{DAD})_2]$ wird dagegen für den nicht-bindenden Ru–Ru-Abstand ein Wert von $3,308(1) \text{ \AA}$ angegeben [7]. Der Ru–C-Abstand zu den metallgebundenen Methylgruppen ist mit $2,152(5) \text{ \AA}$ etwas länger als in literaturbekannten Ru(II)-Alkylstrukturen [14]. Die Ru–CO-Abstände $[1,862(6); 1,871(5) \text{ \AA}]$ wie auch die C–O-Bindungslängen $[1,146(8); 1,149(7) \text{ \AA}]$ sind mit denen in einem $[(\text{DAD})\text{Ru}(\text{II})(\text{CO})_2]$ -Komplex [5] wie auch im $[\text{Ru}_2(\text{CO})_5(\text{DAD})]$ vergleichbar, während für das $[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{SnMe}_3]_2$ mit gemittelten $1,94 \text{ \AA}$ und $1,13 \text{ \AA}$ eine deutlich geringere Elektronendichte am Metall angezeigt wird. Die Ru–N-Abstände sind mit einem Mittelwert von $2,061 \text{ \AA}$ kürzer (!) als in dem genannten Ru(II)-Komplex und entsprechen den im $[(\text{DAD})_2\text{RuCl}_2]$ gefundenen Werten [15]. Der mittlere C=N-Abstand ist mit $1,302 \text{ \AA}$ länger als in dem zitierten Bis(diazadien)ruthenium-Komplex, aber immer noch kürzer als in den elektronenreichen $[(\text{DAD})_2\text{Ni}(0)]$ -Systemen [3d, 16]. Der C–C-Abstand zwischen den beiden Iminkohlenstoff-

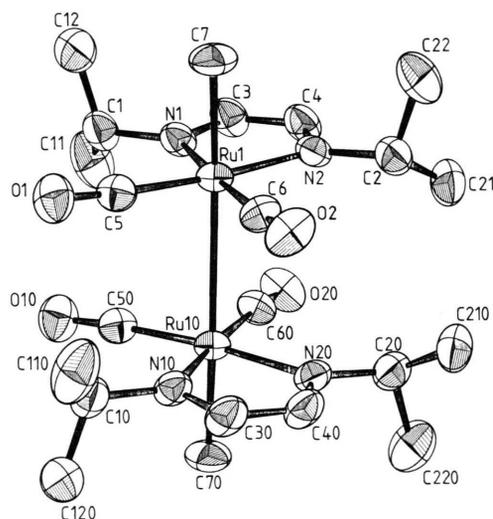


Abb. 2. Molekülstruktur* von **4** (ORTEP-Zeichnung, Schwingungsellipsoide mit 33% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

atomen ist mit 1,406(9) Å erheblich kürzer als im freien Liganden [5, 17] und kürzer als in seinem Mo(CO)₄-Komplex [18]. Dieser Bindungsabstand zeigt eine erhebliche Metall-DAD- π^* -Rückbindung an.

Auffallend an der Struktur ist die Winkelung des C–Ru–Ru–C-Rückgrats, die eine Zickzack-Anordnung dieser vier Atome bewirkt. Die beiden Diazadienebenen sind dabei annähernd parallel, wobei die Methylgruppen C7 und C70 jeweils senkrecht zu

Tab. I. Atomlageparameter (mit Standardabweichungen) von **4**.

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U _{eq}
Ru1	0,25	0,17824(1)	0,25423(1)	0,0492(1)
C1	0,0412(6)	0,1632(4)	0,3410(3)	0,077(3)
C2	0,5664(7)	0,1640(3)	0,2740(3)	0,075(4)
C3	0,2754(6)	0,1539(3)	0,3558(2)	0,074(3)
C4	0,4087(6)	0,1544(3)	0,3388(2)	0,071(3)
C5	0,0796(6)	0,1849(2)	0,2270(2)	0,062(2)
C6	0,3294(6)	0,1912(2)	0,1936(2)	0,060(2)
C7	0,2450(11)	0,0744(2)	0,2409(3)	0,087(3)
C11	0,0217(10)	0,2023(6)	0,3878(3)	0,125(6)
C12	-0,0054(10)	0,0934(4)	0,3443(4)	0,130(7)
C21	0,6682(7)	0,1962(5)	0,3065(5)	0,098(5)
C22	0,6067(10)	0,0937(5)	0,2634(4)	0,127(8)
N1	0,1826(5)	0,1654(2)	0,3240(2)	0,062(2)
N2	0,4260(5)	0,1658(2)	0,2927(2)	0,058(2)
O1	-0,0278(5)	0,1858(3)	0,2117(2)	0,086(3)
O2	0,3785(6)	0,1949(2)	0,1561(2)	0,084(2)

Tab. II. Kristall- und Strukturparameter von **4**.

Summenformel	C ₂₂ H ₃₈ N ₄ O ₄ Ru ₂
Molmasse (g/mol)	624,68
Raumgruppe	F2dd
<i>a</i> (Å)	9,944(2)
<i>b</i> (Å)	20,414(3)
<i>c</i> (Å)	27,644(5)
Zellvolumen (Å ³)	5611,3(3)
<i>Z</i>	8
D _{calc} (g/cm ³)	1,474
μ (cm ⁻¹)	9,93
2 θ -Grenzen (°)	4,5–60
<i>hkl</i> -Bereich	0/0/0 – 14/29/39
gemessene Reflexe	3341
sym.-unabhängige Reflexe	2161
verwendete Reflexe	2011
Parameter	151
<i>R</i>	0,034
<i>R_w</i>	0,043
$w = x/[\sigma^2(F_o) + 0,00007F_o^2] \times$	1,5576
max. Restelektronendichte	0,93 e/Å ³
max. shift/e.s.d.	0,18
Check-Reflexe	0/12/4; 3/7/3; 5/1/13

Tab. III. Wichtige Bindungslängen und -winkel von **4** (mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalen).

