

Preliminary communication

UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIVITÄT VON METALL- π -KOMPLEXEN

XXXIV*. SYNTHESE DIKATIONISCHER η^5 -DIENYLPHOSPHONIUM-RUTHENIUM(II)-KOMPLEXE $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{PR}_3)\text{RuL}_3]^{2+}$ UND IHRE REAKTION ZU $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuL}_3]^{2+}$

R. WERNER und H. WERNER*

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, 8700 Würzburg (B.R.D.)
(Eingegangen den 2. Februar 1981)

Summary

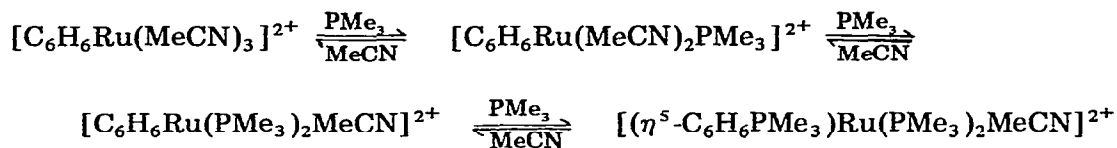
Stable salts of the η^5 -cyclohexadienylphosphoniumruthenium(II) complexes $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{PR}_3)\text{RuL}_3]^{2+}$ ($\text{PR}_3 = \text{PMe}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}$; $\text{L}_3 = (\text{PMe}_3)_3, (\text{PMe}_3)_2\text{PPh}_3, (\text{PMe}_3)(\text{PPh}_3)\text{PMe}_2\text{Ph}, (\text{PMe}_3)_2\text{P}(\text{NMe}_2)_3, (\text{PMe}_3)_2\text{MeCN}$) are obtained from $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuClL}_2]\text{PF}_6$, $\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}_2(\text{L})$ or $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{MeCN})_3](\text{PF}_6)_2$ and excess phosphine. At low temperature, both the ^1H and ^{31}P NMR spectra indicate a restricted rotation around the metal-to-ring bond. The reaction of $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{PR}_3)\text{RuL}_3]^{2+}$ with CF_3COOH leads to elimination of the phosphonium- PR_3 group and formation of the dications $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuL}_3]^{2+}$ ($\text{L}_3 = (\text{PMe}_3)_3, (\text{PMe}_3)_2\text{PPh}_3, (\text{PMe}_3)_2\text{MeCN}$).

Wir haben uns in letzter Zeit für die Reaktivität der Kationen $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}(\text{L})\text{L}']^+$ interessiert, deren Salze z.B. mit BF_4^- oder PF_6^- als Anionen geeignete Ausgangsverbindungen für die Darstellung der Lewis-basischen Ruthenium(0)-Komplexe $\text{C}_6\text{H}_6\text{RuLL}'$ sind [2,3]. Als Liganden L und L' können dabei tertiäre Phosphane, Phosphite oder Olefine verwendet werden. Die Hexafluorophosphate $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}(\text{L})\text{L}']\text{PF}_6$ erhält man vorteilhaft aus den Dichloriden $\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}_2(\text{L})$ [4], wenn man diese mit L' in Gegenwart von NH_4PF_6 umsetzt.



*Für XXXIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

Ähnlich wie die Monokationen $\text{RuCl}(\text{PR}_3)\text{PR}'_3]^+$ verhält sich der von Bennett und Smith [4] beschriebene dikationische Tris(acetonitril)-Komplex $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{MeCN})_3]^{2+}$ gegenüber PMe_3 . In Nitromethan oder Aceton isoliert man den η^5 -Dienylphosphonium-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{PMe}_3)\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{MeCN}](\text{PF}_6)_2$ (V). Die Zwischenstufen dieser reversibel verlaufenden Substitutions- und Additionsreaktion sind in CD_3NO_2 $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisbar.

