

Preliminary communication

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

### XI \*. Austausch mit Thiolen und Molekülstruktur von $[\text{C}_5\text{Me}_4\text{EtRuSEt}]_2$

U. Koelle \*, Chr. Rietmann und U. Englert

*Institut für Anorganische Chemie, Technische Hochschule Aachen, W-5100 Aachen (Deutschland)*  
 (Eingegangen den 9. September 1991)

#### Abstract

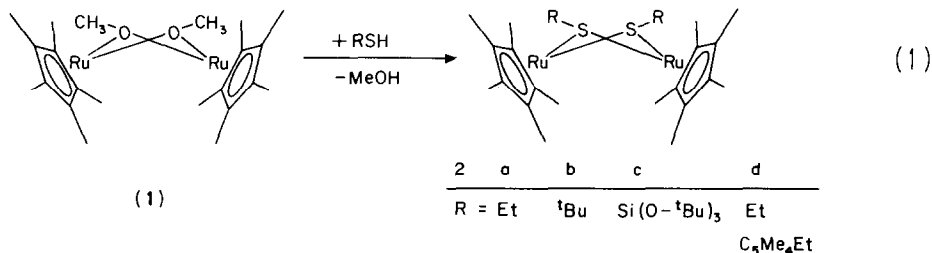
Complexes  $[\text{Cp}^*\text{RuSR}]_2$  and  $[\text{Cp}^*\text{RuSR}]_2$ , where  $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ,  $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ ,  $\text{R} = \text{Et}$ ,  $^t\text{Bu}$ ,  $(^t\text{BuO})_3\text{Si}$ , are synthesized by exchange of the methoxy groups in  $[\text{Cp}^*\text{RuOMe}]_2$  with the respective thiols. An X-ray molecular structure determination of  $[\text{Cp}^*\text{RuSEt}]_2$  confirms the dimeric structure with co-ordinatively unsaturated 16 VE Ru. The molecular geometry of the thiol-bridged dimer is compared to that of the oxo analogue.

Durch die Suche nach Dehydrosulfurierungskatalysatoren stimuliert haben schwefelhaltige  $\text{Cp}^*\text{Ru}$  Komplexe in jüngster Zeit großes Interesse gefunden. Sowohl einkernige,  $\text{Cp}^*\text{RuL}_2\text{SR}$  [2], als auch eine Anzahl verbrückter, zweikerniger  $\text{Ru}^{\text{III/III}}\text{-}[\text{Cp}^*\text{RuX}(\mu\text{-SR})_2]$  [3],  $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-SR})_3]^+$  [4],  $\text{Ru}^{\text{II/II}}\text{-}[\text{Cp}^*\text{RuL}(\mu\text{-SR})_2]$  [5],  $\text{Ru}^{\text{III/II}}\text{-}(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-SR})_3$  [6] Komplexe, sowie  $\text{Cp}^*\text{Ru}$ -Cluster, mit verbrückenden SR, S or  $\text{S}_n$ -Gruppen [7] sind beschrieben worden. Unser Interesse gilt den akzeptorligandfreien  $\text{Ru}^{\text{II}}$  Thiolat-Komplexen  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-SR})_2]$ , **2**, als den Schwefelanaloga der betr. Oxo-Komplexe [8,9], die sich durch eine außerordentlich variationsreiche Chemie auszeichnen [10].

Ähnlich wie die OR-Gruppen in den Komplexen **1** [8b,9] durch Reaktion mit Alkoholen austauschen, entstehen die Komplexe **2** leicht aus z.B. **1a** ( $\text{R} = \text{Me}$ ) mit einem Thiol in Ether nach Gl. 1, wobei das Gleichgewicht hier vollständig auf seiten der schwefelverbrückten Verbindung liegt und zum kompletten Austausch nicht mehr als die stöchiometrische Menge Thiol zugesetzt werden muß. Die Verbindungen lassen sich auch ohne Zersetzung oder Rücktausch aus Methanol umkristallisieren.

\* X. Mitteilung siehe Lit. 1.

Die Komplexe **2** bilden in allen (nicht halogenierten!) gängigen Lösungsmitteln intensiv blaue, luftempfindliche, Lösungen. Nach Aussage der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind sie diamagnetisch [11\*,12\*]. Während **2a** und **2b** thermisch stabil sind, zersetzte sich das  $(^t\text{BuO})_3\text{Si}$ -Derivat in Lösung und konnte nur NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.



