

## Preliminary communication

### BASISCHE METALLE

#### XIX\*. ZUR REAKTIVITÄT STRUKTURANALOGER ETHYLEN-HYDRIDO- UND ETHYLEN-METHYL-RUTHENIUM(II)-KATIONEN GEGENÜBER TRIMETHYLPHOSPHAN

H. WERNER\* und R. WERNER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)*

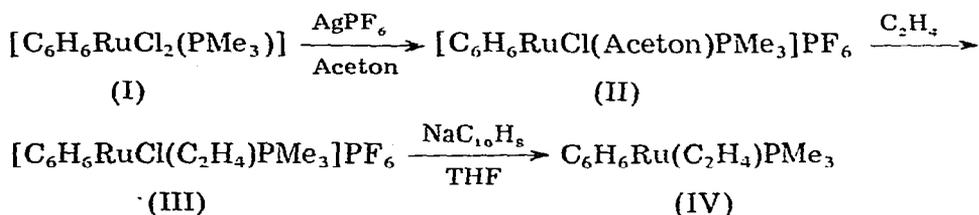
(Eingegangen den 21. Mai 1979)

#### Summary

$C_6H_6Ru(C_2H_4)PMe_3$  (IV) is formed by reduction of  $[C_6H_6RuCl(C_2H_4)PMe_3]PF_6$  with  $NaC_{10}H_8$  in THF. IV reacts with  $CF_3COOH/NH_4PF_6$  and  $MeI/NH_4PF_6$  to give the stable salts  $[C_6H_6RuH(C_2H_4)PMe_3]PF_6$  (V) and  $[C_6H_6RuCH_3(C_2H_4)PMe_3]PF_6$  (VI). In solution, the cation of V is in equilibrium with the corresponding ethyl complex  $[C_6H_6RuC_2H_5(PMe_3)]^+$ . The reaction of V with  $PMe_3$  leads to  $[C_6H_6RuC_2H_5(PMe_3)_2]PF_6$  (VII) but in the reaction of VI with  $PMe_3$  the compound  $[C_6H_6RuCH_3(C_2H_4PMe_3)PMe_3]PF_6$  (VIII) is formed. On heating, VIII does not react by  $C_2H_4$  elimination to give  $[C_6H_6RuCH_3(PMe_3)_2]PF_6$ .

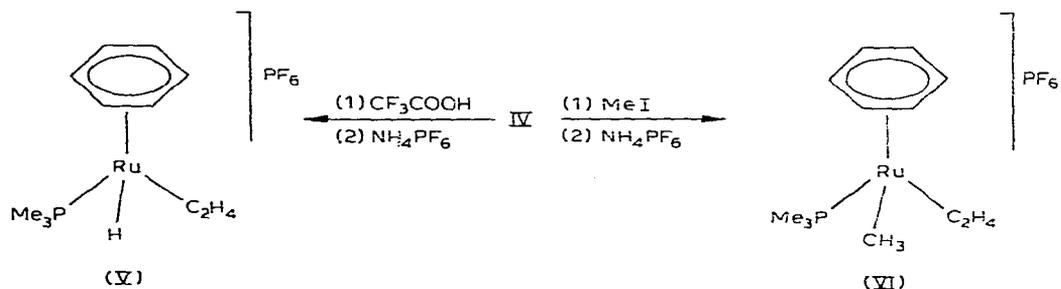
Im Rahmen unserer Arbeiten zur Chemie von Halbsandwich-Komplexen mit Lewis-basischen Metallatomen haben wir kürzlich Benzol-ruthenium(0)-Verbindungen des Typs  $C_6H_6RuLL'$  ( $L = PMe_3$ ;  $L' = PMe_3, PMe_2Ph, P(OMe)_3$  sowie  $L = L' = P(OMe)_3$ ) dargestellt und gezeigt, dass sie mit Säuren und mit Methyljodid unter elektrophiler Addition und Bildung stabiler Kationen mit Ru—H- bzw. Ru—CH<sub>3</sub>-Bindung reagieren [2]. In Fortführung dieser Untersuchungen ist uns jetzt auch die Synthese des entsprechenden Ethylen-trimethylphosphan-Komplexes (IV) gelungen, und zwar nach dem in Schema 1 aufgeführten Weg. Es hat sich dabei wiederum, wie bei der Darstellung der oben angegebenen Verbindungen  $C_6H_6RuLL'$  [2], als wichtig erwiesen, Natrium-dihydro-naphthylid (in Tetrahydrofuran) als Reduktionsmittel für das Kation von III zu verwenden.

