

ZUR KENNTNIS DER CHEMIE DER METALLCARBONYLE UND DER CYANO-KOMPLEXE IN FLÜSSIGEM AMMONIAK

XXXIX *. ÜBER DIE REAKTIONEN VON EIN- UND ZWEIKERNIGEN, KATIONISCHEN η^5 -CYCLOPENTADIENYL-CARBONYL-KOMPLEXEN DES EISENS, RUTHENIUMS UND OSMIUMS MIT FLÜSSIGEM AMMONIAK OBERHALB 10°C

ANTON JUNGBAUER und HELMUT BEHRENS *

Institut für Anorganische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg (Deutschland)

(Eingegangen den 1. August 1979)

Summary

The reactions of the cationic complexes $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3]^+$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$), $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{L})]^+$ ($\text{L} = \text{MeNC}, \text{PPh}_3, \text{PEt}_3$), $\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2]_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{-CH}_2\text{PPh}_2)\}^{2+}$ and of the covalent carbamoyl carbonyl compounds $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$), $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{L})(\text{CONH}_2)$ ($\text{L} = \text{MeNC}, \text{PPh}_3, \text{PEt}_3$), $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{CONH}_2)]_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ with liquid NH_3 above 10°C yield the hydrido carbonyls $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2(\text{H})$, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{L})(\text{H})$ and $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{H})]_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ with the simultaneous formation of NH_4NCO or $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Zusammenfassung

Die Reaktionen der Kationkomplexe $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3]^+$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$), $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{L})]^+$ ($\text{L} = \text{MeNC}, \text{PPh}_3, \text{PEt}_3$), $\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2]_2(\text{Ph}_2\text{-PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\}^{2+}$ und der kovalenten Carbamoyl-carbonyl-Verbindungen $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$), $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{L})(\text{CONH}_2)$ ($\text{L} = \text{MeNC}, \text{PPh}_3, \text{PEt}_3$), $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{CONH}_2)]_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ mit flüssigem NH_3 oberhalb 10°C führen zu den Hydridocarbonylen $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2(\text{H})$, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{L})(\text{H})$ und $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{H})]_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ unter gleichzeitiger Bildung von NH_4NCO oder $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

* Für XXXVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

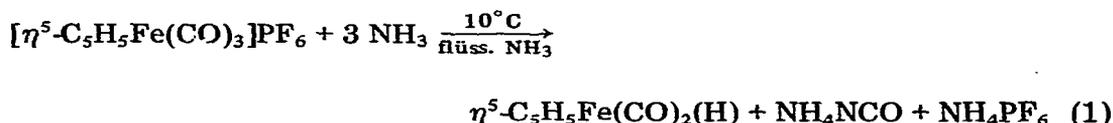
Einleitung

In den letzten Jahren haben wir zahlreiche kationische Carbonylkomplexe mit flüssigem NH_3 umgesetzt*, wobei in den meisten Fällen Carbamoyl-carbonyl-Verbindungen entstehen, für die der Carbonsäureamidligand (CONH_2) charakteristisch ist [1–11]. In vielen Fällen konnten bei höheren Temperaturen, speziell beim Mo [7], Mn [8,12], Re [8,12,13] und Co [5,6,10], in Analogie zum Hofmannschen Säureamidabbau, in flüssigem NH_3 unter gleichzeitiger Bildung von NH_4NCO bzw. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ die entsprechenden Hydrido-carbonyl-Komplexe zugänglich gemacht werden.

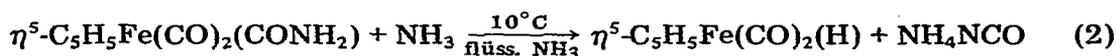
Durch die folgenden Untersuchungen soll nun gezeigt werden, dass bei den Umsetzungen verschiedener ein- und zweikerniger kationischer η^5 -Cyclopentadienyl-carbonyl-Komplexe des Fe, Ru und Os in flüssigem NH_3 oberhalb 10°C ebenfalls Hydrido-carbonyl-Verbindungen entstehen.