Bindungslängen [Å]	Bindungswinkel [°]		
Ru1–Ru10	2,940(1)	C7–Ru1–Ru10	165,5(3)
Ru1–N1	2,058(5)	C7–Ru1–N1	91,6(2)
Ru1–N2	2,064(5)	C7–Ru1–N2	89,3(3)
Ru1–C5	1,862(6)	C7–Ru1–C5	88,9(2)
Ru1–C6	1,871(5)	C7–Ru1–C6	89,7(2)
Ru1–C7	2,152(5)	N1–Ru1–N2	77,1(2)
O1–C5	1,146(8)	C3–N1–Ru1	115,3(4)
O2–C6	1,149(7)	C4–N2–Ru1	114,4(4)
N1–C1	1,483(8)	N1–C3–C4	116,2(5)
N1–C3	1,297(7)	N2–C4–C3	116,9(5)
N2–C2	1,489(8)	Ru1–C5–O1	175,7(3)
N2–C4	1,306(8)	Ru1–C6–O2	175,6(3)
C3–C4	1,406(9)		
		Interplanarwinkel	
		[N1, C3, C4, N2]–	
		[N10, C30, C40, N20]	7,3

diesen Ebenen stehen (Tab. III). Auffallend kurze, nicht-bindende interatomare Abstände werden nicht gefunden. Die gestaffelte Anordnung der beiden Molekülhälften entspricht der geringstmöglichen sterischen Hinderung.

Spektroskopische Eigenschaften von **4**

Das ¹H-NMR-Spektrum von [(DAD)Ru(CO)₂Me]₂ **4** in THF zeigt eine höhere Symmetrie an, als sie aufgrund der Kristallstruktur erwartet wird. Die C₂-Punktsymmetrie des Moleküls im Kristall überführt die beiden Diazadiene ineinander, jedoch ist kein Symmetrieelement vorhanden, welches einen Diazadienliganden auf sich selbst abbildet. Die beiden N-Substituenten eines Diazadiens sind daher verschieden, so daß im NMR-Spektrum vier Dubletts für die Isopropyl-Methylgruppen sowie zwei Singulets für die Imin-Wasserstoffatome auftreten müßten. Die metallgebundenen Methylreste sind äquivalent und sollten nur ein Signal geben. Tatsächlich finden sich im ¹H-NMR-Spektrum bei 7,95 ppm nur ein Singulett für die beiden Imin-H-Atome und bei 1,32 ppm und 1,30 ppm zwei eng benachbarte Dubletts der Methylgruppen (³J = 6,7 bzw. 6,5 Hz). Bei 2,44 ppm werden ein Septett für die Methinprotonen der Isopropylreste und bei 0,09 ppm ein Singulett für die Protonen der Ru–CH₃-Gruppe registriert. Demnach besitzt das Molekül in Lösung eine (ggf. zeitgemittelte) Struktur mit einer Spiegelebene parallel zur

Ru–Ru-Achse, die die Diazadiene in je zwei äquivalente Hälften teilt. Eine Dissoziation in zwei monomere Ru(I)-Species kann auch ESR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

An starren Strukturen kämen in Lösung ekliptische Anordnungen der beiden [(DAD)Ru(CO)₂Me]-Molekülhälften in Frage, in denen entweder beide DAD-Liganden auf derselben Seite übereinander (C_{2v}) oder auf gegenüberliegenden Seiten (C_{2h}) angeordnet sind. Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Strukturen ist prinzipiell mit Hilfe der IR-Spektroskopie möglich. Während unter C_{2h}-Symmetrie nur zwei Carbonylbanden der Rassen a_u und b_u erscheinen sollten, dürften bei Vorliegen einer C_{2v}-Symmetrie maximal drei CO-Absorptionen (a₁, b₁, b₂) sichtbar sein. Im Festkörper-IR-Spektrum (KBr) werden, wie für C₂-Symmetrie erwartet, vier CO-Banden, je zwei der Rassen a und b, gefunden (1905 ss, 1938 ss, 1958 m, 2018 m cm⁻¹). Im Lösungs-IR-Spektrum (THF) sind dagegen drei Banden deutlich sichtbar (1925 s cm⁻¹, 1955 s cm⁻¹, 1982 m cm⁻¹), sowie eine sehr schwache Bande bei 2033 cm⁻¹. In Lösung liegen möglicherweise verschiedene Konformationen vor, die über die Rotation um die Ru–Ru-Bindung ineinander übergehen. Doch kann eine angenäherte C_{2v}-Symmetrie nicht ausgeschlossen werden. Das Festkörper-IR-Spektrum mit einer mittleren CO-Frequenz von 1954 cm⁻¹ gegenüber 1987 cm⁻¹ für **3a** und 2032 cm⁻¹ für **1a** zeigt bereits die stark erhöhte Elektronendichte an, die infolge der Ru–Ru-Bindung im Vergleich zur Ru–I-Bindung in **3** auftritt. Ferner belegt das Bandenmuster, daß die Wechselwirkungskraftkonstante zwischen den beiden Ru(CO)₂-Hälften fast die

gleiche Größe haben muß wie die Kopplungskonstante zwischen geminalen CO-Gruppen.

