

Studien zur C–H-Aktivierung

IV *. Inter- und Intra-molekulare C–H-Aktivierung mit Komplexfragmenten des Typs $[C_6R_6M(L)]$ (M = Ru, Os) **

H. Werner *, H. Kletzin und K. Roder

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

(Eingegangen den 25. April 1988)

Abstract

The dihydrido ruthenium and osmium complexes $C_6H_6RuH_2(PPr^i_3)$, $C_6Me_6RuH_2[P(OR)_3]$ (R = Me, Prⁱ) and $C_6H_6OsH_2(PPr^i_3)$ can be obtained from the corresponding dihalogeno derivatives $C_6R_6MX_2(L)$ (X = Cl, I) and $NaBH_4$ or $Na[AlH_2(OC_2H_4OMe)_2]$. Photolysis, in presence of benzene and toluene, of $C_6H_6RuH_2(PPr^i_3)$ or $C_6Me_6RuH_2(PMe_3)$ gives the hydrido(phenyl) and hydrido(tolyl) complexes, $C_6H_6RuH(C_6H_4R)(PPr^i_3)$ or $C_6Me_6RuH(C_6H_4R)(PMe_3)$ (R = H, Me) in 35–63% yield. $C_6H_6RuH(C_6H_4Me)(PPr^i_3)$ or $C_6Me_6RuH(C_6H_4Me)(PMe_3)$ can also be prepared from $C_6H_6RuBr(C_6H_4Me)(PPr^i_3)$ or $C_6Me_6RuBr(C_6H_4Me)(PMe_3)$ and $NaBH_4$ in ethanol. Photolysis of $C_6H_6RuH_2(PPr^i_3)$ in cyclohexane, hexane or mesitylene leads to the formation of the four-membered metallaheterocycle $C_6H_6(H)RuCH_2CH(CH_3)PPr^i_2$ which can be isolated as a pair of diastereoisomers. It reacts smoothly with C_6H_6 , C_6D_6 and C_6H_5Me in the dark to give the corresponding aryl(hydrido)ruthenium compounds $C_6H_6RuH(C_6H_4R)(PPr^i_3)$ (R = H, Me) and $C_6H_6RuD(C_6D_5)(PPr^i_3)$ in almost quantitative yield. In contrast to $C_6H_6RuH_2(PPr^i_3)$, the corresponding osmium complex $C_6H_6OsH_2(PPr^i_3)$ is photochemically inert. $C_6H_6OsH(C_6H_5)(PPr^i_3)$, $C_6H_6OsH(C_6H_5)(PMe_3)$ and $C_6H_6OsD(C_6D_5)(PMe_3)$ have been obtained from the reaction of $C_6H_6OsI_2(PR_3)$ (R = Me, Prⁱ) with $NaC_{10}H_8$ in THF/ C_6H_6 or C_6D_6 , by the classical Chatt route.

* Für III. Mitteilung siehe Ref. 12. Die Ergebnisse sind Teile der Dissertationen von H. Kletzin, Universität Würzburg 1984, und von K. Roder, Universität Würzburg, 1987.

** Herrn Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet.

Zusammenfassung

Die Dihydridoruthenium- und -osmium-Komplexe $C_6H_6RuH_2(PPr_3^i)$, $C_6Me_6RuH_2[P(OR)_3]$ ($R = Me, Pr^i$) und $C_6H_6OsH_2(PPr_3^i)$ werden aus den entsprechenden Dihalogenometall-Derivaten $C_6R_6MX_2(L)$ ($X = Cl, I$) und $NaBH_4$ oder $Na[AlH_2(OC_2H_4OMe)_2]$ synthetisiert. Bei Photolyse in Gegenwart von Benzol oder Toluol reagieren die Verbindungen $C_6H_6RuH_2(PPr_3^i)$ und $C_6Me_6RuH_2(PMe_3)$ zu den Hydrido(phenyl)- und Hydrido(tolyl)-Komplexen $C_6H_6RuH(C_6H_4R)(PPr_3^i)$ und $C_6Me_6RuH(C_6H_4R)(PMe_3)$ ($R = H, Me$) mit einer Ausbeute von 35–63%. $C_6H_6RuH(C_6H_4Me)(PPr_3^i)$ und $C_6Me_6RuH(C_6H_4Me)(PMe_3)$ sind ebenfalls aus $C_6H_6RuBr(C_6H_4Me)(PPr_3^i)$ bzw. $C_6Me_6RuBr(C_6H_4Me)(PMe_3)$ und $NaBH_4$ in Ethanol zugänglich. Die Photolyse von $C_6H_6RuH_2(PPr_3^i)$ in Cyclohexan, Hexan oder Mesitylen führt zur Bildung des viergliedrigen Metallheterocyclus $C_6H_6(H)RuCH_2CH(CH_3)PPr_2^i$, der als Diastereomerenpaar isoliert wird. Er reagiert mit C_6H_6 , C_6D_6 und Toluol im Dunklen sehr rasch und quantitativ zu den entsprechenden Aryl(hydrido)ruthenium-Verbindungen $C_6H_6RuH(C_6H_4R)(PPr_3^i)$ ($R = H, Me$) und $C_6H_6RuD(C_6D_5)(PPr_3^i)$. Im Gegensatz zu $C_6H_6RuH_2(PPr_3^i)$ ist der entsprechende Osmiumkomplex $C_6H_6OsH_2(PPr_3^i)$ photochemisch inert. Die Synthese von $C_6H_6OsH(C_6H_5)(PPr_3^i)$, $C_6H_6OsH(C_6H_5)(PMe_3)$ und $C_6H_6OsD(C_6D_5)(PMe_3)$ gelingt ausgehend von $C_6H_6OsI_2(PR_3)$ ($R = Me, Pr^i$) und $NaC_{10}H_8$ in THF/ C_6H_6 oder C_6D_6 nach der klassischen Chatt-Methode.

Dem Problem der C–H-Aktivierung durch koordinativ ungesättigte Übergangsmetallverbindungen kommt gegenwärtig weltweit ein großes Interesse zu. In einer bahnbrechenden Arbeit hatten Chatt und Davidson bereits 1965 gezeigt [1], daß ein auf reduktivem Weg in situ erzeugtes 16-Elektronen-Fragment $[RuL_4]$ ($L_2 = 1,2-C_2H_4(PMe_2)_2$) aromatische C–H-Bindungen spaltet und mit Benzol oder Naphthalin entsprechende Aryl(hydrido)metall-Komplexe bildet. Etwas später fanden Green und Mitarbeiter [2,3], daß sich das bei der Thermolyse oder Photolyse von $(C_5H_5)_2WH_2$ entstehende Wolframocen $[(C_5H_5)_2W]$ ähnlich verhält und sowohl zur Spaltung von aromatischen sp^2 -C–H- als auch von benzylicischen sp^3 -C–H-Bindungen befähigt ist. Bergman [4] und Graham [5] zeigten schließlich in jüngster Zeit, daß auch gesättigte, unsubstituierte Kohlenwasserstoffe mit den photochemisch gebildeten Iridiumverbindungen $[C_5Me_5Ir(L)]$ ($L = PMe_3, CO$) unter oxidativer Addition reagieren und diese 16-Elektronen-Teilchen unter geeigneten Bedingungen sogar eine Aktivierung von Methan bewirken [6,7].

Wir hatten im Zusammenhang mit Studien zur Metall-Basizität von Halbsandwich-Komplexen [8] Rutheniumverbindungen des Typs $C_6Me_6RuH_2(PR_3)$ hergestellt [9] und zunächst ihre Reaktivität gegenüber Elektrophilen untersucht [10]. Dabei beobachteten wir, daß sich diese Dihydrido-Verbindungen photochemisch ähnlich wie die Iridium-Analoga $C_5Me_5IrH_2(PR_3)$ verhalten und in Gegenwart von Benzol und Toluol entsprechende Aryl(hydrido)metall-Komplexe bilden. In der vorliegenden Arbeit berichten wir ausführlich über diese Untersuchungen und weisen zugleich auf eine reduktive Methode zur Erzeugung der 16-Elektronen-Fragmente $[C_6H_6Os(PR_3)]$ ($R = Me, Pr^i$) hin. Über einige der Ergebnisse liegen bereits zwei Kurzmitteilungen vor [11,12].