Umsetzung von kationischen η^5 -Cyclopentadienyl-carbonyl-Komplexen bzw. η^5 -Cyclopentadienyl-carbamoyl-carbonylen mit flüssigem Ammoniak oberhalb 10°C

Nachdem frühere Untersuchungen gezeigt haben, dass sich $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$ bei -10°C mit flüssigem NH_3 zum neutralen Carbamoylkomplex $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ [4] umsetzt, haben wir die gleiche Reaktion auch bei 10°C und einer Reaktionszeit von etwa 10 min durchgeführt, wobei neben NH_4NCO der Hydridokomplex $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{H})$ gebildet wird:



Dieser entsteht ebenfalls, wenn man das bei -50°C erhaltene $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ in flüssigem NH_3 auf 10°C erwärmt:



Hierdurch wird eindeutig bewiesen, dass die Bildung von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{H})$ oberhalb 10°C über die Zwischenstufe des Carbamoylkomplexes $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ erfolgt.

Es lag nun nahe, diese Reaktionen auch auf das Ru und Os auszudehnen. Bei vergleichbaren Reaktionstemperaturen ($10\text{--}30^\circ\text{C}$) bilden sich in flüssigem NH_3 sowohl aus den beiden Kationkomplexen $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3]^+$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) als auch aus den von uns erstmals beschriebenen beiden Carbamoylderivaten $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) [11] die Hydrido-carbonyle $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2(\text{H})$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$). Verwendet man für die Reaktionen im Ammonosystem an Stelle der kationischen Tricarbonylkomplexe $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$) bzw. der Carbamoylverbindungen $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$ ($\text{M} = \text{Fe},$

* Zusammenfassende Darstellung von Reaktionen kationischer CO-Komplexe mit flüssigem NH_3 [9].

Ru, Os) die substituierten Derivate $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{L})]^+$ bzw. $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})\text{-}(\text{L})(\text{CONH}_2)$ ($\text{L} = \text{MeNC}, \text{PPh}_3, \text{PEt}_3$) [11], so werden sinngemäss zwischen 80 und 100°C neben $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ die entsprechenden substituierten, gelb bis hellbraun gefärbten Hydrido-carbonyl-Komplexe $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Ru}(\text{CO})(\text{L})(\text{H})$ ($\text{L} = \text{MeNC}, \text{PPh}_3, \text{PEt}_3$) gebildet.

Dagegen gelingt es nicht, $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{NCMe})]\text{PF}_6$ bzw. $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})\text{-}(\text{NCMe})(\text{CONH}_2)$ in den entsprechenden Hydridokomplex zu überführen, da in diesem Falle ein Angriff des flüssigen NH_3 auf den Nitrilliganden erfolgt.

Durch diese Reaktionen konnte gezeigt werden, dass die von uns erschlossenen Carbamoylkomplexe mit dem CONH_2 -Liganden ausgezeichnete Ausgangsverbindungen für die Synthese neuer oder auch bereits bekannter Hydridocarbonyle sind, wobei die Komplexe $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{CNMe})(\text{H})$ und $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})\text{-}(\text{PEt}_3)(\text{H})$ erstmalig erhalten wurden.

Zur besseren Übersicht sind die obigen Versuchsergebnisse in Tab. 1 zusammengefasst.

Während $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2(\text{H})$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$) und $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{L})(\text{H})$ ($\text{L} = \text{MeNC}, \text{PEt}_3$) bei Raumtemperatur viskose Öle mit Schmelzpunkten zwischen -11 und 10°C sind, ist das PPh_3 -Derivat fest. Sämtliche Hydridocarbonyle sind in den gebräuchlichen polaren und unpolaren Solvenzien gut löslich.

Die Bildungstendenz der beschriebenen Hydridocarbonyle aus den entsprechenden kationischen Ausgangsverbindungen bzw. Carbamoyl-Komplexen geht aus Tab. 2 hervor. Sie nimmt mit zunehmender Substitution von CO-Gruppen durch andere Liganden sowie mit steigender Ordnungszahl des Übergangsmetalls ab.

