

### Preliminary communication

---

## DIE DARSTELLUNG VON $[(\text{CH}_3)_3\text{PRu}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_2$ UND $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ ; EINE BERICHTIGUNG ZU: DIE ALKOHOLYSE DES TRIETHYLSILANS KATALYSIERT VON $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$

J. LIPPOLD und H. SINGER\*

*Universität Mainz, Fachbereich Chemie, J.J. Becher Weg 34-SB 1, 6500 Mainz (B.R.D.)*  
 (Eingegangen den 17. Januar 1984)

### Summary

The ruthenium(II) complex used as a catalyst in reactions of alcohols and  $\text{Et}_3\text{SiH}$  proved to be the dimer  $[(\text{CH}_3)_3\text{PRu}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_2$  and not the complex  $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ . Both complexes were prepared, characterized and their catalytic properties were compared.

---

Die Angaben zur Alkoholyse des Triethylsilans [1] sind zu berichtigen, denn bei dem verwendeten Katalysator hat es sich nicht um den Komplex  $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$  gehandelt. Der in den Untersuchungen eingesetzte Komplex war in einer vorhergehenden Arbeit dargestellt und nur IR- sowie  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch charakterisiert worden [2]. Eine eingehendere analytische Überprüfung noch vorhandener Proben und die erneute Synthese haben nun eindeutig gezeigt, dass es sich bei dem benutzten Katalysatorkomplex um das bisher nicht beschriebene  $[(\text{CH}_3)_3\text{PRu}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_2$  handelt; das gilt auch für den Komplex III in [2].

Dimere Komplexe des Ruthenium(II) dieser Zusammensetzung sind mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2$  und  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2$  [3] sowie mit  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  [4] bekannt; dargestellt worden sind sie aus einem Zweikernkomplex des Ruthenium(I) [3] bzw. einem Dreikernkomplex des Ruthenium(0) [4] jeweils durch Addition von Chlor.

Zwei Komplexe des Typs  $[\text{R}_3\text{PRu}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_2$  mit  $\text{R} = \text{CH}_3$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_5$  wurden nun jeweils aus 2 g  $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  in 20 ml Methoxyethanol dargestellt. Der Lösung wurden unter Schutzgas 1.1 Äquivalente  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  bzw.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$  pro Ruthenium zugesetzt und die Mischung 45 Minuten zum Rückfluss erhitzt. Danach wurde 7 Stunden in der Siedehitze Kohlenmonoxid eingeleitet, bis die Lösung nur noch schwach gelb gefärbt war. Nach einer Reduktion der

TABELLE 1

## ANALYSEN DATEN UND WEITERE ANGABEN ZU DEN DARGESTELLTEN KOMPLEXEN DES RUTHENIUM(II)

Komplex	Analyse (Gef. (ber.) (%))				Schmelzpunkt (°C) (Ausbeute)	IR-Daten $\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$	katalyt. Aktivität Umsätze/Mol·h
	C	H	Cl	P			
$[(\text{CH}_3)_3\text{PRu}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_2$	20.08 (19.75)	2.76 (2.98)	22.91 (23.22)	9.2 (10.19)	230 (20%)	2056 2003 310	ca. 3000 (20°C)
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PRu}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_2$	27.44 (27.76)	4.57 (4.38)	20.51 (20.48)	8.5 (8.94)	200 (15%)	257 2048 2001 310	ca. 2000 (20°C)
$[(\text{CH}_3)_3\text{P}(4\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{-Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$	33.24 (33.26)	4.07 (4.07)	18.8 (17.85)	3.53 (3.53)	210 (80%)	258 2042 1983 310	ca. 150 (60°C)
$[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$	25.69 (25.28)	4.95 (4.77)	18.36 (18.65)	16.09 (16.30)	187 (65%)	268 2035 1980 302	12 (60°C)
$[(n\text{-C}_5\text{H}_7)_3\text{P}]_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$	43.90 (43.80)	7.72 (7.72)	12.22 (12.93)	10.6 (11.30)	156 (75%)	265 2025 1965 296	17 (60°C)
$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}]_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$	49.96 (49.37)	8.66 (8.60)	11.3 (11.21)	9.3 (9.79)	81 (70%)	272 2025 1965 296 272	16 (60°C)

