

PERMETHYLMETALLOCENE

V *. REAKTIONEN DES DECAMETHYLRUTHENICENIUM-KATIONS

U. KÖLLE* und J. GRUB

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Strasse 1, D-5100 Aachen (B.R.D.)

(Eingegangen den 21. Dezember 1984)

Summary

The novel decamethylruthenicenium cation $[1]^+$ undergoes a facile deprotonation/oxidation reaction to yield a tetramethylfulvene cation $[\text{RuCp}^*\text{C}_5\text{Me}_4\text{-exo-CH}_2]^+$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$), $[2]^+$, together with neutral **1**. The reaction is promoted by weakly coordinating Lewis bases such as Cl^- . $[2]^+$ is also generated by hydride abstraction from **1** with Ph_3CBF_4 . Addition of nucleophiles Nu to $[2]^+$ gives neutral complexes $\text{RuCp}^*\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{Nu}$ ($\text{Nu} = \text{R}_2\text{NH}$, ROH or OH^-). The mechanism of formation of $[2]^+$ is discussed with reference to electrochemically evaluated redox properties of the species involved.

Zusammenfassung

Das neue Decamethylruthenicenium-Kation $[1]^+$ reagiert bereitwillig in einer Deprotonierung und Oxidation zu einem Tetramethylfulven-Kation $[\text{RuCp}^*\text{C}_5\text{Me}_4\text{-exo-CH}_2]^+$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$), $[2]^+$ und neutralem **1**. Die Reaktion wird durch schwach koordinierende Lewisbasen wie Cl^- beschleunigt. $[2]^+$ entsteht auch durch Hydridabzug aus **1** mit Ph_3CBF_4 . Nucleophile Nu werden an $[2]^+$ unter Bildung der Neutralkomplexe $\text{RuCp}^*\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2\text{Nu}$ ($\text{Nu} = \text{R}_2\text{NH}$, ROH oder OH^-) addiert. Der Mechanismus der Bildung von $[2]^+$ aus $[1]^+$ wird anhand der elektrochemisch ermittelten Redox Eigenschaften der beteiligten Spezies diskutiert.

Einleitung

Anders als bei den Elementen der 3d-Reihe sind von 4d- und 5d-Elementen nur einzelne Sandwichkomplexe und keine Metallocene bekannt, die von der Edelgasre-

* IV. Mitteilung siehe Ref. 1.

gel abweichen. Die Metallocene der frühen Übergangsmetalle lagern Liganden L oder X zu Komplexen Cp_2MX_n oder Cp_2ML an, die späten, wie z.B. RhCp_2 , stabilisieren sich durch Wasserstoffanlagerung [2] oder Dimerisierung über eine C–C-Bindung [3].

Entsprechend verläuft auch die chemische und elektrochemische (EC) Oxidation der Metallocene des Ru und Os nicht reversibel: Ruthenocen wird an der Pt-Elektrode in einer Zweielektronenoxidation zu unbekannten Reaktionsprodukten, an der Hg-Elektrode zu einem vermuteten Kation $[(\text{RuCp}_2)_2\text{Hg}]^{2+}$ [4] oxidiert. Die chemische Oxidation liefert, zumindest mit koordinationsfähigen Anionen X^- die M^{IV} -Komplexe $[\text{MCp}_2\text{X}]^+$ ($\text{M} = \text{Ru}$, $\text{X} = \text{I}$ [6], $\text{M} = \text{Os}$, $\text{X} = \text{I}$ [7]). Auch die cyclovoltammetrische Oxidation des Osmocens in Methylenchlorid an der Pt-Elektrode verläuft bei allen Durchlaufgeschwindigkeiten chemisch irreversibel [5].

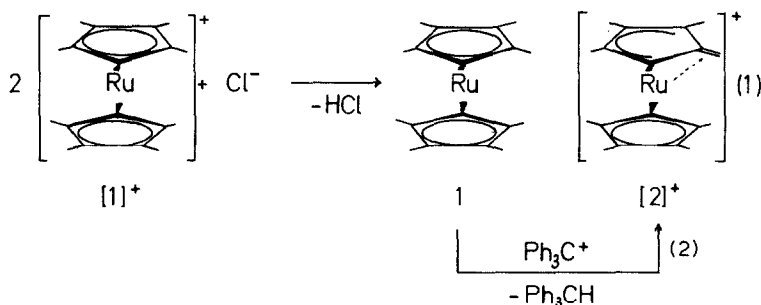
Vor einiger Zeit hatten wir als erstes, nicht edelgaskonfiguriertes, Metallocen eines 4d-Elementes das Decamethylruthenocenium-Kation, $[1]^+$ [1], durch elektrochemische und chemische Oxidation in Lösung hergestellt und durch das ESR-Spektrum charakterisiert. Es zeigte sich indessen, dass Salze $[1]\text{X}$ ($\text{X}^- = \text{BF}_4^-$ und PF_6^-) in Lösung und auch in festem Zustand nur mässig stabil sind. Die Umwandlungen, durch die sich das Kation $[1]^+$ stabilisiert, werden im Folgenden beschrieben.