Gleichzeitig beobachtet man in derselben Reihenfolge eine Stabilitätszunahme der einmal gebildeten Hydridokomplexe. So ist $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{H})$ wesentlich stabiler als $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{H})$ und dieses wiederum deutlich beständiger als das äusserst labile $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{H})$, das bereits bei Raumtemperatur in $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ und H_2 zerfällt [14].

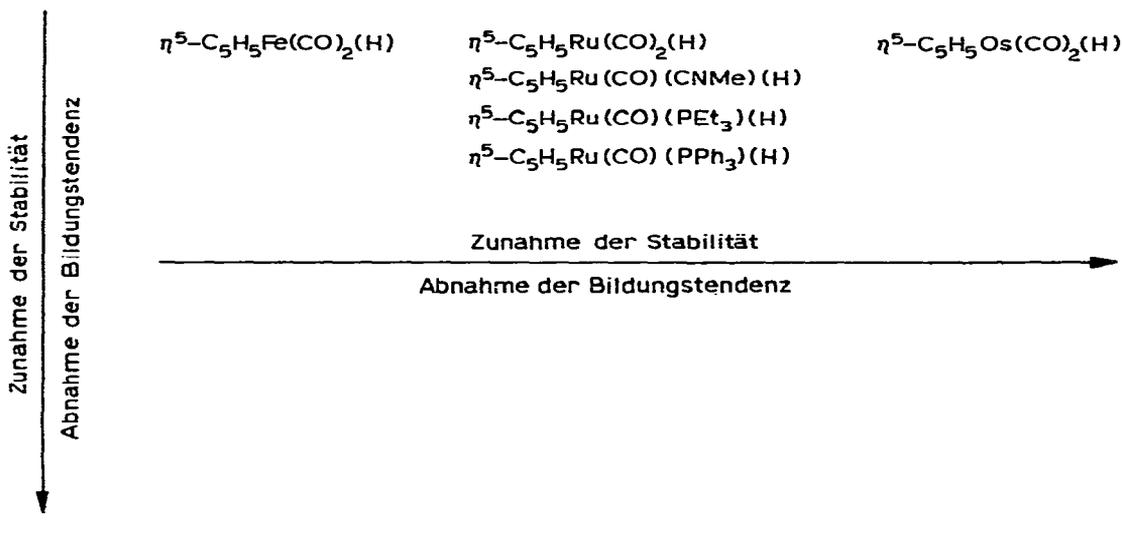
Bemerkenswerterweise setzt sich auch das zweikernige, diphosphanverbrückte $\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2]_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\}^{2+}$ bzw. das zweikernige, kovalente $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{CONH}_2)]_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ in flüssigem NH_3 zum ebenfalls zweikernigen, ockerfarbenen festen Hydridokomplex $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{H})]_2\text{-}$

TABELLE 1

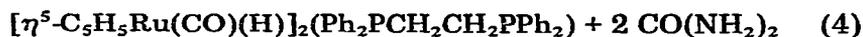
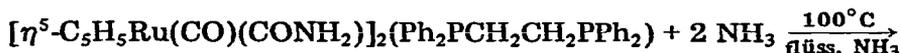
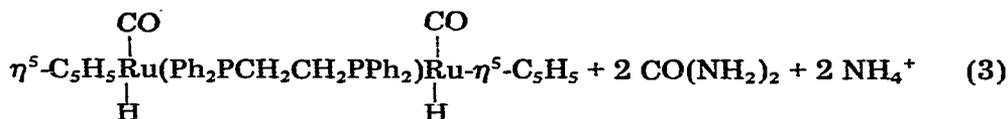
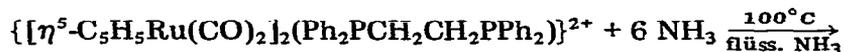
DARSTELLUNG DER HYDRIDOCARBONYLE $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})(\text{L})(\text{H})$ ($\text{L} = \text{CO}$ für $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$; $\text{L} = \text{MeNC}, \text{PPh}_3, \text{PEt}_3$ für $\text{M} = \text{Ru}$) AUS DEN BETREFFENDEN KATION- BZW. CARBAMOYL-KOMPLEXEN