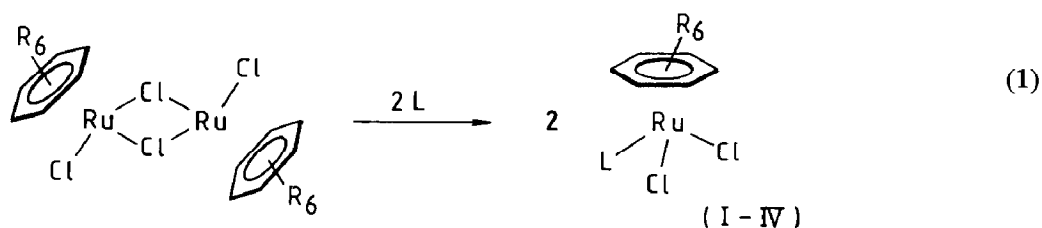
Synthese der Dihydrido-Komplexe $C_6R_6MH_2(L)$ ($M = Ru, Os$)

Die Hexamethylbenzoleruthenium-Verbindungen $C_6Me_6RuH_2(PR_3)$ ($PR_3 = PMe_3, PMePh_2, PPh_3$) sind durch Reaktion der Bis(trifluoracetato)-Komplexe $C_6Me_6Ru(OCOCF_3)_2(PR_3)$ mit $Na[AlH_2(OC_2H_4OMe)_2]$ (Red-al) erhältlich [9]. Eine noch einfachere Synthese geht von den Dichloro-Derivaten $C_6Me_6RuCl_2(PR_3)$ aus, die nach bekannten Methoden [13,14] aus dem chloroverbrückten Zweikernkomplex $[C_6Me_6RuCl_2]_2$ hergestellt werden. Auf gleichem Wege (siehe Gl. 1 und 2) gelingt die Darstellung der vorher noch nicht beschriebenen Verbindungen $C_6H_6RuCl_2(L)$ (I, II), $C_6Me_6RuCl_2[P(OR)_3]$ (III, IV) und $C_6H_6OsI_2(PPr_3^i)$ (V). Es handelt sich bei ihnen ausnahmslos um rote bzw. orangefarbene, luftstabile Feststoffe, die durch Elementaranalysen und Massenspektren charakterisiert sind.

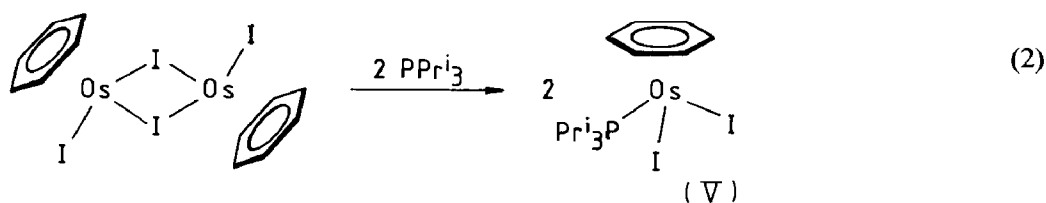
Für die Umwandlung der Dichloro-Verbindungen in die Dihydrido-Komplexe (Gl. 3) hat sich im Fall von I und V Red-al in Toluol, im Fall von III und IV $NaBH_4$ in Ethanol bewährt. Nach chromatographischer Reinigung und anschließender Umkristallisation aus Pentan bzw. Hexan erhält man farblose, luftempfindliche Kristalle, die unter Argon bei $0^\circ C$ auch längere Zeit gelagert werden können. Die Umsetzungen von II mit $NaBH_4$ oder Red-al liefern nur Zersetzungsprodukte.

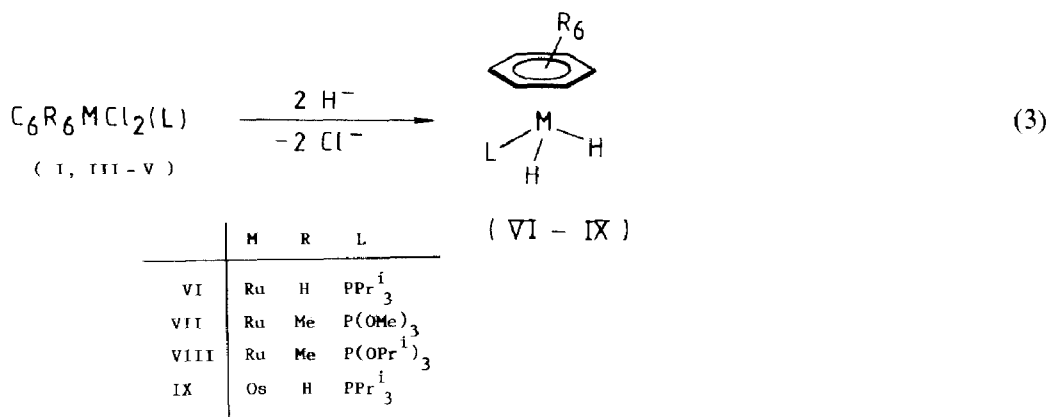
Die 1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen VI–IX sind zusammen mit denen von I–V in Tab. 1 angegeben. Charakteristisch für die 1H -NMR-Spektren der Dihydrido-Komplexe ist ein Signal im Hochfeldbereich bei $\delta -10.5$ bis -11.5 , das durch PH-Kopplung in ein Dublett aufgespalten ist.

Die für die photochemischen Studien neben VI–IX ebenfalls verwendete Trimethylphosphan-Verbindung $C_6Me_6RuH_2(PMe_3)$ (X) ist, wie oben schon erwähnt, aus $C_6Me_6RuCl_2(PMe_3)$ und Red-al zugänglich [9]. Bricht man diese Reaktion nach

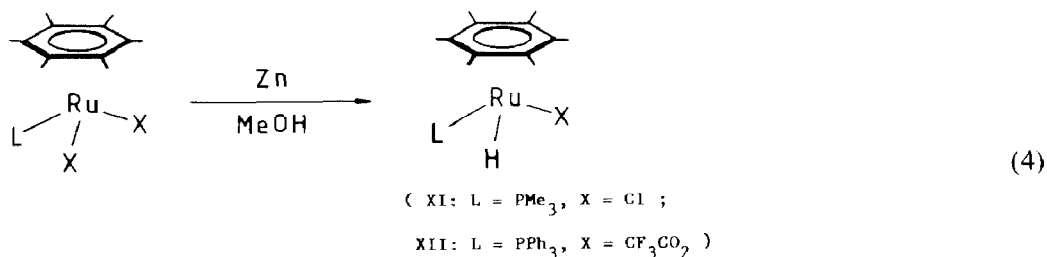


	R	L
I	H	PPr_3^i
II	H	$P(OPr^i)_3$
III	Me	$P(OMe)_3$
IV	Me	$P(OPr^i)_3$





kurzer Zeit ab, so kann neben X auch der Monohydrido-Komplex $C_6Me_6RuHCl(PMe_3)$ (XI) NMR-spektroskopisch nachgewiesen und chromatographisch von X abgetrennt werden. Seine Darstellung gelingt in wesentlich besserer Ausbeute in Anlehnung an eine von Vitulli et al. entwickelte Methode, die auf der Umsetzung der Dichloro-Verbindung mit Zinkstaub in Methanol beruht [15]. Auf analoge Weise (siehe Gl. 4) ist auch der Hydrido(trifluoroacetato)-Komplex $C_6Me_6RuH(OCOCF_3)(PPh_3)$ (XII) erhältlich. XI und XII sind gelbe, relativ luftstabile Feststoffe, deren NMR-Daten in Tab. 2 angegeben sind.



Photochemische Reaktionen der Dihydrido-Komplexe $C_6R_6RuH_2(L)$

Für die Versuche zur C-H-Aktivierung haben sich von den Dihydrido-Verbindungen VI-X die Phosphanruthenium-Komplexe VI und X als am geeignetsten erwiesen. Bei UV-Bestrahlung von Benzollösungen von VI und X bei Raumtemperatur bilden sich nach wenigen Stunden praktisch quantitativ die entsprechenden Hydrido(phenyl)Komplexe XIII und XIV (siehe Gl. 5). Ausgehend von VI entsteht in C_6D_6 die Deuterioruthenium-Verbindung $C_6H_6RuD(C_6D_5)(PPR_3^i)$ (XIIIa). Wichtigste Voraussetzung für einen eindeutigen Reaktionsverlauf ist in jedem Fall die Verwendung analysenreiner Ausgangssubstanzen, da selbst in Gegenwart sehr kleiner Mengen von Verunreinigungen ein vollständiger Umsatz erschwert wird. Die Bestrahlungsdauer hängt stark von der Konzentration der Lösung ab. Diese sollte nicht zu groß sein (ca. 0.1 bis 0.2 mmol VI bzw. X in 3-5 ml Benzol), da sonst nicht näher identifizierbare Nebenprodukte entstehen, die die Bildungsgeschwindigkeit von XIII und XIV vermindern. Beide Hydrido(phenyl)-Komplexe sind farblose bzw.

