

Di- μ -(carboxylato)-bis[dicarbonyl(tri-*tert*-butylphosphan)-ruthenium(I)](*Ru* – *Ru*)

Herbert Schumann* und Joachim Opitz

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 6. Juni 1979

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ reagiert mit Tri-*tert*-butylphosphan und Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure oder Stearinsäure unter Bildung von Di- μ -(carboxylato)-bis[dicarbonyl(tri-*tert*-butylphosphan)ruthenium(I)](*Ru* – *Ru*). Die IR- und NMR-spektroskopischen Daten der neuen Komplexe werden diskutiert.

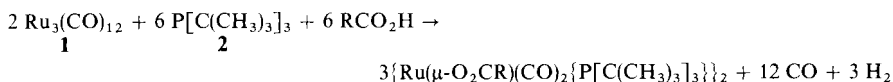
Di- μ -(carboxylato)-bis[dicarbonyl(tri-*tert*-butylphosphate)ruthenium(I)](*Ru* – *Ru*)

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ reacts with tri-*tert*-butylphosphane and formic acid, acetic acid, propionic acid, butyric acid, or stearic acid to form di- μ -(carboxylato)-bis[dicarbonyl(tri-*tert*-butylphosphate)-ruthenium(I)](*Ru* – *Ru*). The IR and NMR spectroscopic data are discussed.

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ reagiert mit Tri-*tert*-butylphosphan in mit wenig Buttersäure verunreinigtem Butanol nicht unter Bildung polynuclearer Rutheniumkomplexe wie etwa $\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]$ oder $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]_2$, sondern ausschließlich unter gleichzeitiger Spaltung des dreikernigen Komplexes und Bildung von Di- μ -(*n*-butyrato)-bis[dicarbonyl(tri-*tert*-butylphosphan)ruthenium(I)](*Ru* – *Ru*) (**3d**). Daß die Carboxylatgruppe in diesem Molekül nicht einzähnig, wie in Komplexen vom Typ $\text{Ru}(\text{OCOR})_2(\text{CO})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ ¹⁾ oder zweizähnig chelierend wie in $\text{Ru}(\text{OOCCH}_3)_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ ²⁾ gebunden ist, sondern als zweizähnig verbrückender Ligand, konnten wir durch eine Röntgenstrukturanalyse nachweisen³⁾. Die interessante „Sägebock-Struktur“ dieser Verbindung und ihre Stabilität gegenüber Sauerstoff im festen Zustand veranlaßten uns im Zusammenhang mit unseren Arbeiten an Hybridkatalysatoren gezielt weitere derartige carboxylatverbrückte Rutheniumkomplexe darzustellen, die über ihre Alkylketten an Polymere gebunden werden können.

Darstellung und Eigenschaften

Die Synthese von $\{\text{Ru}(\mu\text{-O}_2\text{CC}_3\text{H}_7)(\text{CO})_2[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]\}_2$ (**3d**) gelingt durch Erhitzen von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (**1**), Tri-*tert*-butylphosphan (**2**) und Buttersäure in Butanol im Verlauf von vier Stunden³⁾. Auch Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Stearinsäure reagieren analog zu **3a**, **b**, **c** und **e**.



	3a	3b	3c	3d	3e
R	H	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₁₇ H ₃₅

Zur Synthese von **3a** und **b** war es notwendig, die Reaktionsbedingungen zu modifizieren, um die in siedendem Butanol als Konkurrenzreaktion auftretende Veresterung der eingesetzten Ameisensäure und Essigsäure zu verhindern. Als Lösungsmittel wurde deshalb Methylcyclohexan gewählt. Bei der Darstellung von **3c** kann diese Veresterung ausgeschlossen werden, da die weniger saure Propionsäure ohne Katalysator nicht genügend schnell verestert werden kann. Zum Vergleich wurden hier beide Lösungsmittel verwendet. Bei der Reaktion in Methylcyclohexan bildet sich neben **3c** ein weiteres Produkt, das auch durch Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/CH₃OH nicht vollständig entfernt werden kann. Zusätzliche Signale im IR-Spektrum (ν_{CO} in Pentan bei 1979 und 1951 cm⁻¹), sowie im ¹H-NMR- [$\delta = 1.48$ (d), ³J(HP) = 11.9 Hz für tBu; $\delta = 0.90$ (tr), ³J(HH) = 7.5 Hz für CH₃CH₂; $\delta = 2.02$ (q), ³J(HH) = 7.5 Hz für CH₃CH₂] und ³¹P-NMR-Spektrum [$\delta = 80.4$ (s)] sprechen für das Vorliegen von Ru(O₂CCH₂CH₃)₂(CO)₃-[P(t-C₄H₉)₃].

