

## ÜBER AROMATENKOMPLEXE VON METALLEN XCVI\*. ÜBER EINEN KATIONISCHEN BISNAPHTHALIN- $\pi$ -KOMPLEX DES RUTHENIUM(II)

ERNST OTTO FISCHER, CHRISTOPH ELSCHENBROICH UND  
CORNELIUS GERHARD KREITER

*Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)*

(Eingegangen den 16. Juni 1966)

### EINLEITUNG

Vor einigen Jahren hatten wir uns, angeregt durch die ohne Schwierigkeiten gelungene Darstellung des Naphthalin-chrom-tricarbonyls<sup>2</sup>, längere Zeit bemüht ein Bisnaphthalin-chrom(0) oder sein Kation als ersten Aromatenkomplex mit zwei kondensierten Sechsringsystemen zu erhalten<sup>3</sup>. Unsere Versuche zu einer Synthese über die Systeme  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2/\text{Naphthalin}$ ,  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2/\text{Naphthalin}/\text{AlCl}_3$  im Wege eines Ligandenaustausches oder die direkte reduzierende Friedel-Crafts'sche Synthese mit  $\text{CrCl}_3/\text{Naphthalin}/\text{AlCl}_3/\text{Al}$  blieben jedoch erfolglos. Es war in den beiden ersten Fällen kein Ringaustausch zu erzwingen, höchstens trat Zersetzung ein, im  $\text{AlCl}_3$ -Verfahren resultierten stets nur mehr oder weniger hydrierte Komplexprodukte, die sich analytisch der Zusammensetzung von Bistetralin-chrom näherten. Zu etwa derselben Zeit berichteten auch Hein und Mitarbeiter ihrerseits über ein Bisnaphthalin-chrom(I)-tetraphenylborat, das sie über eine reduzierende Friedel-Crafts'sche Synthese in siedendem Chlorbenzol und nachfolgende Hydrolyse erhalten hatten<sup>4</sup>. Die von den Autoren angegebenen, wesentlich zu hohen H-Werte (H ber. 5.74% gef. 7.79%) lassen uns jedoch vermuten, dass in Wirklichkeit auch hier mehr oder weniger hydrierte Komplexprodukte isoliert worden sind.

Bei der Wiederaufnahme unserer Untersuchungen gingen wir von folgenden Vorstellungen aus. Ein Metall sollte aussichtsreicher sein, das im in der reduzierenden Friedel-Crafts-Synthese entstehenden Primärkomplex bereits unmittelbar eine Edelgaskonfiguration aufwies. Höhere Homologe aus der 2. und 3. Übergangsmetallperiode versprachen bessere Stabilität gegenüber nucleophilen Angriffen durch Lösungsmittelmolekeln während der Hydrolyse des Primärkomplexes. Nachdem sich Mesitylen als katalytischer Schrittmacher bei der  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ -Darstellung aus  $\text{CrCl}_3/\text{AlCl}_3/\text{Al}/\text{C}_6\text{H}_6$  so sehr bewährt hatte<sup>5</sup>, sollte als solcher nun Hexamethylbenzol als überhaupt stärkster Komplexbildner eingesetzt werden.

Diese Überlegungen führten zu Versuchen mit Ruthenium, über deren Verlauf im folgenden berichtet sei.

\* XCV. Mitteilung siehe Ref. 1.

## PRÄPARATIVE ERGEBNISSE

Wir setzten anfänglich 2,3-Dimethylnaphthalin als Liganden ein um zusätzlich noch den stabilisierenden Effekt auszunützen, den Methylsubstituenten an Diaromaten-metall-Komplexen ausüben. Die nach der Schmelzreaktion des Systems  $\text{RuCl}_3/\text{AlCl}_3/\text{Al}/2,3\text{-Dimethylnaphthalin}$  mit etwas Hexamethylbenzol als Schrittmacher nach der Hydrolyse erhaltene gelbe wässrige Phase lieferte bei der Fällung mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  ein Produkt, das recht gut der Zusammensetzung  $[\text{Ru}(\text{C}_{12}\text{H}_{12})_2](\text{PF}_6)_2$  entsprach. Das NMR-Spektrum wie eine gaschromatographische Ligandenanalyse zeigten jedoch rasch, dass kein einheitliches Produkt vorlag. Vielmehr waren unter den Synthesebedingungen bereits teilweise Methylgruppenverschiebungen am Naphthalingerüst eingetreten. Dies stand mit unseren früheren Befunden bei der Darstellung von Bismesitylen-chrom in Übereinstimmung<sup>6</sup>. Klar konnte bei diesen Versuchen jedoch bereits ersehen werden, dass auch die Stabilität von unsubstituiertem Bisnaphthalin-Ru(II)-Kation in wässriger Lösung für die Isolierung als schwerlösliche Fällung ausreichen musste.