Tabelle 1

¹H- und ³¹P-NMR-Daten der Komplexe I–IX und XIX (Solvens für I–V und XIX CDCl₃, sonst C₆D₆; ¹H: δ in ppm, TMS intern; ³¹P: δ in ppm, 85% H₃PO₄ extern; *J* in Hz)

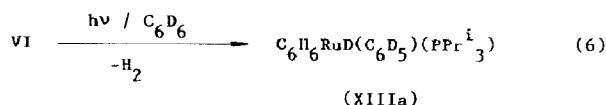
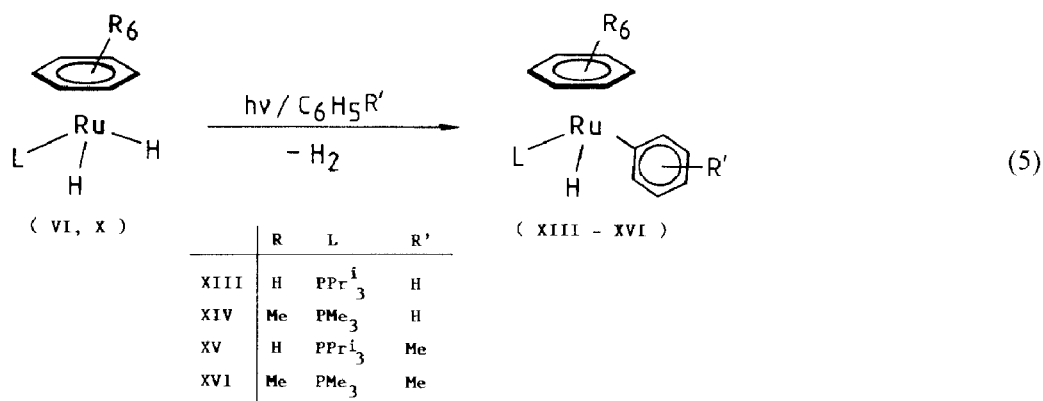
Komplex	¹ H-NMR						³¹ P-NMR δ
	δ(C ₆ R ₆)	<i>J</i> (PH)	δ(PR ₃)	<i>J</i> (PH)	δ(MH)	<i>J</i> (PH)	
I	5.80(d)	0.5	2.79(m)	[PCH]			40.28(s)
			1.33(dd) ^a	[CH ₃]	13.0		
II	5.63(d)	0.4	4.97(m)	[OCH]			104.33(s)
			1.30(d) ^b	[CH ₃]			
III	2.03(d)	1.2	3.73(d)	[OCH ₃]	10.4		120.34(s)
IV	2.02(d)	1.1	5.00(m)	[OCH]			107.83(s)
			1.27(d) ^b	[CH ₃]			
V	6.00(d)	0.8	3.17(m)	[PCH]			
			1.33(dd) ^d	[CH ₃]	13.2		
VI	5.28(m)		1.69(m)	[PCH]		–10.44(d)	43.0
			1.13(dd) ^b	[CH ₃]	12.6		
VII	2.29(d)	0.7	3.54(d)	[OCH ₃]	12.0	–11.43(d)	48.0
VIII	2.34(s,br)		4.87(m)	[OCH]		–11.50(d)	48.0
			1.34(d) ^b	[CH ₃]			
IX	4.97(dt) ^d	0.5	1.83(m)	[PCH]		–11.53(d)	36.5
			1.14(dd) ^e	[CH ₃]	13.0		
XIX	5.83(s)		2.87(m)	[PCH]			36.52(s)
			1.38(dd) ^a	[CH ₃]	13.0		

^a *J*(HH) 7.0 Hz. ^b *J*(HH) 6.2 Hz. ^c In off-resonance Triplett. ^d *J*(HH) 0.5 Hz. ^e *J*(HH) 7.5 Hz.

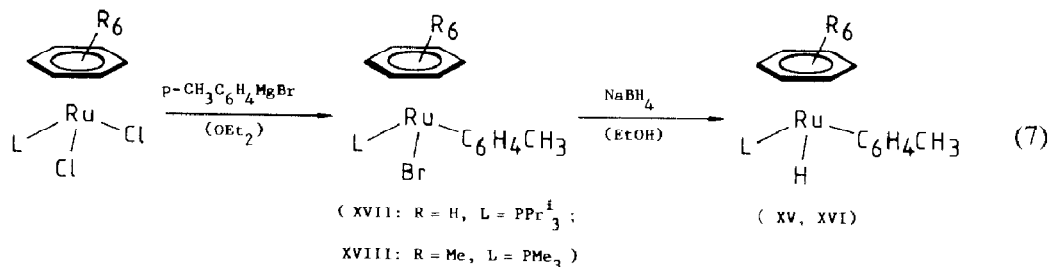
blaßgelbe luftempfindliche Feststoffe, die in den meisten organischen Solvenzien gut löslich sind. Ihre ¹H- und ³¹P-NMR-Daten sind in Tab. 2, ihre ¹³C-NMR-Daten in Tab. 3 zusammengestellt. Eine mit XIII und XIV gut vergleichbare Verbindung der Zusammensetzung C₆H₆RuH(C₆H₅)(PMe₃) haben kürzlich Green und Mitarbeiter beschrieben [16]; sie wurde durch Cokondensation von Rutheniumatomen mit einer Mischung von Benzol und Trimethylphosphan synthetisiert. Morris und Shiralian [17] haben ähnlich wie wir aus C₆Me₆RuCl₂(PHCy₂) (Cy = *c*-C₆H₁₁) und Red-al die Verbindung C₆Me₆RuH₂(PHCy₂) hergestellt und bei Photolyse in Benzol den entsprechenden Hydrido(phenyl)-Komplex C₆Me₆RuH(C₆H₅)(PHCy₂) erhalten.

Toluol reagiert bei Photolyse von VI sehr ähnlich wie Benzol. Nach zweistündiger Bestrahlung sind von der eingesetzten Dihydrido-Verbindung ca. 85% in den Hydrido(tolyl)-Komplex XV überführt. Das ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt im Hochfeldbereich neben dem Hydridsignal von XV bei δ –9.06 noch eine Signalgruppe bei δ –8.63, die dem Metallacyclus XX zuzuordnen ist. Eine Trennung der beiden Photolyseprodukte gelingt durch Säulenchromatographie. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt XV als hellgelbes, luftempfindliches Öl, dessen Zusammensetzung durch Elementaranalyse gesichert ist.

Die Photolyse von X in Toluol verläuft nicht so eindeutig wie diejenige von VI. Nach fünfstündiger Bestrahlung erkennt man im ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung außer den Signalen von VI (Anteil ca. 20%) auch solche des erwarteten Komplexes C₆Me₆RuH(C₆H₄Me)(PMe₃) (XVI), der mit einer Ausbeute von ca. 70% entsteht. Daneben werden noch Zersetzungsprodukte gebildet.



Da Trennversuche durch Chromatographie oder Umkristallisation erfolglos blieben, wurde XVI ebenso wie der analoge Hydrido(tolyl)-Komplex XV noch auf einem anderen Weg dargestellt. Durch Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}_2(\text{PPr}_3^i)$ (I) und $\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)$ mit einer äquimolaren Menge $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{MgBr}$ in Benzol/Ether erhält man die Verbindungen XVII und XVIII (Gl. 7), die mit NaBH_4 in Ethanol zu XV und XVI reagieren. Im Gegensatz zur photochemischen Bildung wird XVI auf diese Weise analysenrein erhalten. Bei der Reaktion von I mit $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{MgBr}$ entsteht als Nebenprodukt die Dibromo-Verbindung $\text{C}_6\text{H}_6\text{RuBr}_2(\text{PPr}_3^i)$ (XIX), die von XVII chromatographisch abgetrennt werden kann. Ihre Eigenschaften (für NMR-Daten siehe Tab. 1) sind denen von $\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}_2(\text{PPr}_3^i)$ (I) sehr ähnlich.



Die spektroskopischen Daten von XV und XVI lassen erkennen, daß in dem isolierten Produkt jeweils zwei Isomere vorliegen. Wie in Tab. 2 angegeben, zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von XV zwei Signale für die CH_3 -Protonen des Tolyrestes und ebenso sind im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei eng beieinander liegende Singulets zu erkennen. Für XVI ist die Situation ähnlich. Wir nehmen an, daß die Methylgruppe des $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -Liganden einmal in *meta*- und einmal in *para*-Stellung zum *ipso*-C-Atom steht, wie es auch schon in ähnlichen Fällen postuliert worden ist [18,19]. Jones und Feher [18] haben z.B. beobachtet, daß bei der Photolyse von

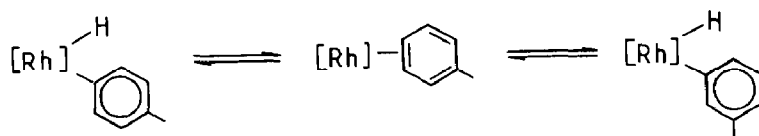
Tabelle 2

^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe XI–XVIII und XXII, XXIII in C_6D_6 (^1H : δ in ppm, TMS intern; ^{31}P : δ in ppm, 85% H_3PO_4 extern; J in Hz)

