

SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN STABILER HEXAMETHYLBENZOL(PHOSPHIN)DIMETHYL- UND -DIHYDRIDO-RUTHENIUM(II)-KOMPLEXE

H. WERNER * und H. KLETZIN

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700
Würzburg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 19. Oktober 1981)

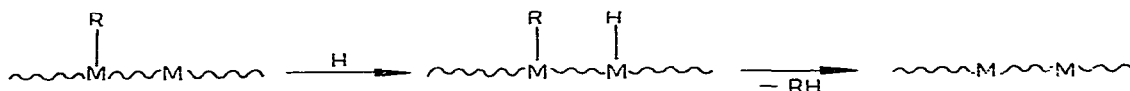
Summary

The dimethylruthenium(II) compounds $C_6Me_6(PR_3)Ru(CH_3)_2$ (IV–VI, $R_3 = Me_3, MePh_2, Ph_3$) have been prepared from $C_6Me_6(PR_3)RuCl_2$ (I–III) and $LiCH_3$. They react with CF_3COOH under stepwise elimination of CH_4 to give $C_6Me_6(PR_3)RuCH_3(OCOCF_3)$ (VII–IX) and $C_6Me_6(PR_3)Ru(OCOCF_3)_2$ (X–XII). The reaction of $C_6Me_6(PMe_3)Ru(OCOCF_3)_2$ (X) with excess PMe_3 in presence of NH_4PF_6 leads to $[C_6Me_6Ru(PMe_3)_2OCOCF_3]PF_6$ (XIII). The complexes $C_6Me_6(PR_3)Ru(OCOCF_3)_2$ (X–XII) react with $Na[AlH_2(OC_2H_4OMe)_2]$ to yield the dihydridoruthenium(II) compounds $C_6Me_6(PR_3)RuH_2$ (XV–XVII) which have been isolated and characterised by elemental analysis and NMR data. They are rather inert and do not react with CO , C_2H_4 or PMe_3 at 60° in benzene.

Zusammenfassung

Die Dimethylruthenium(II)-Verbindungen $C_6Me_6(PR_3)Ru(CH_3)_2$ (IV–VI, $R_3 = Me_3, MePh_2, Ph_3$) werden aus $C_6Me_6(PR_3)RuCl_2$ (I–III) und $LiCH_3$ synthetisiert. Sie reagieren mit CF_3COOH unter stufenweiser Abspaltung von CH_4 zu $C_6Me_6(PR_3)RuCH_3(OCOCF_3)$ (VII–IX) und $C_6Me_6(PR_3)Ru(OCOCF_3)_2$ (X–XII). Die Reaktion von $C_6Me_6(PMe_3)Ru(OCOCF_3)_2$ (X) mit überschüssigem PMe_3 in Gegenwart von NH_4PF_6 ergibt $[C_6Me_6Ru(PMe_3)_2OCOCF_3]PF_6$ (XIII). Die Komplexe $C_6Me_6(PR_3)Ru(OCOCF_3)_2$ (X–XII) reagieren mit $Na[AlH_2(OC_2H_4OMe)_2]$ zu den Dihydridoruthenium(II)-Verbindungen $C_6Me_6(PR_3)RuH_2$ (XV–XVII), die isoliert und elementaranalytisch sowie NMR-spektroskopisch charakterisiert wurden. Sie sind ziemlich inert und reagieren nicht mit CO , C_2H_4 oder PMe_3 bei $60^\circ C$ in Benzol.

Bei den Vorstellungen zum Ablauf der Fischer-Tropsch-Synthese (FT-Synthese), d.h. der Bildung von Kohlenwasserstoffen aus CO und H₂ an einem heterogenen Katalysator, geht man im allgemeinen davon aus, dass der abschliessende Schritt in der hydrierenden Spaltung der an der Oberfläche gebildeten Metall-Alkyl-Bindung besteht [1]. Aufgrund mechanistischer Studien zu dem der FT-Synthese verwandten Prozess der Hydroformylierung [2] erscheint es denkbar, dass der hydrierenden Spaltung die Knüpfung einer M-H-Bindung an einem benachbarten Oberflächen-Metallatom vorausgeht und an der Alkanbildung somit zwei Metallatome beteiligt sind:



In einer soeben erschienenen Arbeit haben Janowicz und Bergman [3] eine wichtige Stütze für diesen Vorschlag geliefert. Nach ihren Ergebnissen reagieren äquimolare Mengen von C₅Me₅(PPh₃)Co(CH₃)₂ und C₅Me₅(PPh₃)CoH₂ bei 45° C zu 2 mol CH₄. Die Dihydridoverbindung wird dabei in situ durch Hydrogenolyse von C₅Me₅(PPh₃)Co(CH₃)₂ erzeugt; sie ist in Abwesenheit einer Wasserstoff-Atmosphäre labil und zersetzt sich unter H₂-Eliminierung [3].

Im Gegensatz zu den Triphenylphosphin-Verbindungen C₅H₅(PPh₃)Co(CH₃)₂ [4] und C₅Me₅(PPh₃)Co(CH₃)₂ [3] sind die von uns kürzlich beschriebenen analogen Komplexe (C₅H₃RR')(PMe₃)Co(CH₃)₂ (R = H, CHMe₂; R' = H, CHMe₂, CMe₃) und C₅H₅(PEt₃)Co(CH₃)₂ [5] gegenüber Wasserstoff inert, was im Hinblick auf die von Bergman et al. erhaltenen kinetischen Daten [3,4] vermutlich auf die grössere Stabilität der Co-P(Alkyl)₃-Bindungen im Vergleich zu der Co-PPh₃-Bindung zurückzuführen ist. Die Dihydridoverbindungen (C₅H₃RR')(PMe₃)CoH₂ und C₅H₅(PEt₃)CoH₂ sind auch nicht ausgehend von den entsprechenden Bis(trifluoroacetaten) (C₅H₃RR')(PMe₃)Co(OCOCF₃)₂ bzw. C₅H₅(PEt₃)Co(OCOCF₃)₂ und LiAlH₄ erhältlich [6]; bei diesen Reaktionen tritt Zersetzung unter Abspaltung von Cyclopentadien ein.