Elektronenspektrum von **4** und seine Deutung

Im Unterschied zu den einkernigen Ru-Alkylkomplexen, die im Elektronenspektrum alle bei 500 nm eine CT-Absorptionsbande aufweisen und daher orangefarbt gefärbt sind, besitzt das Dimere **4** eine sehr intensive Absorption bei 745 nm ($\epsilon \approx 30000 \text{ cm}^2/\text{mmol}$) (Abb. 3), während der übrige sichtbare Bereich keine Absorptionsbanden auch nur annähernd vergleichbarer Oszillatorstärke enthält. Die Bande hat in THF lediglich eine Halbwertsbreite von 1400 cm⁻¹. Dieser Übergang ist offenbar auf das Vorliegen dieser dimeren Struktur zurückzuführen.

Für viele Übergangsmetall-M–M-Dimeren werden in der Literatur Energien für die $\sigma_b-\sigma^*$ -Anregung der Metall–Metall-Bindung von etwa 30000 cm⁻¹ angegeben. Damit liegen diese Absorptionen im nahen UV-Bereich [2]. Auch bei den von Stone *et al.* erstmals beschriebenen Verbindungen [Ru(CO)₄EMe₃]₂ (E = Si, Sn) handelt es sich um gelb- bis orangefarbige Substanzen [19], so daß die langwellige Absorption in **4** auch nicht aus der Koordination des basischen Methyliganden resultiert. Morse und Wrighton berichten von intensiven langwelligen Absorptionen in den Verbindungen des Typs [M₂(CO)₈L] (M = Mn, Tc, Re; L = 1,10-Phenanthrolin, 2,2'-Bichinolin) [20]. Für diese Banden wird eine deutliche Solvatochromie gefunden, die für $\sigma_b-\sigma^*$ -Übergänge in M–M-Bindungen untypisch ist. Daher wird diese Absorption einer $\sigma-L\pi^*$ -Anre-

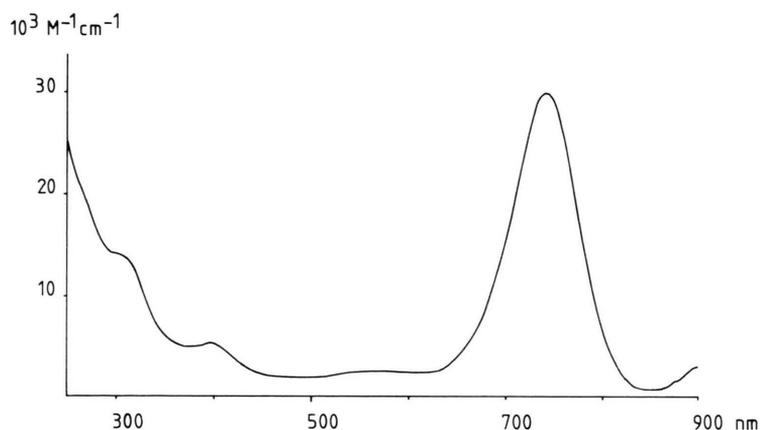


Abb. 3. Elektronenspektrum von **4** in Tetrahydrofuran.

gung vom σ -Orbital der M–M-Bindung in das π^* -LUMO des Liganden zugeordnet. In Analogie dazu könnte in **4** mit der Absorption bei 745 nm ebenfalls ein σ -L π^* -Übergang vorliegen.

Zur Besonderheit des neuartigen Chromophors müssen, im Unterschied zu bisher bekannten starkfarbigen Metallverbindungen, die beiden Metall–CH₃-Bindungen, die Metall–Metall-Bindung und die Anwesenheit zweier, gegeneinander verdrehter Diazadiene gerechnet werden. Zur Vereinfachung sei zunächst (von der zu hohen) Symmetrie C_{2v} des Komplexes ausgegangen. In Abb. 4 sind die relevanten Grenzorbitale in vereinfachter Weise wiedergegeben: Das M–M- σ -Orbital (a_1) und die σ^+ -Kombination der beiden Ru–CH₃-Bindungen mischen, und es ergibt sich die Orbitalfolge $a_1 > b_2 > a_1$. Die beiden relevanten Metall–d_{xz}-Orbitale (von gleicher Symmetrie wie die π^* -Orbitale der DAD-Liganden) ergeben eine π^+ -Kombination (a_1) und eine π^- -Kombination (b_2) der Energiefolge $b_2 > a_1$, also umgekehrt wie bei den σ -Orbitalen. Alle bisher betrachteten Orbitale sind besetzt. Symmetriegerichte Mischung der σ - und π (d)-Orbitale führt zu zwei hochliegenden Orbitalen ($2a_1$, $2b_2$), deren Energie zunächst noch beträchtlich über der einer M–M- σ -Bindung bzw. über einem π -antibindenden Metall-d-Orbital liegt. In dieser schrittweisen Betrachtung muß allerdings berücksichtigt werden, daß die Wechselwirkung dieses Orbitalpaares mit den unbesetzten Ligandenorbitalen (a_1 - und b_2 - π^* -Orbitale der beiden DAD) zu einer Stabilisierung führt, die klassisch als Rückbindung bezeichnet wird und die nach Ausweis der Struktur erheblich ist. Das Schema der Grenzorbitale weist somit wie bei den

