

Aromaten(phosphan)metall-Komplexe, IV¹⁾

**Darstellung von (6-Phosphonio- η^5 -cyclohexadienyl)-
ruthenium(II)-Verbindungen und ihre Umwandlung in
dikationische (Benzol)ruthenium(II)-Komplexe
[C₆H₆Ru(PR₃)(PR₃)PR₃']²⁺**

Helmut Werner* und Rainer Werner

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

Eingegangen am 17. März 1983

Die Komplexe [C₆H₆RuCl(PR₃)PR₃']PF₆ (1–4) und [C₆H₆RuCl₂(PR₃)] (9, 10) reagieren mit Phosphanen PR₃' in Gegenwart von NH₄PF₆ zu den (6-Phosphonio- η^5 -cyclohexadienyl)-ruthenium(II)-Verbindungen [(6-R₃'P- η^5 -C₆H₆)Ru(PR₃)(PR₃)PR₃'](PF₆)₂ (5–8, 11). Aus [C₆H₆Ru(CH₃CN)₃](PF₆)₂ (12) und PMe₃ erhält man analog den Komplex [(6-Me₃P- η^5 -C₆H₆)-Ru(PMe₃)₂CH₃CN](PF₆)₂ (13). Die IR- und NMR-Spektren von 5–8, 11 und 13 weisen darauf hin, daß sich die Phosphoniogruppierung in der *exo*-Position am sp³-C-Atom des Cyclohexadienylliganden befindet. Unterhalb –30°C ist die Rotation um die Metall-Ring-Bindung so stark behindert, daß starre Konformere nachweisbar sind. Die Verbindungen 5–8 reagieren mit Trifluoressigsäure unter Abspaltung der Phosphoniogruppe zu den PF₆-Salzen der Halbsandwich-Komplexe [C₆H₆Ru(PR₃)(PR₃)PR₃']²⁺ (14–17).

Arene(phosphane)metal Complexes, IV¹⁾

Synthesis of (6-Phosphonio- η^5 -cyclohexadienyl)ruthenium(II) Compounds and their Conversion into Dicationic (Benzene)ruthenium(II) Complexes [C₆H₆Ru(PR₃)(PR₃)PR₃']²⁺

The complexes [C₆H₆RuCl(PR₃)PR₃']PF₆ (1–4) and [C₆H₆RuCl₂(PR₃)] (9, 10) react with phosphanes PR₃' in the presence of NH₄PF₆ to give the (6-phosphonio- η^5 -cyclohexadienyl)ruthenium(II) compounds [(6-R₃'P- η^5 -C₆H₆)Ru(PR₃)(PR₃)PR₃'](PF₆)₂ (5–8, 11). Similarly, from [C₆H₆Ru(CH₃CN)₃](PF₆)₂ (12) and PMe₃ the complex [(6-Me₃P- η^5 -C₆H₆)Ru(PMe₃)₂CH₃CN](PF₆)₂ (13) is formed. The IR and NMR spectra of 5–8, 11, and 13 indicate that the phosphonio group is in the *exo*-position at the sp³ carbon atom of the cyclohexadienyl ligand. Below –30°C, rotation around the metal-ring bond is so hindered that rigid conformers are detected. Compounds 5–8 react with trifluoroacetic acid with elimination of the phosphonio group to yield the PF₆ salts of the half-sandwich type complexes [C₆H₆Ru(PR₃)(PR₃)PR₃']²⁺ (14–17).

Aromatische Kohlenwasserstoffe, die an ein Übergangsmetall gebunden sind, reagieren sehr bereitwillig mit Nucleophilen^{2,3)}. Die deutlich erhöhte Reaktivität des koordinierten gegenüber dem freien Molekül wurde in letzter Zeit mehrfach genutzt, um organische Verbindungen, deren Synthese auf anderem Wege nicht oder nur schwierig gelingt, über einen entsprechenden Metallkomplex herzustellen^{4,5)}.

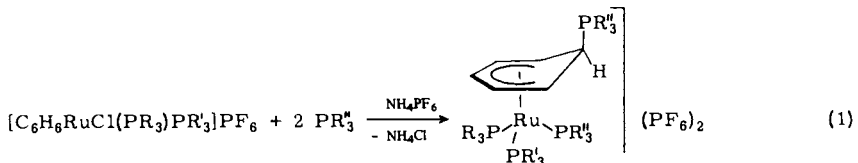
Wir hatten kürzlich darüber berichtet, daß Aromatenruthenium(0)- und -osmium(0)-Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung C₆R₆MLL' (R = H, Me; M = Ru, Os; L und L' =

PR_3 , $\text{P}(\text{OR})_3$, CO , C_2H_4 etc.) durch Reduktion der Kationen $[\text{C}_6\text{R}_6\text{MXLL}]^+$ ($\text{X} = \text{Halogen}$) mit $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ zugänglich sind^{1,6,7}. Diese Metall(0)-Komplexe, die zu den Metall-Basen gehören⁸), reagieren nicht nur mit Elektrophilen, sondern z. B. auch mit Phosphanen, wobei entweder eine Spaltung der Aromat-Metall-Bindung oder eine Insertion des Metalls in eine der C-H-Bindungen des Sechsrings eintritt^{9,10}. Ein ähnliches Verhalten ist für die Metall(II)-Verbindungen $[\text{C}_6\text{R}_6\text{MXLL}]\text{PF}_6$ nicht zu erwarten. Sie sollten – folgt man den bisher gemachten Erfahrungen^{2,3} – mit Phosphanen bevorzugt unter nucleophiler Addition am Ring reagieren, wie es z. B. von *Sweigart* et al.¹¹) im Fall der Komplexe $[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Fe, Ru, Os}$) beobachtet worden ist.

