Journal of Organometallic Chemistry, 386 (1990) 261-266 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands JOM 20591

Reaktionen von [Cp*RuOMe]₂

V *. Umwandlung eines metallorganischen Alkoxoin einen Hydrido-Liganden, Bildung und Molekülstruktur von Cp* Ru(COD)H

U. Kölle *, Byung-Sun Kang,

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Prof.-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen (B.R.D.)

G. Raabe und C. Krüger

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim/Ruhr (B.R.D.) (Eingegangen den 27. Oktober 1989)

Abstract

The Ru-methoxo complex $[Cp^*RuOMe]_2$ (1) reacts with 1,5-cyclooctadiene (COD) to yield the hydride $Cp^*Ru(COD)H$ (2). The structure of 2 has been determined by X-ray crystallography.

Zusammenfassung

Der Ru-Methoxo-Komplex $[Cp^*RuOMe]_2$ (1) reagiert mit 1,5-Cyclooctadien (COD) zum Hydrido-Komplex $Cp^*Ru(COD)H$ (2). Die Molekülstruktur von 2 wurde röntgenographisch bestimmt.

Wie wir vor kurzem zeigten, reagiert der koordinativ ungesättigte Ru-Methoxokomplex $[Cp^*RuOMe]_2$ (1) mit Zwei- und Vierelektronen-Liganden wie Phosphanen, Bisphosphanen, Bipyridin u.a. bei Raumtemperatur spontan unter Anlagerung bzw. Brückenspaltung zu den valenzgesättigten Komplexen $Cp^*Ru^2L_2$ -OMe bzw. $(Cp^*RuOMe)_2^4L$ [1-3]. Mit L = CO lässt sich ein Monocarbonyl $[Cp^*Ru(CO)OMe]_2$ IR-spektroskopisch als Zwischenprodukt nachweisen, jedoch nur das dimere Dicarbonyl $[Cp^*Ru(CO)_2]_2$ isolieren [3], $[Cp^*Ru(CO)(OEt)]_2$

^{*} VI. Mitteilung siehe Ref. 2.

hingegen ist stabil [4]. Ähnlich scheint nach ¹H-NMR Befunden P(OMe)₃ ohne Spaltung an das Dimere anzulagern.

Im Gegensatz dazu tritt mit Olefinen unter analogen Bedingungen keine Anlagerungsreaktion ein. Eine Lösung von 1 in MeOH muss bei -60° C mit Ethylen gesättigt werden, um ein Anlagerungsprodukt zu bilden (Farbveränderung und Bildung eines Niederschlags), bei Raumtemperatur unter Normaldruck bildet sich jedoch der Methoxokomplex leicht zurück. Auch mit Diolefinen wie 1,5-Cyclooctadien (COD) tritt bei Raumtemperatur zunächst keine Reaktion ein. Erst 12-stündiges Kochen unter Rückfluss von 1 mit überschüssigem COD in Methanol oder Hexan führt zu einer am Verschwinden der charakteristischen roten Farbe von 1 kenntlichen Reaktion und liefert nach dem Einengen und Kühlen den COD-Komplex 2. Zwischenprodukte bei der Bildung von 2 konnten wir nicht beobachten. Die Rohausbeute nach Abziehen des Lösungsmittels spricht für eine nahezu quantitative Umsetzung. Als plausibler Reaktionsverlauf erscheint die Eliminierung von Formaldehyd im Zuge der brückenspaltenden Komplexierung von COD an 1. Die zu 2 analoge Cyclopentadienylverbindung ist von Singleton u.a. [5] (durch Cyclopentadienylierung von [Ru(COD)H(NH₂NMe₂)₃]PF₆ mit TlCp) erhalten worden und hat sich als reaktive Startverbindung für die Darstellung verschiedenartiger CpRu-Komplexe bewährt [6].

$$\frac{1}{2} [Cp^{\star} RuOMe]_{2} + COD \xrightarrow{MeOH, Hexan} Cp^{\star} Ru(COD)H + CH_{2}O$$
(1)
(1) (2)

Im ¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆, 270 MHz) von **1** erscheint das Cp*-Signal bei δ 1.63 als Dublett mit einer Kopplung von 0.62 Hz zum verbreiterten hydridischen Wasserstoff bei -5.2 ppm. Die Multipletts des COD-Liganden bei 2.95 (2H) und 2.65 (2H) ppm werden den Protonen an den koordinierten C-Atome C(6)–C(11), die bei 2.38 (2H), 2.20 (2H) und 1.95 ppm (4H) den Protonen der CH₂-Gruppen zugeordnet. Die Nichtäquivalenzen im COD Liganden belegen eine auch in Lösung starre und unsymmetrische Anordnung desselben.