Die Übertragung der Reaktionsbedingungen auf das System  $\text{RuCl}_3/\text{AlCl}_3/\text{Al}/\text{Naphthalin}/\text{Hexamethylbenzol}$  führte sofort zum Erfolg. Aus der wiederum gelben wässrigen Lösung liess sich, wenn auch in nur recht geringer Ausbeute, hellgelbliches anaysenreines Bisnaphthalin-ruthenium(II)-dihexafluorophosphat ausfällen.

## STRUKTURUNTERSUCHUNGEN

Das zufolge der  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung diamagnetische  $[\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)_2](\text{PF}_6)_2$  kann gut an Luft gehandhabt werden und ist im Gegensatz zu dem in wässriger Lösung nach einigen Tagen unter Naphthalinabspaltung reagierenden freien Komplexkation unbeschränkt lagerfähig. Das ab  $\sim 150^\circ$  dunkler werdende Salz spaltet erst oberhalb  $\sim 200^\circ$  unverändert absublimerendes Naphthalin unter Schwarzverfärbung des Rückstandes ab.

Gaschromatographisch wurde sowohl der aus dem gelösten Kation in wässriger Phase hydrolytisch abgespaltene, wie auch der aus dem Salz durch Solvolyse mit fl.  $\text{NH}_3$  freigesetzte Ligand als jeweils einheitlich befunden und die Retentionszeit mit authentischem Naphthalin in beiden Fällen als identisch festgestellt.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, aufgenommen mit einem Analytical-NMR-Spektrometer A-60 der Fa. Varian/Palo Alto, wurden für  $[\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)_2](\text{PF}_6)_2$  in acetonischer Lösung drei aufgespaltene Signale bei  $\tau=1.60$ , 2.15 und 2.50 im Intensitätsverhältnis 1:1:2 gefunden. Während die Signale bei  $\tau=1.60$  und 2.15 die typische Struktur von  $\text{A}_2\text{B}_2$ -Halbspektren zeigen, setzt sich das Signal bei  $\tau=2.50$  aus zwei übereinandergelagerten  $\text{A}_2\text{B}_2$ -Halbspektren zusammen. Aus der Feinaufspaltung ist ersichtlich, dass die Signale bei 1.60 und 2.49 das eine und die bei 2.15 und 2.51 das zweite  $\text{A}_2\text{B}_2$ -System bilden. Die ersteren weisen eine grössere Aufspaltung als die letzteren auf, was den Protonensignalen des freien und des komplexgebundenen Sechsrings in den beiden Naphthalinliganden entspricht<sup>7</sup>. Die genaue Zuordnung, die Fig. 1 wiedergibt, kann aus der Linienbreite der Signale entnommen werden, da  $\text{H}_1, \text{H}_4, \text{H}_5, \text{H}_8$  ( $\text{H}'_1, \text{H}'_4, \text{H}'_5, \text{H}'_8$ ) durch gegenseitige Wechselwirkung breitere Signale aufweisen müssen als  $\text{H}_2, \text{H}_3, \text{H}_6, \text{H}_7$  ( $\text{H}'_2, \text{H}'_3, \text{H}'_6, \text{H}'_7$ ). Die nur sehr geringe Verschiebung der Signale der  $\pi$ -gebundenen Ringe gegenüber den an der Komplex-

bildung unbeteiligt bleibenden ist durch die doppelte positive Ladung des zentralen  $Ru^{2+}$  zu erklären. Es erscheint plausibel zumindest für das freie Komplexbkation (Fig. 1) eine *trans*-Struktur der anellierten Ringe anzunehmen.