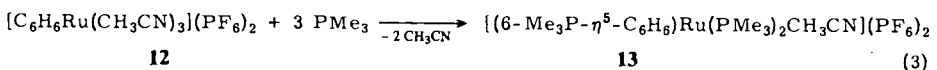
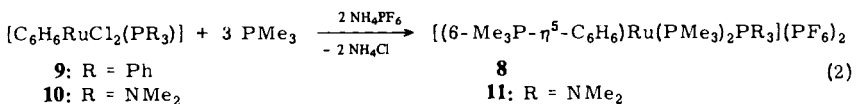
Die vorliegende Arbeit faßt die Ergebnisse unserer Untersuchungen über die Reaktivität der Aromatenruthenium(II)-Verbindungen $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)_2]$, $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}(\text{PR}_3)_2]\text{PF}_6$ und $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{PF}_6)_2$ gegenüber tertiären Phosphanen zusammen und stellt zugleich eine Synthesemethode für die bisher unbekanntenen Halbsandwich-Komplexe $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{PR}_3)_3]^{2+}$ vor. Eine kurze Notiz hierüber ist bereits erschienen¹²).

1. Darstellung der (6-Phosphonio- η^5 -cyclohexadienyl)ruthenium(II)-Komplexe

Bei den Reaktionen der Zweikernverbindungen $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuX}_2]_2$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) mit Trimethylphosphan entstehen in polaren Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 oder Methanol nach Zugabe von NH_4PF_6 stets die PF_6 -Salze der Kationen $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuX}(\text{PMe}_3)_2]^+$ ¹³). Auch in Gegenwart von AgPF_6 gelingt es nicht, die verbleibende Ruthenium-Halogen-Bindung zu spalten und den Komplex $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{PMe}_3)_3](\text{PF}_6)_2$ zu isolieren.



| | PR_3 | PR'_3 | | PR_3 | PR'_3 | PR''_3 |
|----------|----------------|------------------|--|---------------|----------------|------------------|
| 1 | PMe_3 | PMe_3 | | 5 | PMe_3 | PMe_3 |
| 2 | PPh_3 | PMePh_2 | | 6 | PPh_3 | PMePh_2 |
| 3 | PPh_3 | PMe_3 | | 7 | PPh_3 | PMe_3 |
| 4 | PPh_3 | PPh_3 | | 8 | PPh_3 | PMe_3 |



Erwärmt man jedoch die Chlorverbindung $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**1**) in Gegenwart von PMe_3 und NH_4PF_6 in Methanol, so bildet sich langsam unter Addition eines Phosphanmoleküls an den Ring und Verdrängung des Chlorids durch ein weiteres Molekül PMe_3 der (6-Phosphonio- η^5 -cyclohexadienyl)-Komplex **5**. Unter gleichen Be-

dingungen reagieren auch die PF_6 -Salze **2**–**4** mit PMe_3 bzw. PMe_2Ph zu den Verbindungen **6**–**8** (siehe Gl. 1). Bei der Bildung von **8** wird nicht nur das Chlorid, sondern auch ein PPh_3 -Ligand durch das nucleophilere Trimethylphosphan substituiert.

Für die Darstellung von **8** und des analogen Komplexes **11** kann man ebenfalls von den Neutralverbindungen $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)]$ (**9**, **10**) ausgehen (Gl. 2). Bei NMR-spektroskopischer Kontrolle der Reaktion von **9** mit PMe_3 erkennt man, daß zuerst das Kation $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}(\text{PPh}_3)\text{PMe}_3]^+{}^{13)}$ entsteht, das dann rasch weiterreagiert. Aufgrund des vorher Gesagten nehmen wir an, daß im zweiten Schritt die Addition des Phosphans am Benzol stattfindet und danach die Chloridverdrängung erfolgt.

Rein qualitativ reagiert von den eingesetzten kationischen Komplexen **1** am langsamsten und **4** am raschesten. Offensichtlich erhöht PMe_3 als guter Donorligand nicht nur die Elektronendichte am Metall, sondern verstärkt auch die Rückbindung vom Metall zum Ring. Die Elektrophilie des aromatischen Liganden wird dadurch geschwächt und die nucleophile Addition des Phosphans erschwert.

Die Synthese des all- PMe_3 -Komplexes **5** haben wir noch auf einem anderen Wege versucht. Nach *Bennett* und *Smith*¹⁴⁾ erhält man aus $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}_2]_2$ und AgBF_4 in Acetonitril das BF_4 -Salz des Dikations $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{2+}$; das entsprechende Hexafluorophosphat **12** ist auf analoge Weise zugänglich. Bei der Umsetzung von **12** mit überschüssigem Trimethylphosphan bildet sich nicht – wie ursprünglich erwartet – **5**, sondern der strukturell analoge Komplex **13** (siehe Gl. 3), in dem neben zwei PMe_3 -Gruppen noch ein Acetonitrilmolekül am Metall gebunden ist. Wie ein orientierender Versuch (mit einer kleinen Menge im NMR-Rohr) gezeigt hat, entsteht aus $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{PF}_6)_2$ ¹⁵⁾ und PMe_3 ausschließlich $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{CH}_3\text{CN}](\text{PF}_6)_2$. Ein Angriff des Phosphans an einem alkylsubstituierten C-Atom des Rings ist offensichtlich weniger begünstigt.