Ausgangsverbindungen: Kationkomplexe	Carbamoylkomplexe	Hydridokomplexe
$[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{H})$ [14]
$[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{H})$ [15]
$[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Os}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Os}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Os}(\text{CO})_2(\text{H})$ [16]
$[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CNMe})]\text{PF}_6$	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{CNMe})(\text{CONH}_2)$	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{CNMe})(\text{H})$
$[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{H})$ [16]
$[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)]\text{Cl}$	$[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{PEt}_3)(\text{CONH}_2)]$	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{PEt}_3)(\text{H})$

TABELLE 2

BILDUNGSTENDENZ UND STABILITÄT DER η^5 -CYCLOPENTADIENYL-CARBONYL-HYDRIDO-KOMPLEXE

$(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ um:



Damit wurde erstmals die Synthese eines zweikernigen Hydrido-Komplexes ermöglicht, bei dem an jedes der beiden Metallatome je ein Hydridoligand gebunden ist.

Diskussion der Massen-, IR- und ^1H -NMR-Spektren

Massenspektren

$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{PEt}_3)(\text{H})$ sowie die bereits früher auf anderen Wegen dargestellten Hydrido-carbonyl-Komplexe $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{H})$ und $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{H})$ können durch das charakteristische Isotopenmuster des jeweiligen Moleküliions eindeutig identifiziert werden.

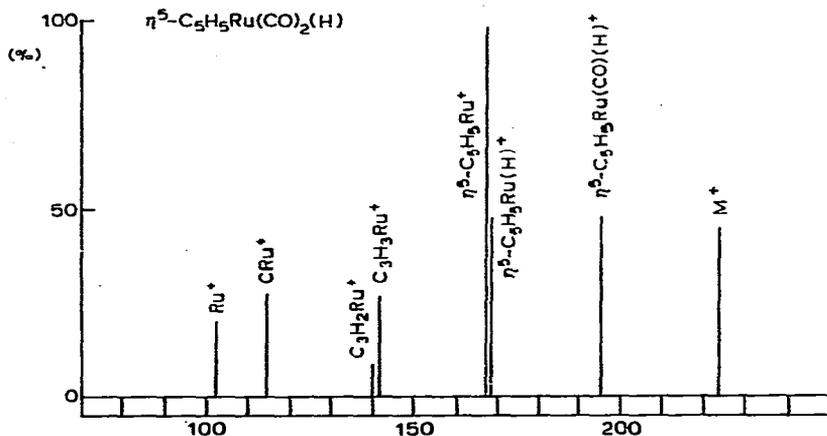
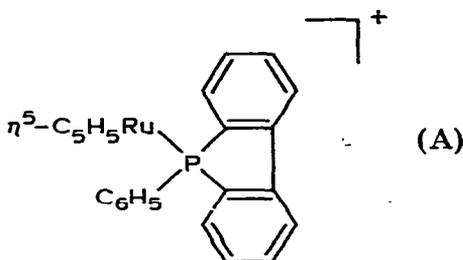


Fig. 1. Massenspektrum von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru(CO)}_2(\text{H})$; Direkteinlass 25°C , Ionenquellentemperatur 150°C ; die relativen Intensitäten der angegebenen m/e -Werte beziehen sich auf ^{102}Ru und sind hinsichtlich ihrer Isotopenbeiträge korrigiert.

Wie zu erwarten, werden im Falle von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru(CO)}_2(\text{H})$ zunächst die beiden CO-Liganden und anschliessend Wasserstoff abgespalten, was zu den Ionen $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru(CO)}_x(\text{H})^+$ ($x = 1, 0$) bzw. $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}^+$ führt (Fig. 1).

