

Journal of Organometallic Chemistry, 386 (1990) 267–273
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20592

Reaktionen von $[\text{Cp}^*\text{RuOMe}]_2$

VI *. Ligandenaustausch unter komplexierender Deprotonierung zu und Molekülstruktur von (h^4 -1,5- Cyclooctadien)(h^6 -1,2,3,4-tetramethylfulven)ruthenium

U. Kölle *, Byung-Sun Kang,

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

und U. Thewalt

*Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Albert-Einstein-Allee 11, D-7900
 Ulm/Do (B.R.D.)*

(Eingegangen den 27. Oktober 1989)

Abstract

A study of Cl/OMe exchange reactions in the complexes $[\text{Cp}^*\text{RuOMe}]_2$ (1)/ $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ (2) and in $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ (3) indicates that a deprotonation or HCl elimination from 3 by LiOR yields the fulvene complex $\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{-exo-CH}_2)(\text{COD})$ (4). The molecular structure of 4, as determined by single crystal X-ray diffraction, reveals a bent h^6 -fulvene ligand with short (2.323(7) Å) Ru-*exo*-CH₂ distance.

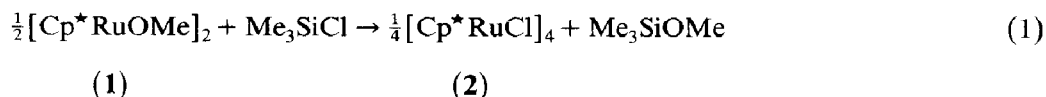
Zusammenfassung

Das Studium von Austauschgleichgewichten zwischen den Komplexen $[\text{Cp}^*\text{RuOMe}]_2$ (1)/ $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ (2) und $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}$ (3) führte zur Darstellung des Fulvenkomplexes $\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{-exo-CH}_2)(\text{COD})$ (4), durch HCl-Eliminierung aus 3 mit LiOR. Die Molekülstruktur von 4 zeigt einen h^6 -gebundenen, abgeknickten Fulvenliganden mit kurzem (2.323(7) Å) Ru-*exo*-CH₂-Abstand.

Über die Umsetzungen des koordinativ ungesättigten Methoxokomplexes $[\text{Cp}^*\text{RuOMe}]_2$ (1) mit Zwei- und Vierelektronen-Liganden sowie über die Reaktion

* V. Mitteilung siehe Ref. 14.

mit Me_3SiCl zu **2** nach Gl. 1 haben wir in zwei Mitteilungen, die Reaktivität von **1** betreffend, berichtet [1,2].

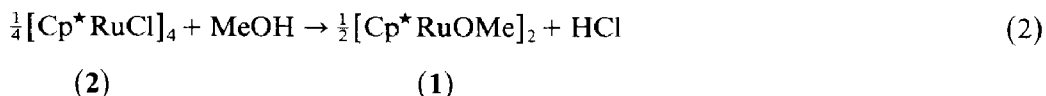


(1)

(2)

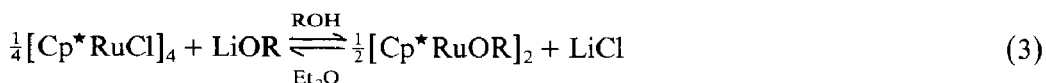
Die Bildung von Me_3SiOMe in Gl. 1 erzwingt den Reaktionsablauf in der angegebenen Richtung. Beim Einsatz von schwächer oxophilen Halogeniden anstelle von Me_3SiCl ergibt sich Gelegenheit, Austauschreaktionen vom Typ 1 als lösungsmittel- und coligandabhängige Gleichgewichte zu untersuchen. Die vorstehende sowie die folgende Arbeit teilen Beobachtungen hierzu mit.

Wird **2** unter N_2 in Methanol gelöst, so zeigt das Auftreten einer roten Farbe, dass in geringem Ausmass Reaktion 2 eintritt. Don Tilley u.a. [3] haben kürzlich den Komplex **1** sowie das analoge Ethoxid durch Umsetzung von **2** mit der stöchiometrischen Menge LiOR in Methanol bzw. Ethanol erhalten.