3a, **b**, **c** werden nach Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Methanol als gelbe, feinpulvrige Substanzen isoliert, die an der Luft mehrere Tage stabil sind. In Lösung werden sie allerdings sowohl von Sauerstoff als auch von Wasser zersetzt. Der aus Methylcyclohexan erhaltene Stearinato-Komplex **3e** kann nicht kristallisiert werden. Das gelbe, ölige Produkt wird aus Ether mit Methanol gefällt, gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Im Laufe von Wochen beginnt teilweise Kristallisation, die der Verbindung die Viskosität und Farbe von kristallisiertem Honig geben.

3e löst sich sehr gut in Kohlenwasserstoffen, gut in halogenierten Kohlenwasserstoffen und Benzol, ist hier allerdings luft- und hydrolyseempfindlich, während die Verbindung im öligen Zustand an Luft einige Zeit nicht verändert wird. Schmelzpunktuntersuchungen im polarisierten Licht lassen einen Klärpunkt bei 37°C erkennen. Wegen Unterkühlung der Schmelze konnten die beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit im polarisierten Licht auftretenden Texturen eines Flüssigkristalls jedoch nicht beobachtet werden, so daß nicht gesichert ist, daß **3e** ein flüssigkristalliner Komplex ist, dessen Mesophasenbereich bei Raumtemperatur liegt.

Schwingungsspektren

Die IR- und Raman-Spektren von **3a–d** wurden im festen Zustand bzw. als KBr-Preßlinge, die von **3e** vom Öl aufgenommen und teilweise zugeordnet. Bei der Zuordnung der CO-Valenzschwingungen ist davon auszugehen, daß für den Molekülteil Ru₂(CO)₄ bei C_{2v}-Symmetrie vier CO-Valenzschwingungen (A₁, A₂, B₁, B₂) zu erwarten sind, von denen drei (A₁, B₁, B₂) IR-aktiv und alle vier Raman-aktiv sind⁴⁾. Bei den von uns untersuchten Komplexen findet man aber jeweils vier Banden im CO-Valenzschwingungsbereich (Tab. 1), was auf eine Symmetrierniedrigung schließen läßt. Diese Symmetrie-

Tab. 1. IR-Absorptionen und Raman-Emissionen von **3a-e** im CO-Valenzschwingungsbereich

	$\nu_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}]$		Raman ^{a)}
	Pentanlösung	IR CH ₂ Cl ₂ -Lösung	
3a	2028 sst	2017 sst	2016 (10)
	1981 m	1969 st	1973 (1)
	1956 sst	1937 sst	1948 (5)
	1921 s	1907 m	1916 (6)
3b	2022 sst	2016 sst	2006 (10)
	1976 m	1966 st	1963 (1)
	1947 sst	1932 sst	1940 (5)
	1917 s	1901 m	1899 (3)
3c	2021 sst	2015 sst	2006 (10)
	1975 st	1966 m	1963 (1)
	1945 sst	1931 sst	1929 (3)
	1917 m	1899 m	1905 (5)
3d	2021 sst	2014 sst	2010 (10)
	1974 st	1965 st	1970 (1)
	1944 sst	1930 sst	1934 (4)
	1916 m	1899 m	1907 (6)
3e	2020 sst	2012 sst	2014 (10)
	1974 st	1964 st	1972 (2)
	1944 sst	1930 sst	1938 (5)
	1915 m	1897 m	1909 (4)

a) Die Intensitätsangaben beziehen sich auf die stärkste Bande [\approx (10)] im CO-Valenzschwingungsbereich; innerhalb des Gesamtspektrums kommt ihr die Intensität (1) zu.

Tab. 2. IR-Absorptionen^{a, b)} der Brückenliganden von **3a** und **b** sowie der Salze KO_2CH ^{b)} und RbO_2CCH_3 ^{b)}

Zuordnung	$[\text{HCO}_2]^-$		$[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$			
	3a	KO_2CH	3b	RbO_2CCH_3		
ν_{CH} , $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$	A ₁	2864	2833	— ^{c)}	2933	
$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$		}	1354	1350	1348	1340
$\nu_{\text{s}}\text{CO}_2$					1440	1412
ν_{CC}					— ^{c)}	925
$\delta_{\text{s}}\text{CO}_2$	A ₂	794, 788	755	699, 689	647	
$\delta_{\text{Torsion}}\text{CH}_3$ ^{d)}						
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$	B ₁	1589	1590	— ^{c)}	3003	
$\nu_{\text{as}}\text{CO}_2$				}	1585	1567
$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$					\approx 1420	1427
$\delta_{\text{Rock.}}\text{CH}_3$					— ^{c)}	1018
$\delta_{\text{Rock.}}\text{CO}_2$	B ₂	1395	1385	— ^{c)}	459	
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$		}	— ^{c)}	1064	— ^{c)}	3003
$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	\approx 1430				1443	
$\delta_{\text{Rock.}}\text{CH}_3$	— ^{c)}				1049	
$\pi_{\text{out of plane}}\text{CO}_2$	— ^{c)}				620	618