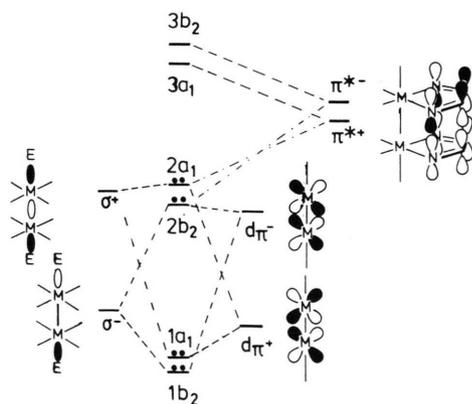


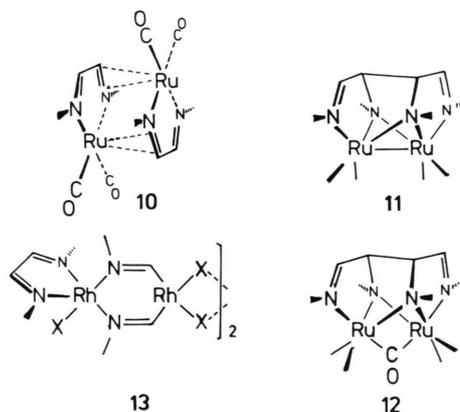
Abb. 4. Grenzorbitale des (DAD)₂Ru₂(CH₃)₂-Fragments unter C_{2v} -Symmetrie (s. Text).

HOMOs ein entsprechendes LUMO-Paar ($3a_1$, $3b_2$) auf.

Die $a_1 \rightarrow a_1$ - und $b_2 \rightarrow b_2$ -Übergänge entsprechen den typischen MLCT-Übergängen von DAD-Komplexen (z-polarisiert, parallel zur C_2 -Achse), während die $a_1 \rightarrow b_2$ - bzw. die $b_2 \rightarrow a_1$ -Übergänge die gleiche Polarisationsrichtung (x, entspricht der M–M-Bindungsrichtung) wie typische und intensive M–M- σ - σ^* -Übergänge haben. Mindert man die Symmetrie von der hier zunächst betrachteten ekliptischen (C_{2v}) in die tatsächliche gestaffelte Anordnung (C_2) – d. h. die Indices 1 und 2 der irreduziblen Darstellungen entfallen –, werden auch die y-Komponenten des Lichts absorbiert und tragen zur Erhöhung der Oszillatorstärke bei.

Schlußbemerkung

Die Besonderheit des zweikernigen Systems **4** kann auch noch unter einem weiteren Aspekt gesehen werden. Vrieze und van Koten haben durch thermische Substitution von Ru₃(CO)₁₂ verschiedene zweikernige Komplexe (DAD)₂Ru₂(CO)_n ($n = 4, 5$) **10–12** dargestellt [4]. **4** kann formal als das Produkt der oxidativen Addition von zwei Methylradikalen an **10** oder **11** betrachtet werden. Eine thermodynamisch günstig erscheinende, intermolekulare Ethan-Eliminierung aus **4** konnte nie beobachtet werden. Der $2e^-$ -Donor CO nimmt in **12** eine Brückenstellung ein, bei Verknüpfung zweier DAD. Seine thermische Eliminierung führt zur Ausbildung einer Ru–Ru-Bindung in **11**, die in einer komplexen electrocyclischen Umlagerung zu **10** führt. Zwei unabhängige Einelektronen-Donoren wie R oder SiR₃ wie in **4**, **7** und **8** heben hingegen die DAD-Verbrückung auf und führen zu einer Ru–Ru-Bindung. Es ist sogar eine noch weitergehende Reaktion bekannt,



bei der schließlich die zentrale C–C-Bindung des DAD unter oxidativer Addition an das Metall Rhodium (**13**) gespalten wird [21]. An formalen Redox-Reaktionen der DAD-Metall-Komplexe nehmen daher außer Metallelektronen auch die π - und σ -Elektronen des Liganden in ungewöhnlicher Vielfalt teil.

Experimenteller Teil

Sofern nicht anders beschrieben, wurden alle Experimente unter Stickstoff ausgeführt. Die Ruthenium-Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturmethoden dargestellt [5]. Die verwendeten Diazadiene wurden bereits früher beschrieben [3]. Das erforderliche $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurde von der Firma Degussa bezogen.

Die elektrochemischen Untersuchungen erfolgten mit einem „Electrochemistry System Model 170“ der Firma Princeton Applied Research. NMR-Spektren wurden mit Bruker-WP80-SYFT- oder Bruker-AM360-Geräten aufgenommen. Die Aufzeichnung von UV/VIS-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer Modell 554, die der IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer Modell 325 oder Pye-Unicam-SP 1100-Spektrometer.

Die Vermessung von Einkristallen zur Röntgenstrukturanalyse wurde auf einem Syntex-P₂-Vierkreisdiffraktometer (Mo–K α -Strahlung) vorgenommen. Die Lösung der Struktur und die anschließende Verfeinerung erfolgte mit den Programmen SHELXS-86 und SHELX-76 [22]. Molekül- und Zellzeichnungen wurden mit dem Programm ORTEP angefertigt [23]. Bindungslängen und Bindungswinkel mit Standardabweichungen wurden mit dem Programm PARST 7 berechnet [24]. Sämtliche Rechnungen wurden auf einem Siemens-7.882-Computer im Rechenzentrum der Universität Hamburg durchgeführt.