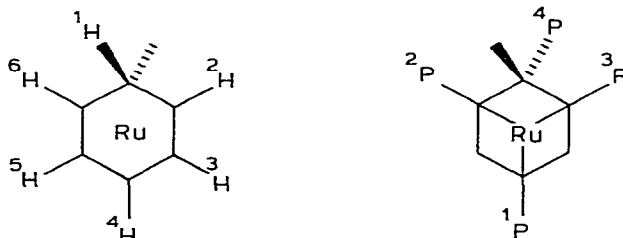


Die Komplexe I–V sind farblose, ziemlich luftstabile und in polaren Solvenzien gut lösliche Feststoffe. Ihre Leitfähigkeit in Nitromethan entspricht der von 1/2-Elektrolyten. Die Annahme einer *exo*-Stellung des Phosphansubstituenten am Cyclohexadienylring wird durch die IR- und NMR-Daten gestützt. In den IR-Spektren beobachtet man unterhalb 2850 cm^{-1} keine CH-Valenzschwingung, wie es bei Vorliegen eines *exo*-ständigen CH-Wasserstoffatoms am sp^3 -C-Atom eines Dienylsystems zu erwarten wäre. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren im Bereich der Cyclohexadienylprotonen stimmen darüberhinaus sehr gut mit denen ähnlicher Metallkomplexe mit einem $\text{C}_6\text{H}_6\text{R}_{\text{exo}}$ -Liganden überein [8].

Die NMR-Signale der an das Zentralatom koordinierten Phosphanliganden sind bei Raumtemperatur sowohl in den ^1H - als auch in den ^{31}P -NMR-Spektren sehr breit und schlecht aufgelöst. Beim Abkühlen der Lösungen in CD_3NO_2 auf -30°C erhält man jedoch scharfe und leicht zuzuordnende Signalgruppen (siehe Tab. 1 und 2), die zumeist als Spektren erster Ordnung interpretiert werden können.

TABELLE 1

$^1\text{H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE I–V, IN CD}_3\text{NO}_2$ (δ in ppm, J in Hz; d, Dublett; m, Multipllett; br, breites Signal)



Komplex	^1H	$^{2,6}\text{H}$	$^{3,5}\text{H}$	^4H	$^1\text{PR}_3$	$^2\text{PR}'_3$	$^3\text{PR}''_3$	$^4\text{PR}'''_3$	$^2J(^4\text{PH})$
I ^a	3.95	3.20	5.20	5.85	1.50 br	1.50 br	1.50 br	1.65 d	13.6
II ^a	3.73	3.32	5.07	5.77	1.53 br	7.53 m	1.53 br	1.65 d	13.6
III ^a	3.60	3.25	5.20	5.55	1.18 br	7.50 m	2.00 ^b br	1.86 br	
IV ^a	3.85	3.22	5.22	5.19	1.71 br ^c	2.61 d ^d	7.50 m	7.50 m	
V ^{a,b}	3.65	2.40	5.06	6.05	1.70 br ^e	—	1.71 br ^c	1.71 d	13.6
							1.70 br ^e	1.70 d	13.6

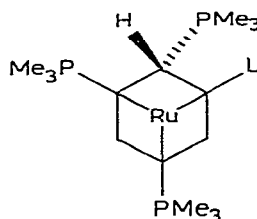
^aSignale für ^1H , $^{2,6}\text{H}$, $^{3,5}\text{H}$ und ^4H bei Raumtemperatur stets Multipletts. ^bSignal für CH_3CN bei $\delta = 2.28$ s. ^cBei -32°C : zwei Signale für die Protonen von PR_3 und PR''_3 bei $\delta = 1.41$ d, $^2J(\text{PH}) = 8.7$ und $\delta = 1.98$ d, $^2J(\text{PH}) = 8.4$; $^dJ(\text{PH}) = 9.8$. ^eBei -32°C : zwei Signale für die Protonen von PR_3 und PR''_3 bei $\delta = 1.37$ d, $^2J(\text{PH}) = 9.6$ und $\delta = 1.92$ d, $^2J(\text{PH}) = 8.8$.