a) Vermessen als KBr-Preßlinge (**3a** bzw. **b**) bzw. Nujol-Verreibungen (Salze). — b) Angaben in $[\text{cm}^{-1}]$. — ^{c)} im Bereich von Schwingungen des Tri-*tert*-butylphosphan-Liganden. — ^{d)} IR- und Raman-inaktiv. — ^{e)} nicht beobachtet.

erniedrigung wird durch eine Verdrillung der Sägebock-Anordnung des $\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ -Molekülteils bewirkt, wie sie für **3d** bereits röntgenographisch nachgewiesen werden konnte³⁾. Für die nun resultierende Symmetrie C_2 sind vier Banden (je zwei der Klasse A und B) zu erwarten, die sowohl IR- als auch Raman-aktiv sind.

Die Schwingungen der Brückenliganden RCO_2^- sollten in erster Näherung nicht mit den Schwingungen des restlichen Molekülteils koppeln, so daß die Zuordnung der Schwingungen für ein System mit der Symmetrie C_{2v} vorgenommen werden kann. Tatsächlich hat aber nur die Format-Gruppe diese Symmetrie; behandelt man jedoch die Alkylreste der anderen Carboxylatgruppen als Massenpunkte, so kann man die Symmetrie der RCO_2 -Gruppen ebenfalls als C_{2v} bezeichnen.

Die Brückenschwingungen von **3a** und **b** konnten nahezu vollständig zugeordnet werden (Tab. 2). Mit zunehmender Kettenlänge des Alkylrestes R wird aber wegen der großen Zahl der im IR-Spektrum auftretenden Banden und wegen zahlreichen Überlagerungen eine Zuordnung immer unsicherer.

Kernresonanzspektren

Von **3a** – **e** wurden ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind zusammen mit denen der entsprechenden Fettsäuren in Tab. 3 aufgeführt. Die Protonensignale der Alkylreste der Brückenliganden sind, verglichen mit denen der Fettsäuren, zu niedrigerem Feld verschoben. Die Koordinationsverschiebungen $\Delta = [\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{Ligand}}]$ liegen im Bereich von 3,6 bis 5,3 ppm. Das sind die bisher kleinsten für **2** in Komplexen mitgeteilten Koordinationsverschiebungen. Üblicherweise liegt Δ für tri-*tert*-butylphosphan-substituierte Metallcarbonylkomplexe im Bereich von +30 bis +60 ppm⁷⁾.

Tab. 3. Chemische Verschiebungen^{a)} und Kopplungskonstanten^{b)} von **3a** – **e** und RCO_2H mit $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_{17}\text{H}_{35}$ ^{c)}

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$	$N^c)$	$\delta^1\text{H}(\text{tBu})$	$\delta^1\text{H}(\text{R})$	$\text{RCO}_2\text{H}^{d)}$ $\delta^1\text{H}(\text{R})$
3a	67.80 s	11.2	1.49 „tr“	8.03 s	7.47 s
3b	66.48 s	10.8	1.50 „tr“	1.82 s	1.71 s
3c	66.24 s	11.1	1.50 „tr“	1.02 tr; $\beta\text{-CH}_3$ 2.17 q; $\alpha\text{-CH}_2$	0.91 tr 2.07 q
3d	66.14 s	10.8	1.53 „tr“	0.89 tr; $\gamma\text{-CH}_3$ 1.65 d, tr; $\beta\text{-CH}_2$ 2.22 tr; $\alpha\text{-CH}_2$	0.75 tr 1.44 d, tr 2.05 tr
3e	66.06 s	10.8	1.52 „tr“	0.9 $\omega\text{-CH}_3$ 1.29 2.2 $\alpha\text{-CH}_2$	0.9 1.23 1.34 2.09

^{a)} In [ppm]. – ^{b)} In [Hz]. Die Kopplungskonstante $^3J(\text{HH})$ der Alkylreste R beträgt 7.5 Hz. – ^{c)} Vermessen in C_6D_6 bzw. C_6H_6 . – ^{d)} Die chemische Verschiebung der Säureprotonen ist nicht angegeben. – ^{e)} $N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}}|$; $J_{\text{AX}} = ^3J(\text{HCCP})$; $J_{\text{AX}}' = ^6J(\text{HCCPRuRuP})$.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter sorgfältig von Sauerstoff und Wasser befreitem Argon durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet.

