

REAKTIONEN VON RUTHENIUMCARBONYLVERBINDUNGEN MIT QUECKSILBER- UND ZINNIODIDEN

HANS BERND KUHNHEN

Fachbereich Chemie der Phillips-Universität Marburg/Lahn, D 355 Marburg, Lahnberge (B.R.D.)
 (Eingegangen den 17. September 1976)

Summary

[RuI(CO)₃(PPh₃)₂]I reacts with SnI₂ and HgI₂ in 1/1 ratio to form the complexes [RuI(CO)₃(PPh₃)₂][MI₃] (M = Sn, Hg). The reaction with HgI₂ in 2/1 ratio yields the complexes [RuI(CO)₃(PPh₃)₂]₂[HgI₄]. Under similar conditions the redox reaction of [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] with SnI₄ leads to [RuI(CO)₃(PPh₃)₂][SnI₃], while in refluxing benzene SnI₂ and *cis*-[RuI₂(CO)₂(PPh₃)₂] are obtained. In benzene solution the solvated complex [RuI(CO)₃(PPh₃)₂][SnI₃] · C₆H₆ is isolated. The IR spectra in the carbonyl stretching region and the ³¹P NMR data are reported.

Zusammenfassung

[RuI(CO)₃(PPh₃)₂]I reagiert mit SnI₂ und HgI₂ im Verhältnis 1/1 zu den Komplexen [RuI(CO)₃(PPh₃)₂][MI₃] (M = Sn, Hg). Die Reaktion mit HgI₂ im Verhältnis 2/1 führt zu dem Komplex [RuI(CO)₃(PPh₃)₂]₂[HgI₄]. Bei der Redox-Reaktion von [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] mit SnI₄ wird unter gleichen Bedingungen [RuI(CO)₃(PPh₃)₂][SnI₃] gebildet, während in siedendem Benzol SnI₂ und *cis*-[RuI₂(CO)₂(PPh₃)₂] entstehen. In benzolischer Lösung fällt der solvathaltige Komplex [RuI(CO)₃(PPh₃)₂][SnI₃] · C₆H₆ an. Die IR-Spektren im (CO)-Valenzschwingungsbereich und die ³¹P-NMR-Messungen werden angegeben.

Einleitung

Von den komplexen Iodomercurat-Ionen sind neben den Triiodomercuraten vor allem die Tetraiodomercurate in zahlreichen Salzen bekannt und eingehend untersucht. Hingegen sind von den für möglich gehaltenen einkernigen Polyiodostannaten [SnI_n]⁽²⁻ⁿ⁾ (n = 1 bis 8) [1] nur die stabilen Triiodostannate in vielen Verbindungen realisiert [2]. Die Isolierung von [SnI₄]²⁻ ist bisher in Form seines Tetramethylammoniumsalzes gelungen [1]. In nichtwässriger Lösung führt die Umsetzung von [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] mit den Quecksilberhalogeniden

HgX₂ (X = Cl, Br, I) zu den stabilen 1/2-Addukten, deren Zusammensetzungen mit dem kationischen Ruthenium(II)-Komplex [Ru(HgX)(CO)₃(PPh₃)₂]⁺ und dem Trihalogenomerkurat [HgX₃]⁻ als assoziiertem Anion angegeben werden [3]. Während bei der Umsetzung von wasserfreiem Zinn(II)-Chlorid mit Rutheniumcarbonylverbindungen der Trichlorostannat-Ligand gebildet wird [4], sind Reaktionen von substituierten Aryl- und Alkyl-zinnchloriden mit Na₂[Ru(CO)₄] zur Synthese von Ruthenium-Zinn-Verbindungen ausgeführt worden [5]. Mit zweikernigen Metallcarbonylen reagiert SnI₂ unter Einlagerung zwischen die Metallatome und Bildung von Metall-Zinn-Bindungen [6]. Reaktionen von Zinn(II)- und Zinn(IV)-iodid mit Rutheniumcarbonylverbindungen sind bisher nicht beschrieben worden.

