Benzoatokomplexe des Rutheniums, 1. Mitt.

Synthese, Eigenschaften und Kristallstruktur von $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$ und $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

Benzoato Complexes of Ruthenium, Part 1

Synthesis, Properties and Crystal Structure of $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$ and $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

Martin Spohn, Joachim Strähle* und Wolfgang Hiller

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Z. Naturforsch. **41b**, 541–547 (1986); eingegangen am 28. Januar 1986

Tetrabenzoato Diruthenium(II), Tetrabenzoato Diruthenium(II,III), Synthesis, Crystal Structure

$\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$ (**1**) is formed as main product besides small amounts of $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (**2**) by the reaction of Ruthenium(III) acetylacetonate in molten benzoic acid. **1** forms monoclinic black crystals with the space group $\text{P}2_1/n$ and the lattice constants $a = 1091.0$, $b = 1164.1$, $c = 1526.8$ pm, $\beta = 90.53^\circ$, $Z = 2$. **2** is obtained as triclinic red needles with the space group $\text{P}\bar{1}$ and the lattice constants $a = 1178.4$, $b = 1605.3$, $c = 1043.9$ pm, $\alpha = 99.07^\circ$, $\beta = 95.45^\circ$, $\gamma = 83.22^\circ$, $Z = 2$. Both compounds exhibit carboxylate bridged dimers $[\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4]^{n+}$ ($n = 0, 1$). In case of the isolated Ru(II) dimer **1** two benzoic acid molecules occupy axial positions and form hydrogen bridges to carboxylate O-atoms. **1** is paramagnetic with two unpaired electrons per dimeric unit corresponding to an electron configuration $\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \pi^{*3} \delta^*$ and a bond order of 2 (Ru–Ru = 226.3 pm). It decomposes at 230 °C to $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4$ and at 350 °C to Ru metal. **2** is polymeric. A benzoate anion functions as bridging ligand between $[\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4]^+$ dimers. The benzoic acid molecule is weakly associated to the polymer by an H-bridge. A Ru–Ru bond order of 2.5 and a Ru–Ru distance of 227.7 pm are observed.

Einleitung

In einer vorangehenden Arbeit berichteten wir über die Synthese und Kristallstruktur von Scandium-(III)acetat, bei dem die Sc-Atome über jeweils drei Acetatbrücken zu einer Kolumnarstruktur mit linearer Metallatomkette verknüpft sind [1]. Uns interessierte nun die Frage, ob in analogen Kolumnarstrukturen von dreiwertigen Übergangsmetallen, die noch über freie d-Elektronen verfügen, eindimensionale Spinwechselwirkungen längs der Metallkette auftreten können und haben versucht, Carboxylatkomplexe von Fe^{3+} , Ru^{3+} und Os^{3+} darzustellen. Im Rahmen dieser Untersuchungen erhielten wir die Benzoatokomplexe $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$, $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4$, $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(\text{CO})_4$ und $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(\text{CO})_6$ und klärten ihre Kristallstruktur auf [2]. Im folgenden diskutieren wir zunächst den Ruthenium(II)- und den Ruthenium(II,III)-Komplex. Die Verbin-

dungen des einwertigen Rutheniums werden in einer nachfolgenden Arbeit beschrieben.

Carboxylatkomplexe des Typs $[\text{Ru}_2(\text{carboxylat})_4]^+$ sind mehrfach beschrieben und durch Kristallstrukturanalysen genau charakterisiert worden. Sie enthalten eine Ru–Ru-Bindung der Bindungsordnung 2,5 und eine Elektronenverteilung $\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \pi^{*2} \delta^*$ mit drei ungepaarten Elektronen in den antibindenden MO's [3]. Ru(II)carboxylatkomplexe mit der Einheit Ru_2^{4+} werden als sehr instabil beschrieben [3]. Es gelang erst kürzlich, mit $\text{Ru}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{THF})_2$ [4] die erste Kristallstruktur eines derartigen Komplexes aufzuklären. Das von uns erhaltene Benzoat $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$ ist ein weiteres Beispiel.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese und Eigenschaften von $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$ und $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

Die Umsetzung von Ruthenium(III)acetylacetonat in einer Schmelze von Benzoesäure bei 150 °C liefert nach Abdestillieren des Acetylaceto-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Strähle.

tons und Sublimation der überschüssigen Benzoesäure in nahezu quantitativer Ausbeute schwarze Kristalle von $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$ neben einigen wenigen nadelförmigen roten Kristallen von $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. Der Verlauf der Redoxreaktion des Rutheniums ist noch ungeklärt. Es kann jedoch die Bildung von CO_2 nachgewiesen werden. Die Benzoatokomplexe sind an Luft stabil und in Wasser sowie den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$ löst sich gut in Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid.