Parallel zu den Arbeiten über Cobaltkomplexe des Typs [Co](CH₃)₂, [Co](CH₃)C₆H₅, [Co](CH₃)OCOCF₃, [Co](OCOCF₃)₂ etc. ([Co] = (C₅H₃RR')(PR'')₃-Co; R'' = Me, Et) [5,7] haben wir uns auch um die Synthese strukturanaloger Aromatenruthenium- und -osmium-Verbindungen bemüht. Auf die Beziehungen in der Chemie von C₅R₅Co(Rh)- und C₆R₆Ru(Os)-Verbindungen wurde von uns schon mehrfach hingewiesen [8]. Wir berichten nachfolgend über die Darstellung und Reaktionen der Hexamethylbenzol(phosphin)ruthenium(II)-Komplexe C₆Me₆(PR₃)Ru(CH₃)₂, C₆Me₆(PR₃)Ru(CH₃)OCOCF₃ und C₆Me₆(PR₃)Ru(OCOCF₃)₂ sowie vor allem über die Isolierung und Charakterisierung der entsprechenden Dihydride.

1. Synthese und Reaktionen der Dimethylverbindungen C₆Me₆(PR₃)Ru(CH₃)₂ [9]

Die Synthese der Dimethylruthenium(II)-Verbindungen C₆Me₆(PR₃)Ru(CH₃)₂ (IV–VI) gelingt in Ausbeuten von 60–80% durch Umsetzung der Dichloride (I–III) mit Methylolithium in Ether.



(I–III)

(IV–VI)

(I, IV: $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3$; II, V: $\text{PR}_3 = \text{PMePh}_2$; III, VI: $\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$)

Auf gleiche Weise haben Bennett und Smith [10] bereit 1974 die Komplexe $\text{C}_6\text{H}_6(\text{PR}_3)\text{Ru}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{PR}_3 = \text{PBU}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PPh}_3$) und $(1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})\text{-Ru}(\text{CH}_3)_2$ dargestellt und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch charakterisiert. Die Benzol-Verbindungen zersetzen sich in fester Form bereits oberhalb -40°C , während der Mesitylen-Komplex bis ca. 20°C stabil ist. Nur von dem letzteren liegt eine Elementaranalyse vor.

Im Gegensatz zu den Benzol- und Mesitylen-Komplexen weisen die gelben, kristallinen Verbindungen IV–VI eine wesentlich höhere Beständigkeit auf. Die thermoanalytisch bestimmten Zersetzungspunkte nehmen in Abhängigkeit vom Phosphin in der Reihe $\text{PMe}_3 < \text{PMePh}_2 \ll \text{PPh}_3$ zu. Die Tatsache, dass Hexamethylbenzoleruthenium(II)-Verbindungen ganz erheblich stabiler als ihre Benzol-Homologen sind, kommt nicht unerwartet. Wir haben erst kürzlich gezeigt, dass Salze des Kations $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{CO})\text{PMe}_3\text{Cl}]^+$, nicht jedoch solche mit C_6H_6 statt C_6Me_6 , isolierbar sind und mit $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ zu $\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{CO})\text{PMe}_3$ reagieren [11].

Der thermogravimetrische Abbau von V und VI hat zu keinem eindeutigen Resultat geführt. Nach Arbeiten von Keim [12] entsteht bei der Thermolyse von $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCH}_3$ unter CH_4 -Abspaltung die *ortho*-metallierte Verbindung $(\text{PPh}_3)_2\text{-RhC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2$. Der Methyldiphenylphosphin-Komplex V verliert zwar zwischen 120 und 180°C genau 3.1 Gewichtsprozente, was dem Verlust eines Moleküls CH_4 entspricht, doch gelingt es nicht, aus dem Reaktionsrückstand ein einheitliches Produkt zu isolieren.

Ergebnislos blieben auch die Versuche [9], ausgehend von IV oder VI durch Umsetzung mit CO (1 at, 60°C , C_6H_6) bzw. C_2H_4 (1 atm, 30°C , C_6H_6) die Komplexe $\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{CO})\text{PR}_3$ (für $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3$ siehe [11]) bzw. $\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PR}_3$ (für $\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_3$ siehe [13]) zu erhalten. Die Ausgangsverbindungen wurden dabei nahezu quantitativ zurückgewonnen. Erfolgreich verlief dagegen die Substitution der Methyl- durch Trifluoracetatgruppen. Bei der Reaktion von IV–VI mit einer äquimolaren Menge CF_3COOH erhält man die Mono(trifluoroacetato)-Komplexe VII–IX, die mit überschüssiger Trifluoressigsäure zu den Bis(trifluoroacetato)-Verbindungen X–XII reagieren. Der stufenweise Ersatz von CH_3 gegen CF_3COO ist sehr gut an Hand der Farbänderung der Reaktionslösungen zu verfolgen. Die Komplexe X–XII sind ebenfalls durch Reaktion der Dichloride mit CF_3COOTl in Benzol erhältlich.