Komplex	^1H -NMR			^{31}P -NMR				
	$\delta(\text{C}_6\text{R}_6)$	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})$	$\delta(\text{PR}_3)$	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{MH})$	$J(\text{PH})$	δ
XI	2.00(dd) ^a	0.8		1.35(d)	10.0	-9.34(d)	61.0	7.03(s)
XII	1.76(dd) ^a	0.7		7.55(m)		-7.16(d)	50.0	61.02(s)
XIII	5.00(m)		7.38(m)	1.80(m)	[PCH]	-9.00(d)	58.0	69.77(s) ^c
				1.00(dd) ^b	[CH ₃] 12.8			
				0.96(dd) ^b	[CH ₃] 12.8			
XIV	1.93(m)		7.33(m)	0.95(d)	8.5	-10.80(d)	58.0	6.58(s) ^c
XV	5.00(m)		7.17(m)	1.80(m)	[PCH]	-9.06(d)	50.0	70.34(s) ^d
			2.33(s)	[CH ₃] ^d	1.00(dd) ^e	[CH ₃] 12.8		70.18(s) ^d
			2.30(s)	[CH ₃] ^d	0.97(dd) ^e	[CH ₃] 12.8		
XVI	1.93(m)		6.95(m)	0.95(d)	8.5	-10.80(d)	58.0	6.94(s) ^d
			2.33(s,br)	[CH ₃]				6.41(s) ^d
XVII	5.10(d)	0.4	7.03(m)	2.43(m)	[PCH]			41.38(s)
			2.30(s,br)	[CH ₃]	1.10(dd) ^e	[CH ₃] 12.8		
XVIII	1.63(d)	0.6	7.85(m)	1.13(d)	9.0			0.45(s)
			2.30(s,br)	[CH ₃]				
XXII	4.73(s,br)		7.92(m)	[2H]	1.86(m)	[PCH]	-9.92(d)	42.0
			6.97(m)	[3H]	0.97(dd) ^f	[CH ₃] 12.6		
					0.88(dd) ^f	[CH ₃] 12.6		
XXIII	4.63(dd) ^a	0.9	7.85(m)	[2H]	1.13(d)	10.0	-9.83(d)	43.6
			7.00(m)	[3H]				42.07(s) ^c

^a $J(\text{HH})$ 0.4 Hz. ^b $J(\text{HH})$ 6.4 Hz. ^c In off-resonance Dublett. ^d 2 Stellungsisomere, siehe Text. ^e $J(\text{HH})$ 6.8 Hz. ^f $J(\text{HH})$ 7.2 Hz.

$\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhH}_2(\text{PMe}_3)$ in Toluol bei -45°C ein Isomerengemisch von $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)$ entsteht, in dem das Verhältnis *ortho/meta/para* 7/57/36 beträgt. Die auf unabhängigem Wege hergestellte *para*-substituierte Verbindung $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CH}_3)(\text{PMe}_3)$ lagert bei -10°C reversibel in das *meta*-Isomer um, wobei möglicherweise eine $\text{Rh}(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)$ -Zwischenstufe auftritt [18,20].



[Rh] = $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{PMe}_3)\text{Rh}$

Auf eine ähnliche Gleichgewichtsbeziehung deuten auch Austauschversuche von XIII und XV mit Benzol, Hexadeuterobenzol und Toluol hin. Der Hydrido(phenyl)-Komplex XIII wandelt sich bereits bei Raumtemperatur in C_6D_6 langsam in das Isotopomer XIIIa um. Die Umsetzung verläuft in 24 h quantitativ, was am Verschwinden des Hydridsignals im Hochfeldbereich und dem Auftreten des Signals von freiem Benzol bei δ 7.23 gut zu erkennen ist. Eine analoge Reaktion findet zwischen XIIIa und C_6H_6 statt. Die Hydrido(tolyl)-Verbindung XV reagiert bei 40°C ebenfalls mit C_6D_6 zu XIIIa; der Austausch ist nach 6 h vollständig. Auch

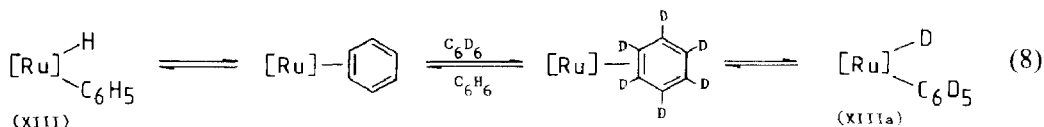
Tabelle 3

¹³C-NMR-Daten der Komplexe XIII und XIV in C₆D₆ (400 MHz; δ in ppm, TMS intern; J in Hz)

Komplex	δ(C ₆ R ₆)	δ(PR ₃)	J(PC)	δ(C ₆ H ₅)
XIII	87.06(d) ^a	27.99(d) [PCH]	21.7	147.50(d) ^c [C ¹]
		20.20(s) ^b [CH ₃]		128.54(s) [C ^{2,3,5,6}]
		20.18(s) ^b [CH ₃]		125.62(s) [C ⁴]
XIV	97.37(s) ^d	21.02(d)	29.3	171.45(d) ^e [C ¹]
				146.62(s) [C ^{2,3,5,6}]
				120.85(s) [C ⁴]

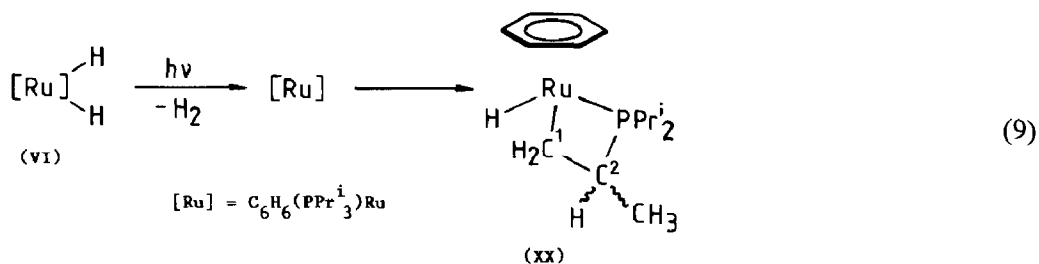
^a J(PC) 1.9 Hz. ^b Zwei Signale für diastereotope CH₃-Gruppen. ^c J(PC) 20.0 Hz. ^d δ(C₆(CH₃)₆) 17.01(s). ^e J(PC) 21.6 Hz.

die Rückreaktion von XIIIa zu XV lässt sich unter gleichen Bedingungen durchführen. Da in keinem Fall eine Zersetzung zu beobachten ist, nehmen wir an, daß der Ligandenaustausch über eine Ru(η²-C₆H₅R)- bzw. Ru(η²-C₆D₆)-Zwischenstufe erfolgt und primär keine reduktive Eliminierung unter Bildung des Fragments [C₆H₆Ru(PPr₃¹)] (= [Ru]) eintritt. In Gl. 8 ist exemplarisch ein Vorschlag für die Umwandlung von XIII in XIIIa und umgekehrt skizziert.



Erstaunlicherweise sind die Verbindungen XIV und XVI gegenüber C₆D₆, selbst bei 60 °C, inert. Auch beim Erwärmen von XIV in Toluol findet kein Austausch statt. Wir erklären den auffallenden Unterschied im Verhalten von XIII, XIIIa und XV einerseits und von XIV und XVI andererseits damit, daß in den Hexamethylbenzol-Komplexen die Stärke der Bindungen Ru–H und Ru–C₆H₄R deutlich größer ist und dies mit dem stärkeren Donorcharakter von C₆Me₆ im Vergleich zu C₆H₆ zusammenhängt. Einen ähnlichen Einfluß des η⁶-gebundenen Aromaten auf die Stabilität der Metall–Ligand-Bindungen hatten wir bereits früher im Fall von C₆H₆RuCl₂(CO) und C₆Me₆RuCl₂(CO) sowie von C₆H₆Ru(CO)(PMe₃) und C₆Me₆Ru(CO)(PMe₃) festgestellt [14,21].

Eine sehr unterschiedliche Reaktivität zeigen die Verbindungen VI und X beim Bestrahlen in Cyclohexan und Neopentan. Während der Hexamethylbenzol-Komplex X sich langsam zersetzt und selbst bei Tieftemperaturphotolyse in CMe₄ keine Bildung eines Alkyl(hydrido)-Derivats nachzuweisen ist, reagiert VI in C₆H₁₂ ziemlich rasch unter intramolekularer Addition einer Methyl-C–H-Bindung des Phosphans an das Metallatom des intermediär gebildeten, koordinativ ungesättigten Ligand–Metall-Fragments [C₆H₆Ru(PPr₃¹)]. Die Umwandlung von VI in XX lässt sich sehr gut im ¹H-NMR-Spektrum verfolgen, in dem die Abnahme der Intensität des Hydridsignals von VI mit der Zunahme der Intensität von zwei Signalgruppen bei δ –8.16 und –8.63 einhergeht. Das Lösungsmittel ist an der Reaktion nicht beteiligt, da das gleiche Produkt auch in C₆D₁₂ entsteht.



Ein Strukturvorschlag für die Verbindung XX, die ein gelbes, luftempfindliches und thermolabiles Öl darstellt, ist in Gl. 9 angegeben. Da das Molekül zwei asymmetrische Zentren (Ru und C²) besitzt, sollten zwei Diastereomere entstehen, für die unterschiedliche NMR-Daten zu erwarten sind. Tatsächlich zeigt das ¹H-NMR-Spektrum – wie oben schon erwähnt – zwei Hydridsignale im Hochfeldbereich und ebenso werden im ³¹P-NMR-Spektrum zwei Singulets für das Phosphoratom des Vierrings bei δ 24.0 und 36.0 beobachtet. Die Signalintensität beträgt in beiden Fällen ca. 2/1. Wir nehmen an (siehe Fig. 1), daß in dem vorherrschenden Isomer XX-A die CH₃-Gruppe des Vierrings vom Metall wegzeigt und somit die Produktbildung thermodynamisch kontrolliert ist.