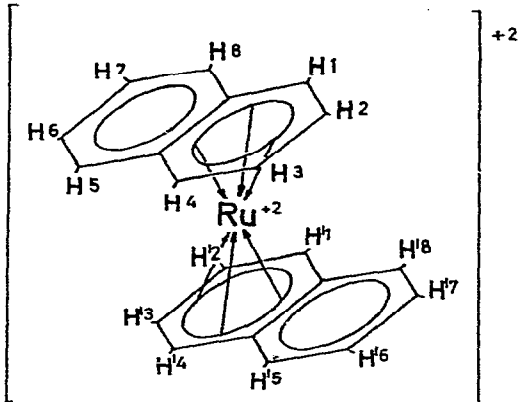


Fig. 1. Struktur und  $^1H$ -NMR-Zuordnung für freies Bisnaphthalin-ruthenium(II)-Kation.

Protonen	Intensität	$\tau^a$
2,3,'2,'3,	} 2	2.51
6,7,'6,'7,		2.49
1,4,'1,'4,	1	2.15
5,8,'5,'8,	1	1.60

<sup>a</sup> Rel. intern. TMS.

In Ergänzung zu dem eindeutigen Strukturbeweis durch das Gaschromatogramm und das  $^1H$ -NMR-Spektrum seien noch die nicht weiter ausgewerteten IR-Absorptionen von  $[Ru(C_{10}H_8)_2](PF_6)_2$  im KBr-Preßling (Perkin-Elmer-Infrarotspektrometer Modell 21 (NaCl Prisma) zur Charakterisierung angegeben: 3429m, 3102w, 2924sw, 1621mbr, 1541w, 1486m, 1449w, 1425w, 1389w, 1381w, 1261w, 1017sw, 988sw, 964sw, 933sw, 891sh, 877sh, 858sh, 836ssbr, 790w, 770m, 749w, 741w  $cm^{-1}$ .

#### AUSBLICK

Wir versuchten inzwischen in einem Ansatz mit  $FeCl_2/AlCl_3$ /Naphthalin/Hexamethylbenzol auch das labiler zu erwartende Bisnaphthalin-eisen(II)-Kation darzustellen. Nach Aufarbeitung mit Methanol/Wasser wurde mit  $NH_4PF_6$  ein orangefarbenes Komplexsalz ausgefällt. Seine Ammonolyse mit fl.  $NH_3$  lieferte den freien Liganden, der sich jedoch gaschromatographisch als ein Gemisch von ca. 85% Tetralin und 15% Naphthalin erwies. Damit tritt also beim Eisen die Hydrierung des Liganden bereits wieder beherrschend in den Vordergrund.

Unsere Untersuchungen wurden daraufhin am Modellfall des offensichtlich besonders geeigneten Rutheniums — Osmium führt zu einem wesentlich komplizierteren, noch nicht aufgeklärten Reaktionsgeschehen — mit weiteren kondensierten Aromaten fortgeführt. Nach den bisherigen Befunden scheint es möglich, mittels des neuen Verfahrens auch ein gelbes Bisphenanthren-ruthenium(II)-Kation darzustellen.

das sich ebenfalls als diamagnetisches Hexafluorophosphat isolieren lässt. Wir werden über derartige weitere Anwendungen der Synthese auf kondensierte Aromaten demnächst berichten.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