Die Schlüsselfrage, die sich bezüglich der Komplexe der Zusammensetzung  $[\text{Cp}^*\text{RuSR}]_n$  stellt, ist die des Assoziationsgrades  $n$ ; liegen die Verbindungen dimer vor mit 16 VE-Ru, wie die Oxo-Analoga, oder tetramer mit 18 VE-Ru, wie für das betr. Chlorid  $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$  [13] gefunden? Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden von dem Tetramethylethyl-Derivat **2d** erhalten. Die in Fig. 1 mit charakteristischen Bindungslängen und -Winkeln wiedergegebene Molekülstruktur [14\*] zeigt in der Tat ein aufgefaltetes, schwefelverbrücktes Dimer ähnlich der Methoxoverbindung **1a** [8c,9]. Der  $\text{Ru} \cdots \text{Ru}$ -Abstand in **2d** ist um ein wenig länger als in **1a** und muß ebenso wie dort als nichtbindend betrachtet werden, was für das Zentralmetall eine 16 VE-Konfiguration ergibt. Die  $\text{Ru-S}$  Bindungslängen sind ein wenig kürzer als in der kürzlich untersuchten dreifach verbrückten Zweikernverbindung  $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-SPh})_3]^+$  (2.34 Å Mittel) [4] oder dem entsprechenden gemischtvalenten Komplex  $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-SPh})_3]$  (2.39 Å Mittel) [6], jedoch länger als im  $\text{Ru}^{\text{III/III}}$ -Dimer  $[\text{Cp}^*\text{RuH}(\mu\text{-S}^i\text{Pr})_2]$  [6]. Die Schemazeichnung der Fig. 2 gibt die Bindungsgeometrie des zentralen  $\text{Ru-X-Ru-X}$ -Vierecks, in Form einer Projektion der Ru-, X(O, S)- und C-Atome auf die Ebene senkrecht auf dem  $\text{Ru} \cdots \text{Ru}$ -Vektor durch die X-Atome, für **1a** und **2d** im Vergleich. Es wird deutlich, daß infolge der kleineren Bindungswinkel an S in **2d** ( $83^\circ$ ) im Vergleich zu **1a** ( $92^\circ$ ), und dem etwas größeren Diederwinkel  $\beta$  zwischen den  $\text{R-X-Ru}$  Ebenen in **2d** die Alkylgruppen an den verbrückenden X-Atomen in der Schwefelverbindung weiter nach "unten" gebogen sind. Die damit stärker ausgeprägte Pyramidalität am Schwefelatom sollte zu einer verminderten Überlappung des einsamen Elektronenpaars in das leere  $\text{Ru-}d_{xz}(d_{yz})$  Orbital mit einer entsprechend verminderten Stabilisierung des elektronenarmen Metallzentrums [1] führen. Aus diesem Grunde können Liganden leicht an die Ru Atome in **2** koordinieren.

Die blaue Farbe der Verbindungen ( $\lambda_{\text{max}}$  693,  $\epsilon$  3210, 580 nm,  $2090 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), verglichen mit der kirschroten Farbe der Komplexe **1** ( $\lambda_{\text{max}}$  501 nm [8b]), kann als ein  $n(\text{S}) \rightarrow d(\text{Ru})$  charge transfer Übergang verstanden werden, der beim Übergang von O nach S eine Verschiebung nach längeren Wellenlängen erfährt.