Im ¹³C-NMR-Spektrum von XX treten für die C-Atome des Aromaten sowie für die Kohlenstoffatome C¹ und C² (siehe Gl. 9) ebenfalls zwei Resonanzen auf, deren Zuordnung aufgrund der chemischen Verschiebung und der Größe der Kopplungskonstanten eindeutig ist. Die ¹³C-NMR-Signale zwischen δ 17.8 und 29.5 lassen sich nicht zweifelsfrei zuordnen, da sie miteinander überlappen und teilweise durch Signale des Lösungsmittels (C₆D₁₂) verdeckt sind. Eine sehr komplexe Struktur besitzt auch das ¹H-NMR-Spektrum im Bereich der Isopropylprotonen, die wegen des Vorliegens zweier Diastereomere und der Inäquivalenz der CH₃-Gruppen mehrere sich überlagernde Multipletts ergeben. Einen zu XX analogen Vierringkomplex der Zusammensetzung C₆Me₆(H)RuCH₂CH(CH₃)PPr₂ⁱ haben unabhängig von uns Bennett et al. hergestellt und sowohl analytisch als auch spektroskopisch charakterisiert [22]. Für die auch in diesem Fall auftretenden Diastereomere werden im ¹H-NMR-Spektrum zwei Hydridsignale bei δ -9.47 und -9.91 und im ³¹P-NMR-Spektrum zwei Singulets bei δ 21.0 und 33.4 beobachtet. Vrieze und Mitarbeiter fanden schon früher, daß bei der Reaktion von [(C₈H₁₄)₂IrCl]₂ mit PPr₃ⁱ in Gegenwart von 4-Picolin, CO oder P(OPh)₃ oktaedrische Iridium(III)-Verbindungen entstehen, die als Strukturelement ebenfalls einen $\overline{\text{MCH}_2\text{CH}}$ -

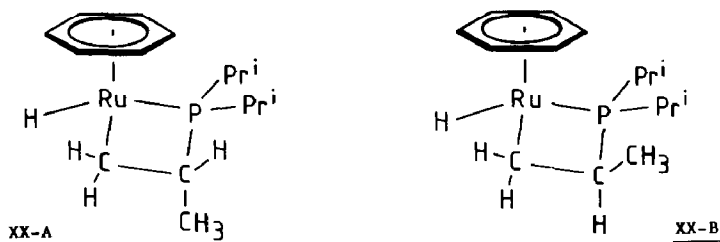


Fig. 1. Diastereomerenpaar von XX.

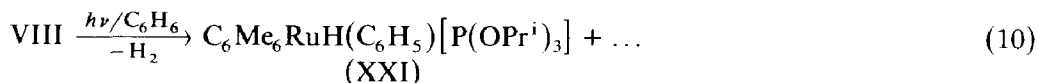
$(\text{CH}_3)_2\text{PPr}_2^1$ -Vierring haben [23]. Die NMR-Spektren wiesen auch hier auf das Vorliegen von zwei Isomeren hin.



Der Metallaheterocyclus XX reagiert mit Benzol (als Solvens) in Minutenfrist zu dem Hydrido(phenyl)-Komplex XIII und mit C_6D_6 analog zu XIIIa. Wird die Vierring-Verbindung zunächst in Cyclohexan gelöst und die Lösung bei Raumtemperatur mit einem Tropfen C_6H_6 bzw. C_6D_6 versetzt, so braucht die Bildung von XIII bzw. XIIIa mehrere Stunden. Wir vermuten, daß hierbei wiederum das 16-Elektronen-Fragment $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{PPr}_2^1)]$ als Zwischenstufe entsteht und dieses mit C_6H_6 bzw. C_6D_6 unter oxidativer Addition reagiert. Erstaunlicherweise ist XX gegenüber CO und PMe_3 bei 25°C inert. Erst bei längerem Rühren einer Cyclohexan-Lösung des Komplexes mit überschüssigem Trimethylphosphan bei 25°C ist eine Reaktion festzustellen, die zur Freisetzung des Aromaten führt. NMR-spektroskopisch läßt sich die Bildung der Verbindung $\text{RuH}(\eta^2\text{-CH}_2\text{PMe}_2)(\text{PMe}_3)_3$ nachweisen, die auf direkterem Wege durch Reduktion von *trans*- $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ mit Na/Hg zugänglich ist [24].

Überraschenderweise erbrachten die Versuche, die durch photochemische H_2 -Abspaltung aus VII und VIII erzeugten Fragmente $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuP}(\text{OR})_3]$ zur C-H-Aktivierung einzusetzen, nur einen geringen Erfolg. Wir hatten gehofft, daß bei der Bestrahlung von VII und VIII z.B. in Benzol als Lösungsmittel Hydrido(phenyl)-Komplexe gebildet werden, in denen aufgrund des geringeren Donorvermögens von $\text{P}(\text{OR})_3$ im Vergleich zu PR_3 die Bindungen Ru-H und Ru- C_6H_5 labiler und die Liganden H und C_6H_5 daher leichter auf ein entsprechendes Substrat übertragbar sind. Die Photolyse von VII in Benzol bei Raumtemperatur oder in einem Gemisch von Hexan/Benzol 10/1 bei -20°C führt jedoch sehr schnell zu einer braunen Lösung, in der NMR-spektroskopisch neben VII nur Zersetzungsprodukte nachweisbar sind. In Hexan/Benzol 30/1 entsteht bei -60°C und bei Verwendung einer 450 W-Lampe eine klare Lösung, die sich allerdings schon während der NMR-Messung dunkel färbt. Im Spektrum sind auch hier keine Signale zu erkennen, die einem Produkt mit einer Ru-H-Bindung zugeordnet werden könnten.

Zu einem etwas günstigeren Ergebnis führten die Photolysereaktionen von VIII. Beim Bestrahlen einer Benzol-Lösung bei Raumtemperatur tritt zwar wiederum rasch eine Dunkelfärbung auf, doch zeigt ein nach 40 min aufgenommenes NMR-Spektrum, daß in geringer Menge eine neue Verbindung mit einer Ru-H-Bindung entstanden ist. Da die Lage des Hydridsignals im Hochfeldbereich bei $\delta -10.83$ und die PH-Kopplungskonstante von 58.0 Hz den Werten von XIV (siehe Tab. 2) sehr ähnlich sind, könnte es sich dabei um den erwarteten Hydrido(phenyl)-Komplex $\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuH}(\text{C}_6\text{H}_5)[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]$ (XXI) handeln. Die Photolyse von VIII in einem Solvensgemisch von C_6H_6 und CH_3NC (siehe hierzu die Bildung von $\text{C}_6\text{D}_5\text{CH}=\text{NR}$ und $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}=\text{NR}$ bei Bestrahlung von $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{CNR})_2$ in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CNR}$ [25]) führt zu dem gleichen Resultat.



Bei der Photolyse von VIII in Cyclohexan in einem Quarz-NMR-Rohr entsteht ein Produktgemisch, das ebenfalls in sehr geringer Menge eine Hydridoruthenium-

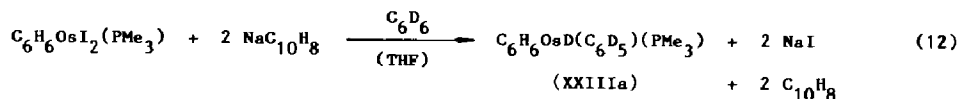
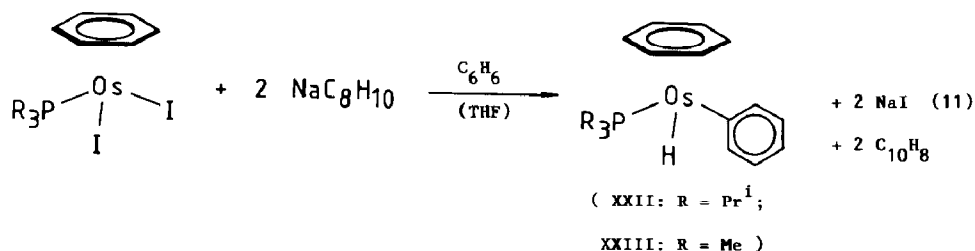
Verbindung enthält. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt ein Dublett bei $\delta -9.65$ mit $J(\text{PH})$ 32.0 Hz. Bei Verwendung von C_6D_{12} als Lösungsmittel ändert sich an dem Ergebnis nichts. Die Versuche, das Produktgemisch zu trennen und den vermuteten cyclometallierten Komplex (mit einer ähnlichen Struktur wie XX) zu isolieren, scheiterten.