Die elektrochemischen Untersuchungen wurden an Acetonitril- und THF-Lösungen ausgeführt. Die Lösungsmittel wurden über Calciumhydrid bzw. Na/K-Legierung getrocknet. Nach Zugabe des Leitsalzes erfolgte eine weitere Reinigung durch Adsorption etwaiger Verunreinigungen an neutralem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe I, Merck). Als Leitsalze dienten Tetrabutylammoniumperchlorat oder Tetraethylammoniumhexafluorophosphat, die in Konzentrationen von 0,1 M eingesetzt wurden.

Die Messungen erfolgten mit einer Dreielektrodenanordnung aus Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode. Letztere wurde über eine Luggin-Haber-Kapillare bis auf einen Abstand von *ca.* 2 mm an die Arbeitselektrode herangeführt. Die Arbeitselektrode bestand aus einer Pt-Scheibe mit einem Durchmesser von 2 mm. Als Gegenelektrode dien-

te eine Pt-Drahtwendel. Als Bezugssystem wurde eine Ag/0,1 M AgNO₃ (Acetonitril)-Referenzelektrode benützt. Deren Potential in Acetonitril gegenüber NHE wurde nach der Pilotionenmethode mit $\text{FeCp}_2/\text{FeCp}_2^+$ zu +0,55 V bestimmt [25]. Die Depolarisatorkonzentrationen lagen stets unter 0,5 mM. Die Aufzeichnung von CV mit Scangeschwindigkeiten oberhalb 0,5 V/sec erfolgte mit einem Datalab-Transient-Recorder DL905. Zur Simulation von CV wurde ein FORTRAN 77-Programm entwickelt; die dafür erforderlichen Algorithmen sind größtenteils in der Literatur beschrieben worden [26]. Programm-Listings können auf Anfrage bei den Autoren angefordert werden.

Die Reduktionen wurden mit Kaliumsand oder Lösungen von Kaliumnaphthalenid in THF ausgeführt. Zur Bereitung der K-Naphthalenidlösungen wurden auf ein Äquivalent Kaliumsand zwei Äquivalente Naphthalin eingewogen und in THF gelöst. Die Konzentration der Lösungen an K-Naphthalenid wurde jeweils aus der K-Einwaage berechnet. Die chromatographische Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erfolgte stets unter Stickstoff. Das Kieselgel wurde im Ölpumpenvakuum 24 h lang bei 200 °C getrocknet und unter N₂ gesetzt.

Dicarbonylglyoxalbis(isopropylimin)-methylidoruthenium (**3a**)

Variante I:

818,9 mg (1,49 mmol) **1a** werden in 40 ml THF gelöst. Dazu werden bei 0 °C unter Rühren 20 ml einer etherischen 0,074 M MeMgI-Lösung langsam innerhalb 30 min zugetropft. Dabei färbt sich der Ansatz schwarz, ein heller MgI₂-Niederschlag fällt aus. Nach Abtrennen der Fällung wird die Lösung eingedampft und an Kieselgel 60 mit CH₂Cl₂ chromatographiert. Dabei werden drei unterschiedliche Fraktionen abgetrennt. Die erste blaßgelbe, schnell laufende Fraktion enthält 6,4 mg einer öligen gelben Substanz, aus der durch Kristallisation aus CH₂Cl₂/Hexan **10** in geringer Menge isoliert werden kann. Die zweite Fraktion enthält 383,5 mg (0,7 mmol) des Diiodids **1a**. Aus der sehr langsam laufenden dritten Fraktion wird das Produkt **3a** durch Kristallisation aus CH₂Cl₂/Hexan bei –20 °C gewonnen. Ausbeute: 195 mg (30% d. Th.). IR (KBr): $\nu_{\text{CO}} = 1945, 2030 \text{ cm}^{-1}$. UV/VIS (CH₂Cl₂): $\lambda(\epsilon) = 460 (1700); 365 (2800); 290 (3600) [\text{nm} (\text{cm}^2/\text{mmol})]$. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8,16(\text{s}, 2\text{H}, \text{Imin-H}); 4,49(\text{sept}, 2\text{H}, ^3J \approx 7\text{Hz}); 1,61(\text{d}, 6\text{H}); 1,58(\text{d}, 6\text{H}); -0,03(\text{s}, 3\text{H}, \text{Ru}-\text{CH}_3)$.

C₁₁H₁₀IN₂O₂Ru (439,24)

Ber. C 30,08 H 4,36 N 6,37,

Gef. C 30,03 H 4,29 N 6,25.

Variante II:

105 mg (0,19 mmol) **1a** werden in 10 ml THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 5 ml 0,075 M K-Naphthalenidlösung reduziert. Dazu werden 22 μl Methyltriflat pipettiert. Unter Farbumschlag nach grüngelb setzt die Reaktion bereits bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein. Nach Erwärmung auf R.T. wird die Lösung von der K-Salzfällung abgetrennt. Die Grünfärbung der Lösung weicht allmählich einer braunorangen Farbe. Die Trennung des Produkts erfolgt durch Chromatographie. Dabei werden drei Fraktionen aufgefangen. Die erste enthält neben Naphthalin noch geringe Mengen des Dimers **10**. Die zweite Fraktion enthält 22,8 mg **1**, mit der dritten Fraktion wird das Produkt eluiert. Ausbeute 31,5 mg (38%).