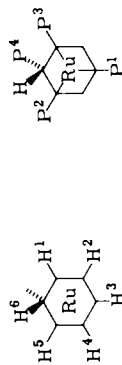
Die (6-Phosphonio- η^5 -cyclohexadienyl)-Komplexe **5**–**8**, **11** und **13** sind farblose bis hellgelbe, längere Zeit an Luft unzersetzt handhabbare Feststoffe, die sich in polaren Solvenzien wie Nitromethan oder Dimethylsulfoxid gut lösen. In Nitromethan findet man die für 2:1-Elektrolyte zu erwartenden Werte der Äquivalentleitfähigkeit. Bezüglich der Struktur nehmen wir eine *exo*-Stellung des PR_3' -Substituenten am Ring an. Darauf deuten die IR- und ^1H -NMR-Daten hin. In den IR-Spektren ist unterhalb 2850 cm^{-1} keine Bande einer CH-Valenzschwingung zu beobachten, die bei Vorliegen eines *exo*-ständigen H-Atoms am sp^3 -C-Atom eines π -gebundenen Cyclohexadienyl- (oder allgemein: Polyenyl)-Systems zu erwarten wäre¹⁶⁾. Im Einklang damit weisen auch die ^1H -NMR-Spektren im Bereich der Dienylprotonen große Ähnlichkeit mit denjenigen vergleichbarer Komplexe mit 6- $\text{R}_{\text{exo}}\text{C}_6\text{H}_6$ -Liganden auf^{16–18)}.

Sowohl in den ^1H - als auch in den ^{31}P -NMR-Spektren sind die Signale der am Zentralatom koordinierten Phosphane bei Raumtemperatur sehr breit und schlecht aufgelöst. Beim Abkühlen der Lösungen in CD_3NO_2 auf -30°C erhält man jedoch scharfe und leicht zuzuordnende Signalgruppen (Tab. 1 und 2), die im Fall von ^{31}P als Kern meist als Spektren erster Ordnung interpretiert werden können. In den ^1H -NMR-Spektren sind die olefinischen Protonen in 1/5- und 2/4-Stellung des Cyclohexadienylrings bei Raumtemperatur paarweise äquivalent und ergeben jeweils nur ein Signal. Bei -30°C beobachtet man für diese Protonen jedoch auch hier (mit Ausnahme von **5**,

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten der Komplexe **5**–**8**, **11** und **13** in CD₃NO₂ bei –30 °C (100 MHz; δ in ppm, int. TMS; J in Hz; die Signale der Ringprotonen H¹–H⁶ sind relativ breit, auf eine Angabe der Multiplizität wurde daher verzichtet)

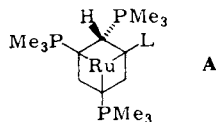
| Komplex | H ⁶ δ | H ^{1,5} δ | H ^{2,4} δ | H ³ δ | P ¹ R ₃ δ | J _{PH} | P ² R ₃ δ | P ³ R ₃ δ | J _{PH} | δ | P ⁴ R ₃ | J _{PH} |
|------------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|------------------------------------|-----------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------|----------------------|-------------------------------|-----------------|
| 5 | 3.97 | 3.07 | 5.19 | 5.82 | 1.86 (d) | 8.5 | 1.40 (vt) ^{a)} | 1.40 (vt) ^{a)} | – | 1.66 (d) | – | 13.6 |
| 6^{b)} | 3.10 | 3.10 | 5.12 | 6.08 | 2.20 (br) 7.40 (m) | – | 7.40 (m) | 1.35 (br) | – | 1.47 (d) | – | 14.0 |
| 7 | 3.63 | 3.37 2.53 | 5.16 4.56 | 5.30 | 0.91 (d) | 8.3 | 7.73 (m) | 2.13 (d) 2.07 (d) 7.73 (m) | 6.0 6.0 | 1.87 (d) 7.73 (m) | – | 13.0 |
| 8 | 3.82 | 4.07 2.88 | 5.44 4.35 | 5.60 | 1.86 (d) | 8.5 | 7.48 (m) | 1.14 (d) | 9.0 | 1.64 (d) | – | 13.6 |
| 11 | 3.45 | 3.89 c) | 5.16 c) | 6.17 | 1.98 (d) | 8.4 | 2.55 (br) ^{d)} | 1.41 (d) | 8.7 | 1.68 (d) | – | 13.6 |
| 13^{e)} | 3.37 | 3.65 2.56 | 5.19 4.92 | 6.06 | 1.92 (d) | 8.8 | – | 1.37 (d) | 9.6 | 1.63 (d) | – | 13.6 |

a) *N* = 8.3 Hz. – b) Spektrum bei Raumtemperatur. – c) Zweite Signalgruppe nicht genau lokalisierbar. – d) Bei Raumtemperatur: δ = 2.61 (d), J_{PH} = 9.8 Hz. – e) δ(CH₃CN) = 2.28 (s).



dessen Kation selbst in der eingefrorenen Konformation eine Symmetrieebene enthält) voneinander getrennte Multipletts.

