

Preliminary communication

BASISCHE METALLE

**XLIII*. SYNTHESE KATIONISCHER TRISHYDRIDORUTHENIUM(IV)-
KOMPLEXE DURCH PROTONIERUNG NEUTRALER
DIHYDRIDORUTHENIUM(II)-VERBINDUNGEN**

H. WERNER* und H. KLETZIN

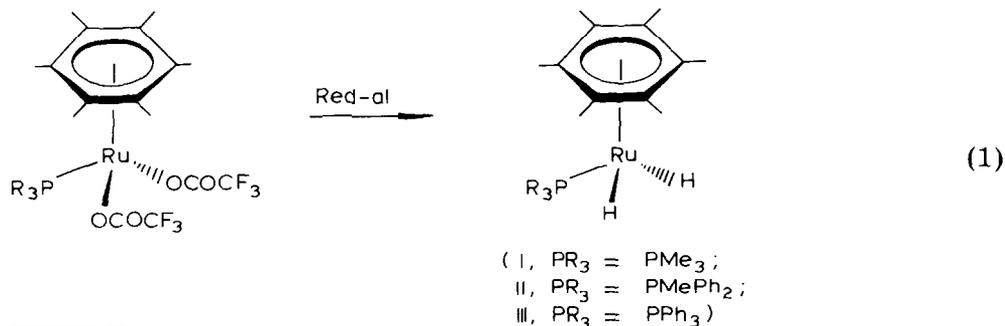
*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700
Würzburg (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 23. November 1982)

Summary

Dihydridoruthenium(II) compounds $C_6Me_6RuH_2(PR_3)$ (I, III) react at $-78^\circ C$ with CF_3CO_2H/NH_4PF_6 or HF_4 to yield the PF_6 or BF_4 salts, respectively, of the trishydridoruthenium(IV) cations $[C_6Me_6RuH_3(PR_3)]^+$ (IV, V). The benzeneruthenium(II) complex $C_6H_6RuH_2(PPr^i_3)$ (VII) has also been prepared and shown to react with CF_3CO_2H/NH_4PF_6 to form the compound $[C_6H_6RuH_3(PPr^i_3)]PF_6$ (VIII).

Im Rahmen von Studien zur Reaktivität von Dialkyl- und Dihydrido-Metallkomplexen, insbesondere gegenüber CO_2 , CS_2 und anderen Heteroallenen [2], haben wir kürzlich über die Darstellung der Verbindungen $C_6Me_6RuH_2(PR_3)$ (I–III) berichtet [3,4]. Sie werden ausgehend von den Bis(trifluoroacetat)-Komplexen und $Na[AlH_2(OC_2H_4OMe)_2]$ ("Red-al") entsprechend Gl. 1 erhalten [3].



*Für XLII. Mitteilung siehe Ref. 1.

TABELLE 1

¹H- UND ³¹P-NMR-DATEN DER KOMPLEXE IV—VIII (Standard TMS int. (¹H) bzw. 85% H₃PO₄ ext. (³¹P))

Kom-plex	Sol-vens	¹ H-NMR						³¹ P-NMR	
		δ (C ₆ R ₆) (ppm)	J(PH) (Hz)	δ (PR ₃) (ppm)	J(PH) (Hz)	J(HH) (Hz)	δ (RuH) (ppm)	J(PH) (Hz)	δ (ppm)
IV	CD ₃ NO ₂	2.53(m)		1.50(d)	11.0		-10.30(d)	17.0	15.15(s)
V	CD ₃ NO ₂	2.28(d)	0.7	7.53(m)			- 9.85(d)	16.0	60.12(s)
VI	CDCl ₃	5.80(d)	0.5	1.33(dd) 2.79(m)	13.0	7.0			40.28(s)
VII	C ₆ D ₆	5.28(m)		1.13(dd) 1.69(m)	12.6	6.0	-10.44(d)	43.0	90.48(s)
VIII	CD ₃ NO ₂	6.60(s)		1.13(dd) 2.20(m)	14.8	6.4	-10.27(d)	14.0	90.63(s)