Variante III:

101,2 mg (0,18 mmol) **1a** werden in 10 ml THF gelöst. Dazu werden 2 ml einer 1 M LiI-Lösung in THF gegeben. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird mit 5 ml einer 0,075 M K-Naphthalenidlösung reduziert. Anschließend werden 22 μl Methyltriflat zu der dunkelviolett Lösung pipettiert. Dabei erfolgt sofort eine Reaktion unter Farbumschlag nach dunkelrotorange. Die Lösung wird vom Niederschlag der K-Salze abgetrennt, eingedampft und an Kieselgel 60 mit CH_2Cl_2 chromatographiert. Nach einer blaßgelben Vorfraktion, die vor allem Naphthalin enthält, werden eine Fraktion mit 18,0 mg **1a** und anschließend die Produktfraktion abgetrennt. Ausbeute 67,5 mg (84%).

*Dicarbonylglyoxalbis(2,4-dimethyl-3-ylimin)-methylidoruthenium (3b)**Variante I:*

Eine Lösung von 123 mg (0,19 mmol) **1b** in 10 ml THF wird über Nacht mit 14 mg (0,37 mmol) Kaliumsand gerührt. Zu der schwarzen Lösung werden 0,1 ml Methyljodid gegeben, die Lösung wird 2 h lang unter Rückfluß gekocht. Nach Abtrennen des KI-Niederschlags und Eindampfen der Lösung wird das Produkt durch Chromatographie an Kieselgel 60 mit CH_2Cl_2 abgetrennt. Mit der ersten Fraktion wird Edukt eluiert, das Produkt ist in der zweiten Fraktion enthalten. Nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird **9** in Form orangeroter Kristalle gewonnen. Ausbeute: 58,0 mg (55,4%) d. Th. IR (KBr): $\nu_{\text{CO}} = 1950, 2030\text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7,99$ (s, 2H, Imin-H); 4,04 (tr, 2H, $^3J \approx 6\text{ Hz}$); 2,71 (oct, 2H, $^3J \approx 6-7\text{ Hz}$); 2,29 (oct, 2H, $^3J \approx 6-7\text{ Hz}$); 1,14 (d, 6H); 1,07 (d, 6H); 1,04 (d, 6H); 1,03 (d, 6H); $-0,02$ (s, 3H, Ru- CH_3).

$\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{IN}_2\text{O}_2\text{Ru}$ (551,46)

Ber. C 41,38 H 6,40 N 5,08,
Gef. C 40,95 H 6,25 N 4,97.

Variante II:

396 mg (0,60 mmol) **1b** werden in 20 ml THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 15 ml 0,079 M K-Naphthalenidlösung reduziert. Dazu werden 74 μl Methyltriflat pipettiert. Bereits bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ erfolgt ein Farbumschlag nach dunkelrot. Nach Erwärmung auf R.T. werden die K-Salze abgetrennt und die Lösung eingedampft. Die weitere Aufarbeitung erfolgt durch Säulenchromatographie und Umkristallisation. Ausbeute 248,5 mg (75%).

Bis[dicarbonylglyoxalbis(isopropylimin)methylruthenium](Ru-Ru) (4)

318,6 mg (0,726 mmol) **3a** werden mit 28,3 mg (0,724 mmol) Kaliumsand in 10 ml THF bei R.T. über Nacht gerührt. Dabei färbt sich die Lösung von orangerot nach dunkelblau. Nach Abtrennen des KI-Niederschlags wird das Lösungsmittel abgezogen. Löseversuche mit dem dunklen Rückstand ergaben eine sehr geringe Löslichkeit in Hexan, Toluol und Ether, aber auch in Aceton löst sich nur wenig Substanz. Durch Waschen mit Aceton kann daher der Rückstand von etwa vorhandenem Edukt befreit werden. Das Rohprodukt wird schließlich aus THF/Hexan bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ umkristallisiert. Daraus wird **4** in Form dunkelblauer, im Licht metallisch violett schimmernder Kristalle gewonnen. Ausbeute: 116 mg (51%). IR (KBr): $\nu_{\text{CO}} = 1904, 1938, 1957, 2018\text{ cm}^{-1}$. UV/VIS (THF): $\lambda(\epsilon) = 745$ (30000); 405 (3600); 310 (9900) [nm (cm^2/mmol)]. $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8): $\delta = 7,95$ (s, 4H, Imin-H); 4,57 (sept, 4H, $^3J = 6,6\text{ Hz}$); 1,32 (d, 12H); 1,30 (d, 12H); 0,09 (s, 6H, Ru- CH_3).

$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_4\text{Ru}_2$ (624,69)

Ber. C 42,30 H 6,13 N 8,96,
Gef. C 42,16 H 6,24 N 8,84.

Dicarbonylglyoxalbis(isopropylimin)trimethylsilyliodoruthenium (5a)

Die Verbindung **5a** wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von **6a** erhalten. Die Substanz wird bei der chromatographischen Aufarbeitung mit der zweiten rotorangen Fraktion eluiert. Die Isolierung erfolgt durch Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ausbeute: 59 mg (6%). IR (KBr): $\nu_{\text{CO}} = 1956, 2030\text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8,21$ (s, 2H, Imin-H); 4,58 (sept, 2H, $^3J \approx 7\text{ Hz}$); 1,70 (d, 6H, $^3J = 6,5\text{ Hz}$); 1,52 (d, 6H, $^3J = 7\text{ Hz}$); 0,11 (s, 9H, Ru- SiMe_3).