Im Vergleich hierzu ist das Massenspektrum von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru(CO)(PPh}_3)(\text{H})$ dadurch gekennzeichnet, dass, ausgehend von M^+ , in einem Simultanprozess gleichzeitig CO und drei Wasserstoffatome abgespalten werden. Für m/e 427 lässt sich ein Fragment der Struktur A postulieren, was insbesondere auch aus



dem Fragmentierungsverhalten des unkoordinierten PPh_3 abgeleitet werden kann [17,18].

Auch im Falle des $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru(CO)(PEt}_3)(\text{H})$ setzt die Fragmentierung des Phosphanliganden unter C_2H_5 -Abspaltung bereits am Molekülion ein, wobei unter gleichzeitiger Eliminierung des komplexgebundenen Wasserstoffs das Ion $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru(CO)(PEt}_2)^+$ (m/e 284) entsteht, das in der Folge zu $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru(CO)(PC}_2\text{H}_4)^+$ (m/e 254) abgebaut wird.

IR-Spektren

Die IR-Spektren von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M(CO)}_2(\text{H})$ ($\text{M} = \text{Fe}$ [15], Ru [15], Os [16]) und $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru(CO)(PPh}_3)(\text{H})$ [16] stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit gut mit den Literaturdaten überein.

Aus Tab. 3 sind die charakteristischen IR-Absorptionen von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru(CO)-(L)(H)}$ ($\text{L} = \text{MeNC}$, PEt_3) und $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru(CO)(H)}]_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ zu

TABELLE 3

CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTIONEN VON $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{L})(\text{H})$ ($\text{L} = \text{MeNC}, \text{PEt}_3$) UND $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{H})]_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ IN cm^{-1}

Verbindung	Lösungsmittel	IR-Absorptionen (Zuordnung) (cm^{-1})
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{CNMe})(\text{H})$	CH_2Cl_2	2190m ($\nu(\text{CN})$), (2050ss, Zers.), 1980sst ($\nu(\text{CO})$), (1931ss) (Zers.)
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{PEt}_3)(\text{H})$	CH_2Cl_2	1950s ($\nu(\text{RuH})$), 1905sst ($\nu(\text{CO})$)
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{PEt}_3)(\text{H})$	n-Hexan	1928sst ($\nu(\text{CO})$)
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{PEt}_3)(\text{H})$	Film	1950 Sch ($\nu(\text{RuH})$), 1910sst ($\nu(\text{CO})$)
$[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{H})]_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$	CH_2Cl_2	1955Sch ($\nu(\text{RuH})$), 1916 sst(br) ($\nu(\text{CO})$)
$[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{H})]_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$	fest/KBr	1973m ($\nu(\text{RuH})$), 1932sst ($\nu(\text{CO})$)

ersehen. Im Falle des PEt_3 -Derivates beobachtet man bei 1950 cm^{-1} (Lsg./ CH_2Cl_2) eine Bande schwacher Intensität, die versuchsweise der $\nu(\text{RuH})$ -Schwingung zugeordnet wird.

Die im IR-Spektrum (Lsg./ CH_2Cl_2) von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{CNMe})(\text{H})$ neben der $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{CN})$ -Schwingung auftretenden sehr schwachen Absorptionen bei 2050 und 1931 cm^{-1} sind vermutlich auf Zersetzungsprodukte zurückzuführen.

Im IR-Spektrum (fest/KBr) von $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{H})]_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ erscheint im kurzwelligen Bereich neben den typischen $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ - und $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ -Banden eine intensive Absorption für die enständige CO-Gruppe bei 1932 cm^{-1} (Tab. 3). Die schwächere Bande bei 1973 cm^{-1} wird der $\nu(\text{RuH})$ -Schwingung zugeordnet. Dies erscheint gerechtfertigt, da im Falle ähnlicher Hydrido-carbonyl-Komplexe mit Phosphanliganden die Metall-Wasserstoff-Schwingungen ebenfalls in diesem Bereich beobachtet werden [6,19,20].