Als Grund für die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren und für die damit angedeutete Dynamik der Phosphoniocyclohexadienyl-Komplexe nehmen wir eine bei 25 °C rasche, bei Abkühlung jedoch eingeschränkte freie Drehbarkeit des Ringliganden um die Metall-Ring-Bindung an. Bei -30 °C sind die beiden am Ruthenium gebundenen Trimethylphosphan-Liganden in **8**, **11** und **13** stereochemisch nicht äquivalent. Vermutlich liegt bei dieser Temperatur ein einziges, nahezu starres Konformer vor, in dem die PMe_3 -Moleküle in bezug auf den Sechsring – wie in **A** gezeigt – unsymmetrisch angeordnet sind. Stereochemisch unterschiedliche PMe_3 -Liganden lassen sich auch in **5** (und zwar im Verhältnis 2:1) nachweisen.



Ein Austausch zwischen den am Kohlenstoff und den am Metall gebundenen Phosphanen findet nicht statt. Das Protonensignal der am quartären Phosphor gebundenen Methylgruppen erscheint sowohl bei 25 °C als auch bei -30 °C jeweils als scharfes Dublett mit der für solche Gruppierungen charakteristischen PH-Kopplungskonstanten von ca. 14 Hz. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist das Signal des CPMe_3 -Phosphoratoms in **8**, **11** und **13** auch bei Raumtemperatur scharf und entsprechend den PP-Kopplungen strukturiert. Die Nichtäquivalenz der beiden am Metall gebundenen PMe_3 -Liganden wird bei tiefen Temperaturen durch unterschiedlich starke Kopplungen ersichtlich.

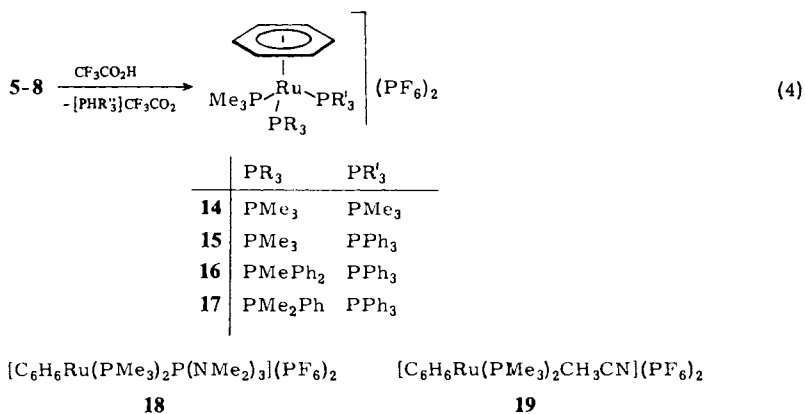
Tab. 2. ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe **5**, **7**, **8**, **11** und **13** in CD_3NO_2 bei -30 °C (90 MHz; δ in ppm, ext. 85proz. H_3PO_4 ; J in Hz; für Zuordnung siehe Tab. 1)

| Komplex | P^1R_3 δ | $\text{P}^2\text{R}'_3$ δ | $\text{P}^3\text{R}''_3$ δ | $\text{P}^4\text{R}'''_3$ δ |
|-----------|---|--|--|--|
| 5 | -7.93 (dt) $J_{\text{P}^1, \text{P}^2, 3} = 32.0$ $J_{\text{P}^1, \text{P}^4} = 20.8$ | -0.44 (dd) $J_{\text{P}^1, \text{P}^2, 3} = 32.0$ $J_{\text{P}^2, 3, \text{P}^4} = 25.3$ | $= \text{P}^2\text{R}'_3$ | 24.78 (dt) $J_{\text{P}^1, \text{P}^4} = 20.8$ $J_{\text{P}^2, 3, \text{P}^4} = 25.3$ |
| 7 | -2.71 (m) | 31.85 (ddd) $J_{\text{P}^1, \text{P}^2}$ und $J_{\text{P}^2, \text{P}^3}$ $= 25.3$ und 38.7 $J_{\text{P}^2, \text{P}^4} = 28.3$ | -2.71 (m) | 19.50 (ddd) $J_{\text{P}^1, \text{P}^4}$ und $J_{\text{P}^3, \text{P}^4}$ $= 16.4$ und 19.4 $J_{\text{P}^2, \text{P}^4} = 28.3$ |
| 8 | -13.31 (ddd) $J_{\text{P}^1, \text{P}^2} = 23.8$ $J_{\text{P}^1, \text{P}^3} = 37.2$ $J_{\text{P}^1, \text{P}^4} = 17.9$ | 32.83 (ddd) $J_{\text{P}^1, \text{P}^2} = 23.8$ $J_{\text{P}^2, \text{P}^3} = 37.2$ $J_{\text{P}^2, \text{P}^4} = 29.8$ | -2.13 (dt) $J_{\text{P}^1, 2, \text{P}^3} = 37.2$ $J_{\text{P}^3, \text{P}^4} = 17.9$ | 25.60 (dt) $J_{\text{P}^1, 3, \text{P}^4} = 17.9$ $J_{\text{P}^2, \text{P}^4} = 29.8$ |
| 11 | -13.94 (ddd) $J_{\text{P}^1, \text{P}^2} = 40.2$ $J_{\text{P}^1, \text{P}^3} = 34.2$ $J_{\text{P}^1, \text{P}^4} = 14.9$ | 127.74 (ddd) $J_{\text{P}^1, \text{P}^2} = 40.2$ $J_{\text{P}^2, \text{P}^3} = 46.9$ $J_{\text{P}^2, \text{P}^4} = 32.8$ | -3.87 (ddd) $J_{\text{P}^1, \text{P}^3} = 34.2$ $J_{\text{P}^2, \text{P}^3} = 46.9$ $J_{\text{P}^3, \text{P}^4} = 24.6$ | 25.44 (ddd) $J_{\text{P}^1, \text{P}^4} = 14.9$ $J_{\text{P}^2, \text{P}^4} = 32.8$ $J_{\text{P}^3, \text{P}^4} = 24.6$ |
| 13 | -5.71 (dd) $J_{\text{P}^1, \text{P}^3} = 35.0$ $J_{\text{P}^1, \text{P}^4} = 17.9$ | - | 4.32 (dd) $J_{\text{P}^1, \text{P}^3} = 35.0$ $J_{\text{P}^3, \text{P}^4} = 17.9$ | 23.52 (t) $J_{\text{P}^1, 3, \text{P}^4} = 17.9$ |

