

Preliminary communication

BASISCHE METALLE

XX*. SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON $C_6Me_6Ru(CO)PMe_3$. EIN STABILER AROMATEN-RUTHENIUM(0)-CARBONYL-KOMPLEX

H. WERNER* und R. WERNER

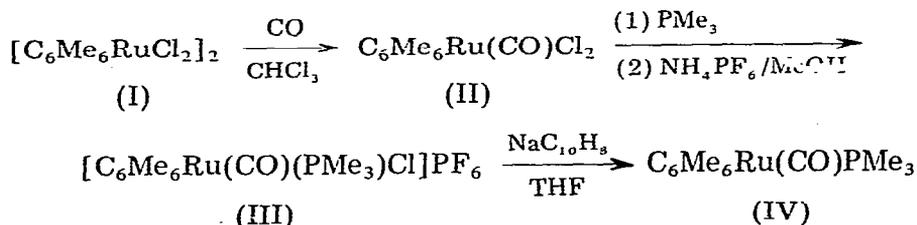
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 21. Mai 1979)

Summary

Treatment of $[C_6Me_6RuCl_2]_2$ with carbon monoxide gives $C_6Me_6Ru(CO)Cl_2$ (II) which reacts with PMe_3 in the presence of NH_4PF_6 to form $[C_6Me_6Ru(CO)(PMe_3)Cl]PF_6$ (III). Reduction of the cation of III with $NaC_{10}H_8$ in THF yields $C_6Me_6Ru(CO)PMe_3$ (IV) which is the first stable mononuclear areneruthenium(0) carbonyl complex. IV reacts with CF_3COOH/NH_4PF_6 and MeI/NH_4PF_6 to give the stable salts $[C_6Me_6RuH(CO)PMe_3]PF_6$ (V) and $[C_6Me_6RuCH_3(CO)PMe_3]PF_6$ (VI).

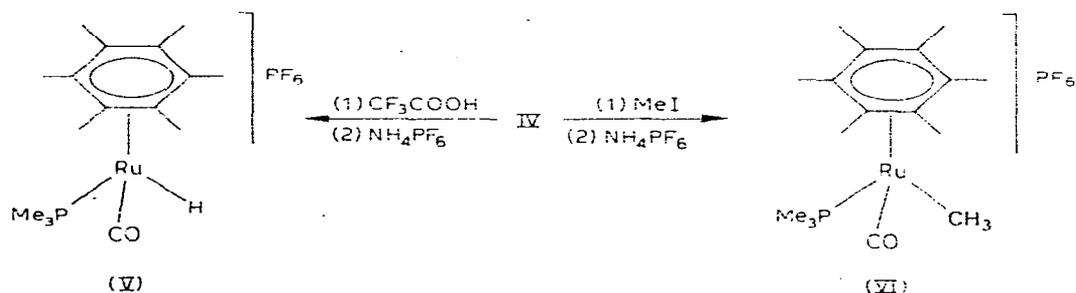
Einkernige Aromaten-Ru⁰-carbonyl-Komplexe sind unseres Wissens bis heute nicht bekannt. Wir haben nach der Synthese von C_6H_6RuLL' ($L = PMe_3$; $L' = PMe_3$, PMe_2Ph , $P(OMe)_3$ sowie $L = L' = P(OMe)_3$ [2]) zunächst auch die Darstellung einer analogen Benzol-ruthenium-Verbindung $C_6H_6Ru(CO)PMe_3$ versucht und uns nach dem Scheitern dieser Versuche dem Erhalt des entsprechenden Hexamethylbenzol-Komplexes $C_6Me_6Ru(CO)PMe_3$ (IV) zugewandt. Der Syntheseweg von IV ist in dem nachfolgenden Schema skizziert. IV bildet gelbe, luftempfind-



liche Kristalle, die sich in aprotischen organischen Solvenzien gut lösen. In Benzol oder Ether ist auch nach 24 Stunden noch kein Anzeichen einer Zersetzung zu erkennen.