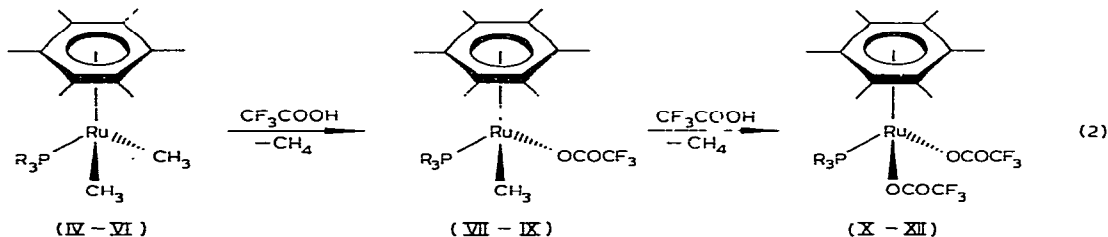
(VII, X: $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3$; VIII, XI: $\text{PR}_3 = \text{PMePh}_2$; IX, XII: $\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$)

TABELLE 1

¹H- UND ³¹P-NMR-DATEN DER KOMPLEXE I–XIV (Solvens: CDCl₃ (I–III), C₆H₆ (IV–XII), CD₃NO₂ (XIII, XIV); Standard C₆H₆ int. (¹H) bzw. 85% H₃PO₄ ext. (³¹P))

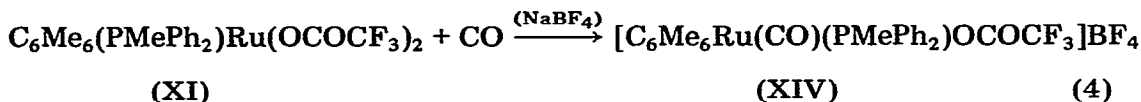
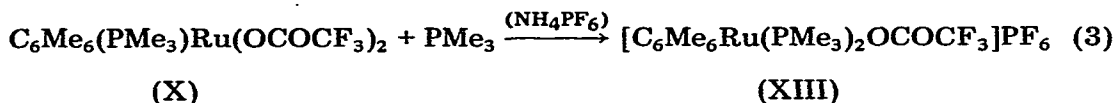
Komplex	¹ H-NMR				³¹ P-NMR δ (ppm)		
	δ(C ₆ Me ₆) (ppm)	J(PH) (Hz)	δ(RuCH ₃) (ppm)	J(PH) (Hz)	δ(PCH ₃) (ppm)	J(PH) (Hz)	δ(PC ₆ H ₅) ^a (ppm)
I	2.03(d)	0.7			1.63(d)	8.0	0.57
II	1.78(d)	0.5			1.97(d)	8.3	22.87
III	1.77(d)	0.6					29.33
IV	1.86(d)	0.3	0.10(d)	6.3	1.09(d)	6.7	7.97
V	1.66(d)	0.3	0.10(d)	5.0	1.81 ^b		39.25
VI ^d	1.67(d)	0.3	0.58(d)	5.0			57.96
VII	1.69(d)	0.5	0.73(d)	7.5	1.08(d)	8.3	
VIII	1.59(d)	0.6	1.06(d)	5.8	1.66 ^b		
IX	1.63(d)	0.5	1.29(d)	5.8			33.62
X	1.69(d)	0.8			1.06(d)	8.3	47.87
XI	1.53(d)	0.8			1.95(d)	8.3	3.64
XII	1.59(d)	0.8					14.30
XIII	2.27(t)	0.7			1.60(vt)	^e	32.68
XIV	2.17(d)	0.8			2.33(d)	8.3	3.22 ^f

^a In C₆D₆. ^b Signal ist teilweise von dem Signal der C₆Me₆-Protonen verdeckt. ^c Signal durch C₆H₆-Locksignal verdeckt. ^d Solvens CH₂Cl₂; in C₆H₆ Signal der RuCH₃-Protonen bei δ 0.17(d) ppm, J(PH) 5.0 Hz. ^e N 8.3 Hz. ^f Signal von PF₆⁻ bei δ -145.55 ppm.

Die Mono(trifluoroacetate) VII–IX bilden gelbe, die Bis(trifluoroacetate) X–XII gelborange Feststoffe, die weniger oxidationsempfindlich als die Dimethyl-Komplexe IV–VI sind. Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten sind mit denen der Verbindungen I–VI und XIII, XIV in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Möglichkeit, die CF_3COO -Liganden in den Komplexen X–XII durch neutrale Zweielektronen-Donoren L zu substituieren, wurde exemplarisch an Hand der Reaktionen von X bzw. XI mit PMe_3 und CO geprüft. Die Bis(trifluoroacetato)cobalt-Verbindungen $(\text{C}_5\text{H}_3\text{RR}')(\text{PMe}_3)\text{Co}(\text{OCOCF}_3)_2$ sind gegenüber tertiären Phosphinen und Phosphiten sehr reaktiv und bilden mit diesen die Dikationen $[(\text{C}_5\text{H}_3\text{RR}')\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{L}_2]^{2+}$ [7]. Im Gegensatz dazu führen die Umsetzungen der zu X–XII analogen Dichloride $\text{Ar}(\text{PR}_3)\text{RuCl}_2$ mit $\text{L} = \text{PR}_3$, $\text{P}(\text{OR})_3$, CO etc. unter Verdrängung nur eines der beiden Chloroliganden zu den Monokationen $[\text{ArRuL}(\text{PR}_3)\text{Cl}]^+$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_6$, $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CHMe}_2$, C_6Me_6) [14,15].

Der Komplex X reagiert mit 2 Äquivalenten Trimethylphosphin in Methanol zu dem Monokation $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{OCOCF}_3]^+$, das bei Zugabe von NH_4PF_6 als gelbes, luftstabiles Hexafluorophosphat (XII) isoliert wird. Auf gleiche Weise bildet sich beim Einleiten von CO in eine Lösung von XI und NaBF_4 das Salz $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{CO})(\text{PMePh}_2)\text{OCOCF}_3]\text{BF}_4$ (XIV); es wurde durch Vergleich der IR- und ^1H -NMR-Daten mit denen der schon bekannten Verbindung $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{Cl}]\text{PF}_6$ [11] charakterisiert.



