

Aromaten(phosphan)metall-Komplexe, II¹⁾**Synthese und Reaktivität der Metall-Basen $\text{ArM}(\text{PR}_3)_2$ und $\text{ArM}(\text{PMe}_3)\text{L}$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$)**

Rainer Werner und Helmut Werner*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 19. März 1982

Die Ruthenium(0)- und Osmium(0)-Komplexe $\text{ArM}(\text{PR}_3)_2$ (2–7, 11, 12) und $\text{ArM}(\text{PMe}_3)\text{L}$ (8–10, 13) werden durch Reduktion von $[\text{ArMX}(\text{PR}_3)_2]\text{PF}_6$ bzw. $[\text{ArMX}(\text{PMe}_3)\text{L}]\text{PF}_6$ mit $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ bei -78°C in THF synthetisiert. Die thermolabilen und sehr luftempfindlichen Verbindungen 2–13 reagieren mit NH_4PF_6 bzw. $\text{NH}_4\text{PF}_6/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ zu den stabilen Hydridometall-Komplexen $[\text{ArMH}(\text{PR}_3)_2]\text{PF}_6$ (14–21) und $[\text{ArMH}(\text{PMe}_3)\text{L}]\text{PF}_6$ (22–25). Bei der Umsetzung von 2–13 mit CH_3I und nachfolgendem Umfällen mit NH_4PF_6 werden die Verbindungen $[\text{ArMCH}_3(\text{PR}_3)_2]\text{PF}_6$ (27–34) und $[\text{ArMCH}_3(\text{PMe}_3)\text{L}]\text{PF}_6$ (35–38) gebildet. Die Metall-Basizität von $\text{ArM}(\text{PR}_3)_2$ nimmt allgemein von Ruthenium nach Osmium und für $\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{PR}_3)_2$ in der Reihe $\text{PPh}_3 < \text{PMePh}_2 < \text{PMe}_2\text{Ph} < \text{PMe}_3$ zu. – Durch oxidative Addition von $\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2$ (2) mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, Me_3SnCl , Br_2 und I_2 sind die Komplexe 39 und 43–45 erhältlich. Die Reaktion von $\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2$ (7) mit Ethyliodid ergibt ein Gemisch von $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuC}_2\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (40) und $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuI}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (41), das nach Umsetzung von 40 mit $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$ zu $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2](\text{PF}_6)_2$ (42) getrennt werden kann.

Arene(phosphane)metal Complexes, II¹⁾**Synthesis and Reactivity of the Metal Bases $\text{ArM}(\text{PR}_3)_2$ and $\text{ArM}(\text{PMe}_3)\text{L}$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$)**

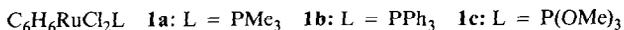
The ruthenium(0) and osmium(0) complexes $\text{ArM}(\text{PR}_3)_2$ (2–7, 11, 12) and $\text{ArM}(\text{PMe}_3)\text{L}$ (8–10, 13) are prepared by the reduction of $[\text{ArMX}(\text{PR}_3)_2]\text{PF}_6$ and $[\text{ArMX}(\text{PMe}_3)\text{L}]\text{PF}_6$, resp., with $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ at -78°C in THF. The thermally labile and very air-sensitive compounds 2–13 react with NH_4PF_6 or $\text{NH}_4\text{PF}_6/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ to form the stable hydridometal complexes $[\text{ArMH}(\text{PR}_3)_2]\text{PF}_6$ (14–21) and $[\text{ArMH}(\text{PMe}_3)\text{L}]\text{PF}_6$ (22–25). On reaction of 2–13 with CH_3I and subsequent addition of NH_4PF_6 the compounds $[\text{ArMCH}_3(\text{PR}_3)_2]\text{PF}_6$ (27–34) and $[\text{ArMCH}_3(\text{PMe}_3)\text{L}]\text{PF}_6$ (35–38) are obtained. In general, the metal basicity of $\text{ArM}(\text{PR}_3)_2$ increases from ruthenium to osmium and for $\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{PR}_3)_2$ in the order $\text{PPh}_3 < \text{PMePh}_2 < \text{PMe}_2\text{Ph} < \text{PMe}_3$. – Oxidative addition of $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, Me_3SnCl , Br_2 , and I_2 to $\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2$ (2) yields the complexes 39 and 43–45. The reaction of $\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2$ (7) with ethyl iodide gives a mixture of two products, $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuC}_2\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (40) and $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuI}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (41), which can be separated by further reaction of 40 with $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$ to form $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_2](\text{PF}_6)_2$ (42).

In der vorstehenden Arbeit¹⁾ hatten wir bereits kurz dargelegt, daß wir an der Synthese von Aromatenruthenium(0)- und -osmium(0)-Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{ArM}(\text{PR}_3)_2$ bzw. $\text{ArM}(\text{PR}_3)\text{L}$ interessiert waren, da wir in ihnen hin-

sichtlich ihrer Reaktivität starke Metall-Basen vermuteten. Die zur Synthese der Metall(0)-Komplexe benötigten Vorstufen konnten wir entweder direkt aus $[\text{ArMX}_2]_2$ oder über die Zwischenverbindungen $\text{ArMX}_2(\text{L})$, $[\text{ArMX}(\text{PR}_3)(\text{ac})]\text{PF}_6$ bzw. $[(\text{ArML})_2(\mu\text{-X})_2](\text{PF}_6)_2$ in meist sehr guter Ausbeute darstellen¹⁾. Es galt nun zu klären, ob die genannten Ruthenium(II)- und Osmium(II)-Komplexe reduzierbar sind und ob die erwarteten Produkte $\text{ArM}(\text{PR}_3)_2$ bzw. $\text{ArM}(\text{PR}_3)\text{L}$ sich tatsächlich wie Metall-Basen verhalten.

1. Orientierende Versuche zur Wahl des Reduktionsmittels

Um herauszufinden, unter welchen Bedingungen die Metall(II)-Komplexe¹⁾ zu den entsprechenden Metall(0)-Verbindungen reduziert werden können, führten wir Testversuche mit den gut zugänglichen Vertretern $\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)$ (**1a**) und $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ durch. Das Komplexsalz wurde direkt, die Neutralverbindung unter Zusatz einer äquimolaren Menge PMe_3 mit Na^2 , Mg^3 , Na/Hg , NaH , $\text{Li}_2\text{C}_8\text{H}_8^4$) in THF oder mit Na in flüssigem NH_3 umgesetzt. Auch die weniger gebräuchlichen Reduktionsmittel Li_2CH_2^5 und $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^6$ wurden getestet. In den meisten Fällen konnte zwar eine rasche Reaktion unter Bildung tiefbrauner, sehr luftempfindlicher Produkte beobachtet werden, doch trat dabei (wie Versuche im NMR-Rohr zeigten) auch eine Abspaltung des Aromaten ein. Eine genauere Charakterisierung der entstandenen Verbindungen gelang nicht. Bei Verwendung von Natriumamalgam erfolgte bereits auf der Stufe des Rutheniums(II) die Spaltung der $\text{C}_6\text{H}_6\text{-Ru}$ -Bindung, was sich (NMR-spektroskopisch) an der Bildung von *trans*- $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ ⁷⁾ nachweisen ließ.



Aus diesen enttäuschenden Ergebnissen zogen wir den Schluß, daß die angestrebte Zielverbindung $\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2$ unter den gewählten Bedingungen zu labil ist und für die Synthese dieser Metall-Base ein noch schonenderes Reduktionsmittel eingesetzt werden muß. Um zugleich auch die substituierende Wirkung von NH_3 (als Lösungsmittel) zu vermeiden, wählten wir für die weiteren Versuche das Radikalanion des Naphthalins⁸⁾, das sehr leicht durch Rühren von Natrium mit einer Lösung von C_{10}H_8 in THF entsteht. Von 2 Äquivalenten $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ werden der Neutralkomplex **1a**, aber auch seine Homologen $\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)$ (**1b**) und $\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}_2\text{P}(\text{OMe})_3$ (**1c**), in Gegenwart einer äquimolaren Menge PR_3 bzw. $\text{P}(\text{OMe})_3$ bei -78°C sofort reduziert. Aus den tiefbraunen Reaktionslösungen isoliert man sehr luftempfindliche, ölige Produkte, die laut NMR-Spektrum geringe Mengen der gesuchten Ruthenium(0)-Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{PR}_3)_2$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ enthalten. Bei der analogen Umsetzung von **1a** mit $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ unter CO-Atmosphäre ließ sich eine Bildung von $\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{PMe}_3)\text{CO}$ nicht nachweisen.