Beispiele für Hydridoruthenium(IV)-Komplexe, zu denen IV, V und VIII gehören, sind bisher nur wenige bekannt. Knoth [11] und etwas später Harris et al. [12] haben Darstellungsmethoden für die Tetrahydride RuH₄(PR₃)₃ (R = Ph, *p*-Tol) beschrieben, die wie die Kationen [ArRuH₃(PR₃)₃]⁺ bei Raumtemperatur eine fluktuierende Struktur aufweisen. Durch Protonierung von RuH₂(PMe₃)₄ und C₅H₅RuCl(PMe₃)₂ ist in jüngster Zeit uns [9] bzw. Bruce et al. [13] die Synthese von [RuH₃(PMe₃)₄]PF₆ bzw. [C₅H₅RuHCl(PMe₃)₂]PF₆ gelungen. Auch in diesen Verbindungen liegt Ruthenium in der Oxidationsstufe IV vor. Die jetzt vorgelegten Ergebnisse bestätigen den Eindruck, dass nicht nur Ruthenium(0)-Komplexe wie z.B. C₆R₆Ru(PMe₃)₂ (R = H, Me), C₆H₆Ru(PPh₃)₂, C₆H₆Ru(PMe₃)C₂H₄ etc. [14] sondern auch Ruthenium(II)-Verbindungen, sofern sie gute Donorliganden wie z.B. PR₃ und H⁻ enthalten, nucleophil sind.

Präparative Vorschriften

Alle Umsetzungen wurden unter Schutzgas (Argon) ausgeführt.

1. Hexamethylbenzol-trishydrido-trimethylphosphan-ruthenium(IV)-tetrafluoroborat (IV): Eine Lösung von 86 mg (0.25 mmol) C₆Me₆RuH₂(PMe₃) [3] in 3 ml THF wird auf -78°C gekühlt und mit der äquimolaren Menge einer Lösung von HBF₄ in Ether versetzt. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus, der nach dem Abdekantieren der überstehenden Lösung dreimal mit THF und einmal mit Methanol/Ether (1/2) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 68 mg (64%). Zers. ab 42°C. (Gef.: C, 41.98; H, 7.35; Ru, 23.11. C₁₅H₃₀BF₄PRu ber.: C, 41.97; H, 7.04; Ru, 23.55%).

2. Hexamethylbenzol-trishydrido-triphenylphosphan-ruthenium(IV)-hexafluorophosphat (V): Eine Lösung von 76 mg (0.14 mmol) C₆Me₆RuH₂(PPh₃) [3] und 33 mg (0.20 mmol) NH₄PF₆ in 5 ml THF wird auf -78°C gekühlt und unter Rühren tropfenweise mit einem geringen Überschuss an CF₃CO₂H versetzt. Nach wenigen Minuten fällt ein farbloser Niederschlag aus, der wie unter 1. beschrieben aufgearbeitet wird. Ausbeute: 42 mg (43%). Zers. ab 156°C. (Gef.: C, 53.75; H, 5.88; Ru, 15.12. C₃₀H₃₆F₆P₂Ru ber.: C, 53.49; H, 5.39; Ru, 15.00%).

3. Benzol-dichloro-triisopropylphosphan-ruthenium(II) (VI): Eine Lösung von 800 mg (1.61 mmol) $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}_2]_2$ [15] in 50 ml CHCl_3 wird mit 1.3 ml (5.20 mmol) Triisopropylphosphan versetzt und 2 Std. am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen und dem Einengen der Lösung im Vakuum wird das Produkt durch Zugabe von Ether gefällt. Die Umkristallisation aus CHCl_3 /Ether liefert rote Kristalle. Ausbeute: 810 mg (62%). Zers. ab 133°C . (Gef.: C, 43.55; H, 6.24; Ru, 23.86. $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{PRu}$ ber.: C, 43.91; H, 6.63; Ru, 24.63%).