*Für XIX. Mitteilung siehe Ref. 1.

Erwartungsgemäss ist IV eine etwas schwächere Lewis-Base als $C_6H_6Ru(PMe_3)_2$ [2] und $C_6Me_6Ru(PMe_3)_2$; der letztere Komplex ist analog wie IV durch Reduktion von $[C_6Me_6Ru(PMe_3)_2Cl]PF_6$ mit Natrium-dihydronaphthylid in THF erhältlich [3]. Während die Bis(trimethylphosphan)-Verbindungen bereits mit NH_4PF_6 zu dem entsprechenden Kation $[C_6R_6RuH(PMe_3)_2]^+$ reagieren, ist für die Protonierung von IV die Verwendung einer stärkeren Säure wie z.B. CF_3COOH oder HBF_4 nötig. Die Reaktion von IV mit Methyljodid führt zu dem Kation $[C_6Me_6RuCH_3(CO)PMe_3]^+$, das als Hexafluorophosphat isoliert wird.



Die Komplexe V und VI sind in Lösung in Gegenwart von Lewis-Basen sehr labil. Sie reagieren z.B. in Aceton rasch mit PMe_3 und NaI , wobei überraschenderweise eine Spaltung der Aromaten—Metall-Bindung erfolgt. Trotz Variation der Reaktionsbedingungen liess sich ausgehend von VI und Trimethylphosphan keine Bildung des entsprechenden Acetyl-Komplexes $[C_6Me_6RuCOCH_3(PMe_3)_2]^+$ nachweisen. VI unterscheidet sich damit in seiner Reaktivität gegenüber Phosphanen (und auch NaI) grundsätzlich von der analogen Cyclopentadienyl-kobalt-Verbindung $[C_5H_5CoCH_3(CO)PMe_3]^+$, die glatt zu $[C_5H_5CoCOCH_3(PMe_3)(PR_3)]^+$ bzw. $C_5H_5CoCOCH_3(PMe_3)I$ reagiert [4].

TABELLE 1

IR- UND 1H -NMR-DATEN DER KOMPLEXE II—VI

| Komplex | Solvens | $\delta(C_6Me_6)$ (ppm) | $J(PH)$ (Hz) | $\delta(PMe_3)$ (ppm) | $J(PH)$ (Hz) | $\delta(R)$ (ppm) | $J(PH)$ (Hz) | $\nu(CO)^a$ (cm^{-1}) |
|---------|--------------|----------------------------|------------------|--------------------------|-----------------|----------------------|-----------------|------------------------------|
| II | $CHCl_3$ | 2.19 (s) | | | | | | 1996 |
| III | CD_3NO_2 | 2.41 (d) | 0.85 | 1.78 (d) | 10.6 | | | 1992 |
| IV | C_6D_6 | 2.10 (s) | | 1.19 (d) | 8.0 | | | 1850 ^c |
| V | CD_3COCD_3 | 2.56 (dd) | 0.8 ^b | 1.66 (d) | 11.6 | -11.63 (d) | 36.0 | 1970 |
| VI | CD_3NO_2 | 2.35 (d) | 0.7 | 1.53 (d) | 10.4 | 0.15 (d) | 5.6 | 1974 |

^aIn Nujol. ^b $J(HH)$ 0.4 Hz. ^cIn C_6H_6 .

Die IR- und 1H -NMR-Daten der erhaltenen Hexamethylbenzol-ruthenium-carbonyl-Komplexe II—VI sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der Firmen BASF und DEGUSSA unterstützt. Frau H. Kletzian danken wir für experimentelle Mitarbeit.

Literatur

- 1 H. Werner und R. Werner, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 2 H. Werner und R. Werner, *Angew. Chem.*, **90** (1978) 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17** (1978) 683.
- 3 R. Werner, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 4 A. Spencer und H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, **171** (1979) 219.