Wie thermoanalytische Untersuchungen zeigen, zersetzt sich der Ruthenium(II)-Komplex $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$ in zwei endothermen Schritten zu elementarem Ruthenium. Zunächst werden bei 230 °C die zwei Benzoesäuremoleküle abgespalten, ehe sich das solvatfreie Ruthenium(II)benzoat bei 350 °C endgültig zum Metall zersetzt.

Im IR-Spektrum findet man die Schwingungen der überbrückenden Carboxylatgruppen im erwarteten Bereich, und zwar $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ bei 1541 cm^{-1} und $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$ bei 1405 cm^{-1} . Die einzähnig koordinierenden Benzoesäuremoleküle geben sich durch die typischen Absorptionen $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2) = 1665 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2) = 1271 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Für $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ liegen die entsprechenden Schwingungen der Benzoatbrücken bei 1517 und 1409 cm^{-1} , diejenigen der Benzoesäuremoleküle bei 1720 und 1230 cm^{-1} .

Von besonderem Interesse sind die magnetischen Eigenschaften des Ruthenium(II)-Komplexes. Carboxylatkomplexe des Rutheniums in der Oxidationsstufe +2,5 weisen pro Ru_2^{5+} -Einheit drei ungepaarte Elektronen auf [3]. Diese ungewöhnliche Tatsache wird aufgrund von SCF- X_α -SW-Rechnungen [5] mit einer Vertauschung der Reihenfolge der antibindenden Orbitale δ^* und π^* und einem nur geringen Unterschied zwischen ihren Energieniveaus erklärt, so daß π^* und δ^* nahezu entartet sind und sich eine Besetzung $\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \pi^{*2} \delta^*$ für die Metallbindungsorbitale ergibt.

In den bekannten Metall(II)carboxylaten von Molybdän und Wolfram mit Metall-Metall-Vierfachbindung sind hingegen die Orbitale entsprechend $\sigma \pi \delta \delta^* \pi^* \sigma^*$ angeordnet [3].

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen für Ru_2^{5+} finden wir im $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$ für Ru_2^{4+} zwei ungepaarte Elektronen entsprechend

$\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \pi^{*3} \delta^*$ mit einer einfachen Besetzung eines π^* - und des δ^* -Orbitals bzw. $\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \pi^{*2} \delta^*$ mit einfacher Besetzung der entarteten π^* -Orbitale. Hieraus resultiert ein Ru-Ru-Bindungsgrad von zwei. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität gehorcht zwischen -120 und +160 °C dem Curie-Weißschen Gesetz mit $\theta = -120 \text{ K}$. Das magnetische Moment bezogen auf ein einzelnes Ru^{2+} -Ion ändert sich in diesem Bereich von 1,52 B.M. auf 2,04 B.M. mit 1,96 B.M. bei Zimmertemperatur.

Kristalldaten und Strukturbestimmung von $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$

Für die röntgenographischen Untersuchungen bei Raumtemperatur wurde ein sargdeckelförmiger Einkristall von $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$ mit den Abmessungen $1,0 \times 0,5 \times 0,4 \text{ mm}^3$ ausgewählt. Die Substanz kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die zunächst mit Buerger-Präzessionsaufnahmen grob ermittelten Gitterkonstanten wurden auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer [6] anhand von 25 Reflexen verfeinert (Tab. I).