Erzeugung und Reaktivität der 16-Elektronen-Fragmente $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{PR}_3)]$

Der Dihydridoosmium-Komplex $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}_2(\text{PPr}_3^i)$ (IX) ist im Gegensatz zu der homologen Rutheniumverbindung VI bei UV-Bestrahlung (selbst bei Verwendung energiereichen Lichts von 2537 Å) inert. Nach 24 h ist keine Veränderung der Lösung in C_6H_6 oder C_6D_6 festzustellen. Ähnlich reaktionsträge wie IX ist auch die Carbonyl(phosphan)-Verbindung $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{CO})(\text{PPr}_3^i)$ [12], die weder photochemisch noch thermisch CO eliminiert.

Einen Weg zur Erzeugung des 16-Elektronen-Fragments der Zusammensetzung $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{PPr}_3^i)]$ bietet die Chatt-Methode (siehe Gl. 11). Bei Zugabe einer Lösung von $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ zu einer Suspension von $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2(\text{PPr}_3^i)$ (V) in THF/Benzol erhält man ein Produktgemisch, in dem neben $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PPr}_3^i)$ (XXII) in geringer Menge auch der Dihydrido-Komplex IX nachweisbar ist. Die beiden Verbindungen lassen sich säulenchromatographisch trennen. Im Gegensatz zu dem unten beschriebenen PMe_3 -Analogon XXIII fällt XXII als Öl an, das noch mit Naphthalin verunreinigt ist. Eine vollständige Abtrennung von C_{10}H_8 gelang nicht. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von XXII (Tab. 2) zeigt zwei Signale für die CH_3 -Protonen der Isopropylgruppen, was mit der Chiralität des Moleküls übereinstimmt.

Auf ähnliche Weise wie XXII ist auch die Verbindung XXIII erhältlich. In diesem Fall kann das bei der Reduktion entstehende Naphthalin durch HV-Sublimation vollständig abgetrennt werden, so daß nach anschließender chromatographischer Reinigung der Hydrido(phenyl)-Komplex XXIII analysenrein als hellgelber mikrokristalliner Feststoff vorliegt. Die Darstellung des Isotopomeren XXIIIa (Gl. 12) erfolgt analog. Green und Mitarbeiter [16] haben kürzlich die Verbindung XXIII mit Hilfe der von ihnen entwickelten Methode der Metallatomverdampfung synthetisiert und die von uns schon vorher berichteten spektroskopischen Daten [12] bestätigt.



Im Unterschied zu XIII und XIIIa reagieren die analogen Osmiumkomplexe XXIII und XXIIIa nicht mit Benzol (bzw. C_6D_6) oder Toluol. Selbst nach mehrtägigem Rühren einer Lösung in dem betreffenden Aromaten ist kein Austausch festzustellen. Diese Beobachtung unterstreicht einmal mehr, daß Hydrido(organyl)osmium-Komplexe allgemein wesentlich stabiler als Hydrido(organyl)ruthenium-Verbindungen sind, wobei die höhere Bindungsenergie von Os–C verglichen mit Ru–C vermutlich eine entscheidende Rolle spielt. Ein sehr ähnlicher Trend ist auch bei entsprechenden Rhodium- und Iridium-Komplexen des Typs $C_3Me_3MH(R)(PMe_3)$ [26,27] zu erkennen, die bei gleichem Rest R teilweise einen Unterschied in der Zerfallstemperatur von mehr als $150^\circ C$ zeigen. Die alte Erfahrung – $4d$ -Metall für Katalyse und $5d$ -Metall für strukturelle Charakterisierung – scheint damit auch hier gültig.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (Argon) und in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen $[C_6H_6RuCl_2]_2$, $[C_6Me_6RuCl_2]_2$, $[C_6H_6OsI_2]_2$ [13,28], $C_6H_6OsI_2(PMe_3)$, $C_6Me_6RuCl_2(PMe_3)$ [14], $C_6Me_6Ru(OCOCF_3)_2(PPh_3)$ und $C_6Me_6RuH_2(PMe_3)$ (VI) [9] erfolgte nach Literaturangabe. Die Bestrahlungen wurden, wenn nicht anders vermerkt, mit den Quecksilberdampflampen Philips HPK 125 W und 250 W durchgeführt. Schmelzpunktbestimmungen durch DTA.

Darstellung von $C_6H_6RuCl_2(PPr^i)_3$ (I)

Eine Lösung/Suspension von 500 mg (1.0 mmol) $[C_6H_6RuCl_2]_2$ in 30 ml $CHCl_3$ wird mit 0.64 ml (3.2 mmol) PPr^i_3 versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung filtriert, das Filtrat im Vakuum auf ca. 10 ml eingengt und mit 20 ml Hexan versetzt. Es bildet sich ein roter Niederschlag, der aus $CHCl_3/OEt_2$ umkristallisiert wird. Schmp. $133^\circ C$ (Zers.). Ausbeute 500 mg (61%). (Gef.: C, 43.55; H, 6.25; Ru, 24.29. $C_{15}H_{27}Cl_2PRu$ ber.: C, 43.91; H, 6.63; Ru, 24.63%).

Darstellung von $C_6H_6RuCl_2[P(OPr^i)_3]$ (II)

Eine Lösung/Suspension von 500 mg (1.0 mmol) $[C_6H_6RuCl_2]_2$ in 20 ml CH_2Cl_2 wird mit 2.15 ml (10.0 mmol) $P(OPr^i)_3$ versetzt und 24 h bei $40^\circ C$ gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie für I beschrieben. Der orangefarbene Feststoff wird aus $CH_2Cl_2/Hexan$ umkristallisiert. Schmp. $145^\circ C$ (Zers.). Ausbeute 640 mg (70%). (Gef.: C, 38.98; H, 5.98; Cl, 15.37; Mol.-Gew. 458 (MS). $C_{15}H_{27}Cl_2O_3PRu$ ber.: C, 39.31; H, 5.94; Cl, 15.47%; Mol.-Gew. 458.33).

Darstellung der Komplexe $C_6Me_6RuCl_2[P(OR)_3]$ (III, IV)

Eine Lösung/Suspension von 668 mg (1.0 mmol) $[C_6Me_6RuCl_2]_2$ in 20 ml CH_2Cl_2 wird mit einem ca. 10-fachen Phosphit-Überschuß versetzt und 1 h (für $R = Me$) bzw. 2.5 h (für $R = Pr^i$) bei $40^\circ C$ gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie für I beschrieben. Der orangefarbene (III) bzw. rote (IV) Niederschlag wird aus $CH_2Cl_2/Hexan$ umkristallisiert.

III: Schmp. $195^\circ C$ (Zers.). Ausbeute 880 mg (96%). (Gef.: C, 38.81; H, 5.73; Cl, 15.34; Mol.-Gew. 458 (MS). $C_{15}H_{27}Cl_2O_3PRu$ ber.: C, 39.31; H, 5.94; Cl, 15.47%; Mol.-Gew. 458.33).

IV: Schmp. 227 °C (Zers.): Ausbeute 933 mg (86%). (Gef.: C, 46.70; H, 7.25; Cl, 12.83. Mol.-Gew. 542 (MS). $C_{21}H_{39}Cl_2O_3PRu$ ber.: C, 46.50; H, 7.25; Cl, 13.07%; Mol.-Gew. 542.49).

Darstellung von $C_6H_6OsI_2(PPr_3^i)$ (V)

Analog wie für I beschrieben, ausgehend von 1.044 g (1.0 mmol) $[C_6H_6OsI_2]_2$ und 0.9 ml (4.5 mmol) PPr_3^i in 30 ml $CHCl_3$. Der dunkelrote Feststoff wird aus $CHCl_3/Et_2O$ umkristallisiert. Schmp. 244 °C (Zers.). Ausbeute 846 mg (62%). (Gef.: C, 26.86; H, 3.91; Os, 37.25. $C_{15}H_{27}I_2OsP$ ber.: C, 26.40; H, 3.99; Os, 37.20%).

Darstellung von $C_6H_6RuH_2(PPr_3^i)$ (VI)

Eine Lösung von 375 mg (0.91 mmol) I in 10 ml Toluol wird auf $-78^\circ C$ gekühlt und mit 0.5 ml einer 70%igen Lösung von $Na[AlH_2(OC_2H_4OMe)_2]$ (Red-al) in Toluol versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Solvens im Vakuum entfernt und der feste Rückstand mehrmals mit Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden auf ca. 5 ml eingengt, und das Konzentrat wird an Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) mit Pentan chromatographiert. Aus dem farblosen Eluat erhält man nach Einengen und Abkühlen auf $-78^\circ C$ farblose, luftempfindliche Kristalle. Schmp. 82 °C (Zers.). Ausbeute 97 mg (31%). (Gef.: C, 52.60; H, 8.41; Ru, 29.97. $C_{15}H_{29}PRu$ ber.: C, 52.77; H, 8.56; Ru, 29.60%). IR (KBr): $\nu(RuH)$ 1960, 1935 cm^{-1}

Darstellung der Komplexe $C_6Me_6RuH_2[P(OR)_3]$ (VII, VIII)

Eine Lösung/Suspension von 0.35 mmol III bzw. IV in 5 ml Ethanol wird bei 0 °C mit 52 mg (1.4 mmol) $NaBH_4$ versetzt und unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird das Solvens im Vakuum entfernt, der Rückstand in 10 ml Benzol gelöst und die Lösung filtriert. Das auf ca. 1 ml eingengte Filtrat wird an Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe III) mit Benzol/Hexan 2/5 als Laufmittel chromatographiert. Das farblose Eluat wird im Vakuum zur Trockne gebracht und der verbleibende Feststoff aus Hexan ($25^\circ C \dots -78^\circ C$) umkristallisiert.