(2)

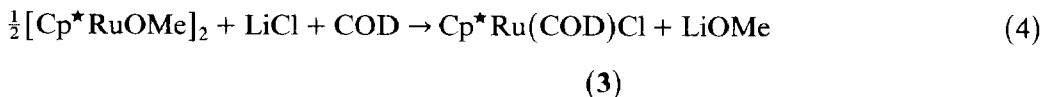
(1)



Wir fanden hingegen, dass sich in THF aus **1** und LiCl ein Gleichgewichtsgemisch **1/2** bildet, und in Ether, bedingt durch die geringe Löslichkeit von LiOMe in diesem Lösungsmittel, Reaktion 3 (R = Me) mit nahezu quantitativer Ausbeute von rechts nach links abläuft. Die Umsetzung stellt eine präparativ brauchbare Alternative zu Reaktion 1 dar.

Diese Befunde machen deutlich, dass der Austausch Cl/OR nahezu thermoneutral ($\Delta H \approx 0$) sein muss und dass die von Bercaw u.a. [4] ermittelte Reihe für die relative Bindungsfestigkeit von Einelektronenliganden X im Komplexotyp $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2\text{X}$ (CN^- , $\text{HS}^- > \text{H}^- > \text{OH}^-$, $\text{OMe}^- > \text{Cl}^- > \text{Ph}_2\text{N}^-$) von den Coliganden (hier: PMe_3) abhängt und für "coligandfreie" Komplexe eine andere Abfolge haben kann.

In Gegenwart von COD beobachtet man nun eine analoge Reaktion (Gl. 4) die jedoch unter wesentlich milderen Bedingungen als die Umsetzung von **1** mit COD allein (s. vorstehend) abläuft und zum COD-Komplex **3** führt.

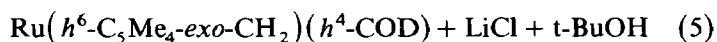
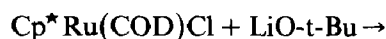


(3)

Reaktion 4 liefert bessere Ausbeuten an **3** als die zum selben Komplex führende reduktive Komplexierung von COD mit Cp^*RuCl_2 [5] und ist zur Darstellung von **3** geeignet.

Versucht man, den zu **3** analogen Alkoxokomplex durch Umsetzung von **3** mit LiOR entsprechend Gl. 3 herzustellen, so tritt für R = Me überwiegend die Umkehrung von Reaktion 4 ein. Als Nebenprodukt entsteht der Fulvenkomplex **4**, formal durch HCl Eliminierung aus **3**. Mit sperrigeren Basen wie LiO-i-Pr und LiO-t-Bu, die keine überbrückten Alkoxokomplexe von Typ 1 bilden [6], wird nach Gl. 5 ausschliesslich **4** gebildet. Der Komplex stellt das neutrale COD-Analogon

zum kationischen Pentamethylcyclopentadienyl(1,2,3,4-tetramethylfulven)ruthenium dar, welches wir früher durch Hydridabzug aus Decamethylruthenocen oder durch oxidierende Deprotonierung des Decamethylruthenocenium-Kations erhalten hatten [7].



(4)

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** zeigt neben den COD-Multipletts (δ 2.8, 4H, 2.3, 8H) das für ein Tetramethylfulven charakteristische Muster (δ 1.05, 2Me, 1.59, 2Me, 3.52, *exo-CH*₂). Im Massenspektrum erscheint der Molpeak ($m/e = 343$) als intensivste Masse. Der, bei Fulvenkomplexen stets ambivalente, Bindungsmodus wurde in **4** durch die röntgenographische Bestimmung der Molekülstruktur (s.u.) geklärt.