Der Komplex 2 ist in Lösung sehr, im festen Zustand mässig luftempfindlich und zersetzt sich bei Raumtemperatur auch unter Schutzgas langsam. Im elektrochemischen Experiment (Cyclovoltammetrie, THF, Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat, Pt-Elektrode) erweist er sich bis < -2.4 V als reduktionsstabil und wird bei 0.4 V irreversibel und ohne deutliche Folgepeaks oxidiert.

Die Eliminierung von Aldehyden oder Ketonen unter Bildung von Hydriden ist eine bei Alkoxiden der Platinmetalle nicht selten beobachtete Reaktion [7] und führt u. U. dazu, dass bei Austauschreaktionen die Alkoxide selbst nicht beobachtet werden [8]. Auch bei anderen Umsetzungen, die zu Cp^{*}Ru(COD)-Alkoxiden führen sollten, traten Ausweichreaktionen ein [14], so dass die Annahme naheliegt, dass in 1 das Ru nicht mehr über genügend Rückbindungsvermögen zur Bildung von Olefinkomplexen verfügt. Die Verallgemeinerung der Reaktion 1 wird gegenwärtig geprüft.

Struktur von 2

Aus Methanol/Ether konnten für eine Strukturbestimmung geeignete Kristalle erhalten werden. 2 kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit Z = 4. Wichtige

-				
$\overline{\operatorname{Ru}(1)-\operatorname{C}(1)}$	2.203(7)	C(6)-Ru(1)-C(7)	37.5(3)	
Ru(1)-C(2)	2.217(8)	C(6)-Ru(1)-C(10)	90.2(3)	
Ru(1)-C(3)	2.255(8)	C(6)-Ru(1)-C(11)	80.9(3)	
Ru(1)–C(4)	2.255(8)	C(7)-Ru(1)-C(10)	79.1(4)	
Ru(1) - C(5)	2.224(7)	C(7)-Ru(1)-C(11)	94.5(3)	
Ru(1) - C(6)	2.187(8)	C(10)-Ru(1)-C(11)	39.2(4)	
Ru(1) - C(7)	2.185(8)	Ru(1)-C(6)-C(7)	71.2(5)	
Ru(1)-C(10)	2.148(9)	Ru(1)-C(6)-C(13)	111.5(6)	
Ru(1)-C(11)	2.163(9)	C(7)-C(6)-C(13)	122.2(8)	
C(1)-C(2)	1.42(1)	Ru(1)-C(7)-C(6)	71.3(5)	
C(1)–C(5)	1.41(1)	Ru(1)-C(7)-C(8)	111.8(6)	
C(2)-C(3)	1.40(1)	C(6)-C(7)-C(8)	125.8(8)	
C(3) - C(4)	1.40(1)	C(7) - C(8) - C(9)	113.8(9)	
C(4) - C(5)	1.41(1)	C(8)-C(9)-C(10)	115.2(9)	
C(6)-C(7)	1.41(1)	Ru(1)-C(10)-C(9)	114.9(7)	
C(6)-C(13)	1.51(1)	Ru(1)-C(10)-C(11)	70.9(5)	
C(7)-C(8)	1.50(1)	C(9)-C(10)-C(11)	122.3(9)	
C(8)-C(9)	1.48(2)	Ru(1)-C(11)-C(10)	69.9(5)	
C(9)-C(10)	1.48(2)	Ru(1)-C(11)-C(12)	112.6(6)	
C(10)-C(11)	1.45(1)	C(10)-C(11)-C(12)	121.6(8)	
C(11)-C(12)	1.52(2)	C(11)-C(12)-C(13)	114.4(9)	
C(12)-C(13)	1.48(1)	C(6)-C(13)-C(12)	117.5(8)	

Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°)

Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 1, Atomkoordinaten in Tab. 2 aufgelistet, Molekülansichten zeigen die Fig. 1 und 2.