Die Intensitätsmessung erfolgte mit monochromatischer CuK_α -Strahlung im Beugungswinkelbereich von $\theta = 3$ bis 60° . Von den 6093 gemessenen Reflexen verblieben nach der Mittelung 2695 Intensitätswerte mit $I > 3\sigma(I)$. Die Lösung der Struktur gelang mit Hilfe einer Pattersonsynthese und anschließenden Differenzfouriersynthesen [7]. Nach der Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren, die einen Gütefaktor von 11,4% ergab, wurde am ungemittelten Datensatz eine empirische Absorptionskorrektur [8] angebracht, erneut gemittelt und bis $R = 5,7\%$ verfeinert. Die Einführung anisotroper Temperaturfaktoren verbesserte R auf 4,4%. Nun wurden die

Tab. I. Kristalldaten von $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$.

Formel	$\text{Ru}_2\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{O}_{12}$
Molmasse	930,86
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	$a = 1091,0(3) \text{ pm}$ $b = 1164,1(3) \text{ pm}$ $c = 1526,8(4) \text{ pm}$ $\beta = 90,53(2)^\circ$
Zellvolumen	$V = 1939,0 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten	$Z = 2$
Dichte	$\rho_x = 1,594 \text{ g/cm}^3$

Lagen der H-Atome der Phenylringe berechnet und mit in die Strukturfaktorrechnung einbezogen. Der *R*-Wert ergab sich dabei zu 3,4%. Eine anschließende Differenzfouriersynthese zeigte jetzt die Lage des am Sauerstoff gebundenen H-Atoms der Ben-

zoensäure. Der endgültige Gütefaktor wurde unter Einbeziehung einer Extinktionskorrektur mit *R* = 3,2% erreicht. In Tab. II sind die Ortskoordinaten und äquivalenten isotropen Temperaturparameter der Atome von $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$ angegeben. Die Strukturanalyse zeigt, daß $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$ mit dem entsprechenden Chrom(II)benzoatkomplex isotyp ist [9].

Tab. II. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter der Atome in $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$.

Die Temperaturparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^3$] entsprechen dem Ansatz $B_{\text{eq}} = 4/3(a^2B_{11} + b^2B_{22} + c^2B_{33} + ac \cos \beta B_{13})$.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{eq}
Ru1	0,01697(3)	0,09260(3)	0,48108(2)	1,332(7)
O1	0,0696(4)	0,2801(4)	0,4372(3)	2,86(8)
O2	-0,0461(3)	0,0590(3)	0,3572(2)	2,13(7)
O3	0,1911(3)	0,0476(3)	0,4424(2)	2,08(7)
O11	0,2593(4)	0,2538(4)	0,3917(4)	4,5(1)
O22	-0,0804(3)	-0,1239(3)	0,3937(2)	1,99(7)
O33	0,1576(3)	-0,1335(3)	0,4819(2)	2,00(7)
C1	0,1609(5)	0,3171(5)	0,4040(4)	2,3(1)
C2	-0,0843(5)	-0,0414(5)	0,3406(3)	1,8(1)
C3	0,2265(5)	-0,0569(5)	0,4525(3)	1,7(1)
C11	0,1741(5)	0,4362(5)	0,3724(4)	2,4(1)
C12	0,2813(7)	0,4746(6)	0,3334(5)	3,9(2)
C13	0,2902(8)	0,5873(6)	0,3041(5)	4,8(2)
C14	0,1937(8)	0,6609(6)	0,3157(5)	4,5(2)
C15	0,0876(7)	0,6246(6)	0,3544(5)	4,1(2)
C16	0,0774(6)	0,5118(6)	0,3830(4)	3,3(1)
C21	-0,1405(5)	-0,0625(5)	0,2524(3)	2,0(1)
C22	-0,1617(6)	0,0283(6)	0,1948(4)	3,1(1)
C23	-0,2209(7)	0,0081(7)	0,1158(4)	4,2(2)
C24	-0,2611(6)	-0,1006(7)	0,0943(4)	3,9(1)
C25	-0,2405(7)	-0,1896(6)	0,1502(4)	3,9(1)
C26	-0,1797(6)	-0,1722(6)	0,2291(4)	3,0(1)
C31	0,3541(5)	-0,0876(5)	0,4280(4)	2,2(1)
C32	0,4012(6)	-0,1919(6)	0,4560(5)	3,5(1)
C33	0,5208(6)	-0,2217(6)	0,4371(5)	4,4(2)
C34	0,5934(6)	-0,1478(7)	0,3917(5)	4,5(2)
C35	0,5462(6)	-0,0454(7)	0,3620(5)	4,8(2)
C36	0,4277(6)	-0,0137(6)	0,3810(5)	3,7(1)
H1	0,2578	0,1816	0,4180	5,0