TABELLE 2

³¹P-NMR-DATEN DER KOMPLEXE I–V, IN CD₃NO₂ BEI –30°C (δ in ppm, J in Hz; d, Dublett; t, Triplet; m, Multiplet)

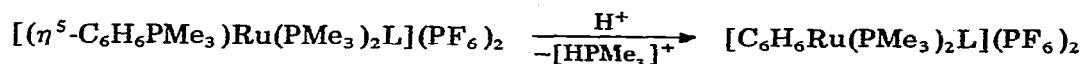
Komplex	¹ PR ₃	² PR' ₃	³ PR'' ₃	⁴ PR''' ₃
I	–7.93 dt J(¹ P ^{2,3} P) = 32.0 J(¹ P ⁴ P) = 20.8	–0.44 dd J(¹ P ^{2,3} P) = 32.0 J(^{2,3} P ⁴ P) = 25.3	= ² PR' ₃	24.78 dt J(¹ P ⁴ P) = 20.8 J(^{2,3} P ⁴ P) = 25.3
II	–13.31 ddd J(¹ P ² P) = 23.8 J(¹ P ³ P) = 37.2 J(¹ P ⁴ P) = 17.9	32.83 ddd J(¹ P ² P) = 23.8 J(² P ³ P) = 37.2 J(² P ⁴ P) = 29.8	–2.13 dt J(^{1,2} P ³ P) = 37.2 J(³ P ⁴ P) = 17.9	25.60 dt J(^{1,3} P ⁴ P) = 17.9 J(² P ⁴ P) = 29.8
III	–2.71 m	31.85 ddd J(¹ P ² P) und J(² P ³ P) = 25.3 und 38.7 J(² P ⁴ P) = 28.3	–2.71 m	19.50 ddd J(¹ P ⁴ P) und J(³ P ⁴ P) = 16.4 und 19.4 J(² P ⁴ P) = 28.3
IV	127.74 ddd J(¹ P ² P) = 40.2 J(¹ P ³ P) = 34.2 J(¹ P ⁴ P) = 14.9	127.74 ddd J(¹ P ² P) = 40.2 J(² P ³ P) = 46.9 J(² P ⁴ P) = 32.8	–3.87 ddd J(¹ P ³ P) = 34.2 J(² P ³ P) = 46.9 J(³ P ⁴ P) = 24.6	25.44 ddd J(¹ P ⁴ P) = 14.9 J(² P ⁴ P) = 32.8 J(³ P ⁴ P) = 24.6
V	–5.71 dd J(¹ P ³ P) = 35.0 J(¹ P ⁴ P) = 17.9	–	4.32 dd J(¹ P ³ P) = 35.0 J(³ P ⁴ P) = 17.9	23.52 t J(^{1,3} P ⁴ P) = 17.9

Wir nehmen an, dass die durch die Veränderungen in den NMR-Spektren angedeutete Dynamik der η⁵-Dienylphosphonium-Komplexe auf eine bei tieferen Temperaturen eingeschränkte Drehbarkeit des Ringliganden um die Metall–Ring-Bindung zurückzuführen ist. Unterhalb –30°C sind die drei am Metall gebundenen PMe₃-Gruppen in I (im Verhältnis 2/1) und die beiden PMe₃-Liganden in II, IV und V nicht äquivalent. Vermutlich liegen die Komplexkationen in diesem Temperaturbereich in Form eines einzigen, nahezu starren Konformeren vor, wobei aus sterischen Gründen eine Anordnung gemäss (A) begünstigt erscheint.



(A)

Die Phosphangruppe, die am Cyclohexadienylring gebunden und in die Dynamik der Komplexkationen nicht einbezogen ist, kann durch Reaktion der Salze $[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{PMe}_3)\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{L}](\text{PF}_6)_2$ mit Trifluoressigsäure überraschend leicht abgespalten werden. In Nitromethan entstehen auf diese Weise quantitativ die Hexafluorophosphate der dikationischen Komplexe $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{L}]^{2+}$



(VI, L = PMe₃; VII, L = PPh₃; VIII, L = MeCN)

VI–VIII bilden farblose bzw. blaugelbe Kristalle, deren Eigenschaften mit denen der Komplexe I–V weitgehend übereinstimmen. Die NMR-Daten sind in Tab. 3 zusammengefasst.