Die Struktur von 2 vermittelt erstmals einen Eindruck über die Bindungsgeometrie eines Cp*RuCOD-Komplexes. Das Molekül enthält einen planaren Fünfring

Tabelle 2

Tabelle 1

Atomkoordinaten von 2

	x	у	Z	_
Ru(1)	0.80159(7)	0.64980(7)	0.11186(3)	
C(1)	0.9892(8)	0.4967(8)	0.1416(4)	
C(2)	0.8445(8)	0.4240(8)	0.1246(4)	
C(3)	0.7452(8)	0.4622(8)	0.1724(4)	
C(4)	0.824(1)	0.5583(9)	0.2178(4)	
C(5)	0.9754(9)	0.5806(9)	0.1990(4)	
C(6)	0.635(1)	0.6896(9)	0.0201(5)	
C(7)	0.5514(9)	0.6831(9)	0.0767(5)	
C(8)	0.487(1)	0.805(1)	0.1116(6)	
C(9)	0.607(2)	0.910(1)	0.1363(6)	
C(10)	0.772(1)	0.859(1)	0.1458(5)	
C(11)	0.870(1)	0.860(1)	0.0913(5)	
C(12)	0.806(1)	0.908(1)	0.0198(6)	
C(13)	0.670(1)	0.825(1)	-0.0130(5)	
C(14)	1.137(1)	0.477(1)	0.1078(5)	
C(15)	0.817(1)	0.3117(9)	0.0711(5)	
C(16)	0.588(1)	0.398(1)	0.1787(5)	
C(17)	0.763(1)	0.613(1)	0.2817(6)	
C(18)	1.104(1)	0.671(1)	0.2364(5)	



Fig. 1. Molekülansicht von Cp*Ru(COD)H.

(Abweichung von der besten Ebene C(1)-C(5) ± 0.004 Å), wobei die bei Permethylcyclopentadienyl-Komplexen häufige Ausbiegung der Methylgruppen mit einem mittleren Abstand von der Fünfringebene von 0.13 Å etwa doppelt so gross ist wie im Decamethylruthenocen [9,10]. Das COD-Gerüst ist leicht verdreht, so dass die vier metallgebunden C-Atome C(6), C(7), C(10), C(11) im Mittel um 0.028 Å von ihrer besten Ebene abweichen. Infolge der relativ grossen Temperaturfaktoren der



Fig. 2. Projection des Ru-Cp*-Normalenvektors auf die Cp*-Ebene.

Atome C(8), C(9), C(12), C(13) sind die Bindungen C(8)-C(9) und C(12)-C(13) artifiziell verkürzt.

Die Cp^{*}-Ebene und die Ebene durch die metallgebundenen COD-C-Atome schliessen einen Winkel von 17.4(5)[°] ein, in dessen Öffnung der unter den Messbedingungen nicht lokalisierbare Hydridwasserstoff zu plazieren ist.

Von den insgesamt langen Ru-Cp-Abständen (Mittel 2.23(2) Å, vgl. Ruthenocen 2.186 Å bei 101 K und 2.191 Å bei 293 K [11], Decamethylruthenocen 2.17(1) Å [9]) sind die zu C(1), C(2) und C(5), d.h. den C-Atomen in der Nähe des Hydridwasserstoffs, wiederum deutlich kürzer (2.21 Å) als die zu C(3) und C(4) (2.26 Å). Figur 2 zeigt die Projektion des Ru-Cp*-Normalenvektors auf die Cp*-Ebene und verdeutlicht die unsymmetrische Lage des Metalls gegenüber dem Fünfring.

Auch die Abstände des Ru zu den vier gebundenen COD-C-Atomen sind mit im Mittel 2.17 Å deutlich länger als z.B. im Ru(COD)(C_6H_6) [12] und auch Länger als die entsprechenden Abstände in dem nachfolgend beschriebenen Ru-COD-Fulvenkomplex, obwohl es sich bei den beiden letzteren formal um Ru⁰, bei 2 dagegen um Ru^{II} handelt.

Experimentelles

$(1,2,5,6-\eta^4$ -Cyclooctadien)(pentamethylcyclopentadienyl)hydridoruthenium(II) (2)

Eine Lösung von 0.21 g (0.39 mmol) 1 in 30 ml Methanol wird mit einem dreifachen Überschuss 1,5-Cyclooctadien 12 h am Rückfluss erhitzt, wobei sich die Farbe von dunkelrot nach gelb ändert. Das Volumen wird auf 1/3 eingeengt und das Rohprodukt durch Kühlen auf -80 °C ausgefroren. Es wird einmal aus Ether/Methanol (1/2) umkristallisiert. Ausb. 0.21 g (78%) blassgelber Kristalle. Schmp. 93–95 °C (Zers.); ¹H-NMR (C₆D₆, 270 MHz) s. Text; [¹H]¹³C-NMR (C₆D₆, 67.89 MHz): δ 10.3 (C₅Me₅), 93.3 (C₅Me₅), 67.9, 59.9, 32.8, 32.4 (COD); MS (m/z ($I_{rel.}$ %)): 343 (100, $M - H_2$), 329 (80, $M - CH_4$), 315 (80, $M - C_2H_6$), 301 (60, $M - C_3H_{10}$), 233 (80, Cp*Ru-3H). Anal. Gef.: C, 62.10; H, 8.20. C₁₈H₂₈Ru(345) ber.: C, 62.58; H, 8.17%.