Ergebnisse

1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl(2,3,4,5-tetramethylfulven)ruthenium-Salze ($[2]\text{X}$)

Wird Decamethylruthenocen (**1**) in Methylenchlorid stöchiometrisch mit AgBF_4 versetzt, fällt Silber aus und es bildet sich eine rotbraune Lösung **[1]**, deren ^1H -NMR-Spektrum nach einiger Zeit wieder Signale im diamagnetischen Verschiebungsbereich aufweist. Ether fällt ein rosafarbenes mikrokristallines Salz, welches nach dem Lösen ähnliche spektroskopische Eigenschaften wie $[1]^+$ hat. In Lösung bei Raumtemperatur verblasst die rote Farbe innerhalb von wenigen Stunden.

Bei Zugabe von Chlorid-Ionen zu $[1]^+$ enthaltenden Lösungen (als LiCl in THF oder Me_4NCl bzw. CoCp_2Cl in Methylenchlorid) verfärben sich diese spontan nach gelb und mit Ether wird das neue Komplexkation $[2]^+$ als BF_4 -Salz gefällt. Im NMR-Versuch ($[1]\text{BF}_4/\text{CoCp}_2\text{Cl}$ in CD_2Cl_2) liess sich zeigen, dass in Gegenwart von Cl^- Reaktion 1 abläuft.



Es tritt das Singulett des neutralen Decamethylruthenocens und die Signale von $[2]^+$ (δ 1.77 (15H,s), 1.53, 1.84(je 6H,s), 4.38(2H,s)) im Verhältnis 1/1 auf.

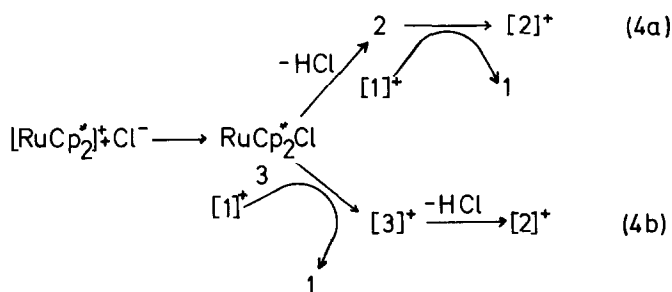
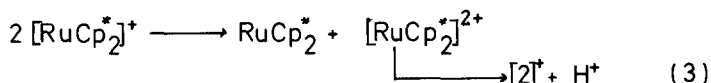
Anhand der ^1H -NMR-Absorptionen und einer IR-Absorption in Form eines Dubletts bei 3050 cm^{-1} sowie Triplett im ^{13}C -NMR-Spektrum bei $\delta\ 75.3\text{ ppm}$ (exocyclische CH_2 -Gruppe) ordnen wir $[2]^+$ die Konstitution eines Fulvenkomplexes mit oder ohne Bindung des Zentralatoms zur exocyclischen $\text{C}=\text{C}$ -Bindung zu. Neben der Fällung mit Ether als Tetrafluorborat liess sich $[2]^+$ mit NH_4PF_6 aus einer sauren wässrigen Lösung als Hexafluorophosphat isolieren. Im Gegensatz zu $[1]^+$ ist $[2]^+$ in Lösung und in fester Form beständig und seine Zusammensetzung elementaranalytisch bestätigt (s. Experimenteller Teil).

Im Unterschied zu unmethylierten α -Ferrocenyl- oder Ruthenocenyl-carbonium-ionen, die sich wegen der elektrophilen Substitution durch Ph_3C^+ i.a. nicht durch Hydridabzug aus den Methylderivaten bilden [8], stellt diese Reaktion 2, die in Methylenchlorid praktisch quantitativ abläuft, einen zweiten Zugang zu Salzen $[2]\text{X}$ dar.