2. Umwandlung der (6-Phosphonio- η^5 -cyclohexadienyl)ruthenium(II)- in (Benzol)ruthenium(II)-Komplexe

Nachdem es sich gezeigt hatte, daß Halbsandwichkomplexe des Typs $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{PR}_3)(\text{PR}'_3)](\text{PF}_6)_2$ durch direkte Umsetzung von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}(\text{PR}_3)\text{PR}'_3]\text{PF}_6$ (**1**–**4**) und $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{PF}_6)_2$ (**12**) mit Phosphanen nicht zugänglich sind, versuchten wir, dieses Ziel über die (6-Phosphonio- η^5 -cyclohexadienyl)-Verbindungen zu erreichen. Einen Hinweis darauf, daß eine Abspaltung des am Sechsring gebundenen Phosphans wahrscheinlich möglich ist, gaben die NMR-Spektren von nicht ganz frisch bereiteten Lösungen von **5**, die neben den Signalen von **5** auch solche von freiem PMe_3 und einem Teilchen der vermuteten Zusammensetzung $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{PMe}_3)_3]^{2+}$ erkennen ließen.

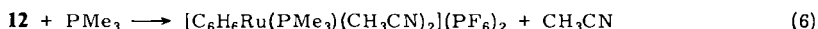
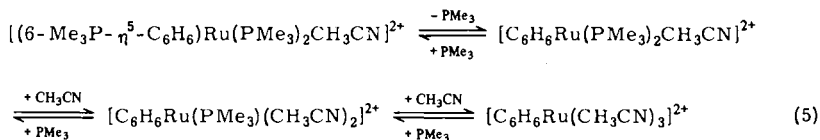
Tatsächlich gelingt es, sowohl durch Erhitzen von **5** im Vakuum auf ca. 200°C als auch durch längeres Einleiten von Stickstoff in eine auf 90°C erwärmte Nitromethanlösung von **5** ein Molekül PMe_3 zu entfernen. Dabei bildet sich der Komplex $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2](\text{PF}_6)_2$ (**14**). Von den anderen (6-Phosphonio- η^5 -cyclohexadienyl)-Verbindungen geht unter diesen Bedingungen nur **8** eine entsprechende, allerdings nicht vollständige, Phosphan-Eliminierung ein. Günstiger ist es, einen „ PMe_3 -Fänger“ zuzusetzen und auf diese Weise die (Benzol)ruthenium-Komplexe zu erhalten. Neben ZnCl_2 und CS_2 eignet sich dafür vor allem eine Brönsted-Säure wie $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, die (im Molverhältnis 1:2 eingesetzt) mit **5** und **8** in Methanol gemäß Gl. (4) rasch und quantitativ zu **14** bzw. **15** reagiert. Das gleichzeitig entstehende Phosphoniumsalz $[\text{PHMe}_3]\text{CF}_3\text{CO}_2$ kann dank seiner guten Löslichkeit in Methanol leicht abgetrennt werden.



Für die Bildung von **16** und **17** aus **6** bzw. **7** muß ein 10facher Überschuß an Trifluoressigsäure eingesetzt werden, da sonst die Umsetzung nicht vollständig verläuft. Aus **11** und $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ entsteht zwar der erwartete Komplex **18**, daneben aber noch ein zweites Produkt, das weder quantitativ abgetrennt noch genau identifiziert werden konnte. Die Reaktion von **13** mit Trifluoressigsäure ergibt ein Gemisch von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{CH}_3\text{CN}](\text{PF}_6)_2$ (**19**) und **14** im Verhältnis von ca. 5:1, dessen Trennung ebenfalls nicht gelang. Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten von **18** und **19** sind in Tab. 3 mit angegeben.

Zur Abspaltung eines PMe_3 -Moleküls aus **13** kann statt $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ auch der Komplex **12** eingesetzt werden. In Abhängigkeit von der gewählten Menge an **12** beobachtet man

NMR-spektroskopisch die Bildung von Gleichgewichtsgemischen aus **12**, **13**, **19** und $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{PMe}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$ (**20**) (siehe Gl. (5)). Das Komplexsalz **20** ist aus **12** und PMe_3 in Acetonitril zugänglich.