Verbindungen des Typs $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{L})(\text{H})$ ($\text{L} = \text{MeNC}, \text{PPh}_3, \text{PEt}_3$) bzw. $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{H})]_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ sollten wie die entsprechenden Carbamoylderivate [11] optische Aktivität aufweisen.

$^1\text{H-NMR-Spektren}$

Die Protonenresonanzspektren von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2(\text{H})$ ($\text{M} = \text{Fe}$ [15], Ru [15], Os [16]) sowie $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{H})$ [16] stimmen mit den Literaturdaten gut überein und zeigen in allen Fällen bei hohem Feld eine Signalgruppe zwischen ca. -10 bis -15 ppm rel. TMS, wie sie für Hydrido-carbonyl-Komplexe charakteristisch ist.

In Tab. 4 sind die $^1\text{H-NMR}$ -Daten von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{L})(\text{H})$ ($\text{L} = \text{MeNC}, \text{PEt}_3$) und $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{H})]_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ zusammengefasst.

Beim Isonitrilkomplex $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{CNMe})(\text{H})$ tritt neben den erwarteten drei Singulets noch ein weiteres Signal auf, das auf Zersetzungsprodukte zurückzuführen ist und mit dem IR-spektroskopischen Befund in Einklang steht.

Bei den einkernigen, phosphan-substituierten Verbindungen $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{L})(\text{H})$ ($\text{L} = \text{PEt}_3$) findet man für die Hydridoliganden ein Dublett und bei dem zweikernigen, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ -verbrückten Komplex $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{H})]_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ ein Triplett. Verursacht wird diese Aufspaltung durch die Kopplung zwischen den Hydridwasserstoffen und den P-Atomen der PEt_3 - und

TABELLE 4

$^1\text{H-NMR-SIGNALE VON } \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru(CO)(L)(H)} \text{ (L = MeNC, PET}_3\text{) UND } [\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru(CO)(H)}]_2\text{(Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{) IN ppm } (\delta) \text{ REL. TMS}$

Verbindung	Solvens	$\delta(^1\text{H})^a$	Zuordnung
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru(CO)(CNMe)(H)}$	Aceton- d_6	3.33 S (3 H)	CNMe
		4.95 S (5 H)	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$
		(5.95)	(Zers.)
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru(CO)(PET}_3\text{)(H)}$	Benzol- d_6	-11.45 S (1 H)	Ru-H
		0.92 M (15 H)	CH_2CH_3
		4.85 S (5 H)	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$
		-12.18 D (1 H)	Ru-H
$[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru(CO)(H)}]_2\text{(Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{)}$	Aceton- d_6	2.90 M (4 H)	CH_2CH_2
		4.96 S (10 H)	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$
		7.63 M (20 H)	C_6H_5
		-13.25 T (2 H)	Ru-H
			($J(\text{HP})$ 33 Hz)

^a Relative Intensitäten in Klammern.

$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ -Liganden, wobei im Falle des $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru(CO)(H)}]_2\text{(Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{)}$ infolge Überlagerung zweier Dubletts ein Triplett mit dem Intensitätsverhältnis 1/2/1 beobachtet wird. Die Kopplungskonstanten $^2J(\text{HP})$ liegen mit ca. 30 Hz im erwarteten Bereich [21].

Wie bei der zweikernigen Carbamoylverbindung $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru(CO)(CONH}_2\text{)}]_2\text{(Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{)}$ [11] folgt aus dem $^1\text{H-NMR-Spektrum von } [\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru(CO)(H)}]_2\text{(Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{)}$ dass das ditertiäre Phosphan $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ zwischen den beiden Ruthenium-Zentralatomen als zweizähnig-bimetallischer Ligand fungiert. So findet man nämlich nur je ein Multiplett für die Methylen- bzw. Phenylprotonen; ausserdem ergibt die Integration das erwartete Protonenverhältnis von 2/4/10/20 für den verbrückten Hydridokomplex.