Bildungsweise von $[2]^+$; elektrochemische Untersuchungen

Wie wir bei der elektrochemischen Untersuchung von **1** [1] bereits früher gefunden hatten, tritt in Methylenchlorid eine Weiteroxidation des Decamethylruthenium-Kations erst bei einem Potential $> +1.25\text{ V}$ (vs. SCE) ein. Damit beträgt das Disproportionierungspotential von $[1]^+$ mindestens -0.7 V , so dass eine direkte Disproportionierung nach Gl. 3 thermodynamisch ungünstig wird, selbst wenn die dabei gebildete Ru^{IV} -Spezies irreversibel abreagiert.

Die evidente Beschleunigung durch Cl^- legt vielmehr einen Reaktionsweg über einen 19-Elektronen-Komplex **3** nahe, der entweder direkt HCl zu **2** eliminiert, welches dann eine Redoxreaktion mit $[1]^+$ eingeht (Gl. 4a), oder sich nach Oxidation durch $[1]^+$ unter HCl -Eliminierung stabilisiert (Gl. 4b). Die Zwischenstufe der Redoxreaktion 4a entspricht dabei den Bis(ferrocenyl)carbonium-Monokationen, die in Ferrocen und α -Ferrocenylcarboniumionen fragmentieren [8].



Cyclovoltammetrie des Kations $[2]^+$ in Methylenchlorid ergab eine bei allen Durchlaufgeschwindigkeiten irreversible Reduktion ($E_p < -1.48\text{ V}$), d.h. neutrales **2** reagiert rasch weiter, vermutlich unter $\text{C}-\text{C}$ -Verknüpfung an der exocyclischen Methylengruppe, was eine Reaktion nach 4a über diesen Komplex als Zwischenstufe unwahrscheinlich macht.

Bei Zugabe von Cl^- (in Form von Bu_4NCl) zur Lösung von **1** in Methylenchlorid wird dessen elektrochemische Oxidation, in Übereinstimmung mit Gl. 4 zunehmend irreversibel (EC, Fig. 1b). Da im Zuge der Oxidation kein weiterer Peak anodisch von $E_{1/2}(\mathbf{1}^{+/0})$ ($+0.55\text{ V}$) (SCE)[1]) vor der Oxidation von Cl^- beobachtet wird, nehmen wir an, dass das Redoxpotential $E_{1/2}(\mathbf{3}^{0/+}) < E_{1/2}(\mathbf{1}^{0/+})$ liegt und somit bei der elektrochemischen Oxidation bei dem anliegenden Elektrodenpotential direkt $[\mathbf{3}]^+$ gebildet wird. Eine neuer Reduktionspeak bei ca. -0.3 V kann der Reduktion $[\mathbf{3}]^+ \rightarrow \mathbf{3}$ zugeordnet werden, d.h. die Eliminierung von HCl aus $[\mathbf{3}]^+$ ist auf der elektrochemischen Zeitskala langsam. Insgesamt favorisieren also die elektrochemischen Ergebnisse einen Reaktionsweg nach Gl. 4b.

Additionsreaktionen

Ähnlich wie α -Ferrocenylcarbonium- [8] oder Cyclobutadien(methylen-cyclopentadien)cobalt-Kationen [9] sollte auch $[\mathbf{2}]^+$ elektrophile Eigenschaften haben und Nucleophile an die exocyclische Methylengruppe addieren. Wir haben diesbezügliche Umsetzungen mit einem sterisch gehinderten Amin und einem eben solchen Phenol durchgeführt und in beiden Fällen in Methylenchlorid ohne weitere Basezugabe die Additionsprodukte **4** und **5** in quantitativer Ausbeute erhalten.

In saurer bis neutraler wässriger Lösung ist $[\mathbf{2}]^+$ stabil, während aus alkalisch-wässriger Lösung die Hydroxymethylverbindung **6** ausfällt, deren Konstitution wie