\*Für XVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

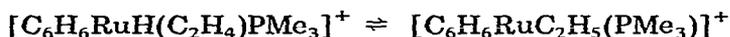


SCHEMA 1

IV reagiert wie die bereits oben erwähnten Komplexe  $\text{C}_6\text{H}_6\text{RuLL}'$  mit Säuren und mit Methyljodid unter Bildung der Ethylen-hydrido- und Ethylen-methyl-Kationen  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_3]^+$  bzw.  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCH}_3(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_3]^+$ , die vorteilhaft als Hexafluorophosphate V und VI isoliert werden.



Die Temperaturabhängigkeit des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von V weist darauf hin, dass in Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem Ethylen-hydrido- und dem (möglicherweise solvatisierten) Ethyl-Komplex vorliegt:

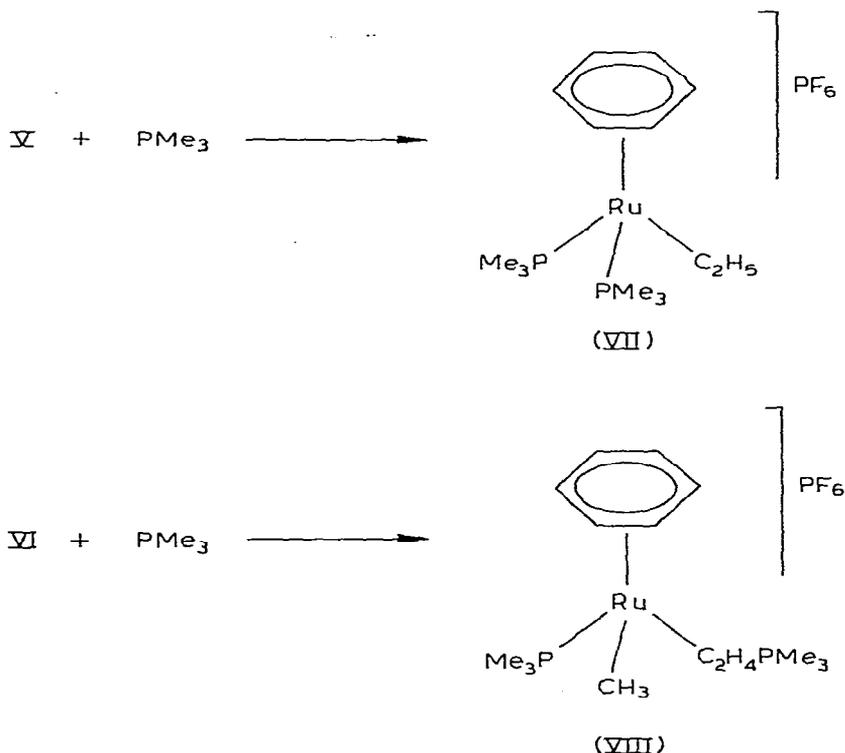


Zwischen  $-70$  und  $+56^\circ\text{C}$  sind (in Aceton- $d_6$ ) nur die Signale der Aromaten- und Trimethylphosphan-Protonen scharf und in ihrer Lage unverändert. Dagegen nimmt die Intensität des Hydridsignals beim Erwärmen stetig ab, so dass das Signal oberhalb  $35^\circ\text{C}$  völlig im Untergrund verschwindet. Offensichtlich findet bei höheren Temperaturen eine sehr rasche, reversible Wanderung des Hydridions vom Metall zum Ethylen statt.

Mit dieser Aussage stimmen auch Deuterierungsversuche überein. Bei Zugabe eines Tropfens  $\text{D}_2\text{O}$  zu einer Lösung von V in Aceton- $d_6$  verschwinden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sowohl die Signale des Hydridprotons als auch die der Ethylenprotonen, d.h. es bildet sich das Kation  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuD}(\text{C}_2\text{D}_4)\text{PMe}_3]^+$ . Ein H/D-Austausch der Ringprotonen findet hier, im Gegensatz zu dem Verhalten von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_3]^+$  gegenüber  $\text{D}_2\text{O}$ , nicht statt. Wir hatten erst in jüngster Zeit zeigen können, dass dieser Ethylen-hydrido-rhodium-Komplex in Lösung ebenfalls im Gleichgewicht mit dem entsprechenden Ethylrhodium-Komplex vorliegt [3].

Das Kation von VI ist im Gegensatz zu demjenigen von V starr, d.h. es findet erwartungsgemäss, auch bei Temperaturen bis  $60^\circ\text{C}$ , keine Wanderung der Methylgruppe an den Ethylenliganden statt. Dieser Unterschied in der struktu-

rellen Dynamik der beiden Kationen dokumentiert sich auch in sehr charakteristischer Weise im Verhalten von V und VI gegenüber Trimethylphosphan. Während V in Aceton bei Raumtemperatur mit  $\text{PMe}_3$  ausschliesslich zu  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuC}_2\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$  (VII) reagiert, bildet sich bei der Reaktion von VI unter den gleichen Bedingungen  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCH}_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{PMe}_3)\text{PMe}_3]\text{PF}_6$  (VIII). Im letzteren Fall greift also das Phosphan am Ethylen an, wobei ein Umklappen der  $\text{Ru} \cdots \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \pi$ -Bindung in eine  $\text{Ru}-\text{C}_2\text{H}_4\text{PMe}_3$ - $\sigma$ -Bindung erfolgt.