TABELLE 3

¹H- UND ³¹P-NMR-DATEN DER KOMPLEXE VI–VIII, IN CD₃NO₂ (δ in ppm, J in Hz; s, Singulett; d, Dublett; t, Triplett; qu, Quartett; m, Multipllett; vc, virtuell koppelnd; vt, virtuelles Triplett)

Komplex	C ₆ H ₆	³ J(PH)	PMe ₃	J'(PH)	PPh ₃	PMe ₃	PPh ₃
VI	6.60 qu	0.8	1.88 vc	9.6	—	1.35 s	—
VII	6.47 qu	0.7	1.65 vt	10.0	7.67 m	-4.05 d ^a	30.34 t ^a
VIII ^b	6.40 t	0.8	1.85 vt	10.6	—	4.86 s	—

^aJ(PP) = 44.2. ^bSignal für CH₃CN bei δ = 2.57 t, ⁵J(PH) = 1.2.

Über die Addition tertiärer Phosphane an metallgebundene Aromaten ist in jüngster Zeit von zwei Arbeitskreisen berichtet worden. Sweigart und Mitarbeiter haben Reaktionen der Sandwichkomplexe [M(C₆H₆)₂]²⁺ (M = Fe, Ru, Os) mit PR₃ (R = n-Bu, Ph, *p*-C₆H₄Me) untersucht [9] und die Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit der η⁵-Dienylphosphonium-Kationen [(η⁵-C₆H₆PR₃)M(η⁶-C₆H₆)]²⁺ vom Metall bestimmt [10]. Die kinetischen Daten weisen auf einen direkten Angriff des Phosphans am Sechsring hin [10]. Ein ähnlicher Reaktionsverlauf wird für die Bildung der Rhodium-Komplexe [(η⁵-C₆H₆PR₃)Rh(η⁵-C₅Me₄Et)]²⁺ postuliert [11].

Von Halbsandwich-Komplexen des Typs [C₆R₆RuL₃]²⁺ mit P-Donoren als Liganden ist bisher nur ein Vertreter mit R = Me und L = P(OMe)₃ bekannt [12]. Er entsteht aus der thermolabilen, nur bei tiefen Temperaturen isolierbaren Aceton-Verbindung [C₆Me₆Ru(Me₂CO)₃]²⁺ und Trimethylphosphit. Die Protolyse der η⁵-Dienylphosphonium-Komplexe ist der erste allgemein anwendbare Weg zur Darstellung der Dikationen [C₆R₆RuL₃]²⁺, deren PF₆-Salze zumindest mit L₃ = (PMe₃)₃, (PMe₃)₂PPh₃ und (PMe₃)₂MeCN erstaunlich stabil sind und ein interessantes Reaktionsverhalten, vor allem gegenüber anionischen Nucleophilen, versprechen.

Dank. Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der Firmen BASF AG, Ludwigshafen, und DEGUSSA, Hanau, unterstützt. Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C.P. Kneis danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren, Herrn Professor M.A. Bennett für wertvolle Diskussionsbeiträge.

Literatur

- H. Werner und Th. Demberger, *J. Organometal. Chem.*, 198 (1980) 97.
- H. Werner und R. Werner, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 683.
- H. Werner und R. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 174 (1979) C63.
- M.A. Bennett und A.K. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1974) 233.
- D.R. Robertson, T.A. Stephenson und T. Arthur, *J. Organometal. Chem.*, 162 (1978) 121.
- R. Werner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- H. Werner, R. Feser und R. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 181 (1979) C7.
- I.U. Khand, P.L. Pauson und W.E. Watts, *J. Chem. Soc. C*, (1969) 2024.
- S.G. Davis, L.S. Gelfand und D.A. Sweigart, *Chem. Commun.*, (1979) 762.
- P.J. Domaille, S.D. Ittel, J.P. Jesson und D.A. Sweigart, *J. Organometal. Chem.*, 202 (1980) 309.
- N.A. Bailey, E.H. Blunt, G. Fairhurst und C. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1980) 829.
- M.A. Bennett, T.W. Matheson, G.B. Robertson, W.L. Steffen und T.W. Turney, *Chem. Commun.*, (1979) 32; M.A. Bennett, persönliche Mitteilung.