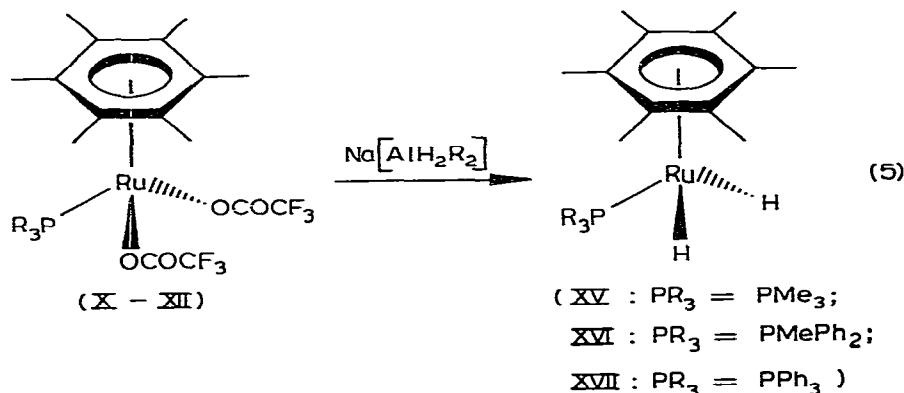
Wie diese Ergebnisse zeigen, sind also offensichtlich die Bis(trifluoroacetato)-ruthenium-Komplexe $\text{C}_6\text{Me}_6(\text{PR}_3)\text{Ru}(\text{OCOCF}_3)_2$ im Gegensatz zu den Cobaltverbindungen $(\text{C}_5\text{H}_3\text{RR}')(\text{PMe}_3)\text{Co}(\text{OCOCF}_3)_2$ [7] nicht bereit, mit Neutralliganden zu Dikationen des allgemeinen Typs $[\text{C}_n\text{R}_n\text{ML}_3]^{2+}$ zu reagieren. Vertreter hiervon mit $\text{C}_n\text{R}_n\text{M} = \text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}$ haben wir kürzlich auf einem gänzlich anderen Weg, nämlich durch Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{-exo-PR}_3)\text{RuL}_3]^{2+}$ mit CF_3COOH , erhalten [16].

2. Synthese und Charakterisierung der Dihydride $\text{C}_6\text{Me}_6(\text{PR}_3)\text{RuH}_2$

Unser nächstes Ziel war nach der Darstellung der Dimethylruthenium(II)-Verbindungen die Synthese der entsprechenden Dihydride $\text{C}_6\text{Me}_6(\text{PR}_3)\text{RuH}_2$. Bei diesem Vorhaben schien uns Optimismus wie Pessimismus gleichermassen am Platze: Optimismus, weil sich die oben erwähnten Verbindungen $\text{C}_6\text{Me}_6(\text{PR}_3)\text{Ru}(\text{CH}_3)_2$ wesentlich stabiler als erwartet erwiesen, und Pessimismus, weil nach unseren Kenntnissen Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $\text{C}_n\text{R}_n(\text{L})\text{MH}_2$ zwar spektroskopisch charakterisiert [3], wegen ihrer Labilität bisher aber nicht in Substanz isoliert werden konnten.

Die Hydrogenolyse von $\text{C}_n\text{R}_n(\text{L})\text{M}(\text{CH}_3)_2$, die nach den Arbeiten von Janowicz und Bergman [3] für $\text{C}_n\text{R}_n(\text{L})\text{M} = \text{C}_5\text{Me}_5(\text{PPh}_3)\text{Co}$ zur Bildung des ent-

sprechenden Dihydrids führt, ist kein gangbarer Weg zur Darstellung von $C_6Me_6-(PR_3)RuH_2$. Die Komplexe IV und VI reagieren bei Raumtemperatur in Ether nicht mit H_2 . Die Verbindungen $C_6Me_6(PR_3)RuH_2$ (XV–XVII) sind dagegen durch Umsetzung der Bis(trifluoroacetate) X–XII mit $LiAlH_4$ in Ether oder noch vorteilhafter und in besserer Ausbeute durch Reaktion von X–XII mit $Na[AlH_2R_2]$ ($R = OC_2H_4OMe$) in THF oder Benzol zugänglich.



Bei Umsetzung der Dichloride I–III mit einem Überschuss an $Na[AlH_2R_2]$ in Toluol bilden sich ebenfalls die Komplexe XV–XVII. Im Fall von $C_6Me_6-(PPh_3)RuCl_2$ (III) als Ausgangsverbindung liegt nach 4-tägigem Rühren bei Raumtemperatur neben XVII auch der Chlorohydrido-Komplex $C_6Me_6(PPh_3)RuHCl$ vor; er wurde durch Vergleich der NMR-Daten mit denen einer authentischen Probe identifiziert [17].

Die Dihydridoverbindungen XV–XVII bilden farblose, luftempfindliche Feststoffe, deren thermische Stabilität ähnlich wie bei den Dimethylkomplexen in der Reihe $PMe_3 < PMePh_2 < PPh_3$ zunimmt. Eine Lösung von XVII in Benzol zeigt auch nach 24 Stunden bei $60^\circ C$ keine Anzeichen einer Zersetzung. Die Komplexe XV–XVII sind auch gegenüber Nucleophilen erstaunlich inert. Nach mehrstündigem Einleiten von CO oder C_2H_4 in eine C_6H_6 -Lösung von XV bzw. XVII bei $60^\circ C$ liegen die Ausgangsverbindungen noch völlig unverändert vor. Bei der Reaktion von $C_6Me_6(PPh_3)RuH_2$ (XVII) mit PMe_3 in C_6H_6 findet kein Phosphinaustausch statt; während 12 Stunden Rühren bei $60^\circ C$ ist lediglich eine langsame Abspaltung von C_6Me_6 festzustellen. Aus XVII und Methyljodid bildet sich $C_6Me_6(PPh_3)RuI_2$ (ein Analogon von III und XII), das NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde. Die weiteren Untersuchungen über die Reaktivität der Dihydrido-Komplexe mit Elektrophilen sind noch nicht abgeschlossen; wir werden darüber gesondert berichten.