Aus diesen Versuchen ergab sich, daß Verbindungen des Typs $\text{ArRuCl}_2(\text{PR}_3)$ als Edukte für die Synthese der Metall-Basen $\text{ArRu}(\text{PR}_3)_2$ wahrscheinlich wenig geeignet sind. Möglicherweise entsteht bei den durchgeführten Umsetzungen intermediär ein Naphthalin-Komplex $\text{ArRu}(\text{PR}_3)(\eta^2\text{-C}_{10}\text{H}_8)$ – für den ein Gegenstück in der Verbindung $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{PMe}_2)_2]_2\text{Ru}(\eta^2\text{-C}_{10}\text{H}_8)$ bekannt ist⁹⁾ –, der rascher zerfällt als er mit PR_3 reagiert. Für die weiteren Untersuchungen wurden daher die Hexafluorophosphate der Kationen $[\text{ArMX}(\text{PR}_3)_2]^+$ und $[\text{ArMX}(\text{PMe}_3)\text{L}]^+$ als Ausgangssubstanzen verwendet.

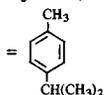
2. Synthese und spektroskopische Charakterisierung der Komplexe $\text{ArM}(\text{PR}_3)_2$ und $\text{ArM}(\text{PMe}_3)\text{L}$

Die bei -78°C in THF durchgeführten, in Gl. (1) und (2) beschriebenen Umsetzungen ergeben die Ruthenium(0)-Komplexe **2–10** in ca. 20–35proz. Ausbeute. Die in Form tiefbrauner Öle anfallenden Produkte sind mit nicht näher identifizierbaren, Ru-haltigen Verbindungen sowie mit Naphthalin verunreinigt. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Pentan in der Kälte resultieren orange- bis tiefrote Substanzgemische, die hauptsächlich die Komplexe **2–10** neben C_{10}H_8 enthalten. Eine vollständige Abtrennung dieses Kohlenwasserstoffs ist wegen dessen Löslichkeitseigenschaften (die denen von **2–10** sehr ähnlich sind), aber auch aufgrund der extremen Oxidationsempfindlichkeit und Thermolabilität der Ruthenium(0)-Komplexe nicht gelungen.

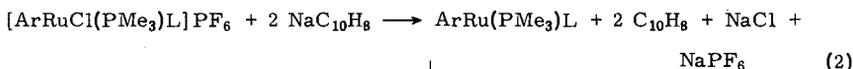


2-7

Cym = *p*-Cymol



	Ar	PR ₃		Ar	PR ₃
2	C ₆ H ₆	PMe ₃	5	C ₆ H ₆	PMePh ₂
3	C ₆ H ₆	PPh ₃	6	Cym	PMe ₃
4	C ₆ H ₆	PMe ₂ Ph	7	C ₆ Me ₆	PMe ₃

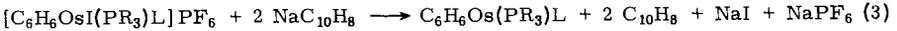


	Ar	L
8	C ₆ H ₆	PPh ₃
9	C ₆ H ₆	P(OMe) ₃
10	C ₆ Me ₆	CO

Bei den Versuchen zur Synthese der Osmium(0)-Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{PR}_3)_2$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{PR}_3)\text{L}$ hatten wir uns zunächst auf die Darstellung des zu **2** homologen Komplexes $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{PMe}_3)_2$ konzentriert, der sich jedoch ausgehend von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}(\text{PMe}_2)_2]\text{PF}_6$ ¹¹ weder durch Reduktion mit $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ noch mit einem anderen reduzierenden Agens darstellen ließ. Nach *Shriver*¹⁰ sollte in einer Triade die Metallbasizität vom 3d- über das 4d- zum 5d-Element zunehmen. Wenn dies auch für die Aromatenbis(phosphan)metall-Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_6\text{M}(\text{PR}_3)_2$ zutrifft, so wäre es denkbar, daß das Zentralatom in dem Molekül $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{PMe}_3)_2$ bereits „elektronen-übersättigt“ ist und mit Elektronenakzeptoren, wie z. B. Naphthalin, rasch unter Oxidation zu $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{PMe}_3)_2]^+$ (und nachfolgender Zersetzung) reagiert.

Erfolgreich verliefen die Versuche zur Darstellung der Verbindungen **11–13** (siehe Gl. (3)); die Ausbeute beträgt allerdings auch hier nur 20–30%. Während eine Reinigung der zu **11–13** analogen Olefin-Komplexe $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{PMe}_3)\text{C}_2\text{H}_4$ und $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{PMe}_3)\text{C}_3\text{H}_6$ über die Umwandlung in die Hydrido(olefin)-Verbindungen $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{R})\text{PMe}_3]\text{PF}_6$ und deren Deprotonierung gelingt¹¹, scheitert diese Methode bei den extrem luftempfindlichen Gemischen aus **11–13** und C_{10}H_8 . In diesem Fall ist eine Deprotonierung der Hydridverbindungen $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{PR}_3)\text{L}]\text{PF}_6$ unter analogen Reaktionsbedingungen nicht durchführbar. Allgemein zeigt sich, daß sowohl

bei den Ruthenium- als auch bei den Osmiumkomplexen $\text{ArM}(\text{PR}_3)\text{L}$ die Labilität (und zugleich die Oxidationsempfindlichkeit) in der Reihe $\text{L} = \text{PMe}_3 < \text{PPh}_3 < \text{P}(\text{OMe})_3 < \text{CO}$ ($\approx \text{C}_2\text{H}_4$) abnimmt, was sicher auf den von links nach rechts zunehmenden π -Akzeptorcharakter von L und den damit sich verringernden Elektronendruck am Metall zurückzuführen ist. Die bei sehr niedrigen Wellenzahlen erscheinenden CO-Valenzschwingungen in den IR-Spektren (Nujol) von **10** (1850 cm^{-1}) und **13** (1840 cm^{-1}) können als Stütze für diese Argumentation dienen.



	PR ₃	L
11	PPh ₃	PPh ₃
12	P(OMe) ₃	P(OMe) ₃
13	PMe ₃	CO

Da aus den oben schon dargelegten Gründen die Verbindungen **2–13** nicht elementaranalytisch charakterisiert werden konnten, kam den ¹H-NMR-Daten (Tab. 1) im Hinblick auf die Zusammensetzung erhöhte Bedeutung zu. Gegenüber den Ruthenium(II)- und Osmium(II)-Komplexen $[\text{ArMX}(\text{PR}_3)_2]\text{PF}_6$ bzw. $[\text{ArMX}(\text{PR}_3)\text{L}]\text{PF}_6$ sind bei den Metall(0)-Verbindungen die Signale aller Protonen der Liganden Ar, PR₃ und L zu höherem Feld verschoben; außerdem ist eine Zunahme der PH-Kopplungskonstanten für das Signal der Benzolprotonen festzustellen. Beides spricht für eine stärkere Abschirmung der betreffenden Kerne in den Komplexen **2–13**, deren Ursache in der erhöhten Elektronendichte sowohl am Zentralatom als auch an den Donorzentren der Liganden zu suchen ist.

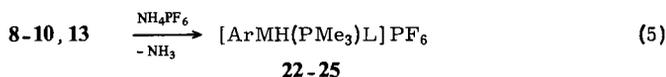
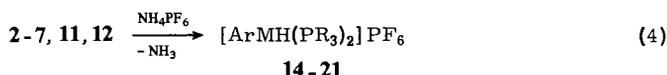
Tab. 1. ¹H-NMR-Daten der Komplexe **2–5** und **7–13** in C_6D_6 (60 MHz; δ in ppm, int. TMS; J und N in Hz)

Komplex	Ar		PR ₃		L	
	δ	J_{PH}	δ	J_{PH}/N	δ	J_{PH}
2	5.05 (t)	1.1	1.37 (vt)	7.0		
3	4.74 (t)	0.9	6.91 (m)			
4	5.06 (t)	1.0	1.24 (vt)	6.6		
			7.17 (m)			
5	4.90 (t)	1.0	1.62 (vt)	5.6		
			7.30 (m)			
7	2.23 (s)		1.33 (vt)	6.6		
8	4.90 (dd)	0.9	0.93 (d)	7.6	7.08 (m)	
		1.1				
9	5.11 (dd)	0.8	1.25 (d)	8.2	3.45 (d)	12.2
		1.1				
10	2.10 (s)		1.19 (d)	8.0		
11	4.59 (t)	0.6	7.00 (m)			
12	5.07 (s)		3.52 (vt)	12.4		
13	4.79 (d)	0.9	1.38 (d)	9.6		

3. Protonierung der Komplexe $\text{ArM}(\text{PR}_3)_2$ und $\text{ArM}(\text{PMe}_3)\text{L}$

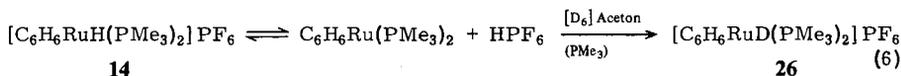
Zum Beweis für die Metall-Basizität der Komplexe **2** – **13** wurde zuerst ihre Protonierung versucht. Dazu wurden die Metall(0)-Verbindungen durch Reduktion mit $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ in situ erzeugt und die Lösungen (THF oder Methanol) bei -78°C mit NH_4PF_6 versetzt. Auf gleiche Weise hatten wir schon früher die Hydridocobalt-Komplexe $[\text{CpCoH}(\text{PR}_3)_2]\text{PF}_6$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{H}_4\text{R}', \text{C}_5\text{H}_3\text{R}'\text{R}''$) synthetisiert¹²⁾.