20

Die (Benzol)ruthenium(II)-Verbindungen **14**–**17** und **20** sind farblose bis hellgelbe, luftstabile und thermisch sehr beständige Feststoffe. Ihre Zusammensetzung ist durch Elementaranalysen gesichert. Die ^1H -NMR-Spektren von **14**–**17** zeigen für die C_6H_6 -Protonen ein Quartett, d. h. daß auch bei Vorliegen von zwei (**15**) oder drei (**16**, **17**) verschiedenen Phosphanliganden die PH-Kopplungen im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich sind. Im Spektrum von **17** findet man für die Methylgruppen des Dimethyl-

Tab. 3. ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe **14**–**20** in $[\text{D}_6]$ Nitromethan (^1H : δ in ppm, int. TMS; ^{31}P : δ in ppm, 85proz. H_3PO_4 ext.; J und N in Hz)

| Komplex | δ C_6H_6 | J_{PH} | δ PMe_3 | $J_{\text{PH}/N}$ | δ PR_3 | J_{PH} | PR'_3 δ |
|-------------------------|---------------------------------|-----------------|-------------------------|-------------------|----------------------------------|-----------------|----------------------------|
| 14 | 6.60 (q) | 0.8 | 1.88 (m) | | = PMe_3 | | = PMe_3 |
| 15 | 6.47 (q) | 0.7 | 1.65 (vt) | 10.0 | = PMe_3 | | 7.67 (m) |
| 16 | 6.42 (q) | 0.7 | 1.70 (d) | 9.6 | 2.34 (d) 7.45 (m) | 10.0 | 7.45 (m) |
| 17 | 6.74 (q) | 0.7 | 1.54 (d) | 10.0 | 2.10 (d) 2.18 (d) 7.40 (m) | 7.5 7.5 | 7.40 (m) |
| 18 | 6.70 (m) ^{b)} | | 1.86 (vt) | 10.0 | = PMe_3 | | 2.92 (d) ^{c)} |
| 19 ^{d)} | 6.40 (t) | 0.8 | 1.85 (vt) | 10.6 | = PMe_3 | | – |
| 20 ^{e)} | 6.27 (d) | 1.0 | 1.83 (d) | 12.0 | – | | – |

| Komplex | δ PMe_3 | J_{PP} | δ PR_3 | δ PR'_3 | J_{PP} |
|-----------|-------------------------|-----------------|-------------------------|-------------------------|-----------------|
| 14 | 1.35 (s) | | = PMe_3 | = PMe_3 | |
| 15 | –4.05 (d) | 44.2 | = PMe_3 | 30.34 (t) | 44.2 |
| 16 | –9.10 (t) | 47.6 | 7.56 (dd) ^{a)} | 25.60 (dd) | 41.7 47.6 |
| 17 | –3.62 (m) | | –3.62 (m) | 28.74 (t) | 44.7 |
| 18 | 2.74 (d) | 59.5 | = PMe_3 | 125.28 (t) | 59.5 |
| 19 | 4.86 (s) | | = PMe_3 | – | |
| 20 | 11.80 (s) | | – | | |

^{a)} $J_{\text{PP}} = 41.7$ und 47.6 Hz. – ^{b)} Bei starker Spreizung wird eine Dublett-von-Triplett-Aufspaltung erkennbar. – ^{c)} $J_{\text{PH}} = 8.8$ Hz. – ^{d)} CH_3CN : $\delta = 2.59$ (t), $J_{\text{PH}} = 1.4$ Hz. – ^{e)} CH_3CN : $\delta = 2.59$ (d), $J_{\text{PH}} = 1.4$ Hz.

phenylphosphans zwei Signale, was mit der Chiralität dieses Komplexes in Einklang steht.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß mit der PR_3 -Eliminierung aus den (6-Phosphonio- η^5 -cyclohexadienyl)ruthenium(II)-Verbindungen erstmals ein allgemeiner anwendbarer Weg zur Darstellung von Halbsandwich-Komplexen $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{PR}_3)(\text{PR}'_3)\text{L}]^{2+}$ mit zwei oder drei Phosphanliganden aufgezeigt worden ist. *Crabtree* und *Pearman*¹⁹⁾ hatten noch vor kurzem aufgrund von Bindungsbetrachtungen in Zweifel gezogen, daß Salze solcher Dikationen überhaupt darstellbar sind. Von *Bennett et al.*¹⁵⁾ war diese Ansicht bereits wenig später durch die Isolierung von $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{P}(\text{OMe})_3)_3](\text{PF}_6)_2$ widerlegt worden. Wir haben unabhängig davon gezeigt, daß in Verbindungen des oben angegebenen Typs $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{PR}_3)(\text{PR}'_3)\text{L}]^{2+}$ die Aromat-Metall-Bindung selbst dann noch stabil ist, wenn L ein guter π -Akzeptorligand wie C_2H_4 , C_3H_6 etc. ist²⁰⁾.

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 sowie vor allem den Firmen *BASF Aktiengesellschaft* und *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 **1–4**, **9**, **10**¹³⁾ und **12**¹⁴⁾ erfolgte nach Literaturangaben. – NMR: Varian T 60, XL 100 und Bruker WH 90. – IR: Perkin Elmer 457. – Äquivalentleitfähigkeit in Nitromethan.