Die 1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen XV–XVII sind in Tab. 2 angegeben. Neben den Signalen des Hexamethylbenzols und des Phosphinliganden beobachtet man im 1H -NMR-Spektrum das charakteristische Dublett für die Ru-H-Protonen bei -10.6 bis -10.7 ppm. Dieser Wert der chemischen Verschiebung unterscheidet sich nur wenig von dem des Ru-H-Signals des Komplexes $cis-H_2Ru(PMePh_2)_4$ [18]. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von XV (in Aceton- d_6) findet man 3 Signale bei δ 18.46(s); 25.12(d) ppm ($J(PC)$ 29.4 Hz) und 95.68 ppm, die den Kohlenstoffatomen der $C-CH_3$ -, der $P-CH_3$ -Gruppe und des aromatischen Rings entsprechen.

TABELLE 2

¹H- UND ³¹P-NMR-DATEN DER KOMPLEXE XV–XVII, IN C₆H₆ BZW. C₆D₆ (Standard C₆H₆ int. (¹H) bzw. 85% H₃PO₄ ext. (³¹P))

Komplex	¹ H-NMR						³¹ P δ (ppm)
	δ(C ₆ Me ₆) (ppm)	δ(PCH ₃) (ppm)	J(PH) (Hz)	δ(PC ₆ H ₅) (ppm)	δ(RuH) (ppm)	J(PH) (Hz)	
XV	2.29(s)	1.26(d)	7.5		−10.69(d)	40.0	6.78
XVI	2.07(s)	1.87(d)	7.5	7.2(m)	−10.58(d)	39.1	45.14
XVII	2.10(s)			7.2(m) 7.8(m)	−10.70(d)	38.3	67.36

In den Massenspektren von XV–XVII tritt kein Molekülion auf. Das Fragment mit der höchsten Masse entspricht dem Ion $[M - 2H]^+$, das dann unter Spaltung der Ru–C₆Me₆- und/oder Ru–PR₃-Bindung weiter zerfällt. Wie eine Literaturdurchsicht zeigt, ist auch in den Massenspektren anderer Dihydridoverbindungen des Typs H₂ML_nL'_{4-n} kein Molekülpeak zu beobachten [19]; die Abspaltung von H₂ aus $[M]^+$ ist offensichtlich ein energetisch sehr begünstigter Prozess.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Luftabschluss mit gereinigtem Stickstoff bzw. Argon als Inertgas durchgeführt. Na[AlH₂(OC₂H₄OMe)₂] war ein Handelsprodukt der Fa. Alfa Products und wurde als 70%ige Lösung in Toluol verwendet. [C₆Me₆RuCl₂]₂ [17] und PMe₃ [20] wurden nach Literaturangaben dargestellt. Für die spektroskopischen Messungen wurden folgende Geräte verwendet: ¹H-NMR: Varian T60 und XL100; ¹³C- und ³¹P-NMR: Bruker WH 90 (FT); IR: Perkin-Elmer 457; MS: Varian MAT CH7 und Atlas CH4 (70 eV). Die Zersetzungspunkte sind unkorrigiert; sie wurden mit dem Thermoanalyzer DuPont 990 bzw. durch Messung mit einem Schmelzpunktbestimmungsgerät Büchi SMP 20 bestimmt.

Darstellung von C₆Me₆(PMe₃)RuCl₂ (I)

1.01 g (1.51 mmol) [C₆Me₆RuCl₂]₂ werden in 50 ml Benzol mit 0.8 ml (7.9 mmol) PMe₃ versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei 60°C gerührt. Die rote Lösung wird filtriert und im Vakuum auf die Hälfte des Volumens eingedunstet. Nach Zugabe von Ether zu der Lösung fällt ein dunkelroter Feststoff aus, der dreimal mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Die Umkristallisation erfolgt aus CH₂Cl₂/Et₂O. Ausbeute 813 mg (66%). Zers. ab 240°C. (Gef.: C, 44.38; H, 6.90; Ru, 25.02. C₁₅H₂₇Cl₂PRu ber.: C, 43.91; H, 6.63; Ru, 24.63%).

Darstellung von C₆Me₆(PMePh₂)RuCl₂ (II)

Eine Lösung von 1.17 g (1.76 mmol) [C₆Me₆RuCl₂]₂ in 50 ml CHCl₃ wird mit 1.4 ml (7.53 mmol) PMePh₂ versetzt. Die Reaktionsmischung wird 2 h am Rückfluss erhitzt, danach filtriert und eingedunstet. Nach Zugabe von Hexan erhält man einen hellroten Feststoff, der mit Hexan dreimal gewaschen, getrocknet und anschliessend aus CH₂Cl₂/Et₂O umkristallisiert wird. Ausbeute 1.36 g

(72%). Zers. ab 250°C. (Gef.: C, 56.22; H, 5.88; Ru, 18.50. $C_{25}H_{31}Cl_2PRu$ ber.: C, 56.18; H, 5.85; Ru, 18.91%).

Darstellung von $C_6Me_6(PPh_3)RuCl_2$ (III)

Die Darstellung erfolgt ausgehend von 807 mg (1.21 mMol) $[C_6Me_6RuCl_2]_2$ und 1.30 g (4.96 mMol) PPh_3 analog wie für II beschrieben. Es wird aus $CHCl_3$ /Hexan umkristallisiert. Ausbeute 1.15 g (80%). Zers. ab 218°C. (Gef.: C, 59.94; H, 5.54. $C_{30}H_{33}Cl_2PRu$ ber.: C, 60.40; H, 5.58%).