[RuI(CO)₃(PPh₃)₂]I sollte wie bei der Darstellung von Verbindungen des Typs [RuI(CO)₃(PPh₃)₂][XY₂] (X = I, Y = I, SCN) [7] geeignet sein, mit HgI₂ und SnI₂ unter Erhalt des kationischen Ruthenium(II)-Komplexes Iodometallat-Anionen zu bilden. Die Reaktion des Ruthenium(0)-Komplexes [Ru(CO)₃(PPh₃)₂] mit SnI₄ wird unter verschiedenen Bedingungen untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

Der kationische Ruthenium-Komplex [RuI(CO)₃(PPh₃)₂]I setzt sich mit der äquivalenten Menge von Zinn(II)-iodid bzw. Quecksilber(II)-iodid zu den Triiodostannat- und Triiodomerkurat-Komplexen [RuI(CO)₃(PPh₃)₂][MI₃] (I, III) um (Gl. 1). Die Reaktion mit HgI₂ im Mengenverhältnis 2/1 führt unter gleichen Bedingungen zu dem Tetraiodomerkurat-Komplex [RuI(CO)₃(PPh₃)₂]₂[HgI₄] (IV) (Gl. 2). Die analoge Umsetzung mit SnI₂ nach Gl. 2 führt zu einem Gemisch von [RuI(CO)₃(PPh₃)₂][SnI₃] und [RuI(CO)₃(PPh₃)₂]I. Die Bildung eines Tetraiodostannat(II)-Komplexes [RuI(CO)₃(PPh₃)₂]₂[SnI₄] tritt nicht ein.

Zweckmässig werden die Umsetzungen:

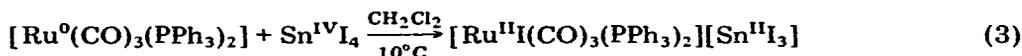


(IV)

in Dichlormethan in der Kälte ausgeführt, da die löslichen Reaktionsprodukte von ungelöstem Ausgangsmaterial leicht abgetrennt werden können und Zersetzung von [RuI(CO)₃(PPh₃)₂]I erst bei erhöhter Temperatur eintritt. Durch Versetzen mit einem unpolaren Lösungsmittel wie Benzol fallen die gelben Verbindungen beim Abziehen des Dichlormethans im Vakuum kristallin an. [RuI(CO)₃(PPh₃)₂][SnI₃] (I) enthält trotz Trocknens im Hochvakuum bei Raumtemperatur 1 Mol Benzol. In Abwesenheit von Benzol wird mit hochsiedendem Petroläther zunächst ein Öl erhalten, das erst nach mehrstündigem Rühren fest wird und ein solvatfreies Produkt liefert (II). Die dargestellten Verbindungen können in Festsubstanz kühl und lichtgeschützt über einen längeren Zeitraum

unzersetzt aufbewahrt werden. In Lösung sind besonders die Zinnverbindungen oxidations- und hydrolyseempfindlich.

Die Umsetzung von Zinn(IV)-iodid mit dem Ruthenium(0)-Komplex $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ führt in einer Redox-Reaktion unter gleichen Bedingungen zum $[\text{RuI}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2][\text{SnI}_3]$ (I), das schon nach Gl. 1 durch Additionsreaktion von $[\text{RuI}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{I}$ mit Zinn(II)-iodid erhalten wurde:



(1)

Bei der Zersetzung der dargestellten Verbindungen bei erhöhter Temperatur in Trichlormethan oder besser in Benzol werden unter Abspaltung von CO die Metall(II)-iodide und *cis*- $[\text{RuI}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ erhalten. Hierbei kann man sowohl von den isolierten Verbindungen ausgehen als auch die Reaktion nach Gl. 3 in siedendem Benzol ausführen (Gl. 4):



Die Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit SnI_4 führt unter gleichen Reaktionsbedingungen unter Verlust eines Triphenylphosphin-Liganden zum $[\text{FeI}(\text{SnI}_3)(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$, das eine Eisen—Zinn-Bindung enthält [8].