Darstellung der Komplexe $[(6\text{-R}'_3\text{P-}\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{PR}_3)(\text{PR}'_3)\text{PR}'_3](\text{PF}_6)_2$ (**5–8**): Eine Lösung von 0.50 mmol **1–4** in 5 ml Methanol wird mit 5.0 mmol PMe_3 bzw. PMe_2Ph sowie 815 mg (5.0 mmol) NH_4PF_6 versetzt und 4 h bei 50°C gerührt. Nach Abkühlen gibt man 5 ml Ether zu und filtriert den ausgefallenen Niederschlag ab. Dieser wird in 3 ml Nitromethan gelöst und die Lösung filtriert. Nach Zugabe von 50 μl PMe_3 bzw. PMe_2Ph zu dem Filtrat wird das Produkt mit Ether gefällt. Nach mehrmaligem Waschen mit Ether und Trocknen i. Vak. erhält man farblose bzw. hellgelbe Kristalle. Ausb. 50–60%. Analytische Daten und Leitfähigkeitswerte: Tab. 4. Der Komplex **6** enthielt auch nach nochmaligem Umfällen geringe Anteile von **2** und wurde daher nur NMR-spektroskopisch charakterisiert.

$[(6\text{-Me}_3\text{P-}\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{PR}_3](\text{PF}_6)_2$ (**8**, **11**) aus $[\text{C}_6\text{H}_7\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)]$ (**9**, **10**): Eine Suspension von 0.30 mmol **9** bzw. **10** und 142 mg (0.87 mmol) NH_4PF_6 in 4 ml Methanol wird unter Rühren mit 170 μl (1.74 mmol) PMe_3 versetzt. Nach 10 min Rühren bei Raumtemp. tropft man 5 ml Ether zu, läßt den ausgefallenen Niederschlag absitzen und dekantiert die überstehende Lösung. Der Rückstand wird 3mal mit je 5 ml Ether gewaschen, in 2 ml Nitromethan gelöst und die Lösung mit 50 μl PMe_3 versetzt. Nach Abtrennen unlöslicher Bestandteile durch Zentrifugieren und Zugabe von 10 ml Ether erhält man einen farblosen Feststoff, der mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 55–60%. Analytische Daten und Leitfähigkeitswerte: Tab. 4.

$[(6\text{-Me}_3\text{P-}\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{CH}_3\text{CN}](\text{PF}_6)_2$ (**13**): Eine Lösung von 300 mg (0.51 mmol) **12** in 5 ml Aceton wird mit 0.51 ml (5.22 mmol) PMe_3 versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt.

Tab. 4. Analytische Daten und Leitfähigkeitswerte Λ (in $\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) der dargestellten Komplexe

| | -bis(hexafluorophosphat) | Λ | Summenformel (Molmasse) | C | H | Ru | N |
|----|--|-----------|---|--------------------------|--------------|----------------|--------------|
| 5 | Tris(trimethylphosphan)[6-(trimethylphosphonio)- η^5 -cyclohexadienyl]-ruthenium(II)- | 228 | $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{F}_{12}\text{P}_6\text{Ru}$ (773.1) | Ber. 27.96 Gef. 27.45 | 5.49 5.11 | 13.07 12.17 | |
| 7 | (Dimethylphenylphosphan)[6-(dimethylphenylphosphonio)- η^5 -cyclohexadienyl](trimethylphosphan)(triphenylphosphan)-ruthenium(II)- | 164 | $\text{C}_{43}\text{H}_{52}\text{F}_{12}\text{P}_6\text{Ru}$ (1083.8) | Ber. 47.65 Gef. 47.07 | 4.85 5.01 | 9.33 9.33 | |
| 8 | Bis(trimethylphosphan)[6-(trimethylphosphonio)- η^5 -cyclohexadienyl](triphenylphosphan)-ruthenium(II)- | 228 | $\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{F}_{12}\text{P}_6\text{Ru}$ (957.7) | Ber. 41.30 Gef. 41.14 | 5.05 5.07 | 10.53 10.33 | |
| 11 | Bis(trimethylphosphan)[6-(trimethylphosphonio)- η^5 -cyclohexadienyl]-[tris(dimethylamino)phosphan]ruthenium(II)- | 185 | $\text{C}_{21}\text{H}_{51}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{P}_6\text{Ru}$ (860.6) | Ber. 29.30 Gef. 29.14 | 5.99 6.21 | 11.74 11.21 | 4.88 4.91 |
| 13 | (Acetonitril)bis(trimethylphosphan)-[6-(trimethylphosphonio)- η^5 -cyclohexadienyl]ruthenium(II)- | 192 | $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{F}_{12}\text{NP}_5\text{Ru}$ (738.5) | Ber. 27.65 Gef. 27.76 | 4.92 5.34 | 13.69 13.18 | 1.90 1.63 |
| 14 | (Benzol)tris(trimethylphosphan)ruthenium(II)- | | $\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{F}_{12}\text{P}_5\text{Ru}$ (697.4) | Ber. 25.83 Gef. 25.31 | 4.78 4.65 | 14.49 13.78 | |
| 15 | (Benzol)bis(trimethylphosphan)(triphenylphosphan)ruthenium(II)- | | $\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{F}_{12}\text{P}_5\text{Ru}$ (883.6) | Ber. 40.76 Gef. 40.49 | 4.46 4.54 | 11.44 11.26 | |
| 16 | (Benzol)(methylidiphenylphosphan)-(trimethylphosphan)(triphenylphosphan)ruthenium(II)- | | $\text{C}_{40}\text{H}_{43}\text{F}_{12}\text{P}_5\text{Ru}$ (1007.8) | Ber. 44.45 Gef. 43.61 | 4.38 4.47 | 10.03 10.18 | |
| 17 | (Benzol)(dimethylphenylphosphan)-(trimethylphosphan)-(triphenylphosphan)ruthenium(II)- | | $\text{C}_{35}\text{H}_{41}\text{F}_{12}\text{P}_5\text{Ru}$ (945.7) | Ber. 47.67 Gef. 47.69 | 4.31 4.54 | | |
| 20 | Bis(acetonitril)-(benzol)(trimethylphosphan)ruthenium(II)- | 173 | $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{P}_3\text{Ru}$ (627.5) | Ber. 24.88 Gef. 24.72 | 3.38 3.76 | 16.11 15.72 | 4.49 3.88 |