Darstellung von $C_6Me_6(PMe_3)Ru(CH_3)_2$ (IV)

324 mg (0.79 mMol) I werden in 10 ml Ether bei $-78^\circ C$ mit 12.2 ml einer 0.65 N Lösung von CH_3Li versetzt. Man lässt langsam auf Raumtemperatur erwärmen und zieht den Ether im Vakuum ab. Der Rückstand wird mit Benzol aufgenommen und über eine Kühlfritte filtriert. Die gelbe Lösung wird etwas eingengt und das Produkt durch Zugabe von Hexan ausgefällt. Die gelben Kristalle werden in der Kälte mit Hexan gewaschen und anschliessend am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 235 mg (79%). Zers. ab 60°C. (Gef.: C, 54.94; H, 8.71; Ru, 27.67. $C_{17}H_{33}PRu$ ber.: C, 55.86; H, 8.88; Ru, 26.99%).

Darstellung von $C_6Me_6(PMePh_2)Ru(CH_3)_2$ (V)

181 mg (0.34 mMol) II werden in 10 ml Toluol bei $-78^\circ C$ mit 10 ml einer 1.1 N Lösung von CH_3Li versetzt. Man erwärmt langsam auf Raumtemperatur und rührt danach noch 30 Min. Zur Beseitigung von überschüssigem CH_3Li wird die Lösung noch einmal auf $-78^\circ C$ gekühlt und mit Methanol versetzt. Nach dem Auftauen wird die Reaktionsmischung filtriert und das Filtrat an Silicagel (Merck) mit Pentan chromatographiert. Nach dem Einengen der Lösung erhält man gelbe Kristalle, die am Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute 95 mg (57%). Zers. ab 89°C. (Gef.: C, 65.61; H, 7.36; Ru, 20.24. $C_{27}H_{37}PRu$ ber.: C, 65.70; H, 7.56; Ru, 20.47%).

MS: m/e (I_{rel}) 493 (7; M^+), 478 (24; $M^+ - CH_3$), 463 (100; $M^+ - 2 CH_3$), 301 (9; $RuPMePh_2^+$).

Darstellung von $C_6Me_6(PPh_3)Ru(CH_3)_2$ (VI)

356 mg (0.60 mMol) III werden in 10 ml Ether bei Raumtemperatur mit 3 ml einer 2.3 N Lösung von CH_3Li versetzt. Man rührt 2 h bei Raumtemperatur und zieht danach das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird mit Benzol aufgenommen und die Suspension filtriert. Nach Zugabe von Hexan zu dem Filtrat wird dieses solange eingengt, bis ein gelber Feststoff ausfällt. Nach Waschen mit Hexan und Trocknen am Hochvakuum wird aus Benzol/Hexan umkristallisiert. Ausbeute 208 mg (63%). Zers. ab 160°C. (Gef.: C, 69.03; H, 6.99. $C_{32}H_{39}PRu$ ber.: C, 69.17; H, 7.07%).

MS: m/e (I_{rel}) 555 (15; M^+), 525 (100; $M^+ - 2 CH_3$), 363 (30; $RuPPh_3^+$).

Darstellung von $C_6Me_6(PMe_3)RuCH_3(OCOCF_3)$ (VII)

Eine Lösung von 117 mg (0.31 mMol) IV in 5 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit einer äquimolaren Menge CF_3COOH versetzt. Nach beendeter Gasentwicklung wird das Reaktionsprodukt durch Zugabe von Hexan gefällt, filtriert und dreimal mit je 1 ml gekühltem Hexan gewaschen. Nach sorgfälti-

gem Trocknen am Hochvakuum erhält man gelbe Kristalle. Ausbeute 72 mg (49%). Zers. ab 152°C. (Gef.: C, 46.42; H, 6.13; Ru, 21.21. $C_{18}H_{30}F_3O_2PRu$ ber.: C, 46.25; H, 6.46; Ru, 21.62%). IR: $\nu(CO)$ 1690 cm^{-1} (in Nujol).

Darstellung von $C_6Me_6(PMePh_2)RuCH_3(OCOCF_3)$ (VIII)

Die Darstellung erfolgt ausgehend von 97 mg (0.2 mMol) V und 15 μl CF_3COOH wie für VII beschrieben. Ausbeute 60 mg (52%). Zers. ab 165°C. (Gef.: C, 56.70; H, 5.51; Ru, 17.42. $C_{28}H_{34}F_3O_2PRu$ ber.: C, 56.85; H, 5.79; Ru, 17.08%); IR: $\nu(CO)$ 1680 cm^{-1} (in Nujol).

MS: m/e (I_{rel}) 591 (37; M^+), 576 (11; $M^+ - CH_3$), 463 (84; $C_6Me_6RuPMePh_2^+$), 376 (58; $C_6Me_6RuOCOCF_3^+$), 263 (100; $C_6Me_6Ru^+$).

Darstellung von $C_6Me_6(PPh_3)RuCH_3(OCOCF_3)$ (IX)

Die Darstellung erfolgt ausgehend von 208 mg (0.37 mMol) VI und 28 μl CF_3COOH in 10 ml Benzol wie für VII beschrieben. Das Produkt wird aus Benzol/Hexan umkristallisiert. Ausbeute 219 mg (89%). Zers. ab 156°C. (Gef.: C, 59.93; H, 5.33; Ru, 15.23. $C_{33}H_{36}F_3O_2PRu$ ber.: C, 60.63; H, 5.55; Ru, 15.46%). IR: $\nu(CO)$ 1700 cm^{-1} (Nujol).

Darstellung von $C_6Me_6(PMe_3)Ru(OCOCF_3)_2$ (X)

Zu einer Lösung von 235 mg (0.63 mMol) IV in 5 ml Benzol gibt man bei Raumtemperatur einen Überschuss (ca. 1 ml) CF_3COOH . Nach beendeter Gasentwicklung wird noch 10 Min. gerührt, anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus Benzol/Hexan umkristallisiert. Man erhält gelborange Kristalle. Ausbeute 211 mg (60%). Zers. ab 178°C. (Gef.: C, 40.13; H, 5.70; Ru, 18.24. $C_{19}H_{27}F_6O_4PRu$ ber.: C, 40.36; H, 4.81; Ru, 17.87%). IR: $\nu(CO)$ 1700 cm^{-1} (in Nujol).