##### (1) Darstellung von $[Ru(C_{10}H_8)_2](PF_6)_2$

Als Reaktionsgefäß dient ein ca. 100 ml fassender Kolben in Form einer kurzen Kühlfalle, der mit  $N_2$ -Einleitungshahn, KPG-Rührer mit Glasbandspirale am unteren Ende der Welle sowie einer Zuleitung zu einem Hg-Überdruckventil ausgerüstet ist. In das  $N_2$ -gefüllte Reaktionsgefäß werden 1.04 g (5 mMol) wasserfreies  $RuCl_3$ , 4.9 g (36 mMol) sublimiertes, fein verriebenes  $AlCl_3$ , 0.08 g (3 mMol) Al-Staub und 2.63 g (21 mMol) Naphthalin eingewogen, man setzt noch eine Mikrospatel Hexamethylbenzol zu und vermengt dann innig. Das Gemisch wird anschliessend unter Rühren im Ölbad 4 Stdn. in der Schmelze auf  $105^\circ$  erhitzt und nach dem Wiederabkühlen auf Raumtemperatur in fl. Luft tiefgekühlt. Hierdurch wird der schwarze Schmelzkuchen gut pulversierbar. Die Solvolyse erfolgt in einem  $N_2$ -gefüllten 100-ml Kolben mit Magnetrührung unter Kühlung in einem Eisbad. Die pulverisierte Schmelze wird hierzu unter Rühren im Lauf von 10 Min in 10 ml Methanol und 30 ml Wasser eingetragen und noch weitere 10 Min im Kolben belassen. Anschliessend wird über eine G4-Fritte filtriert und aus dem gelben, wässrig/methanolischen Filtrat mit konz. frisch bereiteter, wässriger Lösung von  $NH_4PF_6$  das Komplexsalz ausgefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, zweimal mit wenig Eiswasser gewaschen, 2 Stdn. bei  $60^\circ$  am Ölpumpenvakuum getrocknet und zur Reinigung in Aceton gelöst und mit Äther wieder ausgefällt. Nach erneutem Umfällen wird das erhaltene gelbe Komplexsalz 6 Stdn. bei  $60^\circ$  im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute ca. 200 mg entsprechend 3%, bezogen auf  $RuCl_3$ . (Gef.: C, 36.98; H, 2.61; P, 10.20; Ru, 14.90.  $C_{20}H_{16}F_{12}P_2Ru$  ber.: C, 37.12; H, 2.49; P, 9.56; Ru, 15.62%.)

##### (2) Gaschromatographische Ligandenuntersuchung an $[Ru(C_{10}H_8)_2](PF_6)_2$

$[Ru(C_{10}H_8)_2](PF_6)_2$  (50 mg) wird bei  $-50^\circ$  in einem Schlenkrohr unter Rühren mit 5 ml fl.  $NH_3$  und 5 ml n-Pentan ca. 1 Std. umgesetzt. Man lässt alles Ammoniak abdampfen und engt nach Filtration die Pentanphase auf 0.5 ml ein. Das Konzentrat wurde mit einem Perkin-Elmer-Fraktograph Modell 116 E gaschromatographisch untersucht; als Säulenmaterial der 2m Säule diente Silikonöl. Authentisches, nachträglich zugesetztes Naphthalin zeigte eine identische Retentionszeit mit dem einzigen, neben Pentan im Fraktogramm beobachteten peak.

#### DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG Ludwigshafen/Rhein für wertvolle Unterstützung unserer Untersuchungen.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung des Systems  $RuCl_3/AlCl_3/Al/Naphthalin$  mit Hexa-

nethylbenzol als katalytischem Schrittmacher wurde in einer Schmelzreaktion gelbes, diamagnetisches, gegen Hydrolyse einige Tage beständiges Bisnaphthalin-ruthenium(II)-Kation erhalten.  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen an  $[\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)_2](\text{PF}_6)_2$  und gaschromatographische Analysen am abgespaltenen  $\pi$ -Komplexliganden sichern die Struktur.

## SUMMARY

Treatment in the fused state of the system  $\text{RuCl}_3/\text{AlCl}_3/\text{Al}$ /Naphthalene with catalytic quantities of hexamethylbenzene affords the yellow, diamagnetic bisnaphthalene-ruthenium(II) cation which is stable to hydrolysis for some days. The structure of the cation is proved by  $^1\text{H}$  NMR measurements on  $[\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)_2](\text{PF}_6)_2$  and by gaschromatographic analyses of the  $\pi$ -ligands liberated on destruction of the complex.

## LITERATUR

- 1 H. P. FRITZ UND E. O. FISCHER, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 121.
- 2 E. O. FISCHER, K. ÖFELE, H. ESSLER, W. FRÖHLICH, J. P. MORTENSEN UND W. SEMMLINGER, *Z. Naturforsch.*, 13b (1958) 458; *Chem. Ber.*, 91 (1958) 2763.
- 3 H. ESSLER, Dissertation T. H. München, 1960.
- 4 F. HEIN UND H. KLEINWÄCHTER, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 60 (1960) 607.
- 5 E. O. FISCHER UND J. SEEHOLZER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 312 (1961) 244.
- 6 G. HUTTNER, E. O. FISCHER UND C. ELSCHENBROICH, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 330.
- 7 B. DEUBZER, H. P. FRITZ, C. G. KREITER UND K. ÖFELE, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 289.

*J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 481–485