VII: Schmp. 82 °C (Zers.). Ausbeute 107 mg (79%). (Gef.: C, 46.28; H, 7.49; Ru, 25.69; Mol.-Gew. 388 (MS). $C_{15}H_{29}O_3PRu$ ber.: C, 46.26; H, 7.51; Ru, 25.95%; Mol.-Gew. 389.44). IR (KBr): $\nu(RuH)$ 1950, 1915 cm^{-1} .

VIII: Schmp. 64 °C (Zers.). Ausbeute 132 mg (80%). (Gef.: C, 52.94; H, 8.77; Ru, 21.25; Mol.-Gew. 472 (MS). $C_{21}H_{41}O_3PRu$ ber.: C, 53.26; H, 8.73; Ru, 21.34%; Mol.-Gew. 473.60). IR (KBr): $\nu(RuH)$ 1965, 1940 cm^{-1} .

Darstellung von $C_6H_6OsH_2(PPr_3^i)$ (IX)

Analog wie für VI beschrieben, ausgehend von 341 mg (0.5 mmol) V und 0.3 ml einer 70%igen Lösung von $Na[AlH_2(OC_2H_4OMe)_2]$ in Toluol. Man erhält farblose, luftempfindliche Kristalle. Schmp. 92 °C (Zers.). Ausbeute 60 mg (28%). (Gef.: C, 41.58; H, 6.80; Os, 43.85; Mol.-Gew. 432 (MS). $C_{15}H_{29}OsP$ ber.: C, 41.84; H, 6.79; Os, 44.17%; Mol.-Gew. 430.58). IR (KBr): $\nu(OsH)$ 2020 cm^{-1} .

Darstellung von $C_6Me_6RuHCl(PMe_3)$ (XI)

Eine Lösung/Suspension von 110 mg (0.27 mmol) $C_6Me_6RuCl_2(PMe_3)$ in 20 ml Methanol wird mit 2 Spatelspitzen Zinkstaub versetzt und 17 h bei Raumtemperatur

gerührt. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in 5 ml Benzol gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe IV) mit Benzol als Laufmittel chromatographiert. Das Eluat wird im Vakuum auf wenige ml eingengt und mit Hexan versetzt. Es bildet sich ein gelber Feststoff, der abfiltriert, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Schmp. 77°C (Zers.). Ausbeute 51 mg (51%). (Gef.: C, 48.52; H, 7.96; Ru, 26.40. $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{ClPRu}$ ber.: C, 47.93; H, 7.51; Ru, 26.89%).

Darstellung von $\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuH}(\text{OCOCF}_3)(\text{PPh}_3)$ (XII)

Analog wie für XI beschrieben, ausgehend von 100 mg (0.13 mmol) $\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{PPh}_3)$. Das nach dem Filtrieren der Reaktionslösung erhaltene goldgelbe Filtrat wird im Vakuum zur Trockne gebracht. Es verbleibt ein öliges Rückstand, der durch längeres Rühren mit Hexan in einen gelben Feststoff überführt wird. Ausbeute 46 mg (54%). (Gef.: C, 60.35; H, 4.53. $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{F}_3\text{O}_2\text{PRu}$ ber.: C, 60.09; H, 5.36%).

Darstellung von $\text{C}_6\text{H}_6\text{RuH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PPr}_3^i)$ (XIII)

Eine Lösung von 40 mg (0.12 mmol) VI in 3 ml Benzol wird 2 h bei Raumtemperatur bestrahlt. Das überschüssige Benzol wird im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand mit 10 ml Hexan versetzt. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht. Es verbleibt ein gelbes luftempfindliches Öl, das auch nach längerem Aufbewahren bei tiefer Temperatur nicht kristallisiert. Ausbeute 31 mg (63%). (Gef.: C, 60.34; H, 8.05; Ru, 24.32; Mol.-Gew. 418 (MS). $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{PRu}$ ber.: C, 60.41; H, 7.97; Ru, 24.21%; Mol.-Gew. 417.53).

Darstellung von $\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PMe}_3)$ (XIV)

Eine Lösung von 45 mg (0.13 mmol) $\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuH}_2(\text{PMe}_3)$ in 4 ml Benzol wird 5 h bei Raumtemperatur bestrahlt. Das überschüssige Benzol wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 5 ml Pentan versetzt. Die Lösung wird filtriert und auf -78°C gekühlt. Nach mehrstündigem Stehen bilden sich hellgelbe Kristalle, die abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Schmp. 52°C (Zers.). Ausbeute 26 mg (46%). (Gef.: C, 60.45; H, 8.00; Ru, 24.04; Mol.-Gew. 418 (MS). $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{PRu}$ ber.: C, 60.41; H, 7.97; Ru, 24.21%; Mol.-Gew. 417.53).

Darstellung von $\text{C}_6\text{H}_6\text{RuH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{PPr}_3^i)$ (XV)

Eine Lösung von 47 mg (0.14 mmol) VI in 4 ml Toluol wird 2 h bei Raumtemperatur bestrahlt. Die Reaktionslösung wird im Vakuum auf ca. 2 ml eingengt und an Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. Nach Abziehen des Solvens verbleibt ein gelbes luftempfindliches Öl, das auch bei längerem Aufbewahren bei tiefer Temperatur nicht kristallisiert. Ausbeute 25 mg (41%). (Gef.: C, 60.46; H, 8.22. $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{PRu}$ ber.: C, 61.23; H, 8.17%).

Darstellung von $\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)$ (XVI)

Eine Lösung von 27 mg (0.08 mmol) X in 2 ml Toluol wird 5 h bei Raumtemperatur bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für XV beschrieben. Nach Abziehen des Pentans verbleibt ein öliges Rückstand, der laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum noch

geringe Mengen an Verunreinigungen enthält. Ausbeute ca. 35%. (Für weitere Darstellung und analytische Daten von XVI siehe unten).

Darstellung von $C_6H_6RuBr(C_6H_4CH_3)(PPr_3^i)$ (XVII) und $C_6H_6RuBr_2(PPr_3^i)$ (XIX)

Eine Lösung von 610 mg (1.49 mmol) I in 15 ml Benzol wird mit 2.8 ml einer 0.54 molaren Lösung von $p\text{-CH}_3C_6H_4MgBr$ in Ether versetzt. Nach 10 min Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung auf ca. 5 ml eingengt und an Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) chromatographiert. Mit CH_2Cl_2 wird zunächst eine orangefarbene Fraktion eluiert, aus der nach Einengen und Zugabe von Ether orange-farbige Kristalle von XVII isoliert werden. Eine zweite rotbraune Fraktion wird mit Aceton eluiert und im Vakuum auf ca. 2 ml eingengt. Nach Zugabe von Ether und Stehenlassen bei $-20^\circ C$ bilden sich braune glänzende Kristalle von XIX.

XVII: Schmp. $147^\circ C$ (Zers.). Ausbeute 163 mg (21%). (Gef.; C, 52.13; H, 6.88; Ru, 19.57. $C_{22}H_{34}BrPRu$ ber.: C, 51.76; H, 6.71; Ru, 19.80%).

XIX: Schmp. $164^\circ C$ (Zers.). Ausbeute 52 mg (7%). (Gef.: C, 36.23; H, 5.48; Ru, 20.55. $C_{15}H_{27}Br_2PRu$ ber.: C, 36.09; H, 5.45; Ru, 20.25%).

Darstellung von $C_6Me_6RuBr(C_6H_4CH_3)(PMe_3)$ (XVIII)

Eine Lösung von 354 mg (0.86 mmol) $C_6Me_6RuCl_2(PMe_3)$ in 15 ml Benzol wird mit 1.6 ml einer 0.54 molaren Lösung von $p\text{-CH}_3C_6H_4MgBr$ in Ether versetzt. Nach 15 min Rühren bei $60^\circ C$ wird abgekühlt, die Lösung im Vakuum auf ca. 5 ml eingengt und an Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) mit Benzol chromatographiert. Nach Einengen des Eluats und Zugabe von Hexan bildet sich ein orangefarbener mikrokristalliner Feststoff, der abfiltriert, mit Hexan mehrmals gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Schmp. $161^\circ C$ (Zers.). Ausbeute 273 mg (62%). (Gef.; C, 52.26; H, 6.63; Ru, 19.35. $C_{22}H_{34}BrPRu$ ber.: C, 51.76; H, 6.71; Ru, 19.80%).