Die IR-Spektren der Rutheniumtricarbonylderivate zeigen in Dichlormethan im (CO)-Valenzschwingungsbereich, entsprechend ihrer lokalen C_s -Symmetrie drei scharfe Absorptionsbanden der Rassen A' (2) und A'' (Tabelle 1). Die Bandenlage und das Intensitätsverhältnis sind gegenüber den (CO)-Valenzschwingungen der Ausgangsverbindung $[\text{RuI}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{I}$ unverändert. In Nujolverreibung treten neben einer geringfügigen Verschiebung der drei charakteristischen Banden zusätzliche Absorptionsbanden geringer Intensität auf, die durch unterschiedliche Gitterkräfte im Festzustand bzw. durch (^{13}CO)-Valenzschwingungen erklärt werden können. Die ^{31}P -NMR-Messungen in Dichlormethan zeigen die gleiche chemische Verschiebung bei -14.3 ppm wie die Ausgangsverbindung. Diese spektroskopischen Messungen weisen auf die unveränderten elektronischen Verhältnisse im oktaedrisch strukturierten Ruthenium(II)-Kation $[\text{RuI}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]^+$ hin. Durch die Umsetzungen mit den Metalliodiden ist weder Ligandenaustausch noch eine Bildung von Metall—Metall-Bindung eingetreten. Ein Vergleich der Reaktionen des Ruthenium(0)-Komplexes $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ und der analogen Eisenverbindung mit Zinn(IV)-iodid [8] in siedendem Benzol zeigt, dass für das Ruthenium die Bildung von *cis*- $[\text{RuI}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ energetisch günstiger ist als die Bildung einer denkbaren, eisenanalogen Verbindung $[\text{RuI}(\text{SnI}_3)(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$. Die Isolierung der verschiedenen Iodometallat-Komplexe ist in dem stabilisierenden Einfluss des grossen, einfach positiv geladenen Ruthenium(II)-Komplexes zu suchen.

Ungewöhnlich ist die Isolierung des solvathaltigen Komplexes $[\text{RuI}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2][\text{SnI}_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (I). Während in Nujol sich die IR-Spektren gegenüber dem solvatfreien Komplex in zwei zusätzlichen Absorptionsbanden bei 1169w cm^{-1} und 682vs cm^{-1} unterscheiden, zeigen die Komplexe in Lösung kein unterschiedliches Verhalten. Augenscheinlich ist jedoch der günstige Einfluss des

TABELLE 1

 $\nu(\text{CO})$ -ABSORPTIONEN DER IODOSTANNAT- UND IODOMERKURAT-KOMPLEXE

Verbindung	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	
	Nujol	Lsg. in CH_2Cl_2 (komp.)
$[\text{RuI}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{I}$	2138m	2135w
	2077vs	2075vs
	2055vs	2054s
$[\text{RuI}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2][\text{SnI}_3]$	2134m	2134m
	2113vw (sh)	
	2073vs	2073vs
	2059s(sh)	2052s
	2049vs	
	2037w (sh)	
$[\text{RuI}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2][\text{SnI}_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	2134m	2134m
	2073vs	2072vs
	2062s (sh)	
	2054vs	2052s
	2031vw (sh)	
$[\text{RuI}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2][\text{HgI}_3]$	2145m	2134m
	2116vw	
	2079vs	2073vs
	2059vs	2053s
	2030vw	
$[\text{RuI}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2][\text{HgI}_4]$	2132m	2134m
	2073vs	2073vs
	2051s	2052s

Benzols auf das Kristallisationsverhalten der Verbindung. Da bei den anderen Iodometallat-Komplexen kein koordiniertes Benzol beobachtet wurde, ist zu vermuten, dass die Solvatisierung mit dem Triiodostannat-Anion in direktem Zusammenhang steht.