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

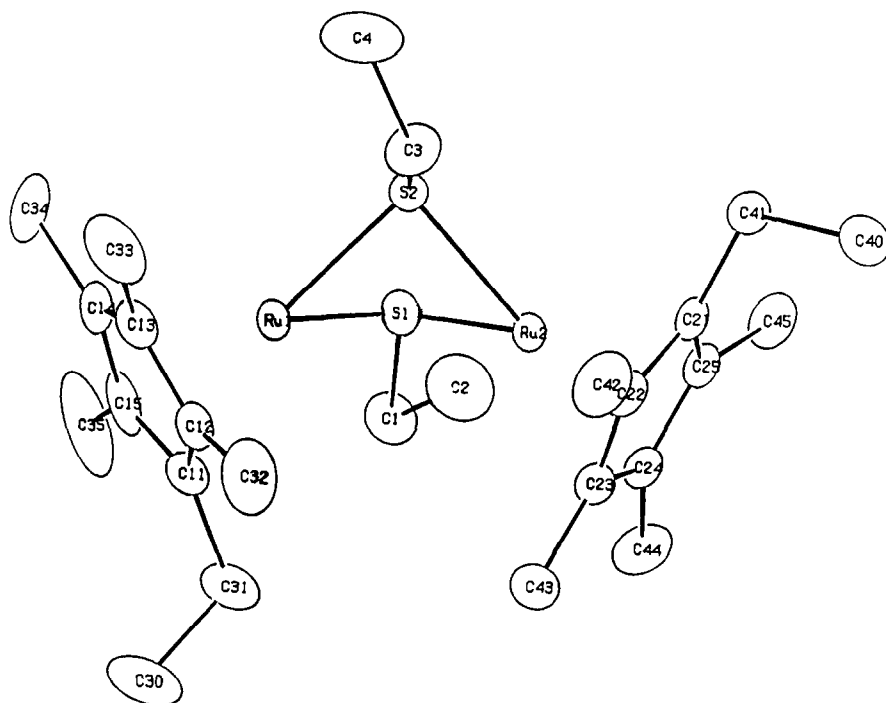
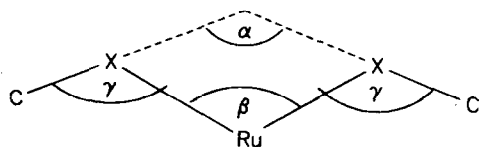


Fig. 1. ORTEP-Darstellung von  $[(C_5Me_4Et)Ru(\mu-SEt)]_2$ , **2d** (20% Wahrscheinlichkeitsellipsoide). Abstände (Å): Ru(1)···Ru(2) 3.0754(5), Ru(1)–S(1) 2.313(1), Ru(1)–S(2) 2.328(1), Ru(2)–S(1) 2.332(1), Ru(2)–S(2) 2.318(1), S(1)–C(1) 1.827(5), S(2)–C(3) 1.821(6), Ru(1)–Cp-Zentrum 1.774, Ru(2)–Cp-Zentrum 1.790. Winkel (°) S(1)–Ru(1)–S(2) 75.81(4), S(1)–Ru(2)–S(2) 75.65(4), Ru(1)–S(1)–Ru(2) 82.92(4), Ru(1)–S(2)–Ru(2) 82.88(4), Ru(1)–S(1)–C(1) 118.4(2), Ru(2)–S(2)–C(3) 118.5(2).



	<b>1a (O)</b>	<b>2d (S)</b>
$\alpha$	174°	152°
$\beta$	113°	110°
$\gamma$	143.5°	130.8°

Fig. 2. Schematische Darstellung der Bindungswinkel in **1a** und **2d**.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff mit absolutierten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

*Bis[tetramethylethylcyclopentadienyl(μ-ethylsulfido)ruthenium], 2d*

Zu 150 mg [ $C_5Me_4EtRuOMe$ ] [12] (0.51 mmol Ru), gelöst in 20 ml Pentan, werden 32 mg (0.51 mmol) EtSH zugegeben. Die Farbe schlägt dabei sofort von rot nach blau um. Nach weiteren 10 min bei Raumtemperatur wird die Lösung auf 10 ml eingengt. Beim Kühlen auf  $-35^\circ C$  kristallisiert das Produkt in Form dunkler Nadeln in 80–90% Ausbeute. Kristalle für die Röntgenbeugung wurden aus Methanol erhalten. Analyse: Gef. C, 49.97; H, 7.07.  $C_{13}H_{22}RuS$  ( $M_r$  311.4) ber. C, 50.16; H, 7.07%.

Die Thiolat Komplexe **2a–2c** wurden entsprechend dargestellt.

**Dank** Diese Arbeit wurde durch den “Fonds der Chemischen Industrie”, Frankfurt/Main, unterstützt. Wir danken der Fa. Johnson Matthey, Reading, England, für eine Leihgabe  $RuCl_3$ .