Die Bis(trimethylphosphan)-Verbindungen **2**, **6** und **7** reagieren selbst bei -78°C rasch zu den Hexafluorophosphaten **14** – **16**; dabei ist eine graduelle Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmendem Alkylierungsgrad des Aromaten, d. h. eine Abstufung gemäß $\text{C}_6\text{Me}_6 < \text{Cym} < \text{C}_6\text{H}_6$, festzustellen. Ähnlich reaktiv sind auch die Komplexe **4**, **8** und **9**. Im Gegensatz dazu ist bei den Umsetzungen von **3**, **5** und **10** – **13** mit NH_4PF_6 eine Erwärmung der Lösung von -78°C auf Raumtemperatur nötig. Bei der Synthese von **19** und **24** hat sich darüber hinaus die Zugabe von $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ als stärkere Säure bewährt. Allgemein zeigt sich auch hier, daß 1) die Gegenwart eines guten π -Akzeptorliganden wie CO die Metall-Basizität schwächt, und 2) die Osmium(0)-Verbindungen (**11**, **13**) reaktiver als ihre Ruthenium-Homologen (**3**, **10**) sind. Der Komplex **19** ist bereits früher von *Wilkinson et al.*¹³⁾ ausgehend von $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ und HBF_4 in Benzol dargestellt worden. Außerdem ist seit kurzem auch die zu **21** analoge Eisenverbindung mit $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$ bekannt; sie wurde durch Protonierung des durch Metallatom-Verdampfung erhaltenen Eisen(0)-Komplexes $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Me})\text{Fe}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ mit methanolischer Tetrafluoroborsäure synthetisiert¹⁴⁾.



	M	Ar	PR ₃		M	Ar	L
14	Ru	C ₆ H ₆	PMe ₃	22	Ru	C ₆ H ₆	PPh ₃
15	Ru	Cym	PMe ₃	23	Ru	C ₆ H ₆	P(OMe) ₃
16	Ru	C ₆ Me ₆	PMe ₃	24	Ru	C ₆ Me ₆	CO
17	Ru	C ₆ H ₆	PMe ₂ Ph	25	Os	C ₆ H ₆	CO
18	Ru	C ₆ H ₆	PMePh ₂				
19	Ru	C ₆ H ₆	PPh ₃				
20	Os	C ₆ H ₆	PPh ₃				
21	Os	C ₆ H ₆	P(OMe) ₃				

Cym = *p*-Cymol



Die Komplexsalze **14** – **25** sind farblose, teilweise hellbraune, thermisch stabile Feststoffe, die sich an Luft nur langsam zersetzen. In Lösung werden sie dagegen bei Anwesenheit von Luftsauerstoff rasch zu tiefblauen Verbindungen oxidiert. Vermutlich liegt

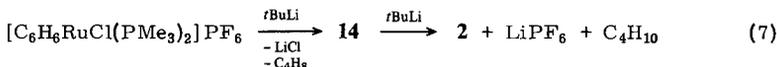
Tab. 2. ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe 14–25 (^1H : δ in ppm, int. TMS; ^{31}P : δ in ppm, 85% H_3PO_4 ext.; J und N in Hz)

Komplex	Solvens ^{a)}	δ	Ar	J_{PH}	J_{HH}	δ	PR_3	J_{PH}/N	δ	MH	J_{PH}	δ	PR_3	J_{PP}
14	N	5.97(td)		0.9	0.3	1.59(vt)		9.8	-11.15(t)		42.0	4.78(s) ^{b)}		
15	N	5.64(m) ^{c)}				1.57(vt)		9.8	-11.62(t)		42.0	3.68(s)		
16	A	2.34(„q“)		0.5	0.5	1.46(vt)		9.0	-12.83(t)		42.0	5.07(s)		
17	A	6.08(td)		0.8	0.3	1.58(vt)		9.5	-10.83(t)		38.0	16.53(s) ^{d)}		
						1.63(vt)		9.5						
						7.45(m)								
18	N	5.67(t)		0.7		1.80(vt)		9.2	-10.23(t)		37.0	30.99(s)		
						7.40(m)								
19	A	5.70(t)		0.6		7.35(m)			-8.95(t)		38.0			
20	N	5.55(m)				7.40(m)			-10.97(t)		34.0	5.30(s)		
21	N	6.17(m)				3.64(vt)	12.3		-13.26(t)		35.6	100.48(s)		
22 ^{e)}	A	5.90(td)		0.7	0.3	7.66(m)			-9.91(dd)		37.0	57.16(d)		46.2
											39.0			
23 ^{f)}	A	6.36(m)				3.69(d)	11.2		-11.15(dd)		37.0	154.22(d)		67.0
											39.0			
24	A	2.56(dd)		0.8	0.4	1.66(d)	11.6		-11.63(d)		36.0	10.73(s)		
25	N	6.43(dd)		0.5	0.3	1.95(d)	11.6		-12.85(d)		32.0			

a) A = $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, N = $[\text{D}_3]\text{Nitromethan}$. — b) Solvens $[\text{D}_6]\text{Aceton}$. — c) CCH_3 ; $\delta = 2.12(\text{s})$; C- i - C_3H_7 ; $\delta = 1.32(\text{d})$, 2.74 (sep); $J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$. — d) Solvens $[\text{D}_3]\text{Nitromethan}$. — e) $\delta(\text{PMe}_3) = 1.18(\text{d})$, $J_{\text{PH}} = 10.2 \text{ Hz}$; $\delta(\text{PMe}_3) = 3.28(\text{d})$, $J_{\text{PP}} = 46.2 \text{ Hz}$. — f) $\delta(\text{PMe}_3) = 1.62(\text{d})$, $J_{\text{PH}} = 10.8 \text{ Hz}$; $\delta(\text{PMe}_3) = 8.23(\text{d})$, $J_{\text{PP}} = 67.0 \text{ Hz}$.

in Lösung ein Gleichgewicht zwischen den Kationen von **14**–**25** und ihren korrespondierenden Basen $\text{ArM}(\text{PR}_3)_2$ bzw. $\text{ArM}(\text{PR}_3)\text{L}$ vor, so daß die letzteren dann mit O_2 reagieren. Einen Hinweis auf die Existenz des postulierten Gleichgewichts (das in Abwesenheit eines Reaktionspartners stark auf der Seite des Hydrido-Komplexes liegt) geben Deuterierungsexperimente. Löst man **14** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ und gibt eine Base wie PMe_3 zu, so entsteht innerhalb von 24 Stunden quantitativ die Deuterioverbindung **26** (Gl. (6)). Sie ist durch das ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum (Fehlen des Hydridsignals bei $\delta = -11.15$ ppm; Auftreten einer PD-Kopplung von 6 Hz) eindeutig charakterisiert.

Die Carbonylhydrido-Komplexe **24** und **25** reagieren mit NaH in THF rasch zu den Metall(0)-Verbindungen **10** und **13**. Überraschenderweise findet unter gleichen Bedingungen eine Deprotonierung von **14** oder **20** nicht statt. Die Kationen dieser Komplexe setzen sich selbst mit Methyl- oder *tert*-Butyllithium nur sehr langsam zu **2** bzw. **11** um. Zur Reindarstellung der genannten Metall-Basen ist allerdings auch diese Methode nicht geeignet, da das unverbrauchte Lithiumorganyl sowie die bei der Zersetzung von **2** bzw. **11** entstehenden Verunreinigungen nicht vollständig abgetrennt werden können. Die Bildung von **2** ist ebenfalls bei der Reaktion von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ mit *t*BuLi nachweisbar; dabei wird laut NMR-Spektrum als Zwischenstufe der Hydridokomplex **14** gebildet.