Strukturbestimmung

Der Komplex 2 kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Zellkonstanten: *a* 8.551(1), *b* 9.640(1), *c* 19.750(2) Å, β 97.465(6)°, *V* 1614.1 Å³. Anhand der gesamten Elektronenzahl ist F(000) = 720 und der Absorptionskoeffizient μ 9.39 cm⁻¹ für Mo- K_{α} -Strahlung (λ 0.71069 Å), d_{ber} 1.42 g cm⁻³.

Auf einem Enraf-Nonius CAD4 Vierkreisdiffraktometer wurden im Winkelbereich $1^{\circ} < \theta < 33^{\circ}$ mit $\Omega/2\theta$ -Scans 6505 Reflexe (+/-h+k+l) gemessen.

Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Schweratom-Methode unter Verwendung des XTAL 2.4 Programm-Systems [13]. Die Position des hydridischen Wasserstoffs konnte unter den Bedingungen der Messung nicht bestimmt werden. Die Positionen der übrigen H-Atome wurden berechnet und nicht verfeinert. Die Zahl der verfeinerten Parameter war 173. Die Verfeinerung endete unter Ausschluss aller Reflexe mit sin $\theta/\lambda > 0.6$ (2538 beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$) bei einem *R*-Wert von 0.062 ($R_w = 0.070$, $w = 1/\sigma^2(F_0)$).

Da gegen Ende der Messung vermutlich eine Zersetzung des Kristalls einsetzte und auch der hydridische Wasserstoff nicht lokalisiert werden konnte, verblieb in unmittelbarer Nähe des Metallatoms eine relativ hohe Restelektronendichte von 2.5 $e^{A^{-3}}$.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54195, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Diese Arbeit wurde aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie sowie durch eine grosszügige Leihgabe von RuCl₃ der Fa. Johnson-Matthey, Reading, England, unterstützt.

Literatur

- 1 U. Kölle, J. Kossakowski, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1988) 549.
- 2 U. Kölle, J. Kossakowski, J. Organomet. Chem., 362 (1989) 383.
- 3 U. Kölle, J. Kossakowski, R. Boese, J. Organomet. Chem., 378 (1989) 449.
- 4 S.D. Loren, B.K. Campion, R.H. Heyn, T. Don Tilley, B.E. Bursten, K.W. Luth, J. Am. Chem. Soc., 111 (1989) 4712.
- 5 M.O. Albers, D.J. Robinson, A. Shaver, E. Singleton, Organometallics, 5 (1986) 2199.
- 6 (a) M.O. Albers, D.J. Robinson, E. Singleton, J. Organomet. Chem., 311 (1986) 207; (b) R.P. Hughes, D.J. Robinson, Organometallics, 8 (1989) 1015.
- 7 (a) R.C. Mehrotra, S.K. Agarwal, Y.P. Singh, Coord. Chem. Rev., 68 (1985) 101; (b) H.E. Bryndza, J.C. Calabrese, M. Marsi, D.C. Roe, W. Tam, J.E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 4805.
- 8 H.E. Bryndza, L.K. Fong, R.A. Paciello, W. Tam, J.E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 1444.
- 9 M.O. Albers, D. Liles, D.J. Robinson, A. Shaver, E. Singleton, M.B. Wiege, J.C.A. Boeyens, D.C. Levendis, Organometallics, 5 (1986) 2321.
- 10 D.C. Liles, A. Shaver, E. Singleton, M.B. Wiege, J. Organomet. Chem., 288 (1985) C33.
- 11 P. Seiler, J.D. Dunitz, Acta Cryst B, 36 (1980) 2946.
- 12 H. Schmid, M.L. Ziegler, Chem. Ber., 109 (1976) 132.
- 13 S.R. Hall, J.M. Stewart Eds., XTAL 2.4 Users Manual, Universities of Western Australia and Maryland, 1988.
- 14 U. Kölle, B.-S. Kang, U. Thewalt, J. Organomet. Chem., 386 (1990) 267.