Kristalldaten und Strukturbestimmung von $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

Von den wenigen roten Einkristallen von $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_5 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})$, die bei der Reaktion von Ruthenium(III)acetylacetonat mit Benzoesäure entstehen, wurde einer mit der Abmessung $0,8 \times 0,4 \times 0,3 \text{ mm}^3$ verwendet und mit monochromatischer CuK_α -Strahlung bei Raumtemperatur auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer [6] vermessen. Die Gitterkonstanten (Tab. III) des triklinen Kristalls ergaben sich durch eine Ausgleichsrechnung anhand von 25 genau vermessenen Reflexen. Von den möglichen Raumgruppen *P*1 und $\bar{P}1$ erwies sich im Verlauf der Strukturverfeinerung die zentrosymmetrische Raumgruppe $\bar{P}1$ als richtig. Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

Bei der Intensitätsmessung im Beugungswinkelbereich von $\theta = 3$ bis 59° ergaben sich 5903 Intensitätswerte, von denen 4284 eine Intensität $I > 3\sigma(I)$ aufwiesen.

Die Auswertung einer Pattersonsynthese [7] führte auf die Lage der Schweratome. Anschließend wurde die Struktur durch Differenzfouriersynthesen vervollständigt und mit isotropen Temperaturfaktoren bis auf *R* = 13,5% verfeinert. Nach einer empirischen Absorptionskorrektur [8] verbesserte sich *R* auf 6,7% und mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome auf 4,1%. Die Berücksichtigung der berechneten Lagen der Phenylprotonen in der Strukturfaktorrechnung führte auf einen Gütefaktor von *R* = 3,5%. Die Lage des am Sauerstoff gebundenen H-Atoms des Benzoessäuremoleküls konnte nun in einer Differenzfouriersynthese aufgefunden werden. Schließlich wurde nach der Verfeinerung des Extinktionskoeffizienten der endgültige *R*-Wert von 3,3% erreicht.

In Tab. IV sind die Ortskoordinaten und äquivalenten isotropen Temperaturparameter der Atome von $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ angegeben. Wei-

Tab. III. Kristalldaten von $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

Formel	$\text{Ru}_2\text{C}_{42}\text{H}_{31}\text{O}_{12}$
Molmasse	929,85
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\bar{P}1$
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 1178,4(3) pm <i>b</i> = 1605,3(4) pm <i>c</i> = 1043,9(2) pm <i>α</i> = 99,07(2)° <i>β</i> = 95,45(2)° <i>γ</i> = 83,22(2)°
Zellvolumen	<i>V</i> = $1930,5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten	<i>Z</i> = 2
Dichte	<i>ρ</i> _x = 1,600 g/cm ³