Experimentelles

Sämtliche Reaktionen müssen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in N_2 -Atmosphäre durchgeführt werden. Bezüglich der Experimentiertechnik in flüssigem NH_3 wird auf eine frühere Arbeit [22] verwiesen.

Zur Darstellung von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M(CO)}_2\text{(H)}$ (M = Fe, Ru, Os), $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru(CO)(L)(H)}$ (L = MeNC, PPh_3 , PET_3) und $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru(CO)(H)}]_2\text{(Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{)}$ setzt man die jeweiligen kationischen Ausgangsverbindungen [11,23] oder die entsprechenden Carbamoylderivate [11] mit ca. 30 ml flüssigem NH_3 in Einschliessrohren um. Nach dem Abdestillieren des flüssigem NH_3 werden die Hydridokomplexe mit n-Hexan aufgenommen und von den darin schlecht löslichen Ammoniumsalzen bzw. $\text{CO(NH}_2\text{)}_2$ abfiltriert.

Anschliessend zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab und reinigt die so erhaltenen Öle oder Feststoffe chromatographisch (Al_2O_3 I, Benzol/Petrol-ether) bzw. im Falle des $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru(CO)(H)}]_2\text{(Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{)}$ durch Extraktion mit n-Pentan.

Die Komplexe $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M(CO)}_2\text{(H)}$ (M = Fe, Ru, Os) können auch im Hochvakuum bei 30–60°C destilliert werden.

(Fortsetzung s. S. 370)

TABELLE 5
 EINWAAGEN UND REAKTIONSBEDINGUNGEN FÜR DIE DARSTELLUNG DER HYDRIDOKOMPLEXE DES EISENS, RUTHENIUMS UND OSMIUMS
 AUS KATIONKOMPLEXEN ODER CARBAMOYLDERIVATEN

Darstellung von	Einwägen	Carbamoylderivate	Reaktions- bedingungen Temp./ Zeit
	Kationkomplexe		
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{H})$	500 mg (1,43 mmol) [$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3$]PF ₆	630 mg (2,85 mmol) $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$	10°C/10 min
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{H})$	400 mg (1,01 mmol) [$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_3$]PF ₆	300 mg (1,13 mmol) $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$	25°C/12 h
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Os}(\text{CO})_2(\text{H})$	500 mg (1,08 mmol) [$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Os}(\text{CO})_3$]PF ₆	250 mg (0,70 mmol) $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Os}(\text{CO})_2(\text{CONH}_2)$	30°C/72 h
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{CNMe})(\text{H})$	600 mg (1,47 mmol) [$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CNMe})$]PF ₆	150 mg (0,54 mmol) $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{CNMe})(\text{CONH}_2)$	80°C/12 h
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{H})$	700 mg (1,11 mmol) [$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$]PF ₆	300 mg (0,60 mmol) $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{CONH}_2)$	100°C/72 h
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{PEt}_3)(\text{H})$	400 mg (0,89 mmol) [$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)$]PF ₆	400 mg (1,12 mmol) $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{PEt}_3)(\text{CONH}_2)$	100°C/48 h
$[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{H})]_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$	600 mg (0,53 mmol) {[$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2$] ($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$)}(PF ₆) ₂	600 mg (0,60 mmol) [$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{CONH}_2)$] ₂ ($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$)	100°C/72 h