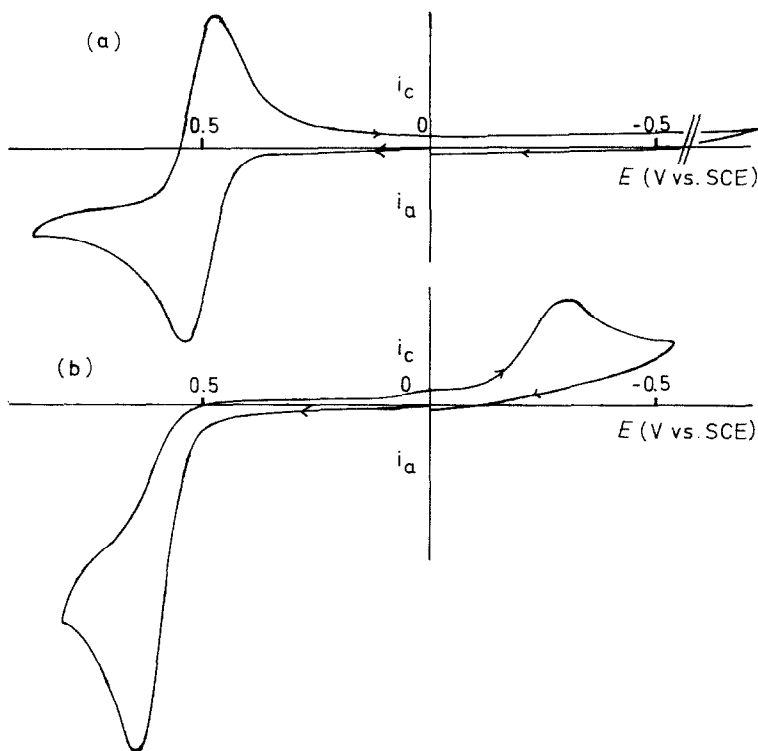
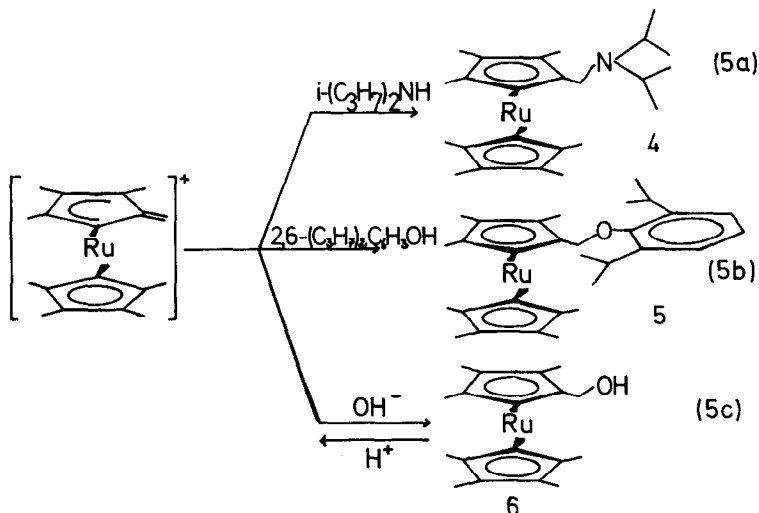


Fig. 1. Cyclische Voltammogramme von (a) $[\text{RuCp}_2^+]$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Bu}_4\text{NPF}_6$; (b) mit Zusatz von Bu_4NCl (10^{-2} M). Durchlaufgeschwindigkeit v 100 mV/s; Potentiele gegen SCE (s. Text).

die von 4 und 5 aus Spektren und Analysenwerten eindeutig abgeleitet werden kann.

In saurer wässriger Lösung löst sich 6 wieder unter Rückbildung von $[2]^+$. Der pK_{R+} -Wert [10] von $[2]^+$ liegt daher um 7.



Das Kation $[2]^+$ ist danach das acideste Metallocenylcarboniumion, welches nicht durch weitere aromatische oder metallorganische Substitution am α -Atom stabilisiert ist.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden mit absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM 360 und Bruker WP-80 SY. IR-Spektren: Perkin-Elmer 580. Massenspektren: doppeltfokussierendes Varian MAT CH-5-DF, nominale Anregungsenergie 70 eV. Cyclische Voltammogramme: EG & G 175 Programmgeber und EG & G 173 Potentiostat. Angegebene Potentiale beziehen sich auf eine wässrige gesättigte Kalomelektrode, die über eine Asbestfritte mit der Messlösung in Verbindung steht ($E_{1/2}(\text{FeCp}_2^{+/0}) + 0.52 \text{ V}$). Die Schmelzpunkte wurden im Siliconbad bestimmt und sind unkorrigiert.