Tab. IV. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter der Atome in $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. Die Temperaturparameter [$\text{pm}^2 \cdot 10^2$] entsprechen dem Ansatz $B_{\text{eq}} = 4/3(a^2 B_{11} + b^2 B_{22} + c^2 B_{33} + ab \cos \gamma B_{12} + ac \cos \beta B_{13} + bc \cos \alpha B_{23})$. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z	B_{eq}
Ru1	-0,00786(4)	0,06470(3)	0,06328(4)	1,619(8)
Ru2	-0,00285(4)	0,43241(3)	0,44737(4)	1,829(8)
O1	0,1511(3)	0,0397(2)	0,1431(4)	2,27(8)
O2	0,1641(3)	0,4078(2)	0,4996(4)	2,39(8)
O3	-0,0688(3)	0,0113(2)	0,2010(4)	2,50(8)
O4	0,0421(4)	0,4688(3)	0,2850(4)	2,62(9)
O5	-0,0133(4)	0,1952(3)	0,1790(4)	2,65(9)
O6	0,1653(4)	0,2729(3)	0,0984(5)	4,8(1)
O11	0,1675(3)	-0,0880(2)	0,0213(4)	2,33(8)
O22	0,1715(3)	0,5399(2)	0,6023(4)	2,28(8)
O33	-0,0133(4)	-0,1150(2)	0,0754(4)	2,62(9)
O44	0,0445(4)	0,6015(3)	0,3868(4)	2,67(9)
O55	0,0041(4)	0,3022(3)	0,3381(4)	3,0(1)
O66	0,2897(5)	0,2248(3)	0,2528(5)	5,4(1)
C1	0,2065(5)	-0,0326(4)	0,1091(5)	2,2(1)
C2	0,2195(5)	0,4660(4)	0,5614(6)	2,3(1)
C3	-0,0781(5)	-0,0675(4)	0,1819(6)	2,1(1)
C4	0,0577(5)	0,5471(4)	0,2886(6)	2,1(1)
C5	-0,0429(5)	0,2367(3)	0,2864(5)	1,7(1)
C6	0,2685(6)	0,2593(4)	0,1589(7)	3,6(2)
C11	0,3214(5)	-0,0508(4)	0,1753(6)	2,8(1)
C12	0,3790(7)	-0,1317(5)	0,1548(8)	4,7(2)
C13	0,4865(8)	-0,1476(6)	0,220(1)	6,4(2)
C14	0,5348(7)	-0,0843(6)	0,3025(9)	5,5(2)
C15	0,4759(6)	-0,0049(5)	0,3253(7)	4,2(2)
C16	0,3694(6)	0,0129(4)	0,2617(7)	3,2(1)
C21	0,3448(5)	0,4475(4)	0,5909(6)	2,7(1)
C22	0,3982(6)	0,3683(5)	0,5398(8)	4,2(2)
C23	0,5154(7)	0,3505(5)	0,5656(9)	5,2(2)
C24	0,5777(7)	0,4110(6)	0,6404(9)	5,4(2)
C25	0,5260(6)	0,4880(5)	0,6880(8)	4,7(2)
C26	0,4091(6)	0,5070(5)	0,6638(8)	3,9(2)
C31	-0,1197(5)	-0,1058(4)	0,2855(6)	2,2(1)
C32	-0,1237(6)	-0,0608(4)	0,4109(6)	2,9(1)
C33	-0,1575(6)	-0,0992(5)	0,5082(6)	4,0(2)
C34	-0,1887(6)	-0,1808(5)	0,4821(7)	4,1(2)
C35	-0,1863(6)	-0,2249(4)	0,3570(7)	3,7(2)
C36	-0,1511(6)	-0,1883(4)	0,2587(6)	2,9(1)
C41	0,0945(5)	0,5726(4)	0,1700(6)	2,2(1)
C42	0,1308(6)	0,5114(4)	0,0682(6)	3,2(1)
C43	0,1608(6)	0,5357(5)	-0,0432(6)	3,5(2)
C44	0,1552(6)	0,6196(5)	-0,0567(6)	3,3(1)
C45	0,1198(6)	0,6809(4)	0,0447(7)	3,9(2)
C46	0,0899(6)	0,6580(4)	0,1586(6)	3,1(1)
C51	-0,1327(5)	0,2079(4)	0,3524(6)	2,1(1)
C52	-0,1254(6)	0,2148(4)	0,4886(6)	3,0(1)
C53	-0,2058(6)	0,1834(5)	0,5501(7)	3,7(2)
C54	-0,2969(6)	0,1474(5)	0,4764(7)	4,1(2)
C55	-0,3073(6)	0,1425(5)	0,3434(7)	3,8(2)
C56	-0,2248(5)	0,1716(4)	0,2804(7)	3,1(1)
C61	0,3605(6)	0,2938(4)	0,0964(7)	3,2(1)
C62	0,3351(6)	0,3363(4)	-0,0099(7)	3,5(2)
C63	0,4216(6)	0,3682(5)	-0,0607(7)	4,5(2)
C64	0,5325(6)	0,3568(5)	-0,0083(8)	4,8(2)
C65	0,5572(6)	0,3137(5)	0,0939(8)	4,5(2)
C66	0,4719(7)	0,2826(5)	0,1477(7)	4,2(2)
H1	0,0898	0,2656	0,1367	5,0

tere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51783, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Diskussion der Struktur

von $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$ und $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