*Di- μ -(carboxylato)-bis[dicarbonyl(tri-*tert*-butylphosphan)ruthenium(I)](*Ru*–*Ru*) (3a–e)*: In einem 100-ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler wird $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (**1**) in 30 ml des in Tab. 4 angegebenen Lösungsmittels gelöst und mit Tri-*tert*-butylphosphan (**2**) versetzt. Unter magnetischem Rühren wird die entsprechende Fettsäure hinzugefügt und die Lösung mehrere Stunden auf die angegebene Reaktionstemperatur erhitzt. Die anfangs rote Reaktionslösung färbt sich schnell gelb. Anschließend engt man auf ca. 10 ml ein und kühlt auf -20°C . Es bildet sich ein gelber Niederschlag (**3e**: gelbes Öl), der aus CH_2Cl_2 /Methanol umkristallisiert wird (**3e**: Ether/Methanol). Nach Waschen mit Pentan und Trocknen i. Vak. (**3e**: Waschen mit Methanol; Hochvak.) erhält man den jeweiligen Carboxylato-Brückenkomplex **3a–e** als gelbe, feinpulvrige Substanz (**3e**: gelbes hochviskoses Öl; kristallisiert teilweise um Laufe von Wochen). Die Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysen sind in Tab. 5 angegeben.

Tab. 4. Präparative Darstellung von **3a–e**

Ver- bindung	Ansatz		Fettsäure [g (mmol)]	Lösungsmittel Reaktionstemp./-zeit
	1 [g/mmol]	2 [g/mmol]		
3a	0.21/0.33	0.47/2.32	HCO_2H 0.16 (3.48)	Methylcyclohexan $95^\circ\text{C}/5\text{ h}$
3b	0.21/0.33	0.44/2.18	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 0.35 (5.83)	Methylcyclohexan $100^\circ\text{C}/4\text{ h}$
3c	0.21/0.33	0.53/2.62	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ 0.28/3.78	Methylcyclohexan $100^\circ\text{C}/4\text{ h}$
3c	0.21/0.33	0.43/2.13	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ 0.21/2.83	n-Butanol $118^\circ\text{C}/4\text{ h}$
3e	0.50/0.78	1.04/5.15	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2\text{H}$ 0.67/2.34	Methylcyclohexan $100^\circ\text{C}/7.5\text{ h}$

Tab. 5. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysenwerte von **3a–e**

-bis[dicarbonyl(tri- <i>tert</i> -butylphosphan)- ruthenium(I)](<i>Ru</i> – <i>Ru</i>)	Ausb. [g/%]	Analyse		Mol- masse ^{a)}	Zers.-P. [$^\circ\text{C}$]
		C	H		
Di- μ -(formato)- 3a $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$	0.32/79	Ber. 44.55 Gef. 45.20	6.98 6.80	808.9 817	157
Di- μ -(acetato)- 3b $\text{C}_{32}\text{H}_{60}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$	0.36/86	Ber. 45.92 Gef. 45.37	7.23 7.17	836.9 838	229
Di- μ -(propionato)- 3c $\text{C}_{34}\text{H}_{64}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$	0.30/70	Ber. 47.21 Gef. 46.84	7.46 7.35	865.0 769	225
Di- μ -(stearinato)- 3e $\text{C}_{64}\text{H}_{124}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$	1.22/81	Ber. 59.78 Gef. 60.00	9.72 9.40	1286 1347	37 ^{b)}

^{a)} Bestimmung kryoskopisch in Benzol. – ^{b)} Klärpunkt.

Literatur

- ¹⁾ B. F. G. Johnson, R. D. Johnston, J. Lewis und J. G. Williams, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 689.
- ²⁾ R. W. Mitchell, A. Spencer und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 846.
- ³⁾ H. Schumann, J. Opitz und J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.* **128**, 253 (1977).
- ⁴⁾ H. Schumann und J. Opitz, *Z. Naturforsch., Teil B* **33**, 1338 (1978).
- ⁵⁾ J. D. Donaldson, J. F. Knifton und S. D. Ross, *Spectrochim. Acta* **20**, 847 (1964).
- ⁶⁾ J. D. Donaldson, J. F. Knifton und S. D. Ross, *Spectrochim. Acta* **21**, 275 (1965).
- ⁷⁾ H. Schumann, L. Rösch, H. Neumann und H. J. Kroth, *Chem. Ber.* **108**, 1630 (1975); H. Schumann, L. Rösch, H.-J. Kroth, H. Neumann und B. Neudert, ebenda **108**, 2487 (1975); H. Schumann, L. Rösch, H.-J. Kroth, J. Pickardt, H. Neumann und B. Neudert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **430**, 51 (1977).

[197/79]