Die Deprotonierung einer Methylgruppe eines neutralen Pentamethylcyclopentadienyl-Komplexes anstelle der üblichen nucleophilen Substitution am Metall ist überraschend und unseres Wissens nach ohne Präzedenz. Die Bildung von **4** als Ausweichreaktion zur nucleophilen Substitution belegt aufs neue den durch Strukturuntersuchungen [3,8] und MO-Rechnungen [3] an **1** aufgefundenen besonderen Bindungsmodus in diesem Alkoxokomplex, der es dem Zentralmetall trotz dessen 16-Elektronen-Valenzschale nicht gestattet, seine Koordinationssphäre mit Liganden von überwiegend Akzeptorcharakter aufzufüllen.

Struktur von **4**

Charakteristische Abstände und Winkel des Moleküls **4** sind in Tab. 1, Atomkoordinaten der Nicht-H-Atome in Tab. 2 aufgelistet. Die Fig. 1 und 2 zeigen zwei Molekülansichten.

Die Ring-C-Atome des Fulventeils bilden eine Ebene mit maximaler Abweichung von 0.008 Å. Die Abstände innerhalb des Ringes entsprechen den Erwartungen. Wie aus Fig. 2 zu ersehen, ist das Ru-Atom in Richtung auf C(1) verschoben, so dass unterschiedliche Abstände zu den Ring-C-Atomen resultieren.

Die Methyl-C-Atome C2'-C4' sind, wie auch in Permethylmetallocenen üblich, etwas nach aussen gebogen (0.05–0.12 Å). Das Methylen-C-Atom C1' ist hingegen um 0.85 Å von der Ringebene nach "innen" geneigt (Winkel zwischen dem C(1)–C(1')-Vektor und der C₅-Ringebene 36°), woraus ein Ru–C(1')-Abstand von nur 2.32 Å, kürzer als z.B. der zu C(3) des Ringes, resultiert. Die Abwinkelung von der Ebene des Fulvenringes ist hierbei ausgeprägter und der Abstand des Metalls zum exocyclischen C-Atom C(1') in **4** kürzer als im nächstverwandten Molekül, dem oben angeführten Nonamethyl(cyclopentadienyl)(fulven)ruthenium-Kation, dessen Strukturdaten allerdings durch Fehlordnung mit einer grösseren Unsicherheit behaftet sind [9]. Der Ru–C(1')-Abstand in **4** ist auch noch bedeutend kürzer als der betreffende Fe–C-Abstand in einem α -Ferrocenyl-Carbonium-Salz (Fe–C 2.71 Å) [10].

Tabelle 1

Abstände (Å) und Winkel (°) in **4**

Ru–C(1)	2.072(5)	C(11)–C(12)	1.52(1)
Ru–C(2)	2.199(5)	C(12)–C(13)	1.42(1)
Ru–C(3)	2.341(5)	C(13)–C(14)	1.53(1)
Ru–C(4)	2.321(5)	C(14)–C(15)	1.49(1)
Ru–C(5)	2.195(6)	C(15)–C(16)	1.51(1)
Ru–C(1')	2.323(7)	C(16)–C(17)	1.41(1)
Ru–C(12)	2.145(6)	C(17)–C(18)	1.50(1)
Ru–C(13)	2.147(6)	C(18)–C(11)	1.53(1)
Ru–C(16)	2.134(6)		
Ru–C(17)	2.149(7)	C(2)–C(1)–C(5)	107.6(5)
		C(2)–C(1)–C(1')	119.2(5)
C(1)–C(2)	1.46(1)	C(5)–C(1)–C(1')	118.1(5)
C(2)–C(3)	1.41(1)	C(1)–C(2)–C(3)	107.4(4)
C(3)–C(4)	1.43(1)	C(2)–C(3)–C(4)	108.5(5)
C(4)–C(5)	1.40(1)	C(3)–C(4)–C(5)	109.9(5)
C(5)–C(1)	1.47(1)	C(4)–C(5)–C(1)	106.5(5)
C(1)–C(1')	1.42(1)		
C(2)–C(2')	1.50(1)	C(12)–C(11)–C(18)	112.9(6)
C(3)–C(3')	1.50(1)	C(11)–C(12)–C(13)	123.7(6)
C(4)–C(4')	1.52(1)	C(12)–C(13)–C(14)	122.7(5)
C(5)–C(5')	1.51(1)	C(13)–C(14)–C(15)	112.0(5)
		C(14)–C(15)–C(16)	111.7(6)
		C(15)–C(16)–C(17)	126.7(6)
		C(16)–C(17)–C(18)	122.9(6)
		C(17)–C(18)–C(11)	113.7(6)