Die Verbindungen $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$ (**1**) und $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (**2**) sind beide aus Zweikernkomplexen $[\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4]^{n+}$ ($n=0,1$) aufgebaut, in denen die Rutheniumatome über vier Benzoationen verbrückt sind. Im Fall von **1** sind außerdem zwei Benzoessäuremoleküle axial an die Rutheniumatome des Dimer $[\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4]$ gebunden. Sie bilden zusätzlich je eine H-Brückenbindung zu einem Benzoat-Sauerstoffatom aus. Es resultieren die in Abb. 1 dargestellten isolierten Komplexe mit der Symmetrie C_i , die isotyp mit $\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$ [9] in der Raumgruppe $P2_1/n$ kristallisieren. **2** ist polymer. Die Zweikernkomplexe $[\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4]^{n+}$ in **2** sind über je ein axial gebundenes Benzoation in der *anti-anti*-Konformation zu Ketten längs [011] verbrückt. Die Benzoessäuremoleküle sind durch Wasserstoffbrückenbindungen zu diesen Benzoationen an das Polymer assoziiert (Abb. 2).

Die Zweikernkomplexe $[\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4]^{n+}$ erfüllen gut die Symmetrie D_{4h} . Sie besetzen in beiden Verbindungen mit ihren Schwerpunkten jeweils Symmetriezentren. In **2** sind zwei symmetrieunabhängige Zweikernkomplexe in der Elementarzelle vorhanden, die sich jedoch innerhalb der Fehlergrenzen nicht unterscheiden. Die Ru–O-Abstände zu den Benzoatbrücken liegen im Bereich von 204 bis 206 pm bei **1** (Tab. V) und von 200 bis 202 pm bei **2** (Tab. VI). Sie entsprechen kovalenten Einfachbindungen. Die Bindungswinkel O–Ru–O weichen mit 89,4 bis 90,5° (**1**) und 89,3 bis 92,1° (**2**) nur geringfügig vom Erwartungswert bei D_{4h} -Symmetrie ab. Die Ru-Atome befinden sich jeweils nur 2 pm außerhalb der Ebene der mit ihnen verbundenen O-Atome, die sie quadratisch-planar umgeben.

Der unterschiedliche Oxidationszustand der Zweikernkomplexe $[\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4]^{n+}$ ($n=0, 1$) führt bei **1** zu einem formalen Bindungsgrad von 2,0 und der Elektronenverteilung $\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \pi^{*3} \delta^*$ bzw.

Abb. 1. Struktur des Zweikernkomplexes
 $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$.

Abb. 2. Ausschnitt aus der Kettenstruktur von
 $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

Tab. V. Wichtige interatomare Abstände und Winkel in $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$. Standardabweichungen in Klammern.

Abstände in pm			
Ru1–Ru1'	226,3(1)	C1–O1	120,2(4)
Ru1–O1	235,5(3)	C1–O11	131,7(5)
Ru1–O2	204,4(2)	C2–O2	126,6(4)
Ru1–O3	206,2(2)	C2–O22	125,7(4)
Ru1–O22	205,9(2)	C3–O3	128,5(4)
Ru1–O33	204,8(2)	C3–O33	125,1(4)
O11–H1	93(13)		
O3–H1	176(10)		
O3–O11	263,2(4)		
Winkel in Grad			
Ru1'–Ru1–O1	174,88(6)	Ru1–O1–C1	131,1(3)
O1–Ru1–O2	89,7(1)	O1–C1–O11	122,6(4)
O1–Ru1–O3	85,8(1)	O1–C1–C11	124,0(4)
O1–Ru1–O22	91,1(1)	O11–C1–C11	113,4(3)
O1–Ru1–O33	95,4(1)	O11–H1–O3	154(9)
O2–Ru1–O3	89,4(1)	O2–C2–O22	124,5(3)
O2–Ru1–O33	89,7(1)	O3–C3–O33	122,5(3)
O3–Ru1–O22	90,5(1)	Ru1–O2–C2	118,0(2)
O22–Ru1–O33	90,5(1)	Ru1–O3–C3	118,8(2)
		Ru1–O22–C2	118,2(2)
		Ru1–O33–C3	119,8(2)

Atom Ru1' wird durch die Symmetrieoperation $-x, -y, 1-z$ erzeugt.