4. Benzol-dihydrido-triisopropylphosphan-ruthenium(II) (VII): Eine Lösung von 375 mg (0.91 mmol) VI in 5 ml Toluol wird auf -78°C gekühlt und mit 0.5 ml einer 70%igen Lösung von $\text{Na}[\text{AlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$ in Toluol versetzt. Nach langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur wird noch 2 Std. gerührt und danach das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen. Der feste Rückstand wird mit Pentan extrahiert, die vereinigten Extrakte werden dann über Al_2O_3 (Woelm, Akt.stufe V) chromatographiert. Nach dem Einengen der Pentanlösung und Abkühlen auf -30°C erhält man farblose, luftempfindliche Kristalle, die im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute: 56 mg (18%). Schmp. 82°C (Zers.). (Gef.: C, 52.60; H, 8.41; Ru, 30.25. $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{PRu}$ ber.: C, 52.77; H, 8.56; Ru, 29.60%). IR: $\nu(\text{RuH})$ 1960 cm^{-1} (in Pentan).

5. Benzol-trihydrido-triisopropylphosphan-ruthenium(IV)-hexafluorophosphat (VIII): Die Darstellung erfolgt ausgehend von 40 mg (0.12 mmol) VII analog wie für V beschrieben. Ausbeute 15 mg (26%). Zers. ab 126°C . (Gef.: C, 36.51; H, 6.17; Ru, 21.25. $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{P}_2\text{Ru}$ ber.: C, 36.96; H, 6.20, Ru, 20.74%).

Dank. Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der Firmen BASF AG, Ludwigshafen, und DEGUSSA, Hanau, unterstützt. Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C.P. Kneis danken wir für NMR-Messungen, Frau U. Neumann für die Durchführung von Elementaranalysen.

Literatur

- 1 B. Klingert und H. Werner, Chem. Ber., im Druck.
- 2 H. Werner, Plenarvortrag an der VII. National Convention of the Royal Australian Chemical Institute, 24.8.1982; siehe: Abstracts of the COMO Division, S. L5.
- 3 H. Werner und H. Kletzin, J. Organometal. Chem., 228 (1982) 289.
- 4 Unabhängig von uns wurde der Komplex $\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuH}_2(\text{PMe}_3)$ von Maitlis et al. dargestellt und ^1H -NMR-spektroskopisch charakterisiert; siehe: K. Isobe, P.M. Bailey und P.M. Maitlis, J. Chem. Soc. Dalton, (1981) 2003.
- 5 D.F. Shriver, Acc. Chem. Res., 3 (1970) 231.
- 6 H. Werner, Pure Appl. Chem., 54 (1982) 177.
- 7 E.O. Fischer und Y. Hristidu, Z. Naturforsch. B, 15 (1960) 135.
- 8 M.L.H. Green, J.A. McCleverty, L. Pratt und G. Wilkinson, J. Chem. Soc., (1961) 4854.
- 9 H. Werner und J. Gotzig, Organometallics, im Druck; J. Gotzig, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 10 J.K. Hoyano und W.A.G. Graham, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 3722.
- 11 W.H. Knoth, J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 104.
- 12 R.O. Harris, N.K. Hota, L. Sadavoy und J.M.C. Yuen, J. Organometal. Chem., 54 (1973) 259.
- 13 M.I. Bruce, I.B. Tomkins, F.S. Wong, B.W. Skelton und A.H. White, J. Chem. Soc. Dalton, (1982) 687.
- 14 R. Werner und H. Werner, Chem. Ber., 115 (1982) 3781; R. Werner und H. Werner, Chem. Ber., im Druck.
- 15 R.A. Zelonka und M.C. Baird, Canad. J. Chem., 50 (1972) 3063; M.A. Bennett und A.K. Smith, J. Chem. Soc. Dalton, (1974) 233.