Für die ^1H -NMR-Spektren der Komplexe **14**–**25** (Tab. 2) ist das Hydridsignal im Hochfeldbereich charakteristisch. Es zeigt eine relativ starke PH-Kopplung, was mit der Nachbarstellung der Liganden H und PR_3 übereinstimmt. Die IR-Spektren zeigen eine M–H-Valenzschwingung bei 1925 – 2090 cm^{-1} , deren Lage sowohl von den Liganden Ar, PR_3 und L als auch vom Metall abhängt. Bei den homologen Ruthenium- und Osmium-Verbindungen liegt die $\nu(\text{MH})$ -Frequenz für $\text{M} = \text{Os}$ um ca. 80 Wellenzahlen höher als für $\text{M} = \text{Ru}$. Diese Beobachtung deutet auf eine stärkere M–H-Bindung in den Hydridoosmium-Komplexen hin und läßt indirekt auf die schon angesprochene Zunahme der Metall-Basizität beim Übergang von Ru nach Os schließen.

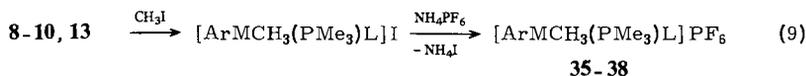
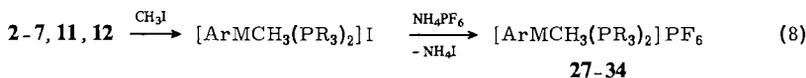
4. Reaktionen der Komplexe $\text{ArM}(\text{PR}_3)_2$ und $\text{ArM}(\text{PMe}_3)\text{L}$ mit weiteren Elektrophilen

Die Methylierung der Metall-Basen $\text{ArM}(\text{PR}_3)_2$ und $\text{ArM}(\text{PMe}_3)\text{L}$ verläuft ähnlich glatt wie die Protonierung. Bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit ist bei den Bis(phosphan)ruthenium-Verbindungen wiederum eine Abstufung gemäß $\text{PMe}_3 > \text{PMe}_2\text{Ph} > \text{PMePh}_2 > \text{PPh}_3$ (für $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_6$) und $\text{C}_6\text{H}_6 > \text{Cym} > \text{C}_6\text{Me}_6$ (für $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3$) festzustellen. Wir schließen aus diesen Ergebnissen, daß sterische Einflüsse für den Angriff des Elektrophils am Metallatom der Komplexe $\text{ArM}(\text{PR}_3)_2$ bestimmend sind. Wie bei der Protonierung reagiert auch bei der Methylierung $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{PPh}_3)_2$ (**11**) rascher als $\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2$ (**3**), was noch einmal die Basizitätszunahme beim Wechsel vom 4d- zum 5d-Übergangsmetall bestätigt.

Die gemäß Gl. (8) und (9) zunächst entstehenden Iodide werden zur besseren Handhabung in die entsprechenden Hexafluorophosphate **27**–**38** übergeführt. Sie bilden

hellbraune, ziemlich luftbeständige Feststoffe, die in polaren organischen Solvenzien wie Aceton oder Nitromethan gut löslich sind. Bei der Umsetzung von **7** mit Methyljodid und anschließendem Umfällen mit NH_4PF_6 erhält man ein Gemisch der Komplexsalze $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuCH}_3(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**29**) und $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuI}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**41**), das durch Umkristallisation nicht und durch Chromatographie nur sehr schwierig zu trennen ist. Wir nehmen an, daß die Bildung von **41** radikalisch (eventuell über ein Radikalpaar der Zusammensetzung $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2^+(\text{CH}_3\text{I})^-]$) erfolgt. Mit der Möglichkeit eines solchen Reaktionsverlaufs ist nach Arbeiten von *Lappert*¹⁵⁾ und *Kochi*¹⁶⁾ vor allem bei der Einwirkung eines Alkyljodids oder -bromids auf eine Metall-Base zu rechnen, wobei die Polarisierbarkeit des Halogenids wahrscheinlich eine entscheidende Rolle spielt. Wie Untersuchungen im eigenen Arbeitskreis zeigen¹⁷⁾, werden auch bei der Umsetzung des mit **7** strukturverwandten Komplexes $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2$ mit *t*BuBr intermediär Radikale gebildet, deren Nachweis mit Hilfe von NMR-Messungen (CIDNP-Effekt) gelingt.

Überraschenderweise sind die gemäß Gl. (9) dargestellten Carbonylmethyl-Komplexe **37** und **38** sehr inert und reagieren weder mit PMe_3 noch mit Iodid-Ionen unter CO-Insertion zu den entsprechenden Acetylverbindungen $[\text{C}_6\text{R}_6\text{M}(\text{COMe})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ bzw. $\text{C}_6\text{R}_6\text{M}(\text{COMe})(\text{PMe}_3)\text{I}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$). Eine solche Immobilität benachbarter CO- und Alkylgruppen ist recht ungewöhnlich und findet bei Eisen-, Ruthenium- und Osmium-Komplexen lediglich im Verhalten von $\text{OsCH}_3(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{I}$ eine Parallele¹⁸⁾. Die Acetyl-Verbindung $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{COMe})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ ist auch nicht durch Reaktion von **2** mit Acetylchlorid zugänglich; hierbei wird (selbst bei -78°C) nur Zersetzung beobachtet.



	M	Ar	PR ₃		M	Ar	L
27	Ru	C ₆ H ₆	PMe ₃	35	Ru	C ₆ H ₆	PPh ₃
28	Ru	Cym	PMe ₃	36	Ru	C ₆ H ₆	P(OMe) ₃
29	Ru	C ₆ Me ₆	PMe ₃	37	Ru	C ₆ Me ₆	CO
30	Ru	C ₆ H ₆	PMe ₂ Ph	38	Os	C ₆ H ₆	CO
31	Ru	C ₆ H ₆	PMePh ₂				
32	Ru	C ₆ H ₆	PPh ₃				
33	Os	C ₆ H ₆	PPh ₃				
34	Os	C ₆ H ₆	P(OMe) ₃				

Cym = *p*-Cymol

Die NMR-spektroskopischen Daten der Komplexe **27–38** sind in Tab. 3 angegeben. Die ¹H-NMR-Spektren zeigen als typisches Merkmal ein Dublett, Triplet oder Dublett-von-Dubletts in der Nähe des TMS-Signals, das den Protonen der M-CH₃-Gruppe entspricht. Die chemische Verschiebung dieses Signals steht in einer direkten Beziehung zu der Elektronendichte am Metall, die z. B. in **29** (wo zwei PMe_3 -Liganden koordiniert sind) größer als in **37** (wo ein PMe_3 - und ein CO-Ligand koordiniert sind) ist.

Tab. 3. ¹H- und ³¹P-NMR-Daten der Komplexe **27** – **41** und **43** in [D₆]Nitromethan (¹H: δ in ppm, int. TMS; ³¹P: δ in ppm, 85 % H₃PO₄ ext.; *J* und *N* in Hz)