Nach Zugabe von 10 ml Ether erhält man einen hellgrauen Niederschlag, der 3mal mit je 5 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie für **8**, **11** beschrieben. Ausb. 306 mg (83%). Analytische Daten und Leitfähigkeitswert: Tab. 4.

Darstellung der Komplexe $[C_6H_6Ru(PMe_3)(PR_3)PR'_3](PF_6)_2$ (**14** – **17**): Eine Lösung von 0.50 mmol **5** – **8** in 4 ml Methanol wird im Fall von **5** bzw. **8** mit 117 μ l (1.0 mmol), im Fall von **6** bzw. **7** mit 585 μ l (5.0 mmol) CF_3CO_2H versetzt und 20 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 5 ml Ether bildet sich ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert, mit Ether gewaschen, in 2 ml Nitromethan gelöst und mit Ether gefällt wird. Ausb. 80–90%. Analytische Daten: Tab. 4.

Die Umsetzungen von **11** bzw. **13** mit CF_3CO_2H werden unter den gleichen Bedingungen, wie für **14**, **15** beschrieben, durchgeführt, ergeben jedoch kein einheitliches Produkt. Die in den Produktgemischen enthaltenen Komplexe **18** und **19** wurden NMR-spektroskopisch charakterisiert.

$[C_6H_6Ru(PMe_3)(CH_3CN)_2](PF_6)_2$ (**20**): Eine Lösung von 249 mg (0.42 mmol) **12** in 3 ml Acetonitril wird tropfenweise mit 98 μ l (1.0 mmol) PMe_3 versetzt. Nach 5 min Rühren bei Raumtemp. gibt man 15 ml Ether zu und rührt solange, bis sich das zunächst ausfallende Öl zu einem gelben Pulver verfestigt. Dieses wird aus Aceton/Ether umkristallisiert. Ausb. 208 mg (79%). Analytische Daten und Leitfähigkeitswert: Tab. 4. – IR (KBr): $\nu(CN) = 2300$ und 2325 cm^{-1} .

- ¹⁾ III. Mittell.: R. Werner und H. Werner, Chem. Ber. **116**, 2074 (1983).
- ²⁾ S. G. Davies, M. L. H. Green und D. M. P. Mingos, Tetrahedron **34**, 3047 (1978).
- ³⁾ P. L. Pauson, J. Organomet. Chem. **200**, 207 (1980).
- ⁴⁾ G. Jaouen in Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis (H. Alper Ed.), Vol. II S. 105, Academic Press, London 1978.
- ⁵⁾ S. G. Davies, Organotransition Metal Chemistry: Applications to Organic Synthesis, Kap. 4 Pergamon Press, Oxford-New York-Toronto-Sydney-Paris-Frankfurt 1982.
- ⁶⁾ H. Werner und R. Werner, Angew. Chem. **90**, 721 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 683 (1978); J. Organomet. Chem. **174**, C63, C67 (1979); **194**, C7 (1980).
- ⁷⁾ R. Werner und H. Werner, Chem. Ber. **115**, 3781 (1982).
- ⁸⁾ H. Werner, Pure Appl. Chem. **54**, 177 (1982).
- ⁹⁾ R. Werner und H. Werner, Angew. Chem. **93**, 826 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 793 (1981).
- ¹⁰⁾ H. Werner, R. Werner, R. Weinand und K. Zenkert, unveröffentlichte Untersuchungen; siehe auch R. Werner, Dissertation, Univ. Würzburg 1982.
- ¹¹⁾ P. J. Domaille, S. D. Ittel, J. P. Jesson und D. A. Sweigart, J. Organomet. Chem. **202**, 191 (1980).
- ¹²⁾ R. Werner und H. Werner, J. Organomet. Chem. **210**, C11 (1981).
- ¹³⁾ H. Werner und R. Werner, Chem. Ber. **115**, 3766 (1982).
- ¹⁴⁾ M. A. Bennett und A. K. Smith, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 233.
- ¹⁵⁾ M. A. Bennett, T. W. Matheson, G. B. Robertson, W. L. Steffen und T. W. Turney, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 32; M. A. Bennett, persönliche Mitteilung.
- ¹⁶⁾ I. U. Khand, P. L. Pauson und W. E. Watts, J. Chem. Soc. C **1969**, 2024.
- ¹⁷⁾ D. R. Robertson, I. W. Robertson und T. A. Stephenson, J. Organomet. Chem. **202**, 309 (1980).
- ¹⁸⁾ H. Werner, R. Werner und Ch. Burschka, Chem. Ber. **117**, 152 (1984), nachstehend.
- ¹⁹⁾ R. H. Crabtree und A. J. Pearman, J. Organomet. Chem. **141**, 325 (1977).
- ²⁰⁾ H. Werner, R. Feser und R. Werner, J. Organomet. Chem. **181**, C7 (1979).

[101/83]