Tabelle 2

Atomkoordinaten von **4**

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ru	−0.07181(4)	0.64070(3)	0.28931(3)	0.030(1)
C(1)	−0.2530(6)	0.6406(3)	0.3727(4)	0.037(3)
C(2)	−0.2786(6)	0.7281(4)	0.3138(4)	0.036(3)
C(3)	−0.3267(6)	0.7009(4)	0.2125(4)	0.040(3)
C(4)	−0.3319(6)	0.5984(4)	0.2072(4)	0.041(3)
C(5)	−0.2901(7)	0.5593(4)	0.3036(5)	0.044(3)
C(1')	−0.1147(9)	0.6336(5)	0.4519(5)	0.055(4)
C(2')	−0.2664(9)	0.8286(4)	0.3528(6)	0.058(4)
C(3')	−0.3706(8)	0.7670(5)	0.1252(5)	0.060(4)
C(4')	−0.3849(10)	0.5406(6)	0.1123(6)	0.072(5)
C(5')	−0.2927(9)	0.4558(4)	0.3349(6)	0.066(4)
C(11)	0.2826(8)	0.6869(7)	0.3799(6)	0.075(5)
C(12)	0.1298(7)	0.7377(5)	0.3263(5)	0.052(3)
C(13)	0.0744(7)	0.7363(5)	0.2209(5)	0.048(3)
C(14)	0.1707(8)	0.6883(5)	0.1501(5)	0.056(4)
C(15)	0.1154(8)	0.5879(5)	0.1252(5)	0.059(4)
C(16)	0.0481(7)	0.5423(4)	0.2085(4)	0.046(3)
C(17)	0.1238(7)	0.5385(5)	0.3099(5)	0.054(4)
C(18)	0.2885(8)	0.5813(6)	0.3498(5)	0.070(5)
H(1')	−0.0842	0.5821	0.4895	0.07
H(2')	−0.0751	0.6855	0.4944	0.07

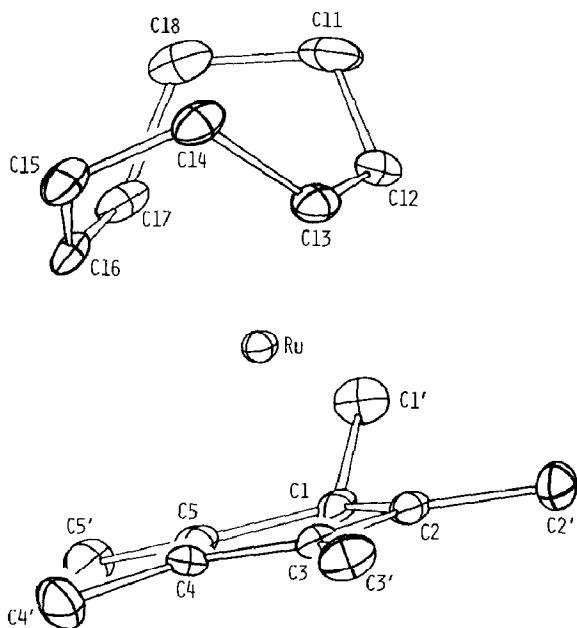


Fig. 1. Molekülstruktur von $(h^4-1,5\text{-Cyclooctadien})(h^6-1,2,3,4\text{-tetramethylfulven})\text{ruthenium}$ (4), Seitenansicht.