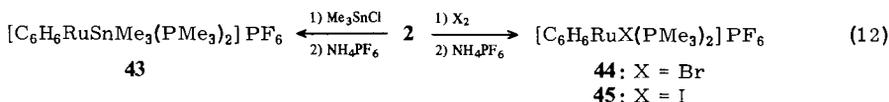
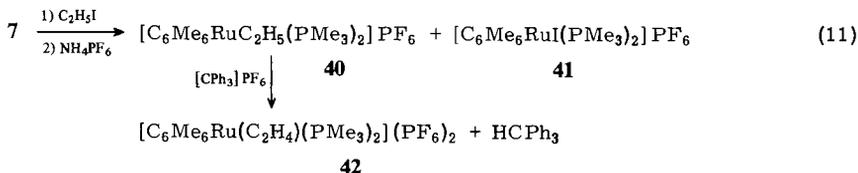
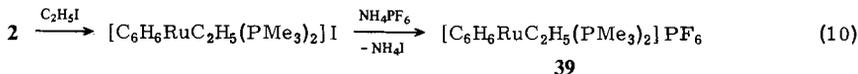
Komplex	Ar		PR ₃		L		MCH ₃		PR ₃ δ
	δ	<i>J</i> _{PH}	δ	<i>J</i> _{PH} / <i>N</i>	δ(d)	<i>J</i> _{PH}	δ	<i>J</i> _{PH}	
27	5.87(t)	0.8	1.53(vt)	9.6			0.24(t)	6.6	3.68(s) ^{a)}
28	5.60(t) ^{b)}	0.9	1.49(vt)	11.0			0.10(t)	6.8	4.12(s)
29	2.11(t)	0.5	1.31(vt)	9.2			-0.26(t)	6.6	6.32(s) ^{a)}
30	5.73(t)	0.8	1.57(vt)	9.2			0.55(t)	6.8	11.54(s)
			1.63(vt)	9.0					
			7.52(m)						
31	5.78(t)	0.6	1.47(vt)	9.6			0.88(t)	6.5	23.40(s)
			7.50(m)						
32^{a)}	5.67(t)	0.7	7.28(m)				1.29(t)	6.4	33.50(s)
33	5.57(t)	0.7	7.40(m)				1.59(t)	7.1	-15.40(s)
34	6.01(t)	0.3	3.71(vt)	11.2			0.68(t)	6.0	85.17(s)
35^{a)}	5.93(t)	0.7	7.42(m)		1.23	9.9	0.55(dd)	6.0	
								7.6	
36	6.01(dd)	0.3	3.75(d)	11.4	1.50	10.4	0.33(dd)	4.2	140.31(d) ^{c)}
		0.8						8.6	
37	2.35(d)	0.7	1.53(d)	10.4			0.15(d)	5.6	11.60(s)
38	6.24(d)	0.4	1.77(d)	10.8			0.65(d)	7.0	-34.38(s) ^{a)}
39	5.88(t)	0.8	1.54(vt)	9.6			d)		4.86(s)
40	2.25(t)	0.6	1.43(vt)	8.8			e)		7.55(s) ^{a)}
41	2.40(t)	0.7	1.73(vt)	9.6					-3.44(s)
43	5.96(t)	0.8	1.59(vt)	9.4			f)		0.97(s) ^{a)}

^{a)} Solvens [D₆]Aceton. – ^{b)} CCH₃; δ = 2.20(s); C-*i*-C₃H₇; δ = 1.27(d), 2.78(sep); *J*_{HH} = 6.4 Hz. – ^{c)} δ(PMe₃) = 9.37(d); *J*_{PP} = 87.1 Hz. – ^{d)} Signal der C₂H₅-Protonen: δ = 1.45(m), teilweise von PMe₃-Signal verdeckt. – ^{e)} Signal der C₂H₅-Protonen: δ = 1.20(m). – ^{f)} Signal der SnMe₃-Protonen: δ = 0.27(s); *J*_{SnH} = 38.8 und 40.8 Hz.

Von den weiteren Umsetzungen der Metall-Basen ArM(PR₃)₂ bzw. ArM(PMe₃)L mit Elektrophilen sind vor allem diejenigen der Verbindungen **2** und **7** erwähnenswert. Ethyliodid reagiert mit **2** ähnlich rasch wie Methyljodid, wobei nach Umfällen mit NH₄PF₆ der zu **27** homologe Komplex **39** entsteht. Bei der Reaktion von **7** mit EtI und NH₄PF₆ erhält man – analog wie bei der Umsetzung von **7** mit MeI – ein Gemisch von [C₆Me₆RuC₂H₅(PMe₃)₂]PF₆ (**40**) und [C₆Me₆RuI(PMe₃)₂]PF₆ (**41**). Die Ethylverbindung **40** reagiert mit [CPh₃]PF₆ unter Hydridabstraktion zu dem entsprechenden Ethylen-Komplex [C₆Me₆Ru(C₂H₄)(PMe₃)₂](PF₆)₂ (**42**), der ähnlich wie [C₆H₆Ru(C₂H₄)(PMe₃)₂](PF₆)₂¹⁹⁾ eine Reihe von nucleophilen Additionsreaktionen eingeht. **41** ist gegenüber [CPh₃]PF₆ inert und kann nach Umsetzung von **40** zu **42** isoliert werden.

Ähnlich wie die (Cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)cobalt- und -rhodium-Verbindungen C₅H₅M(PMe₃)₂ (M = Co²⁰⁾, Rh²¹⁾) reagiert auch **2** mit Me₃SnCl/NH₄PF₆. Aus dem zunächst erhaltenen Produktgemisch von **43** und **14** (Anteil von **14** ca. 10%) ist der Trimethylstannylruthenium-Komplex nach oxidativer Zerstörung der Hydridoverbindung in reiner Form isolierbar. Bei der Einwirkung von Me₃SiCl und Me₃GeCl auf **2** bilden sich ebenfalls Produktgemische, in denen lediglich **14** eindeutig nachzuweisen ist.

Die Reaktionen von **2** mit Iod und Brom führen schon bei -78°C unter oxidativer Addition zu den Kationen $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuX}(\text{PMe}_3)_2]^+$, die nach Umfällen mit NH_4PF_6 in Form der stabilen Hexafluorophosphate **44** und **45** erhalten werden. In der vorstehenden Mitteilung¹⁾ haben wir ihre Synthese ausgehend von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuX}_2]$ und PMe_3 beschrieben.



Abschließend ist festzuhalten, daß die chemischen Eigenschaften der thermolabilen und äußerst oxidationsempfindlichen Metall-Basen $\text{ArM}(\text{PR}_3)_2$ bzw. $\text{ArM}(\text{PMe}_3)\text{L}$ in vielen denjenigen der strukturell verwandten Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}'(\text{PR}_3)_2$ bzw. $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}'(\text{PMe}_3)\text{L}$ ($\text{M}' = \text{Co}, \text{Rh}$) ähnlich sind. Beide Verbindungsklassen reagieren mit Elektrophilen wie HX , CH_3I , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, Me_3SnCl etc. unter oxidativer Addition und Bildung meist sehr stabiler Komplexkationen, in denen das Metall eine um 2 höhere Oxidationszahl besitzt. Die Auswahl der elektrophilen Reaktionspartner, die stabile Produkte bilden, ist bei den (Cyclopentadienyl)cobalt- und -rhodium-Verbindungen wesentlich größer als bei den Aromatenruthenium- und -osmium-Komplexen, die teilweise auch unter Spaltung der Aromat-Metall-Bindung reagieren. Dieses Verhalten wird noch deutlicher bei den Umsetzungen der Verbindungen $\text{ArM}(\text{PMe}_3)\text{L}$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4$ etc.) mit Lewis-Basen, über die wir in einer getrennten Arbeit berichten²²⁾.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung mit Sachmitteln, dem *Fonds der Chemischen Industrie* zusätzlich für ein Doktorandenstipendium (für R. W.). Frau *G. Liebler* sind wir für geschickte experimentelle Mitarbeit, Frau *M. Rothenburger* und Fräulein *R. Schedl* für Elementaranalysen, Herrn Dr. *W. Buchner* und Herrn *C. P. Kneis* für ^{31}P -NMR-Messungen und vor allem der *DEGUSSA* für wertvolle Chemikalienspenden zu aufrichtigem Dank verbunden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N_2 -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Synthese der Ausgangskomplexe **1a-c**, $[\text{ArMX}(\text{PR}_3)_2]\text{PF}_6$ und $[\text{ArMX}(\text{PMe}_3)\text{L}]\text{PF}_6$ ist vorstehend beschrieben¹⁾. – NMR: Varian T 60, Bruker WH 90. – IR: Perkin Elmer 457. – MS: Varian MAT CH 7 (70 eV). – Äquivalentleitfähigkeit in Nitromethan.

Reaktion der Komplexe $C_6H_6RuCl_2(PR_3)$ (1a–c) mit $NaC_{10}H_8$ in Gegenwart von PR_3 : Eine Suspension von 0.50 mmol 1a–c in 2 ml THF wird mit 0.50 mmol PR_3 versetzt und auf $-78^\circ C$ gekühlt. Hierzu tropft man langsam unter Rühren eine ebenfalls auf $-78^\circ C$ gekühlte Lösung von 1.0 mmol $NaC_{10}H_8$ in THF*). Nach beendeter Zugabe versetzt man die sehr luftempfindliche Reaktionslösung bei $-78^\circ C$ mit 10 ml Hexan, filtriert und bringt das Filtrat bei $-20^\circ C$ i. Hochvak. zur Trockne. Das tiefbraune Produktgemisch enthält neben Naphthalin sehr geringe Mengen der betreffenden Ruthenium(0)-Verbindung $C_6H_6Ru(PR_3)_2$, die NMR-spektroskopisch charakterisiert wird (1H -NMR von 2 und 3: Tab. 1; 1H -NMR von $C_6H_6Ru[P(OMe)_3]_2$ in C_6D_6 : $\delta = 5.26(t)$, $J_{PH} = 0.8$ Hz, C_6H_6 : 3.47(vt), $N = 12.0$ Hz, $P(OMe)_3$).