MS: m/e (I_{rel}) 565 (3; M^+), 489 (8; $M^+ - PMe_3$), 452 (6; $M^+ - CF_3COO$), 403 (1; $M^+ - C_6Me_6$), 376 (93; $C_6Me_6RuOCOCF_3^+$), 290 (100; $PMe_3RuOCOCF_3^+$), 263 (35; $C_6Me_6Ru^+$).

Die Darstellung von X kann auch ausgehend von VII und überschüssiger CF_3COOH erfolgen. Bei der Aufarbeitung der Reaktionslösung verfährt man wie zuvor angegeben.

Darstellung von $C_6Me_6(PMePh_2)Ru(OCOCF_3)_2$ (XI)

Die Darstellung erfolgt ausgehend von 225 mg (0.46 mMol) V und einem Überschuss an CF_3COOH wie für X beschrieben. Ausbeute 232 mg (74%). Zers. ab 192°C. (Gef.: C, 51.05; H, 4.74; Ru, 14.98. $C_{29}H_{31}F_6O_4PRu$ ber.: C, 50.51; H, 4.53; Ru, 14.66%). IR: $\nu(CO)$ 1700 cm^{-1} (in Nujol).

Darstellung von $C_6Me_6(PPh_3)Ru(OCOCF_3)_2$ (XII)

Die Darstellung erfolgt ausgehend von 120 mg (0.22 mMol) VI und einem Überschuss an CF_3COOH wie für X beschrieben. Ausbeute 115 mg (71%). Zers. ab 205°C. (Gef.: C, 54.40; H, 4.80; Ru, 13.18. $C_{34}H_{33}F_6O_4PRu$ ber.: C, 54.33; H, 4.42; Ru, 13.45%). IR: $\nu(CO)$ 1700 cm^{-1} (in Nujol).

Darstellung der Komplexe X–XII aus $C_6Me_6(PR_3)RuCl_2$ (I–III) und CF_3COOTl
Eine Lösung von 2 mMol I–III in 30 ml Benzol wird bei Raumtemperatur

mit 1.27 g (4 mMol) CF_3COOTl versetzt. Nach 15 Min. Rühren wird die Lösung filtriert und das Produkt durch Zugabe von Hexan gefällt. Die Umkristallisation erfolgt aus Benzol/Hexan. Ausbeute 70–75%.

Darstellung von $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{OCOCF}_3]\text{PF}_6$ (XIII)

31 mg (0.06 mMol) X und 2 ml einer gesättigten Lösung von NH_4PF_6 in Methanol werden mit 12 μl (0.12 mMol) PMe_3 versetzt. Nach Zugabe von 2 ml Wasser rührt man das Reaktionsgemisch noch 5 Min., dekantiert die überstehende Lösung ab und entfernt das restliche Lösungsmittel am Vakuum. Der Rückstand wird in wenigen ml CH_2Cl_2 aufgenommen und von ungelöstem NH_4PF_6 abfiltriert. Aus dem Filtrat wird das Produkt mit Ether ausgefällt. Man wäscht den gelben Niederschlag dreimal mit je 1 ml Ether und trocknet am Hochvakuum. Ausbeute 27 mg (73%). Zers. ab 180°C . (Gef.: C, 36.10; H, 5.97; Ru, 15.67. $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{F}_9\text{O}_2\text{P}_3\text{Ru}$ ber.: C, 35.67; H, 5.39; Ru, 15.01%). IR: $\nu(\text{CO})$ 1690 cm^{-1} (in Nujol).

Darstellung von $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{CO})(\text{PMePh}_2)\text{OCOCF}_3]\text{BF}_4$ (XIV)

In eine Lösung von 43 mg (0.06 mMol) XI und 6.6 mg (0.06 mMol) NaBF_4 in 4 ml Methanol wird bei Raumtemperatur 15 Min. CO eingeleitet. Nach Filtration wird das Produkt durch Zugabe von Ether ausgefällt, filtriert und spektroskopisch charakterisiert. IR: $\nu(\text{CO})$ 2010, 1700 cm^{-1} (in Nujol). $^1\text{H-NMR}$: Tabelle 1.

Darstellung von $\text{C}_6\text{Me}_6(\text{PMe}_3)\text{RuH}_2$ (XV)

Eine Lösung von 107.6 mg (0.19 mMol) X in 10 ml THF wird mit 0.1 ml (0.35 mMol) $\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$ (70% in Toluol) versetzt. Die Lösung wird 15 Min. bei Raumtemperatur gerührt und danach über Alox (Merck; Aktiv. stufe III) chromatographiert. (Während der Chromatographie wird der Überschuss an $\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$ durch das auf der Säule vorhandene Wasser zerstört.) Von dem Eluat wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in Benzol aufgenommen. Zur weiteren Reinigung wird nochmals über Alox chromatographiert, das Benzol entfernt und das Produkt aus Pentan bei -78°C umkristallisiert. Man erhält farblose, luftempfindliche Kristalle. Ausbeute 20 mg (31%). Zers. ab 67°C . (Gef.: C, 52.62; H, 8.51; Ru, 29.46; Mol. Gew. 340 (MS). $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{PRu}$ ber.: C, 52.77; H, 8.56; Ru, 29.60%; Mol. Gew. 341.44). IR: $\nu(\text{RuH})$ 1925 cm^{-1} (br, in KBr).