$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{IN}_2\text{O}_2\text{RuSi}$ (497,40)

Ber. C 31,39 H 5,07 N 5,63,
Gef. C 31,55 H 4,91 N 6,13.

Dicarbonylglyoxalbis(isopropylimin)-(4-trimethylsiloxy)-n-butylidoruthenium (6a)

1,14 g (2,06 mmol) **1a** werden in 25 ml THF gelöst. Dazu werden 20 ml einer 1 M LiI-Lösung in THF gegeben. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird mit 20 ml 0,2 M K-Naphthalenidlösung reduziert. Zu der dunkelviolettten Lösung werden anschließend 0,37 ml Trimethylsilyltriflat pipettiert. Dabei erfolgt sofort ein Farbumschlag nach braungrün. Diese Farbe weicht beim Erwärmen auf R.T. allmählich einer orangen Färbung. Nach Abtrennen der K-Salze wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand an Kieselgel 60 mit CH_2Cl_2 chromatographiert. Dabei werden drei verschiedene Fraktionen aufgefangen. Aus der ersten orangen Fraktion werden nach Auswaschen des Naphthalins 425 mg **1a** zurückgewonnen. Die zweite Fraktion enthält als Nebenprodukt **5**. Die dritte sehr langsam laufende orange Fraktion enthält das Hauptprodukt. Durch Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird **6** isoliert. Ausbeute: 277,5 mg (23,7%). IR (KBr): $\nu_{\text{CO}} = 1953, 2027\text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (DAD) = 8,15 (s, 2H, Imin-H); 4,52 (sept, 2H, $^3J = 6\text{ Hz}$); 1,59 (d, 6H); 1,57 (d, 6H); δ ($\text{Ru}-\text{C}_4\text{H}_8\text{OSiMe}_3$) = 3,54 (tr, 2H, $^3J = 6,7\text{ Hz}$); 1,70 (m, 2H); 1,47 (m, 2H); 0,79 (m, 2H); 0,09 (s, 9H, SiMe_3).

$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{IN}_2\text{O}_3\text{RuSi}$ (569,51)

Ber. C 35,85 H 5,84 N 4,92 I 22,28,
Gef. C 35,53 H 5,69 N 4,97 I 20,82.

Dicarbonylglyoxalbis(2,4-dimethylpent-3-ylimin)-(4-trimethylsiloxy)-n-butylidoruthenium (6b)

700 mg (1,06 mmol) **1b** werden in 20 ml THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 10 ml 0,20 M K-Naphthalenidlösung reduziert. Dazu werden 0,19 ml Trimethylsilyltriflat pipettiert. Beim Erwärmen auf R.T. setzt die Reaktion ein, die Farbe der Lösung schlägt nach rotorange um. Die K-Salze werden abgetrennt, die Lösung wird eingedampft und der Rückstand an Kieselgel 60 mit CH_2Cl_2 chromatographiert. Aus der ersten Fraktion können nach Entfernung des Naphthalins 176 mg **1b** zurückgewonnen werden. Die zweite Fraktion enthält das Produkt. Daraus wird **6b** durch Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Form sehr feiner, verfilzter, orangener Kristallnadeln isoliert. Ausbeute: 229 mg (31,7%). IR (KBr): $\nu_{\text{CO}} = 1957, 2034\text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (DAD) = 7,96

(d, 2H, Imin-H); 4,03 (dd, 2H, $^3J = 5$ und 7 Hz); 2,85 (oct, 2H); 2,29 (oct, 2H); 1,17 (d, 6H, $^3J = 7,1\text{ Hz}$); 1,06 (d, 6H, $^3J = 6,8\text{ Hz}$); 1,05 (d, 6H, $^3J = 6,9\text{ Hz}$); 1,01 (d, 6H, $^3J = 6,9\text{ Hz}$); δ ($\text{Ru}-\text{C}_4\text{H}_8\text{OSiMe}_3$) = 3,55 (tr, 2H, $^3J = 6,9\text{ Hz}$); 1,85 (m, 2H); 1,54 (m, 2H); 0,75 (m, 2H); 0,10 (s, 9H, SiMe_3).

$\text{C}_{25}\text{H}_{49}\text{IN}_2\text{O}_3\text{RuSi}$ (681,72)

Ber. C 44,05 H 7,25 N 4,11 I 18,61,
Gef. C 43,99 H 7,17 N 4,31 I 17,33.

Die Dimeren **7** (aus **5a**) und **8** (aus **6a**) wurden nur elektrochemisch bzw. in Lösung NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

Kalium[dicarbonylglyoxalbis(2,4-dimethylpent-3-ylimin)methylruthenat] (9b)

260 mg (0,47 mmol) **3b** werden in 10 ml THF mit 38 mg (0,97 mmol) Kaliumsand über Nacht gerührt. Dabei färbt sich der Ansatz rotviolett, die Lösung ist sehr luftempfindlich. Die Lösung wird vom KI-Niederschlag abgetrennt und eingeeengt. Der Rückstand wird aus THF/Hexan bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ umkristallisiert. Auf diese Weise wird ein sehr luftempfindlicher schwarzroter Feststoff erhalten. Ausbeute: 154 mg (70%). IR (THF): $\nu_{\text{CO}} = 1815, 1835, 1910\text{ cm}^{-1}$. UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda = 506\text{ nm}$.