Darstellung der Komplexe $ArM(PR_3)_2$ und $ArM(PMe_3)L$ (2–13): Zu einer Suspension von 0.50 mmol $[ArMX(PR_3)_2]PF_6$ bzw. $[ArMX(PMe_3)L]PF_6$ in 2 ml THF wird bei $-78^\circ C$ eine Lösung von 1.0 mmol $NaC_{10}H_8$ in THF getropft. Für die Darstellung von 2–10 wird die Reaktionslösung mit 10 ml Hexan versetzt und 5 min bei $-78^\circ C$ gerührt. Für die Darstellung von 11–13 wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit 10 ml Benzol bei Raumtemp. extrahiert. Die THF/Hexan- bzw. Benzol-Lösung wird rasch über Filterflocken filtriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Man erhält ein orange- bis tiefrotes Produktgemisch, das in Pentan gelöst wird. Nach Filtrieren und Einengen der Lösung entsteht ein mikrokristalliner, sehr luftempfindlicher Feststoff, der neben dem Metall(0)-Komplex noch Naphthalin enthält und selbst unter N_2 nur kurzzeitig beständig ist. Da auch nach nochmaligem Lösen in Pentan, Filtrieren und Abkühlen die Verbindungen 2–13 nicht frei von Naphthalin erhalten werden konnten, wurden sie 1H -NMR-spektroskopisch charakterisiert (siehe Tab. 1). Ausb. 20–35%.

Darstellung der Komplexe $[ArMH(PR_3)_2]PF_6$ und $[ArMH(PMe_3)L]PF_6$ (14–25)

Methode a): Eine wie oben beschrieben durch Reduktion von 0.50 mmol $[ArMX(PR_3)_2]PF_6$ bzw. $[ArMX(PMe_3)L]PF_6$ mit 1.0 mmol $NaC_{10}H_8$ bei $-78^\circ C$ frisch hergestellte Lösung von $ArM(PR_3)_2$ bzw. $ArM(PMe_3)L$ wird bei $-20^\circ C$ i. Vak. zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in 3 ml Ether aufgenommen, die Lösung auf $-78^\circ C$ gekühlt und mit einer Lösung von 123 mg (0.73 mmol) NH_4PF_6 in 2 ml Methanol tropfenweise versetzt. Unter Aufhellung des Reaktionsgemisches fällt ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag aus. Dieser wird nach Aufwärmen auf Raumtemp. und Dekantieren der überstehenden Lösung zuerst mit 3 ml Methanol/Ether (1:2) und danach dreimal mit je 5 ml Ether gewaschen, i. Vak. getrocknet und aus Aceton/Ether umkristallisiert. Nach dieser Vorschrift sind vorteilhaft die Komplexe 14–17, 22 und 23 erhältlich.

Methode b): Eine aus 0.50 mmol $[ArMX(PR_3)_2]PF_6$ bzw. $[ArMX(PMe_3)L]PF_6$ und 1.0 mmol $NaC_{10}H_8$ frisch hergestellte Lösung von $ArM(PR_3)_2$ bzw. $ArM(PMe_3)L$ wird nach beendeter Reduktion bei $-78^\circ C$ sofort mit 200 mg (1.22 mmol) NH_4PF_6 versetzt und auf Raumtemp. erwärmt. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand in 2 ml Methanol aufgenommen und das Rohprodukt durch Zugabe von 20 ml Ether gefällt. Der Feststoff wird nach mehrmaligem Waschen mit Ether und Trocknen i. Vak. aus Aceton/Ether umkristallisiert. Nach dieser Vorschrift sind vorteilhaft die Komplexe 18, 20, 21 und 25 erhältlich. Für 25 hat sich CH_2Cl_2 /Ether zum Umkristallisieren bewährt.

Methode c): Eine aus 0.50 mmol $[C_6H_6RuCl(PPh_3)_2]PF_6$ bzw. $[C_6Me_6RuCl(PMe_3)CO]PF_6$ und 1.0 mmol $NaC_{10}H_8$ frisch hergestellte Lösung von 3 bzw. 10 wird bei $-78^\circ C$ mit einer Lösung von 130 mg (0.80 mmol) NH_4PF_6 und 57 mg (0.50 mmol) CF_3CO_2H in 4 ml THF versetzt. Die hellbraune Suspension wird auf Raumtemp. erwärmt und mit 30 ml Hexan versetzt. Der Nieder-

*) Herstellung: Die Lösung von 300 mg (2.3 mmol) Naphthalin in 5 ml THF wird mit Natriumdraht im Überschuß 12 h gerührt. 1 ml der Lösung enthält ca. 0.4 mmol $NaC_{10}H_8$.

Tab. 4. Analytische Daten, Leitfähigkeitswerte Λ (in $\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) und M-H-Valenzschwingungen (in cm^{-1}) der Komplexe **14**–**25**

-hexafluorophosphat	Λ	$\nu(\text{MH})^{\text{a)}$	Summenformel (Molmasse)		C	H	M
14 (Benzol)hydridobis-(trimethylphosphan)-ruthenium(II)-	87	1972	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{F}_6\text{P}_3\text{Ru}$ (477.4)	Ber. Gef.	30.97 30.83	5.29 5.17	21.17 20.90
15 (<i>p</i> -Cymol)hydridobis-(trimethylphosphan)-ruthenium(II)-	86	1946	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{F}_6\text{P}_3\text{Ru}$ (533.5)	Ber. Gef.	36.02 35.99	6.25 5.93	18.95 18.93
16 (Hexamethylbenzol)-hydridobis(trimethylphosphan)ruthenium(II)-		1925	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{F}_6\text{P}_3\text{Ru}$ (561.5)	Ber. Gef.	38.50 38.13	6.67 6.65	18.00 17.66
17 (Benzol)bis(dimethylphenylphosphan)-hydridoruthenium(II)-	91	2001	$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{F}_6\text{P}_3\text{Ru}$ (601.5)	Ber. Gef.	43.93 43.32	4.87 4.88	16.80 16.72
18 (Benzol)hydridobis-(methylidiphenylphosphan)ruthenium(II)-		1983	$\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{F}_6\text{P}_3\text{Ru}$ (725.6)	Ber. Gef.	52.96 52.53	4.59 4.51	13.93 13.70
19 (Benzol)hydridobis-(triphenylphosphan)-ruthenium(II)-	93	1974	$\text{C}_{42}\text{H}_{37}\text{F}_6\text{P}_3\text{Ru}$ (849.8)	Ber. Gef.	59.34 58.35	4.40 4.64	
20 (Benzol)hydridobis-(triphenylphosphan)-osmium(II)-		2080	$\text{C}_{42}\text{H}_{37}\text{F}_6\text{OsP}_3$ (938.9)	Ber. Gef.	55.73 54.52	3.98 4.31	20.23 19.30
21 (Benzol)hydridobis-(trimethylphosphit)-osmium(II)-			$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{F}_6\text{O}_6\text{OsP}_3$ (662.5)	Ber. Gef.	21.75 22.15	3.81 4.05	
22 (Benzol)hydrido(trimethylphosphan)(triphenylphosphan)-ruthenium(II)-	90	2035	$\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{F}_6\text{P}_3\text{Ru}$ (663.6)	Ber. Gef.	48.87 48.72	4.72 4.90	15.23 15.15
23 (Benzol)hydrido(trimethylphosphan)(trimethylphosphit)ruthenium(II)-	90	1998	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_3\text{Ru}$ (525.4)	Ber. Gef.	27.43 27.26	4.81 4.47	19.24 19.09
24 Carbonyl(hexamethylbenzol)hydrido(trimethylphosphan)ruthenium(II)-		^{b)}	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{OP}_2\text{Ru}$ (513.5)	Ber. Gef.	37.43 36.56	5.51 5.42	
25 (Benzol)carbonylhydrido(trimethylphosphan)osmium(II)-		2070 ^{c)}	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{OOsP}_2$ (518.4)	Ber. Gef.	23.17 23.00	3.12 3.61	

^{a)} In Nujol, für **18** und **25** in KBr. – ^{b)} $\nu(\text{MH})$ wird von $\nu(\text{CO})$ bei 1970 cm^{-1} verdeckt. – ^{c)} $\nu(\text{CO})$ bei 1955 cm^{-1} (in KBr).

schlag wird abfiltriert, mit Hexan und Ether gewaschen und aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert. Man erhält die Komplexe **19** und **24** als hellbraune, mikrokristalline Feststoffe.