Darstellung von $\text{C}_6\text{Me}_6(\text{PMePh}_2)\text{RuH}_2$ (XVI)

Eine Lösung von 361.8 mg (0.53 mMol) XI in 10 ml Benzol wird mit 0.16 ml (0.55 mMol) $\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$ (70% in Toluol) versetzt und 15 Min. gerührt. Nach Zugabe von 5 ml Wasser wird die Benzolphase abgetrennt, über Celite filtriert und das Solvens am Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Hexan aufgenommen und die Lösung auf -78°C gekühlt. Man erhält farblose, luftempfindliche Kristalle. Ausbeute 73 mg (30%). Zers. ab 107°C . (Gef.: C, 64.85; H, 7.37; Ru, 21.20; Mol. Gew. 464 (MS). $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{PRu}$ ber.: C, 64.49; H, 7.14; Ru, 21.71%; Mol. Gew. 465.58). IR: $\nu(\text{RuH})$ $1960, 1930\text{ cm}^{-1}$ (in KBr).

Darstellung von $\text{C}_6\text{Me}_6(\text{PPh}_3)\text{RuH}_2$ (XVI)

Die Darstellung erfolgt ausgehend von 376.2 mg (0.52 mMol) XII und 0.16 ml

(0.55 mMol) $\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$ analog wie für XVI beschrieben. Ausbeute 80 mg (30%). Zers. ab 175°C . (Gef.: C, 67.63; H, 6.29; Ru, 19.46; Mol. Gew. 526 (MS). $\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{PRu}$ ber.: C, 68.29; H, 6.67; Ru, 19.16%; Mol. Gew. 527.65). IR: $\nu(\text{RuH})$ 1963, 1932 cm^{-1} (in KBr).

Darstellung der Komplexe XV–XVII aus $\text{C}_6\text{Me}_6(\text{PR}_3)\text{Ru}(\text{OCOCF}_3)_2$ (X–XII) und LiAlH_4

Zu einer Suspension von 0.15 mMol X–XII in 2 ml Ether wird bei Raumtemperatur solange eine Suspension von LiAlH_4 in Ether zugetropft, bis die Lösung farblos geworden ist. Das Lösungsmittel wird am Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Nach Abkühlen der Pentanlösung auf -78°C erhält man geringe Mengen (ca. 10 mg) an farblosen Kristallen, die IR- und ^1H -NMR-spektroskopisch charakterisiert wurden.

Umsetzung von $\text{C}_6\text{Me}_6(\text{PPh}_3)\text{RuH}_2$ (XVII) mit Methyljodid

Zu einer Lösung von 26 mg (0.05 mMol) XVII in 3 ml Benzol gibt man einen Überschuss (ca. 0.2 ml) MeI. Nach 15 Min. Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Benzol/Hexan umkristallisiert. Man erhält rote Kristalle, die ^1H -NMR-spektroskopisch als $\text{C}_6\text{Me}_6(\text{PPh}_3)\text{RuI}_2$ charakterisiert wurden (δ 1.92(d) ppm, $J(\text{PH}) = 0.6$ Hz; C_6Me_6 ; 7.2 (m) ppm, PPh_3 ; in CH_2Cl_2).

Dank

Unser Dank richtet sich an die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln, an Frau Dr. G. Lange (Würzburg) und Herrn Priv. Doz. Dr. F. Kreissl (TU München) für die Aufnahme der Massenspektren, an die Herren Dr. W. Buchner und C.P. Kneis für die Aufnahme der ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren und an Frau U. Neumann für die Durchführung der Elementaranalysen. Den Firmen BASF und DEGUSSA sind wir für wertvolle Chemikalienspenden sehr verbunden.

Literatur

- 1 (a) G. Henrici-Olivé und S. Olivé, *Angew. Chem.*, **88** (1976) 144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15** (1976) 136; *J. Mol. Catal.*, **3** (1978) 443; *ibid.*, **4** (1978) 379; (b) C.D. Frohning, H. Kölbel, M. Ralek, W. Rottig, F. Schnur und H. Schulz, in J. Falbe (Hrsg.), *Chemierohstoffe aus Kohle*, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1977, Kap. 8; (c) C. Masters, *Adv. Organometal. Chem.*, **17** (1979) 80; (d) W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 N.H. Alemдарoglu, J.L.M. Penninger und E. Oltay, *Monatsh. Chem.*, **107** (1976) 1153.
- 3 A.H. Janowicz und R.G. Bergman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **103** (1981) 2488.
- 4 E.R. Evitt und R.G. Bergman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102** (1980) 7003.
- 5 W. Hofmann und H. Werner, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 6 W. Hofmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 7 H. Werner und W. Hofmann, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 8 H. Werner, *Pure Appl. Chem.*, im Druck; dort angegebene Literatur.
- 9 Teil der Diplomarbeit von H. Kletz, Univ. Würzburg, 1980/81.
- 10 M.A. Bennett und A.K. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 233.
- 11 H. Werner und R. Werner, *J. Organometal. Chem.*, **174** (1979) C67.
- 12 W. Keim, *J. Organometal. Chem.*, **14** (1968) 179.
- 13 H. Werner und R. Werner, *J. Organometal. Chem.*, **174** (1979) C63.

- 14 H. Werner und R. Werner, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 683.
- 15 R. Werner, Dissertation Univ. Würzburg, 1981.
- 16 R. Werner und H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 210 (1981) C11.
- 17 M.A. Bennett, T. Huang, A.K. Smith und T.W. Turney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1978) 582.
- 18 K.C. Dewhirst, W. Keim und C.A. Reilly, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 546.
- 19 H. Berke, G. Huttner und L. Zsolnai, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 938; H.H. Karsch, H.F. Klein und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 2200; D.H. Gerlach, W.G. Peet und E.L. Muetterties, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 4545.
- 20 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, *Syn. Inorg. Metal-org. Chem.*, 4 (1974) 149.

Anmerkung bei der Korrektur (29.12.1981): Der Komplex XV wurde inzwischen auch von Maitlis et al. dargestellt und ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisiert; siehe: K. Isobe, P.M. Bailey und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1981) 2003.