TABELLE 6

ANALYSEN, REL. MOLEKÜLMASSEN, AUSBEUTEN UND SCHMELZPUNKTE DER HYDRIDKOMPLEXE DES EISENS, RUTHENIUMS UND OSMIUMS

Verbindungen	Analysen (gef. (ber.)) (%)				rel. Mol.- massen (gef. (ber.))	Aus- beuten (%)	Schmp. (°C)
	C	H	P	Fe/Ru/Os			
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{H})$	47,08 (47,24)	3,31 (3,39)	—	31,40 (31,38)	180,0 (177,9)	90,0	-5
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{H})$	38,06 (37,07)	2,66 (2,71)	—	45,07 (45,28)	220,0 (223,2)	81,2	-11
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Os}(\text{CO})_2(\text{H})^a$	—	—	—	—	315,0 (312,3)	3,1	-7
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{CNMe})_3(\text{H})^a$	—	—	—	—	—	2,7	10
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{H})$	40,07 (40,07)	3,84 (3,84)	—	42,76 (42,76)	236,2 (236,2)	60,1	175
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{H})$	62,96 (63,01)	4,69 (4,63)	6,90 (6,77)	22,15 (22,09)	480,0 (457,5)	35,2	5
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{PEt}_3)(\text{H})$	46,32 (46,00)	6,81 (6,76)	10,01 (9,89)	32,40 (32,25)	319,0 (313,3)	31,0	135
$[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})(\text{H})_2(\text{Ph})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2]$	57,50 (57,86)	4,82 (4,60)	7,85 (7,85)	25,88 (25,63)	809,5 (789,8)	—	—

^a IR- und ¹H-NMR spektroskopisch identifiziert.

Einwaagen und Reaktionsbedingungen sind in Tab. 5, Analysen, rel. Molekülmassen (in C_6H_6), Ausbeuten und Schmelzpunkte in Tab. 6 zusammengestellt.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie sowie der Firma Degussa, Hanau, danken wir für die grosszügige Unterstützung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 A. Jungbauer und H. Behrens, Z. Naturforsch. B, im Druck.
- 2 H. Behrens, E. Lindner und P. Pässler, Z. Anorg. Allg. Chem., 365 (1969) 137.
- 3 H. Behrens, E. Lindner, D. Maertens, P. Wild und R.-J. Lampe, J. Organometal. Chem., 34 (1972) 367.
- 4 J. Ellermann, H. Behrens und H. Krohberger, J. Organometal. Chem., 46 (1972) 116.
- 5 H. Krohberger, H. Behrens und J. Ellermann, J. Organometal. Chem., 46 (1972) 139.
- 6 J. Ellermann, J.F. Schindler, H. Behrens und H. Schlenker, J. Organometal. Chem., 108 (1976) 239.
- 7 A. Pfister, H. Behrens und M. Moll, Z. Anorg. Allg. Chem., 428 (1977) 53.
- 8 H. Behrens, R.-J. Lampe, P. Merbach und M. Moll, J. Organometal. Chem., 159 (1978) 201.
- 9 H. Behrens, Four Decades of Metal Carbonyl Chemistry in Liquid Ammonia, Aspects and Prospects, in Advan. Organometal. Chem., 18 (1980) im Druck.
- 10 D. Bauernschmitt, H. Behrens und J. Ellermann, Z. Naturforsch. B, 34 (1979) 1362.
- 11 H. Behrens und A. Jungbauer, Z. Naturforsch. B, im Druck.
- 12 H. Behrens, E. Ruyter und H. Wakamatsu, Z. Anorg. Allg. Chem., 349 (1967) 241.
- 13 H. Behrens und P. Pässler, Z. Anorg. Allg. Chem., 365 (1969) 128.
- 14 M.L.H. Green, C.N. Street und G. Wilkinson, Z. Naturforsch. B, 14 (1959) 738.
- 15 A. Davison, J.A. McCleverty und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A, (1963) 1133.
- 16 A.P. Humphries und S.A.R. Knox, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1975) 1710.
- 17 D.H. Williams, R.S. Ward und R.G. Cooks, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 966.
- 18 A.T. Rake und J.M. Miller, J. Chem. Soc. A, (1970) 1881.
- 19 T. Blackmore, M.I. Bruce und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. A, (1971) 2376.
- 20 P.S. Hallam, B.R. McGarvey und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A, (1968) 3143.
- 21 E.L. Muetterties, Transition Metal Hydrides, Vol. 1, Marcel Dekker Inc., New York, 1971.
- 22 H. Behrens und J. Vogl, Chem. Ber., 96 (1963) 2220.
- 23 A. Jungbauer und H. Behrens, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 1083.