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen wurden in einer nachgereinigten Stickstoffatmosphäre und unter Verwendung wasserfreier, N_2 -gesättigter Lösungsmittel ausgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer Modell 225 aufgenommen. Hierbei wurden die Verreibungen in Nujol zwischen KBr-Platten vermessen, die Dichlormethan-Lösungen in einer KBr-Küvette (Schichtdicke 0,200 mm) mit einer variablen Küvette kompensiert. Die ^1H -breitbandgekoppelten ^{31}P -NMR-Spektren wurden auf einem Varian XL-100-15-Spektrometer mit externem ^{19}F -Lock registriert. Die chemische Verschiebung wird in ppm gegen konz. Phosphorsäure als externem Standard angegeben. Die Elementaranalysen wurden von der Firma A. Bernhardt, Elbach über Engelskirchen, durchgeführt.

Ruthenium(III)-chloridhydrat von der Firma W.C. Heraeus, Hanau, diente als Ausgangsmaterial für die nach Literaturvorschriften dargestellten Ruthenium-

carbonylkomplexe $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ [9] und $[\text{RuI}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{I}$ [7]. Zinn(II)-iodid wurde nach einer modifizierten Vorschrift [10] hergestellt und wegen seiner besonderen Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit sorgfältig gehandhabt.

$[\text{RuI}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2][\text{SnI}_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (I)

A. 1.04 g (1.08 mMol) $[\text{RuI}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{I}$ werden in 50 ml Dichlormethan gelöst und unter Eisbadkühlung mit 0.40 g (1.08 mMol) SnI_2 umgesetzt. Die gelbbraune Lösung wird von Spuren Ungelöstem durch Filtration befreit und nach Zugabe von 30 ml Benzol im Vakuum eingeengt. Der gelbe, kristalline Niederschlag wird mit Benzol, Petroläther/Dichlormethan (4/1) und Petroläther gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum bei Raumtemperatur werden 1.05 g I (69%) erhalten. Gef.: C, 38.41; H, 2.68; I, 36.45. $\text{C}_{45}\text{H}_{36}\text{I}_4\text{O}_3\text{P}_2\text{RuSn}$ ber.: C, 38.22; H, 2.57; I, 35.90%. ^{31}P -NMR: δ -14.4 ppm (in CH_2Cl_2).

B. 0.77 g (1.08 mMol) $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ werden in 50 ml Dichlormethan aufgeschlämmt und unter Eisbadkühlung mit einer Lösung von 0.67 g (1.08 mMol) SnI_4 in 20 ml Dichlormethan tropfenweise versetzt. Nach 2 h Reaktionszeit wird wie vorher verfahren und 1.28 g gelbe Substanz I (84%) isoliert. Die Elementaranalysen, IR-Spektren und ^{31}P -NMR-Messung stimmen mit der nach Methode A hergestellten Verbindung überein.

$[\text{RuI}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2][\text{SnI}_3]$ (II)

0.39 g (0.55 mMol) $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ werden wie vorher mit der äquivalenten Menge SnI_4 umgesetzt, jedoch an Stelle von Benzol mit Petroläther versetzt und im Vakuum langsam eingeengt. Das ausfallende Öl kristallisiert nach mehrstündigem Rühren. Die Ausbeute beträgt 0.48 g II (65%). Gef.: C, 35.22; H, 2.42; I, 38.27. $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{I}_4\text{O}_3\text{P}_2\text{RuSn}$ ber.: C, 35.06; H, 2.26; I, 38.00%. ^{31}P -NMR: δ -14.3 ppm (in CH_2Cl_2).