**Literatur**

- 1 X. Mitteilung, siehe: U. Koelle, B.S. Kang und U. Thewalt, *Organometallics*, im Druck.
- 2 (a) A. Shaver, P.-Y. Plouffe, P. Bird und E. Livingstone, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 1826 und dort angegebene Lit.; (b) S.G. Davies, J.P. McNally und A.J. Smallridge, *Adv. Organomet. Chem.*, 30 (1990) 1.
- 3 M. Hidai, K. Imagawa, G. Cheng, Y. Mizobe, Y. Wakatsuki und H. Yamazaki, *Chem. Lett.*, (1986) 1299.
- 4 S. Dev, K. Imagawa, Y. Mizobe, G. Cheng, Y. Wakatsuki, H. Yamazaki und M. Hidai, *Organometallics*, 8 (1989) 1232.
- 5 S.D. Killops und S.A.R. Knox, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 1260.
- 6 S. Dev, Y. Mizobe und M. Hidai, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 4797.
- 7 (a) T.B. Rauchfuss, D.P.S. Rodgers und S.R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 3115; (b) J.R. Lockmeyer, T.B. Rauchfuss und A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 5733; (c) A.E. Ogilvy und T.B. Rauchfuss, *Organometallics*, 7 (1988) 1884.
- 8 (a) U. Koelle, J. Kossakowski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 549; (b) U. Koelle und J. Kossakowski, *J. Organomet. Chem.*, 362 (1989) 383; (c) U. Koelle, J. Kossakowski und R. Boese, *J. Organomet. Chem.*, 378 (1989) 449; (d) U. Koelle und J. Kossakowski, *Inorg. Synth.*, im Druck.
- 9 S.D. Loren, B.K. Campion, R.H. Heyn, T. Don Tilley, B.E. Bursten und K.W. Luth, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 4712.
- 10 siehe Lit. 1 und dort angegeb. Lit.
- 11  $^1H$  NMR ( $\delta$ ): **2a** ( $C_6D_6$ ) 1.75, 3.64 (Et), 1.67 (Cp\*); **2b** 1.65 ( $^1Bu$ ), 1.73 (Cp\*); **2c** ( $CD_3COCD_3$ ) 1.30 ( $O^1Bu$ ), 1.49 (Cp\*); **2d** ( $C_6D_6$ ) 1.66 (s, 6H), 1.70 (s, 6H), 1.0 (t, 3H), 2.20 (q, 2H)  $C_5Me_4Et$  (= Cp $\hat{}$ ), 3.61 (q, 2H) S-CH $_2$ ). MS **2a** 657 (15, (Cp\* $\hat{}$ RuS) $_2$ (SET) $_3$ ), 567 (35, (Cp\* $\hat{}$ RuS) $_2$ Et), 538 (100, (Cp\* $\hat{}$ RuS) $_2$ ), 400 (17, (Cp\* $\hat{}$ RuS) $_2$ )–Cp\*H $_2$ ), 269(60, Cp\* $\hat{}$ RuS); **2b** 594 (15, (Cp\* $\hat{}$ RuS) $_2$ )( $^1Bu$ ), 537 (100, (Cp\* $\hat{}$ RuS) $_2$ ), 372 (34, Cp\* $\hat{}$ Ru $_2$ S), 269 (10, Cp\* $\hat{}$ RuS); **2d** 684 (22, (Cp $\hat{}$ Ru) $_2$ (SET) $_3^+$ ), 593 (30, (Cp $\hat{}$ Ru) $_2$ S(SET)), 565 (100, (Cp $\hat{}$ RuS) $_2$ ), 375 (36, Cp $\hat{}$ Ru(SET) $_2$ H $_2$ ).
- 12 Ein paramagnetisches Oligomer [Cp\* $\hat{}$ RuS $^1Bu$ ] $_n$  ist ohne weitere Angaben in Lit. 6 erwähnt worden.
- 13 P.J. Fagan, W.S. Mahoney und J.C. Calabrese, *Organometallics*, 9 (1990) 1843.
- 14  $C_{26}H_{44}Ru_2S_2$ , Raumgruppe  $P2_1/n$  (No. 14),  $Z = 4$ ,  $a = 8.7153(20)$ ,  $b = 17.3344(50)$ ,  $c = 18.7246(30)$  Å,  $\beta = 95.142(20)^\circ$ ,  $V = 2817(2)$  Å $^3$ ,  $d_{calc} = 1.4684$  g cm $^{-3}$ , Messbereich  $3 < \theta < 25^\circ$ , 3168 symmetrieunabhängige Reflexe  $I > 3\sigma(I)$ , 271 verfeinerte Parameter,  $R = 0.03$ ,  $R_w = 0.037$ . Weitere Daten zur Struktur können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für Technisch-Wissenschaftliche Information, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der No. CSD-55911, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.