VIII ist thermisch bemerkenswert stabil und geht beim Erwärmen in Aceton ( $50^\circ\text{C}$ , 4 Std.) nicht unter Ethyleneiminierung in den durch Methylierung von  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2$  erhältlichen Komplex  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCH}_3(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$  über.

TABELLE 1

<sup>1</sup>H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE II–VIII

Komplex	Solvens	$\delta(\text{C}_6\text{H}_6)$ (ppm)	$J(\text{PH})$ (Hz)	$\delta(\text{PMe}_3)$ (ppm)	$J(\text{PH})$ (Hz)	$\delta(\text{C}_2\text{H}_4)$ (ppm)	$\delta(\text{R})$ (ppm)	$J(\text{PH})$ (Hz)
II	$\text{CD}_3\text{COCD}_3$	6.08 (d)	1.2	1.80 (d)	12.0			
III	$\text{CD}_3\text{COCD}_3$	6.51 (d)	0.7	1.88 (d)	11.4	3.6 ; 4.3 (m)		
IV	$\text{C}_6\text{D}_6$	4.83 (d)	0.8	0.90 (d)	7.8	1.26; 2.1 (m)		
V	$\text{CD}_3\text{COCD}_3$	6.47 (d)	0.4	1.51 (d)	10.4	2.3 ; 2.85 (m)	-10.13 (d)	38.0
VI	$\text{CD}_3\text{COCD}_3$	6.35 (d)	0.4	1.49 (d)	10.4	2.7 (m)	<sup>b</sup> 0.57 (d)	7.6
VII	$\text{CD}_3\text{NO}_2$	5.69 (t)	0.8	1.35 (vt) <sup>a</sup>			<sup>b</sup>	
VIII <sup>c</sup>	$\text{CD}_3\text{COCD}_3$	5.16 (d)	1.2	1.31 (d)	8.7		<sup>d</sup>	

<sup>a</sup>  $J' = 9.6$  Hz. <sup>b</sup> Weitgehend verdeckt durch Signal der  $\text{PMe}_3$ -Protonen. <sup>c</sup> <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (in Aceton- $d_6$ ):  $\delta(\text{RuPMe}_3)$  7.80 ppm (d),  $J(\text{PP})$  6.0 Hz;  $\delta(\text{CPMe}_3)$  20.0 ppm (d),  $J(\text{PP})$  6.0 Hz. <sup>d</sup>  $\delta(\text{RuCH}_3)$  -0.05 ppm (d),  $J(\text{PH})$  7.4 Hz;  $\delta(\text{C}_2\text{H}_4\text{P})$  2.45 ppm (m);  $\delta(\text{CPMe}_3)$  1.83 ppm (d),  $J(\text{PH})$  14.4 Hz.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komplexe II–VIII sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Wie der Vergleich der chemischen Verschiebungen für das Signal der Benzolprotonen zeigt, ist der Komplex VIII weniger den Kationen  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuY}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_3]^+$  ( $\text{Y} = \text{Cl, H, CH}_3$ ) als vielmehr den Neutralverbindungen  $\text{C}_6\text{H}_6\text{-RuXY}(\text{PMe}_3)$  ( $\text{X} = \text{Y} = \text{Halogen; X} = \text{I, Y} = \text{Alkyl}$ ) [4] an die Seite zu stellen. Damit wird deutlich, dass die positive Ladung des Kations  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCH}_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{PMe}_3)\text{PMe}_3]^+$  wahrscheinlich weitgehend auf dem Phosphoratom der  $\text{C}_2\text{H}_4\text{PMe}_3$ -Gruppe lokalisiert ist und die Ruthenium–Kohlenstoff-Bindungen  $\text{Ru}-\text{C}_2\text{H}_5$  (z.B. in  $\text{C}_6\text{H}_6\text{RuC}_2\text{H}_5(\text{I})\text{PMe}_3$  [4]) und  $\text{Ru}-\text{C}_2\text{H}_4\text{PMe}_3$  (in VIII) sich grundsätzlich nicht unterscheiden.

## Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für grosszügige finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten, den Firmen DEGUSSA und BASF für wertvolle Chemikalienspenden. Frau H. Kletzin danken wir für experimentelle Mitarbeit.

## Literatur

- 1 H. Werner und K. Leonhard, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 H. Werner und R. Werner, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 683.
- 3 H. Werner und R. Feser, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 157.
- 4 R. Werner, unveröffentlichte Untersuchungen.