Ausb. für **14**–**25**: praktisch quantitativ (bezogen auf **2**–**13**). Analytische Daten, Leitfähigkeitswerte und IR-Daten: Tab. 4.

(Benzol)deuteriobis(trimethylphosphan)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (**26**): Eine Lösung von 48 mg (0.10 mmol) **14** in 0.5 ml $[\text{D}_6]$ Aceton wird mit 20 μl (0.20 mmol) PMe_3 versetzt. Nach

24 h Rühren bei Raumtemp. kann NMR-spektroskopisch die quantitative Bildung von **26** nachgewiesen werden. Das ^1H -NMR-Spektrum von **26** stimmt – mit Ausnahme des fehlenden Signals des RuH-Protons bei $\delta = -11.15$ – mit demjenigen von **14** überein. Im ^{31}P -NMR-Spektrum (in $[\text{D}_6]$ Aceton) beobachtet man an Stelle des Singulets von **14** bei $\delta = 4.78$ ein 1 : 1 : 1-Triplett bei $\delta = 5.19$ mit $J_{\text{PD}} = 6.0$ Hz.

Reaktion der Carbonylhydrido-Komplexe 24, 25 mit NaH: Eine Lösung von 0.15 mmol **24** bzw. **25** in 2 ml THF wird mit einem Überschuß an NaH (ca. 30 mg) versetzt. Nach beendeter Gasentwicklung wird noch 5 min gerührt und anschließend das Solvens i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird mit 10 ml Pentan extrahiert, die Lösung filtriert und zur Trockne gebracht. Die Bildung von **10** bzw. **13** wird an Hand des Massenspektrums (Molekülpeak bei $m/e = 367$ bzw. 372) nachgewiesen.

Tab. 5. Analytische Daten und Leitfähigkeitswerte Λ (in $\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) der Komplexe **27–38**

	-hexafluorophosphat	Λ	Summenformel (Molmasse)		C	H	M
27	(Benzol)methylbis(trimethylphosphan)ruthenium(II)-	83	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{F}_6\text{P}_3\text{Ru}$ (491.4)	Ber. Gef.	31.71 31.30	5.55 5.26	20.70 21.08
28	(<i>p</i> -Cymol)methylbis(trimethylphosphan)ruthenium(II)-	90	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{F}_6\text{P}_3\text{Ru}$ (547.5)	Ber. Gef.	37.29 36.99	6.46 6.55	18.46 18.29
30	(Benzol)bis(dimethylphenylphosphan)methylruthenium(II)-	87	$\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{F}_6\text{P}_3\text{Ru}$ (615.4)	Ber. Gef.	44.87 44.47	4.92 5.14	16.21 16.21
31	(Benzol)methylbis(methyldiphenylphosphan)ruthenium(II)-		$\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{F}_6\text{P}_3\text{Ru}$ (739.7)	Ber. Gef.	53.58 52.69	4.78 4.89	13.66 13.52
32	(Benzol)methylbis(triphenylphosphan)ruthenium(II)-	95	$\text{C}_{43}\text{H}_{39}\text{F}_6\text{P}_3\text{Ru}$ (863.8)	Ber. Gef.	59.79 59.09	4.56 4.64	11.70 11.38
33	(Benzol)methylbis(triphenylphosphan)osmium(II)-		$\text{C}_{43}\text{H}_{39}\text{F}_6\text{OsP}_3$ (952.9)	Ber. Gef.	54.19 53.23	4.13 4.21	19.96 20.12
35	(Benzol)methyl(trimethylphosphan)(triphenylphosphan)ruthenium(II)-	89	$\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{F}_6\text{P}_3\text{Ru}$ (677.6)	Ber. Gef.	49.66 49.62	4.92 5.48	14.93 14.65
36	(Benzol)methyl(trimethylphosphan)(trimethylphosphit)ruthenium(II)-	85	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{F}_6\text{P}_3\text{Ru}$ (539.4)	Ber. Gef.	28.94 29.31	5.06 5.08	18.74 18.27
37	Carbonyl(hexamethylbenzol)methyl(trimethylphosphan)ruthenium(II)-		$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{OP}_2\text{Ru}$ (527.5)	Ber. Gef.	38.71 39.08	5.74 5.52	19.16 19.55
38	(Benzol)carbonylmethyl(trimethylphosphan)osmium(II)-		$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{OOSp}_2$ (532.3)	Ber. Gef.	24.81 24.03	3.49 3.49	35.72 35.60

Darstellung der Komplexe $[\text{ArMCH}_3(\text{PR}_3)_2]\text{PF}_6$ und $[\text{ArMCH}_3(\text{PMe}_3)\text{L}]\text{PF}_6$ (27–38): Eine wie oben beschrieben aus 0.50 mmol $[\text{ArMX}(\text{PR}_3)_2]\text{PF}_6$ bzw. $[\text{ArMX}(\text{PMe}_3)\text{L}]\text{PF}_6$ und 1.0 mmol $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ frisch hergestellte Lösung von $\text{ArM}(\text{PR}_3)_2$ bzw. $\text{ArM}(\text{PMe}_3)\text{L}$ in THF wird bei -78°C langsam mit einem Überschuß (ca. 0.1 ml) Methyljodid versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird noch 5 min gerührt (für die Umsetzung von 3–30 min) und die hellbraune Suspension zur Vervollständigung der Fällung mit 20 ml Ether versetzt. Den gebildeten feinkristallinen Niederschlag läßt man absitzen, dekantiert die überstehende Lösung und wäscht zweimal mit Ether. Der i. Vak. getrocknete Rückstand wird mit 0.10 g (0.60 mmol) NH_4PF_6 versetzt und in 2 ml Methanol aufgenommen. Dabei fällt das Produkt bereits teilweise aus. Nach Zugabe von 10 ml Ether wird das

Lösungsmittelgemisch dekantiert, der Niederschlag mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. **27–36** werden aus Aceton/Ether, **37** und **38** aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert. Man erhält hellbraune, luftstabile (mit Ausnahme von **29** und **34** analysenreine) Feststoffe. Ausb. praktisch quantitativ. Analytische Daten und Leitfähigkeitswerte: Tab. 5. – **37**: IR (Nujol): $\nu(\text{CO}) = 1974 \text{ cm}^{-1}$; **38**: IR (KBr): $\nu(\text{CO}) = 1980 \text{ cm}^{-1}$.

(Benzol)ethylbis(trimethylphosphan)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (**39**): Eine wie oben beschrieben aus 255 mg (0.50 mmol) $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ und 1.0 mmol $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ frisch hergestellte Lösung von **2** wird bei -78°C tropfenweise mit einer Lösung von 160 μl (2.0 mmol) EtI in 2 ml THF versetzt. Dabei tritt eine deutliche Farbaufhellung ein. Die hellgelbe Suspension erwärmt man auf Raumtemp. und gibt 20 ml Hexan zu. Nach Absitzenlassen des Niederschlags wird die überstehende Lösung dekantiert, der Niederschlag dreimal mit je 20 ml Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Der so erhaltene Feststoff wird mit 200 mg (1.23 mmol) NH_4PF_6 und 2 ml Methanol versetzt, das Gemisch 10 min bei Raumtemp. gerührt und zur Vervollständigung der Fällung mit 10 ml Ether versetzt. Es entsteht ein hellbrauner Niederschlag, der abfiltriert, mit Ether gewaschen und in 10 ml Aceton gelöst wird. Nach nochmaligem Filtrieren engt man das Filtrat auf ca. 2 ml ein und gibt 10 ml Ether zu. Man erhält ein hellbraunes, luftstabilisiertes Pulver. Ausb. 104 mg (41%). – ^{13}C -NMR ($[\text{D}_3]$ Nitromethan): $\delta = 95.02(\text{t})$, $J_{\text{PC}} = 2.2 \text{ Hz}$, C_6H_6 ; 20.24(vt), $N = 33.1 \text{ Hz}$, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$; 0.65(t), $J_{\text{PC}} = 12.7 \text{ Hz}$ und 24.88(t), $J_{\text{PC}} = 4.6 \text{ Hz}$, C_2H_5 . – Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 85 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{F}_6\text{P}_3\text{Ru}$ (505.4) Ber. C 33.27 H 5.80 Ru 20.00 Gef. C 32.78 H 5.43 Ru 19.67

Darstellung von Ethyl(hexamethylbenzol)bis(trimethylphosphan)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (**40**) und (Hexamethylbenzol)iodobis(trimethylphosphan)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (**41**) sowie Reaktion von **40** zu (Ethylen)(hexamethylbenzol)bis(trimethylphosphan)ruthenium(II)-bis(hexafluorophosphat) (**42**): Die Umsetzung von **7** mit EtI erfolgt analog wie für die Darstellung von **39** beschrieben. Man erhält eine orangefarbene Suspension, die nach Erwärmen auf Raumtemp. mit 250 mg (1.53 mmol) NH_4PF_6 versetzt und nach 10 min Rühren zur Trockne gebracht wird. Nach Behandlung des Rückstandes mit 10 ml CH_2Cl_2 wird filtriert, das Filtrat auf 2 ml eingengt und mit 20 ml Ether versetzt. Der ausfallende Feststoff besteht laut ^1H -NMR-Spektrum (siehe Tab. 3) aus ca. 70% **40** und ca. 30% **41**. Da beide Komplexsalze ein sehr ähnliches Lösungsverhalten zeigen, ist eine Trennung durch fraktionierte Kristallisation nicht gelungen.