Die Lokalisierung der H-Atome an $C(1')$ gestattet eine direkte Aussage über die Hybridisierung an diesem Atom. Da die Neigung der Ebene $H(1')-C(1')-H(1')$ gegen die Ebene $H(1)-C(1)-H(1)$ nur 14° , die des Vektors $C(1)-C(1')$ gegen die Fulvenebene

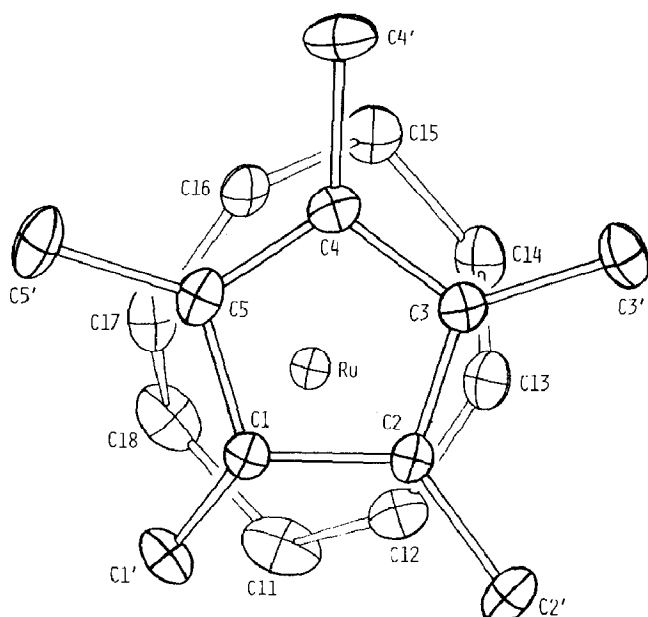


Fig. 2. Molekülstruktur von $(h^4-1,5\text{-Cyclooctadien})(h^6-1,2,3,4\text{-tetramethylfulven})\text{ruthenium}$ (4) entlang der $\text{Ru}-\text{C}_5$ -Normalen.

jedoch 36° beträgt, sind die H-Atome an C(1') deutlich vom Zentralmetall weggebogen, was für einen hohen σ -Bindungsanteil in der Ru–C(1')-Bindung spricht.

Auch die vier an Ruthenium gebundenen COD-C-Atome liegen nahezu in einer Ebene (Abw. 0.05 \AA nach beiden Richtungen), die gegen die Fulvene Ebene nur 5.8° geneigt ist. Auf beiden steht die Ebene Ru–C(1)–C(1') senkrecht.

Die konformative Anordnung der beiden Liganden zueinander (Fig. 2) ist derart, dass die cyclischen Doppelbindungen des Fulventeils sich zu den COD-Doppelbindungen bestmöglichst parallel orientieren.

Experimenteller Teil

Präparationen

(*h*⁵-1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl)chlororuthenium(II) (2). Eine Lösung von 0.16 g (0.3 mmol) **1** in 30 ml Ether wird mit 0.03 g (0.6 mmol) LiCl versetzt. Beim Rühren über Nacht wechselt die kirschrote Farbe des Ausgangsproduktes in die braune Farbe des Produktes. Nach Entfernen des Ethers wird der Rückstand mehrmals mit einer Pentan/Ether-Mischung (1/3) extrahiert, die vereinigten Extrakte werden eingeeengt und das Produkt bei -30°C ausgefroren. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Spektroskopische Daten in Übereinstimmung mit Lit. 1, 2.

(*h*⁴-1,5-Cyclooctadien)(η^5 -1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)chlororuthenium(II) (3). Eine Lösung von 0.21 g (0.40 mmol) **1** in 30 ml Ether wird mit 0.1 ml (0.8 mmol) 1,5-Cyclooctadien und 0.034 g (0.80 mmol) LiCl 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen am Hochvakuum wird der Rückstand mit Methylenchlorid/Pentan 1/1 extrahiert. Abziehen des Lösungsmittels hinterlässt 0.27 g (90%) des Komplexes als gelben Feststoff. ¹H-NMR-Daten in Übereinstimmung mit Lit. 5.