Decamethylruthenocenium-hexafluorophosphat ($[1]\text{PF}_6$)

Eine Lösung von 400 mg (1.08 mmol) Decamethylruthenocen (1) [1] in 30 ml Methylenchlorid wird bei 0°C unter Rühren mit 273 mg (1.08 mmol) Silberhexafluorophosphat versetzt. Die Lösung färbt sich dabei rosa. Man filtriert vom gebildeten Silber ab, engt die Lösung auf ein kleines Volumen ein, versetzt mit 40 ml Ether und filtriert den ausgefallenen Feststoff ab. Ausb. 500 mg (97%), rosafarbene Mikrokristalle, die sich langsam zersetzen. IR (KBr): 2960ms, 2905m, 2859ms (CH_3) cm^{-1} .

η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl(1,2,3,4-tetramethylfulven)ruthenium-hexafluorophosphat ($[2]\text{PF}_6$)

(a) Durch Disproportionierung von $[1]^+$. Zu 930 mg (2.51 mmol) 1 in 30 ml THF werden 555 mg (2.51 mmol) Silber-trifluoracetat gegeben. Die rosafarbene Lösung

wird vom abgeschiedenen Silber abfiltriert und mit 0.11 g (2.6 mmol) Lithiumchlorid versetzt. Dabei färbt sich die Lösung gelb. Es wird bis zur Trockne eingengt und der Rückstand mehrmals mit Pentan extrahiert. Aus den vereinigten Pentanextrakten lassen sich durch Kristallisation 460 mg (1.24 mmol) Decamethylruthenocen zurückgewinnen. Der verbleibende Rückstand wird in schwach salpetersaurer wässriger Lösung (pH = 3) gelöst und unter Rühren mit einem Überschuss Ammonium-hexafluorophosphat versetzt. Das Produkt fällt in farblosen Flocken aus, die abfiltriert und getrocknet werden. Zur Reinigung wird in wenig Chloroform gelöst, vom Ungelösten abfiltriert und mit Ether ausgefällt. Ausb. 400 mg (62%) luftstabile, gelblichweiße Mikrokristalle. Analyse ($C_{20}H_{29}F_6Ru$, 515.5) ber./gef.: C, 46.60/46.87; H, 5.67/5.68%. 1H -NMR (δ , $CDCl_3$): 4.38 (2H, s, CH_2), 1.84, 1.53 (je 6H, s, CH_3), 1.77 (15H, s, Cp^*). IR (KBr): 3058s, 3040s (CH_2), 2960s, 2908ms, 2860s (CH_3) cm^{-1} . Cyclisches Voltammogramm: c_{Ru} 10^{-3} M, Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat 0.1 M in Methylenchlorid. Durchlaufrichtung kathodisch-anodisch, v 200 mV/s: E_p^c -1.48 V, irreversible (EC)Reduktion; E_p^a +0.65 V, irreversible Oxidation als Folgepeak.

(b) *Durch Hydridabzug aus 1.* Zu 700 mg (1.90 mmol) **1** in 40 ml Methylenchlorid werden 630 mg (1.90 mmol) Triphenylmethyltetrafluoroborat gegeben und die Lösung 2 h gerührt. Danach wird auf ein kleines Volumen eingengt und mit 50 ml Ether versetzt. Die ausgefallenen farblosen Flocken werden abfiltriert und getrocknet. Ausb. 855 mg (95%). Analyse ($C_{20}H_{29}BF_4Ru$, 547.3): ber./gef.: C, 52.23/52.22; H, 6.39/6.22%. 1H -NMR und IR siehe oben.

Diisopropylaminomethylnonamethylruthenocen (4)

Zu 150 mg (0.33 mmol) $[2]BF_4$ in 20 ml Methylenchlorid gibt man 500 mg (5 mmol) Diisopropylamin und rührt 1.5 h bei Raumtemperatur. Lösungsmittel und überschüssiges Amin werden im Vakuum abgezogen, der Rückstand mehrmals mit Pentan extrahiert, die vereinigten Pentanextrakte auf ein kleines Volumen eingengt und auf $-80^\circ C$ gekühlt. Das auskristallisierte Produkt wird abfiltriert und getrocknet. Ausb. 0.15 g (97%) luftstabile, farblose Mikrokristalle vom Schmp. $129-133^\circ C$. Analyse ($C_{26}H_{43}NRu$, 470.7): ber./gef.: C, 66.34/66.25; H, 9.21/9.24; N, 2.98/2.49%. 1H -NMR($CDCl_3$): 3.06 (2H, s, CH_2), 2.95 (2H, septett, J 6 Hz, $NCH(CH_3)_2$), 1.64 (15H, s, Cp^*), 1.65, 1.62 (je 6H, s, C_5Me_4), 1.01 (12H, d, J 6 Hz, $NCH(CH_3)_2$). MS (m/e bez. auf ^{102}Ru , $I_{rel.}(\%)$): 471 (51, M^+), 456 (4, $M^+ - CH_3$), 428 (9, $M^+ - C_3H_7$), 371 (100, $M^+ - NCH(C_3H_7)_2$), 233 (23, $Cp^*Ru - 4H$). IR (KBr): 2960st, 2900st, 2850m (CH, CH_3) cm^{-1} .