Lösungsmittelmenge auf ein Drittel fielen farblose Produkte aus (Analysewerte und weitere Angaben siehe Tab. 1). Die Mutterlaugen enthielten die löslicheren Einkernkomplexe  $[\text{R}_3\text{P}]_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$  und Nebenprodukte.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des  $[(\text{CH}_3)_3\text{PRu}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_2$  in Aceton- $d_6$  zeigte ein Dublett (12 Hz) bei 1.71 ppm. Die dimere Struktur dieses Komplexes ging eindeutig aus seinem Massenspektrum hervor. Das Molekülion ( $M = 606$ ) wurde zwar unter den Aufnahmebedingungen nicht registriert, es traten aber als höchste Massen die Ionen  $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{Ru}_2(\text{CO})_3\text{Cl}_4$  ( $M = 578$ ) und  $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{Ru}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_3$  ( $M = 571$ ) auf, deren Isotopenmuster mit ihren Maxima der Masse 582 (9.25% bezogen auf den Basispeak) und 575 (28.8%) überlappten. Darauf folgten die Bruchstücke  $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{Ru}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_4$  ( $M = 550$ ) und  $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$  ( $M = 494$ ), in denen die dimere Struktur gleichfalls noch erhalten geblieben war und das erwartete Isotopenmuster für die Gruppe  $\text{Ru}_2\text{Cl}_4$  auftrat [5];

Die Chloridbrücken der dimeren Verbindung liessen sich mit  $\gamma$ -Picolin zu dem Komplex  $[(\text{CH}_3)_3\text{P}(4\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  bzw. mit einem weiteren Äquivalent Trimethylphosphin zu  $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$  (Tab. 1) spalten.

$[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$  wurde unabhängig davon nach einer für Komplexe dieses Typs üblichen Vorschrift [3,6,7] dargestellt und weil es bisher noch nicht beschrieben worden ist, auch charakterisiert (Tab. 1). Die beiden auf verschiedenen Wegen dargestellten Komplexe sind in allen ihren Eigenschaften identisch. Die IR-Daten (Verreibungen in Paraffinöl) belegen die jeweilige *cis*-Stellung der beiden CO- und der beiden Chloridliganden. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit einem Triplett bei 1.73 ppm (8.7 Hz) ist typisch für die *trans*-Stellung der beiden Phosphinliganden. Diese Struktur ist für einige weitere Komplexe dieser Zusammensetzung als besonders begünstigte Anordnung gesichert [8].

Komplexe des Typs  $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$  mit Trialkylphosphinen sind bisher mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$  [6,9],  $(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$  [10] und  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{P}$  [7] dargestellt worden. Wir haben diese Reihe um die Komplexe mit  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ ,  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{P}$  und  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$  ergänzt (Tab. 1), um die katalytische Aktivität dieser Verbindungen bei der Alkohololyse des Triethylsilans zu testen und damit unseren Befund, dass der Komplex  $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$  praktisch inaktiv ist, abzusichern. Alle diese Komplexe haben im Vergleich zu den beiden dimeren Verbindungen nur eine geringe katalytische Aktivität, wie Vergleichsversuche gezeigt haben (1 ml  $\text{Et}_3\text{SiH}$  und  $2.3 \times 10^{-5}$  Mol Komplex mit 1 ml Methanol in 4.2 ml THF bei  $60^\circ\text{C}$ ; die katalytischen Aktivitäten in Tab. 1 sind Mole umgesetztes Silan pro Mol Katalysator und Stunde).

## Literatur

- 1 U. Oehmichen und H. Singer, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) 199.
- 2 U. Oehmichen, P. Dixneuf, H. Singer und E. Hademer, *J. Organomet. Chem.*, 178 (1979) C13.
- 3 D.F. Gill, B.E. Mann und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 311.
- 4 F. Piacenti, M. Bianchi, E. Benedetti und G. Braca, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1815.
- 5 M.I. Bruce, *Internat. J. of Mass Spectrom. and Ion Physics*, 1 (1968) 141.
- 6 M.S. Lupin und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 741.
- 7 L.M. Wilkes, J.H. Nelson, J.P. Mitchener, M.W. Babich, W.C. Riley, B.J. Helland, R.A. Jacobson, M.Y. Cheng, K. Seff und L.B. McCusker, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 1376.
- 8 C.F.J. Barnard, J.A. Daniels, J. Jeffery und R.J. Mawby, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 953.
- 9 J. Chatt, B.L. Shaw und A.E. Field, *J. Chem. Soc.*, (1964) 3466.
- 10 F.G. Moers, R.W.M. Ten Hoedt und J.P. Langhout, *J. Organomet. Chem.*, 65 (1974) 93.