(*h*⁴-1,5-Cyclooctadien)(η^6 -2,3,4,5-tetramethylfulven)ruthenium(0) (4). Zur Lösung von 0.27 g (0.72 mmol) **3** in 20 ml Pentan werden 60 μl einer 4 M Lösung von LiO-i-Pr in HO-i-Pr gegeben und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird alles Lösungsmittel abgezogen und am Hochvakuum getrocknet. Man nimmt mit Pentan auf und engt die filtrierte Pentanlösung auf ca. 10 ml ein. Beim Kühlen auf -30°C fällt zuerst farbloses LiO-i-Pr aus. Dieses wird abfiltriert, dann erneut eingeeengt und wieder auf -30°C gekühlt. Dabei kristallisiert **4** in Form blassgelber Nadeln; Ausb. 65%. ¹H-NMR-Spektrum s. Text. MS (*m/z* (*I*_{rel.} (%))): 343(100, *M*⁺), 329(90, *M* – CH₂), 315(85, *M* – C₂H₄), 236(85, Cp⁺Ru). Anal. Gef.: C, 62.57; H, 7.80. C₁₈H₂₆Ru(343.1) ber.: C, 62.96; H, 7.58%.

Röntgenkristallographie

Die Röntgenmessungen erfolgten auf einem Philips-PW 1100 Einkristalldiffraktometer (Mo-K_α-Strahlung, λ 0.71069 Å, Graphitmonochromator, Raumtemperatur). Der benutzte, in einem Lindemannglasröhrchen eingeschmolzene Kristall hatte die Abmessungen 0.045, 0.025, 0.021 cm. Kristalldaten: monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*c*; Gitterkonstanten: *a* 8.381(2), *b* 13.952(4), *c* 13.670(3) Å, β 101.49(2)°; *D*(berechnet) 1.456 g/cm³ für *Z* = 4.

Intensitätsdaten: $\theta/2\theta$ -Messbetrieb; Messbereich $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$. 2755 unabhängige Reflexe erfasst. Eine Lp-Korrektur wurde angebracht, aber keine Absorptionskorrektur (μ 8.8 cm⁻¹). Die 2387 Reflexe mit $F_0 \geq 2\sigma(F_0)$ wurden zu den weiteren Rechnungen benutzt. Die Struktur wurde mittels der Patterson-Methode

gelöst und mittels *F*-Synthesen vervollständigt. Die meisten der H-Atome, insbesondere die an C(1') gebundenen, konnten lokalisiert werden. Die Methylgruppen wurden in den abschliessenden Verfeinerungszyklen als starre, um ihre C–C-Achse drehbare Gruppen (mit $d(\text{C–H})$ 1.08 Å) und die H-Atome des COD-Ringes als an idealisierten Positionen sitzende "riding Atoms" behandelt. Die benutzten Formfaktorwerte für Neutralatome und ihre Korrekturwerte stammen aus Lit. 11, 12. Die abschliessenden *R*-Indices sind $R = 0.039$ und $R_w(F) = 0.048$.

Die Rechnungen wurden mit dem SHELX-76 Programmsystem [13] durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54001, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

Dank

Diese Arbeit wurde aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Der Fa. Johnson-Matthey, Reading, England, sind wir für eine grosszügige Leihgabe an Ru-Chlorid verpflichtet.

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 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.
- 4 H.E. Bryndza, L.K. Fong, R.A. Paciello, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 2334.
- 5 N. Oshima, H. Suzuki, Y. Moro-oka, *Chem. Lett.*, (1984) 1161.
- 6 J. Kossakowski, Dissertation, RWTH Aachen, 1989.
- 7 U. Kölle, J. Grub, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 133.
- 8 U. Kölle, J. Kossakowski, R. Boese, *J. Organomet. Chem.*, 378 (1989) 449.
- 9 A.Z. Kreindlin, P.V. Petrovskii, M.I. Rybinskaya, Yu.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 319 (1987) 229.
- 10 U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 182 (1979) 89.
- 11 T.D. Cromer, J.B. Mann, *Acta Cryst. A*, 24 (1968) 321.
- 12 T.D. Cromer, D. Libermann, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 13 SHELX-76 Programmsystem; G.M. Sheldrick, Universität Göttingen, unveröffentlicht.
- 14 U. Kölle, B.-S. Kang, G. Raabe, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 386 (1990) 261.