(2,6-Diisopropylphenoxyethyl)nonamethylruthenocen (5)

Zu 130 mg (0.28 mmol) $[2]BF_4$ in 20 ml Methylenchlorid gibt man 1 g (5.62 mmol) 2,6-Diisopropylphenol und rührt über Nacht bei Raumtemperatur. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mehrmals mit verd. KOH gewaschen, getrocknet und aus Hexan umkristallisiert. Ausb. 150 mg (96%), Schmp. $154-156^\circ C$. Analyse ($C_{32}H_{46}ORu$, 547.8): ber./gef.: C, 70.16/70.05; H, 8.46/8.33%. 1H -NMR ($CDCl_3$): 7.07 (3H, brs, C_6H_3), 4.25 (2H, s, CH_2), 3.47 (2H, septett, J 7.2 Hz, $OCH(CH_3)_2$), 1.69 (15H, s, Cp^*), 1.78, 1.73 (je 6H, s, C_5Me_4), 1.25 (12H, d, J 7.2 Hz, $OCH(CH_3)_2$). MS: 548 (9, M^+), 371 (100, $M^+ - OC_6H_3(C_3H_7)_2$), 233 (5, $Cp^*Ru - 4H$), 178 (8, $HOC_6H_3(C_3H_7)_2$), 163 (32, $HOC_6H_3(C_3H_7)_2 - CH_3$). IR (KBr): 3060s, 3010s (C_6H_3), 2960st, 2900st, 2860st (CH_3) cm^{-1} .

Hydroxymethylnonamethylruthenocen (6)

300 mg $[2]BF_4$ (0.657 mmol) werden 1 h in 30 ml verd. wässr. KOH gerührt. Man filtriert vom gebildeten Feststoff ab, wäscht mit Wasser neutral, trocknet und kristallisiert aus Pentan um. Ausb. 240 mg (95%) farblose Mikrokristalle. Analyse ($C_{20}H_{30}ORu$, 387.5): ber./gef.: C, 61,99/61.74; H, 7.80/7.81%. 1H -NMR($CDCl_3$): 3.88 (2H,s, CH_2), 1.58 (15H,s, Cp^*), 1.47, 1.70 (je 6H,s, C_5Me_4). MS: 406 (20, $M^+ + H_2O$), 388 (6, M^+), 371 (100, $M^+ - OH$), 357 (30, $M^+ - CH_2OH$), 233 (26, $Cp^*Ru - 4H$). IR(KBr): 3250brs (OH), 2960st, 2940st, 2900st, 2860s (CH_2, CH_3) cm^{-1} .

Dank

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn Dr. A. Salzer, Institut für Anorganische Chemie der Universität Zürich, danken wir herzlich für mehrere Proben Decamethylruthenocen.

Literatur

- 1 IV. Mitteilung s. U. Kölle und A. Salzer, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) C27.
- 2 E.O. Fischer und H. Wawersik, *J. Organomet. Chem.*, 5 (1966) 559.
- 3 N. El Murr, J.E. Sheats, W.E. Geiger Jr. und J.D.L. Holloway, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 1443.
- 4 L.I. Denisovich, N.V. Zakurin, A.A. Bezrukova und S.P. Gubin, *J. Organomet. Chem.* 81 (1974) 207.
- 5 U. Kölle, unveröffentlichte Versuche.
- 6 Y.S. Sohn, A.W. Schlueter, D.N. Hendrickson und H.B. Gray, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 301.
- 7 E.O. Fischer und H. Grubert, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 2302.
- 8 W.E. Watts, *J. Organomet. Chem.*, Library 7 (1979) 399.
- 9 D. Seyferth, J.S. Merola, *J. Organomet. Chem.*, 160 (1978) 275.
- 10 W.E. Watts, in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Academic Press, New York, 1982, Band 8, S. 1051 ff.