$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*2}$ sowie bei **2** zu einem Bindungsgrad von 2,5 und der Elektronenverteilung $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^{*2}\delta^*$. Er hat überraschenderweise keinen Einfluß auf den Ru–Ru-Abstand, der bei **1** 226,3 pm und bei **2** 227,7 pm beträgt. Die Abstände sind in Übereinstimmung mit Werten zwischen 224,8 und 229,2 pm in den bekannten Komplexen $[\text{Ru}_2(\text{carboxylat})_4]^+$ [3] und der Ru–Ru-Bindungslänge von 226,0 pm im einzigen bisher bezüglich seiner Struktur publizierten Ru(II)-carboxylatkomplex $\text{Ru}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{THF})_2$ [4]. Inzwischen gelang uns die Kristallisation des solvatreien $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4$. Die noch nicht abgeschlossene Strukturverfeinerung ergibt einen Ru–Ru-Abstand von etwa 229 pm [2].

Ebenfalls Ru–Ru-Doppelbindungen liegen im dimeren Ruthenium(II)octaethylporphin (Ru–Ru = 240,8 pm) [10], im dimeren Dibenzotetraaza[14]-annulen-Komplex $\text{Ru}_2(\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4)_2$ (Ru–Ru = 237,9 pm) [3] und im Dirutheniumtetra(6-methyl-2-oxopyridin) (Ru–Ru = 223,8 pm) [11] vor.

Deutlich längere Ru–Ru-Abstände von 263,9 bzw. 270,4 pm werden in den Ruthenium(I)-Komplexen

Tab. VI. Wichtige interatomare Abstände und Winkel in $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_5\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. Standardabweichungen in Klammern.

Abstände in pm			
Ru1–Ru1'	227,7(1)	Ru2–Ru2'	227,8(1)
Ru1–O1	199,9(3)	Ru2–O2	200,1(3)
Ru1–O3	201,2(3)	Ru2–O4	201,3(3)
Ru1–O11	202,0(3)	Ru2–O22	202,1(3)
Ru1–O33	200,2(3)	Ru2–O44	201,4(3)
Ru1–O5	224,4(3)	Ru2–O55	221,4(3)
C1–O1	127,8(5)	C2–O2	126,1(5)
C1–O11	126,6(5)	C2–O22	127,9(5)
C3–O3	126,6(5)	C4–O4	128,6(5)
C3–O33	127,7(5)	C4–O44	124,7(5)
C5–O5	126,8(5)	O5–H1	188(15)
C5–O55	126,7(5)	O6–H1	104(17)
C6–O6	132,6(6)	O5–O6	282,5(4)
C6–O66	119,3(6)		
Winkel in Grad			
Ru1'–Ru1–O5	175,57(8)	Ru2'–Ru2–O55	175,48(9)
O5–Ru1–O1	88,7(1)	O55–Ru2–O2	87,5(1)
O5–Ru1–O3	95,1(1)	O55–Ru2–O4	86,8(1)
O5–Ru1–O11	92,5(1)	O55–Ru2–O22	93,9(1)
O5–Ru1–O33	86,1(1)	O55–Ru2–O44	94,6(1)
O1–Ru1–O3	89,3(1)	O2–Ru2–O4	88,1(1)
O1–Ru1–O33	90,0(1)	O2–Ru2–O44	90,7(1)
O3–Ru1–O11	91,2(1)	O4–Ru2–O22	92,1(1)
O11–Ru1–O33	89,4(1)	O22–Ru2–O44	89,0(1)
O1–C1–O11	122,8(4)	O2–C2–O22	122,6(4)
O3–C3–O33	122,7(4)	O4–C4–O44	123,2(4)
O5–C5–O55	121,1(4)	O6–C6–O66	125,5(5)
O5–H1–O6	150(15)		

Atom Ru1' wird durch die Symmetrieoperation $-x, -y, -z$, Ru2' durch $-x, 1-y, 1-z$ erzeugt.