Tetracarbonylbis[glyoxalbis(isopropylimin)]-diruthenium (10)

Zu einer Lösung von 132 mg (0,24 mmol) **1a** in 10 ml THF werden bei R.T. 19,5 mg (0,50 mmol) Kaliumsand gegeben. Die anfangs rotorange Lösung wird dunkler und ist nach 2 h dunkelgrün. Diese Zwischenverbindung ist nicht stabil; es erfolgt ein weiterer Farbwechsel nach braungelb. Nach 10 h Rühren wird vom KI-Niederschlag abgetrennt, das Lösungsmittel abgezogen und an Kieselgel 60 mit CH_2Cl_2 chromatographiert. Die erste blaßgelbe Fraktion enthält das Produkt **10**, dessen NMR- und IR-Spektren mit den Literaturdaten übereinstimmen [7]. Ausbeute: 25 mg (35%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4\text{Ru}_2$ (594,62)

Ber. C 40,40 H 5,42 N 9,42,
Gef. C 40,42 H 5,19 N 9,34.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Herbert-Quandt-Stiftung der VARTA AG unterstützt. W. R. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium. Der Hoechst AG und der Chemischen Werke Hüls AG danken wir für die Überlassung von Chemikalien.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53322, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] VIII. Mitteilung: W. Rohde und H. tom Dieck, *Z. Naturforsch.* **42b**, 71 (1987).
- [2] D. C. Harris und H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **14**, 1215 (1975); H. B. Abrahamson, M. C. Palazotto, C. L. Reichel und M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4123 (1979); R. A. Levenson und H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1215 (1975).
- [3] H. tom Dieck, W. Kollvitz und I. Kleinwächter, *Inorg. Chem.* **23**, 2685 (1984); H. tom Dieck, W. Kollvitz und I. Kleinwächter, *Organometallics* **5**, 1449 (1986); H. tom Dieck und W. Kollvitz, *Trans. Met. Chem.* **7**, 154 (1982); M. Svoboda, H. tom Dieck, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch.* **36b**, 814 (1981); H. tom Dieck und I. W. Renk, *Chem. Ber.* **105**, 1419 (1972).
- [4] Zusammenfassung in G. van Koten und K. Vrieze, *Adv. Organomet. Chem.* **21**, 151 (1982).
- [5] H. tom Dieck, W. Kollvitz, I. Kleinwächter, W. Rohde und L. Stamp, *Trans. Met. Chem.* **11**, 361 (1986).
- [6] H. tom Dieck und W. Rohde, *J. Organomet. Chem.*, eingereicht.
- [7] L. H. Staal, L. H. Polm, R. W. Balk, G. van Koten, K. Vrieze und A. M. F. Brouwers, *Inorg. Chem.* **20**, 3343 (1981).
- [8] W. Rohde, Dissertation, Universität Hamburg (1988).
- [9] J. A. K. Howard, S. C. Kellett und P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1975**, 2332.
- [10] A. A. Chalmers, D. C. Liles, E. Meintjes, H. E. Oosthuizen, J. A. Pretorius und E. Singleton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1340.
- [11] J. A. K. Howard und P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 412.
- [12] J. Keijsper, L. H. Polm, G. van Koten, K. Vrieze, G. Abbel und C. H. Stam, *Inorg. Chem.* **23**, 2142 (1984).
- [13] J. P. Collman, C. E. Barnes, P. N. Swepston und J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 3500 (1984).
- [14] M. M. De van Steyn, R. B. English, T. V. Ashworth und E. Singleton, *J. Chem. Res. (M)* **1981**, 3146; K. Itoh, N. Oshima, G. B. Jameson, H. C. Lewis und J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 3014 (1981).
- [15] V. Pank, J. Klaus, K. von Deuten, M. Feigel, H. Bruder und H. tom Dieck, *Trans. Met. Chem.* **6**, 185 (1981).
- [16] H. tom Dieck, M. Svoboda und Th. Greiser, *Z. Naturforsch.* **36b**, 823 (1981).
- [17] J. Keijsper, H. van der Poel, L. H. Polm, G. van Koten und K. Vrieze, *Polyhedron* **2**, 1111 (1983); I. Hargittai und R. Seip, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **30**, 540 (1976).
- [18] H. tom Dieck, Th. Mack, K. Peters und H.-G. von Schnering, *Z. Naturforsch.* **38b**, 568 (1983).
- [19] S. A. R. Knox und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2559.
- [20] D. S. Morse und M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3931 (1976).
- [21] H. tom Dieck, J. Klaus und J. Kopf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 574.
- [22] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, A Computer Program for Automatic Solution of Crystal Structures, Univ. Göttingen (1986); G. M. Sheldrick, SHELX-76, Programs for Crystal Structure Determination, Univ. of Cambridge (1976).
- [23] C. K. Johnson, ORTEP, ORNL-3764, revised, Oak Ridge Nat. Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (1986).
- [24] M. Nardelli, PARST7, Program for Crystallographic Calculations, Parma (1981).
- [25] J. B. Headridge, *Electrochemical Techniques for Inorganic Chemists*, Academic Press, London (1969).
- [26] J. Heinze, M. Störzbach und J. Mortensen, *J. Electroanal. Chem.* **165**, 61 (1984); A. J. Bard und L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York (1980).