Darstellung von $C_6R_6RuH(C_6H_4CH_3)(L)$ (XV, XVI) aus XVII, XVIII

Eine Lösung von 0.2 mmol XVII bzw. XVIII in 10 ml Ethanol wird bei Raumtemperatur mit einem ca. 10-fachen Überschuß $NaBH_4$ versetzt und 3 h gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 5 ml Hexan gelöst. Die Lösung wird filtriert, das Filtrat auf ca. 2 ml eingengt und auf $-78^\circ C$ gekühlt. Ausgehend von XVII bildet sich ein gelbes Öl, das $^1H\text{-NMR}$ -spektroskopisch charakterisiert wird (analytische Daten siehe oben). Ausgehend von XVIII erhält man hellgelbe, luftempfindliche Kristalle, die abfiltriert, mit wenig kaltem Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

XVI: Schmp. $78^\circ C$ (Zers.). Ausbeute 47 mg (55%). (Gef.; C, 60.88; H, 8.22; Ru, 23.75; Mol.-Gew. (osmometr. in Benzol) 410. $C_{22}H_{35}PRu$ ber.: C, 61.23; H, 8.17; Ru, 23.42%; Mol.-Gew. 431.56).

Darstellung von $C_6H_6(H)RuCH_2CH(CH_3)PPr_2^i$ (XX)

Eine Lösung von 58 mg (0.17 mmol) VI in 2 ml Cyclohexan wird 40 min bei Raumtemperatur bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für XIII beschrieben. Es verbleibt ein gelbes, luftempfindliches Öl, das auch bei längerem Aufbewahren bei tiefer Temperatur nicht kristallisiert. Ausbeute 36 mg (62%). Das gleiche Produkt (laut $^1H\text{-NMR}$ -Spektrum) entsteht, wenn die Photolyse von VI in C_6D_{12} , Hexan oder Mesitylen durchgeführt wird. (Gef.: C, 52.81; H, 8.06; Ru, 29.50. $C_{15}H_{27}PRu$

ber.: C, 53.08; H, 8.02; Ru, 29.78%). ^1H NMR (C_6D_{12}): δ 4.98 (m; nach ^{31}P -Entkopplung: s, br) [C_6H_6]; 1.69 (m) [PCHCH_3]; 1.15 (m) [PCHCH_3]; -8.16 (dd) und -8.63^* (dd), $J(\text{PH})$ 43.0, $J(\text{HH})$ 3.2 Hz [RuH]; Signale von C^1H_2 , C^2H und C^2CH_3 nicht genau zuzuordnen, da teilweise durch Signale der Isopropylgruppen verdeckt. ^{13}C -NMR (400 MHz, 10°C , C_6D_{12}): δ 82.88 (s) und 82.64* (s) [C_6H_6]; 44.85* (d), $J(\text{PC})$ 32.6 Hz und 42.80 (d), $J(\text{PC})$ 35.9 Hz [C^2]; -7.16^* (d), $J(\text{PC})$ 42.3 Hz und -10.74 (d), $J(\text{PC})$ 45.9 Hz [C^1]; Signale für C^2CH_3 , PCH und PCHCH_3 zwischen δ 29.5 und 17.8, genaue Zuordnung nicht möglich. ^{31}P -NMR (C_6D_{12}): δ 24.0 (s) und 36.0* (s). Die mit einem Stern [*] markierten Signale sind dem anteilmäßig vorherrschenden Isomer zuzuordnen.

Darstellung von $\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{OPr}^i)_3$ (XXI)

Analog wie für XIV beschrieben, ausgehend von 39 mg (0.1 mmol) VIII in 4 ml Benzol. Obwohl sich die Lösung nach Bestrahlung bald dunkel färbt, ist eine NMR-spektroskopische Kontrolle des Reaktionsverlaufs gut möglich. Nach 40 min liegen neben XXI noch ca. 25% VIII vor. Bei weitergehender Bestrahlung nimmt der Anteil an Zersetzungsprodukten rasch zu. Nach Abziehen des Lösungsmittels und chromatographischer Aufarbeitung verbleibt eine sehr geringe Menge eines gelben öligen Rückstandes, der XXI enthält. ^1H -NMR (C_6D_6): δ -10.83 (d), $J(\text{PH})$ 58.0 Hz [RuH].

Darstellung von $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PPr}^i)_3$ (XXII)

Eine Suspension von 170 mg (0.25 mmol) V in 4 ml THF/ C_6H_6 1/1 wird bei 0°C mit 1.5 ml einer 0.4 molaren Lösung von $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ in THF versetzt. Nach 15 min Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der Rückstand in 3 ml Benzol gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) chromatographiert. Mit Hexan wird zuerst eine orangegelbe Fraktion eluiert, die XXII und C_{10}H_8 enthält. Durch nachfolgendes Eluieren mit Benzol erhält man den Dihydrido-Komplex IX, der NMR-spektroskopisch identifiziert wird. Nach Einengen der Hexan-Lösung verbleibt ein gelbes Öl, in dem auch nach längerem Erwärmen im Hochvakuum auf ca. 40°C noch geringe Mengen Naphthalin nachzuweisen sind. Das Hauptprodukt XXII wurde durch das ^1H -NMR-Spektrum charakterisiert.

Darstellung von $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PMe}_3)$ (XXIII)

Eine Suspension von 150 mg (0.25 mmol) $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2(\text{PMe}_3)$ in 3 ml Benzol wird auf -78°C gekühlt und das eingefrorene Gemisch mit 1.5 ml einer 0.4 molaren Lösung von $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ in THF überschichtet. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Lösung noch 40 min gerührt und das Solvens im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in wenig Benzol gelöst, die Lösung wird filtriert und das Filtrat wiederum zur Trockne gebracht. Durch längeres Belassen des Rückstandes am Hochvakuum (10^{-6} mm Hg) bei 25°C wird das noch vorhandene Naphthalin entfernt. Der verbleibende Feststoff wird in 3 ml Benzol gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) mit C_6H_6 als Laufmittel chromatographiert. Nach Abziehen des Solvens erhält man ein hellgelbes mikrokristallines Pulver. Ausbeute 34 mg (32%). (Gef.; C, 43.09; H, 5.48; Os, 44.63; Mol.-Gew. 424 (MS). $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{OsP}$ ber.: C, 42.64; H, 5.01; Os, 45.02%; Mol.-Gew. 422.51). Bei Verwendung von C_6D_6 entsteht der Komplex XXIIIa, der sich im ^1H -NMR-

Spektrum durch das Fehlen des Hydridsignals bei δ – 9.83 und der Multipletts für die Phenylprotonen bei δ 7.85 und 7.00 von XXIII unterscheidet. Ausbeute 28%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln, der Degussa AG für mehrere wertvolle Chemikalienspenden und Herrn Prof. Dr. W. Adam für die Möglichkeit der Durchführung einiger photochemischer Reaktionen. Unser Dank gebührt ausserdem Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich für die Aufnahme von Massenspektren, Frau U. Neumann und Frau R. Schedl für Elementaranalysen sowie Herrn Dr. W. Buchner, Herrn Dr. D. Scheutzwow und Herrn C.-P. Kneiss für die Durchführung von NMR-Messungen.

Literatur

- 1 J. Chatt und J.M. Davidson, *J. Chem. Soc.*, (1965) 843.
- 2 M.L.H. Green und P.J. Knowles, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1508.
- 3 C. Giannotti und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 1114; K. Elmitt, M.L.H. Green, R.A. Forder, I. Jefferson und K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 747.
- 4 A.H. Janowicz und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 352; 105 (1983) 3929.
- 5 J.K. Hoyano und W.A.G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3723.
- 6 J.K. Hoyano, A.D. McMaster und W.A.G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 7190.
- 7 M.J. Wax, J.M. Stryker, J.M. Buchanan, C.A. Kovac und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 1121.
- 8 H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 927.
- 9 H. Werner und H. Kletzin, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) 289.
- 10 H. Werner und H. Kletzin, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) C59.
- 11 H. Kletzin und H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 873.
- 12 H. Werner und K. Roder, *J. Organomet. Chem.*, 281 (1985) C38.
- 13 M.A. Bennett und A.K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 233.
- 14 H. Werner und R. Werner, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3766.
- 15 P. Pertici, G. Vitulli, M. Paci und M. Porri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 1961.
- 16 M.L.H. Green, D.S. Joyner und J.M. Wallis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 2823.
- 17 R.H. Morris und M. Shiralian, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) C47.
- 18 W.D. Jones und F.J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 1650.
- 19 H. Werner und J. Gotzig, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) 73.
- 20 W.D. Jones und F.J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 4814.
- 21 R. Werner und H. Werner, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3781.
- 22 M.A. Bennett, T.N. Huang und J.L. Latten, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 189.
- 23 S. Hietkamp, D.J. Stufkens und K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, 139 (1977) 189.
- 24 H. Werner und R. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) C60; J. Gotzig, R. Werner und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 285 (1985) 99.
- 25 W.D. Jones und F.J. Feher, *Organometallics*, 2 (1983) 686.
- 26 J.M. Buchanan, J.M. Stryker und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 1537.
- 27 R.A. Periana und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 7332.
- 28 G. Winkhaus, H. Singer und M. Kricke, *Z. Naturforsch. B*, 21 (1966) 1109; G. Winkhaus und H. Singer, *J. Organomet. Chem.*, 7 (1967) 487.