Reaktion von $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit SnI_4 bei erhöhter Temperatur

1.05 g (1.48 mMol) $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ werden in 50 ml Benzol weitgehend gelöst und mit 0.93 g (1.48 mMol) SnI_4 5 h unter Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen fällt verunreinigtes SnI_2 an. Zur Reinigung wird eine Heissextraktion mit Benzol durchgeführt, nach der 0.45 g SnI_2 (82%) als Rückstand isoliert werden. Aus der Mutterlauge wird ein gelber, kristalliner Niederschlag isoliert, dessen IR-Spektrum und ^{31}P -NMR-Messung mit *cis*- $[\text{Ru}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ übereinstimmen.

$[\text{RuI}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2][\text{HgI}_3]$ (III)

0.78 g (0.81 mMol) $[\text{RuI}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{I}$ werden in 50 ml Dichlormethan mit der äquivalenten Menge HgI_2 versetzt und unter Eisbadkühlung 2 h gerührt. Die gelbe Lösung wird mit 20 ml Benzol versetzt und im Vakuum langsam eingeengt. Der gelbe, kristalline Niederschlag wird abgefrittet, mehrmals mit wenig Benzol, Petroläther/Dichlormethan (4/1) und Petroläther gewaschen und im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Als Ausbeute erhält man 0.93 g IV (81%). Gef.: C, 32.85; H, 2.23; I, 35.86. $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{HgI}_4\text{O}_3\text{P}_2\text{Ru}$ ber.: C, 33.04; H, 2.13; I, 35.80%. ^{31}P -NMR: δ -14.3 ppm (in CH_2Cl_2).

$[\text{RuI}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2][\text{HgI}_3]$ (IV)

Bei der Umsetzung von 0.84 g (0.87 mMol) $[\text{RuI}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]\text{I}$ mit HgI_2 im

Verhältnis 2/1 erhält man unter gleichen Bedingungen 0.72 g einer gelben, kristallinen Substanz (V) (70%). Gef. C, 39.51; H, 2.70; I, 31.83. $C_{78}H_{60}HgI_6O_6P_4Ru_2$ ber.: C, 39.34; H, 2.54; I, 31.97%. ^{31}P -NMR: δ -14.4 ppm (in CH_2Cl_2).

Verhalten von $[RuI(CO)_3(PPh_3)_2]HgI_3$ bei erhöhter Temperatur

0.52 g (0.37 mMol) $[RuI(CO)_3(PPh_3)_2]HgI_3$ werden in 30 ml Chloroform gelöst und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen fallen 0.12 g rotes HgI_2 aus, während aus der eingeeengten Mutterlauge nach Zugabe von Benzol ein gelber, kristalliner Niederschlag abgetrennt wird, dessen IR-Spektrum und chemische Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum auf *cis*- $[RuI_2(CO)_2(PPh_3)_2]$ hinweisen.

Dank

Für die Unterstützung bei der experimentellen Durchführung der Versuche danke ich Fräulein Hannelore Schwab. Herrn A. Mbonimana sage ich Dank für die Aufnahme der ^{31}P -NMR-Spektren.

Literatur

- 1 G.P. Haight und L. Johannson, Acta Chem. Scand., 22 (1968) 961.
- 2 M. Goldstein und G.C. Tok, J. Chem. Soc. A, (1971) 2303.
- 3 J.P. Collman und W.R. Roper, Chem. Commun., (1966) 244.
- 4 T.A. Stephenson und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem., 28 (1966) 945.
- 5 J.D. Cotton, S.A.R. Knox und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. A, (1968) 2758.
- 6 J.D. Donaldson, Progr. Inorg. Chem., 8 (1966) 331.
- 7 H.B. Kuhnhen, J. Organometal. Chem., 105 (1976) 357.
- 8 R. Kummer und W.A.G. Graham, Inorg. Chem., 7 (1968) 1208.
- 9 N. Ahmad, S.D. Robinson und M.F. Uttley, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1972) 843.
- 10 C.v. Bontschev, D. Christov und B. Manushev, Z. Anorg. Allg. Chem., 379 (1970) 95.