Zur Umwandlung von **40** in **42** und gleichzeitigen Abtrennung von **41** wurden 200 mg des Produktgemisches in 3 ml Nitromethan gelöst und unter Rühren mit 193 mg (0.50 mmol) $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$ versetzt. Nach Zugabe von 10 μl Methanol und 10 ml Ether fällt der Komplex **42** aus; eine weitere Reinigung ist nicht notwendig. Die nach Abtrennen des Niederschlags verbleibende Lösung wird mit weiteren 20 ml Ether versetzt, wobei **41** in Form eines orangen, mikrokristallinen Pulvers ausfällt. Ausb. 70 mg **41** und 85 mg **42**. – **42**: ^1H -NMR ($[\text{D}_3]$ Nitromethan): $\delta = 2.40(\text{t})$, $J_{\text{PH}} = 0.7 \text{ Hz}$, C_6Me_6 ; 2.77(t), $J_{\text{PH}} = 3.2 \text{ Hz}$, C_2H_4 ; 1.78(vt), $N = 9.6 \text{ Hz}$, PMe_3 , ^{31}P -NMR ($[\text{D}_3]$ Nitromethan): $\delta = 10.16(\text{s})$, PMe_3 ; – 145.52(sep), $J_{\text{PF}} = 707.1 \text{ Hz}$, PF_6 .

41: $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{IP}_3\text{Ru}$ (687.4) Ber. C 34.35 H 5.78 Ru 16.06 Gef. C 34.10 H 5.62 Ru 16.39

42: $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{F}_{12}\text{P}_4\text{Ru}$ (733.5) Ber. C 32.75 H 5.50 Gef. C 32.87 H 5.28

(Benzol)bis(trimethylphosphan)(trimethylstannyl)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (**43**): Eine wie oben beschrieben aus 255 mg (0.50 mmol) $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ und 1.0 mmol $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ frisch hergestellte Lösung von **2** wird bei -78°C tropfenweise mit einer Lösung von 300 mg (1.5 mmol) Me_3SnCl in 2 ml Ether versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. läßt man den hellgelben Niederschlag absitzen und dekantiert die überstehende Lösung. Der Rückstand wird dreimal mit je 5 ml Ether gewaschen, getrocknet, mit 300 mg (1.84 mmol) NH_4PF_6 versetzt und

mit 2 ml Methanol 5 min gerührt. Die dabei einsetzende Fällung wird durch Zugabe von 6 ml Ether vervollständigt. Es resultiert ein Produktgemisch aus **14** und **43**, das mehrmals mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Zur Entfernung des Hydridokomplexes **14** löst man den farblosen Feststoff in 2 ml Aceton, leitet mit einer Kapillare Luft in diese Lösung und fällt danach die Verbindung **43** durch Zugabe von 10 ml Ether aus. Nach Waschen mit Ether und Trocknen i. Vak. erhält man ein farbloses, mikrokristallines Pulver. Ausb. 103 mg (32%). Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 90 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{F}_6\text{P}_3\text{RuSn}$ (640.2) Ber. C 28.14 H 5.21 Ru 15.79 Gef. C 28.20 H 5.43 Ru 15.60

*Reaktion von $\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{PMe}_2)_2$ (**2**) mit Brom und Iod:* Eine wie oben beschrieben aus 255 mg (0.50 mmol) $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}(\text{PMe}_2)_2]\text{PF}_6$ und 1.0 mmol $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ frisch hergestellte Lösung von **2** wird bei -78°C mit 25 μl (0.50 mmol) Brom bzw. mit 127 mg (0.50 mmol) Iod umgesetzt. Aus den Reaktionslösungen werden durch Zugabe von 10 ml Ether dunkelbraune Feststoffe gefällt und wie oben beschrieben mit NH_4PF_6 in die entsprechenden Hexafluorophosphate **44** und **45** übergeführt. Die Identifizierung erfolgte NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit den Spektren authentischer Proben¹⁾.

- 1) I. Mittell.: *H. Werner* und *R. Werner*, Chem. Ber. **115**, 3766 (1982), vorstehend.
- 2) *D. L. Reger*, *D. J. Fauth* und *M. D. Dukes*, Synth. Inorg. Met-Org. Chem. **7**, 151 (1977).
- 3) *W. Gausing* und *G. Wilke*, Angew. Chem. **93**, 201 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 186 (1981).
- 4) *R. R. Schrock* und *J. Lewis*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 4102 (1973); *M. A. Bennett*, *T. W. Mathe-son*, *G. B. Robertson*, *A. K. Smith* und *P. A. Tucker*, J. Organomet. Chem. **121**, C 18 (1976); *M. Green*, *J. Howard*, *J. L. Spencer* und *F. G. A. Stone*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 721.
- 5) *K. Ziegler*, *K. Nagel* und *M. Patheiger*, Z. Anorg. Allg. Chem. **282**, 345 (1955); *H. H. Karsch*, *H. F. Klein* und *H. Schmidbaur*, Chem. Ber. **110**, 2200 (1977).
- 6) *G. E. Herberich* und *B. Heßner*, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 638 (1979).
- 7) *R. Werner*, Dissertation, Univ. Würzburg 1982; *R. A. Jones*, *F. M. Real*, *G. Wilkinson*, *A. M. R. Galas*, *M. B. Hursthouse* und *G. M. Abdul-Malik*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1980**, 511; *H. Schmidbaur* und *G. Blaschke*, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 584 (1980).
- 8) *J. Chatt*, *F. A. Hart* und *H. R. Watson*, J. Chem. Soc. **1962**, 2537; *M. F. Lappert*, *P. I. Riley* und *P. I. W. Yarrow*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 305.
- 9) *J. Chatt* und *J. H. Davidson*, J. Chem. Soc. **1965**, 843.
- 10) *D. F. Shriver*, Acc. Chem. Res. **3**, 231 (1970).
- 11) *H. Werner* und *R. Werner*, J. Organomet. Chem. **194**, C 7 (1980).
- 12) *H. Werner* und *W. Hofmann*, Chem. Ber. **110**, 3481 (1977); **114**, 2681 (1981).
- 13) *D. J. Cole-Hamilton*, *R. J. Young* und *G. Wilkinson*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 1995.
- 14) *S. D. Ittel* und *C. A. Tolman*, J. Organomet. Chem. **172**, C 47 (1979).
- 15) *M. F. Lappert* und *P. W. Lednor*, Adv. Organomet. Chem. **14**, 345 (1976).
- 16) *J. K. Kochi*, Pure Appl. Chem. **52**, 571 (1980).
- 17) *R. Feser*, Dissertation, Univ. Würzburg 1981; *R. Feser* und *H. Werner*, Publikation in Vorbe-
reitung.
- 18) *K. R. Grundy* und *W. R. Roper*, J. Organomet. Chem. **216**, 255 (1981).
- 19) *H. Werner*, *R. Feser* und *R. Werner*, J. Organomet. Chem. **181**, C 7 (1979).
- 20) *K. Dey* und *H. Werner*, Chem. Ber. **112**, 823 (1979).
- 21) *H. Werner*, *R. Feser* und *W. Buchner*, Chem. Ber. **112**, 834 (1979).
- 22) *R. Werner* und *H. Werner*, Publikation in Vorbereitung; siehe auch *R. Werner* und *H. Wer-ner*, Angew. Chem. **93**, 826 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 793 (1981).

[81/82]