$\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(\text{CO})_4$ und $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2(\text{CO})_6$ [2] gefunden, bei denen eine Ru–Ru-Einfachbindung und eine Elektronenverteilung $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*4}$ angenommen werden muß.

Die Abstände zu den axial gebundenen O-Atomen sind in allen Fällen erheblich länger als die Abstände zu den Benzoatbrücken (Tab. V und VI). In **1** beträgt der Abstand Ru1–O1 zum Benzoessäuremolekül 235,5 pm. Die nicht koordinierende OH-Gruppe der Benzoessäure bildet eine H-Brücke zum Atom O3 einer Benzoatbrücke aus. Die zugehörigen Strukturparameter sind O11–H1 = 93 pm, O3–H1 = 176 pm, O3–O11 = 263 pm und O11–H1–O3 = 154°. Durch die H-Brückenbindung wird das Benzoessäuremolekül koplanar mit der Ebene der Carboxylatgruppe O3–C3–O33 angeordnet (Abb. 1).

In **2** weisen die axial gebundenen Benzoationen, die die Zweikernkomplexe untereinander verbinden, Ru–O-Abstände von 221,4 bzw. 224,4 pm auf.

Die Wasserstoffbrückenbindung des nicht am Ruthenium koordinierten Benzoessäremoleküls in **2** ist durch einen Abstand O5–O6 = 283 pm charakterisiert. Die O–H-Abstände betragen 104 bzw. 188 pm, der Winkel O5–H1–O6 = 150°. Die Werte sind gut vergleichbar mit entsprechenden Werten in **1** und in der freien dimeren Benzoeäure [12].

Experimenteller Teil

Darstellung von $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$

0,1 g Ruthenium(III)acetylacetonat [13] und 2 g Benzoessäure werden in einen 100-ml-Einhalskolben gegeben, der über ein gewinkeltes Übergangs-

stück mit einer Kühlfalle verbunden ist. Die Apparatur wird kurz evakuiert und mit trockenem Stickstoff gefüllt. Anschließend taucht man den Kolben in ein auf 150 °C geheiztes Ölbad. Es bildet sich eine schwarze Schmelze, aus der Acetylaceton abdestilliert. Innerhalb von 3 Tagen sublimiert die überschüssige Benzoessäure in das Übergangsstück. Im Kolben wachsen millimetergroße, schwarze Kristalle von $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$ in praktisch quantitativer Ausbeute. Daneben entstehen einige wenige rote Kristallnadeln von $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

Analyse für $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$

Ber. C 54,19 H 3,47,

Gef. C 54,59 H 3,40.

Wir danken der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

-
- [1] R. Fuchs und J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **39b**, 1662 (1984).
 - [2] M. Spohn und J. Strähle, unveröffentlicht.
 - [3] F. A. Cotton und R. A. Walton, *Multiple Bonds between Metal Atoms*, John Wiley and Sons, New York 1982.
 - [4] A. J. Lindsay, R. P. Tooze, M. Motevalli, M. B. Hursthouse und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1383.
 - [5] J. G. Norman (Jr.), G. E. Renzoni und D. A. Case, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5256 (1979).
 - [6] Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD 4, Firma Enraf Nonius, Delft.
 - [7] Programmsystem SDP zur Strukturbestimmung, B. A. Frenz und Firma Enraf Nonius.
 - [8] N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **39A**, 158 (1983).
 - [9] F. A. Cotton, M. W. Extine und G. W. Rice, *Inorg. Chem.* **17**, 176 (1978).
 - [10] J. P. Collman, C. E. Barnes, P. N. Swepston und J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 3500 (1984).
 - [11] W. Clegg, *Acta Crystallogr.* **B36**, 3112 (1980).
 - [12] G. Bruno und L. Randaccio, *Acta Crystallogr.* **B36**, 1711 (1980).
 - [13] G. A. Barbieri, *Atti Reale Acad. naz. Lincei, Rend.* **23**, 336 (1914).