

### Preliminary communication

---

## EINIGE BEISPIELE ZUR REAKTIVITÄT DES DICARBONYL( $\eta^5$ -PENTAMETHYLCYCLOPENTADIENYL)RUTHENIUM- IONS $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Ru}]^-$ \*

ANDREA STASUNIK, DAVID R. WILSON\*\* und WOLFGANG MALISCH\*

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

(Eingegangen den 12. April 1984)

### Summary

The reduction of  $([\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Ru}]_2$  with Na/K alloy provides a suitable way to the potassium ruthenate  $\text{K}[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{Me}_5]$  (**2**). **2** reacts readily with HCl, MeI,  $\text{MeOCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{HSiCl}_3$  and  $t\text{-BuPCl}_2$  to give the corresponding complexes  $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{RuX}$  ( $\text{X} = \text{H, Me, CH}_2\text{OME, Si(H)Cl}_2, \text{P}(t\text{-Bu)Cl}$ ) containing a Main Group element–ruthenium- $\sigma$ -bond. HCl transforms  $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Ru}-\text{CH}_2\text{OME}$  into  $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{RuCH}_2\text{Cl}$ , which undergoes a complex redox reaction in the presence of **2** or  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{Me}_5]$ .

---

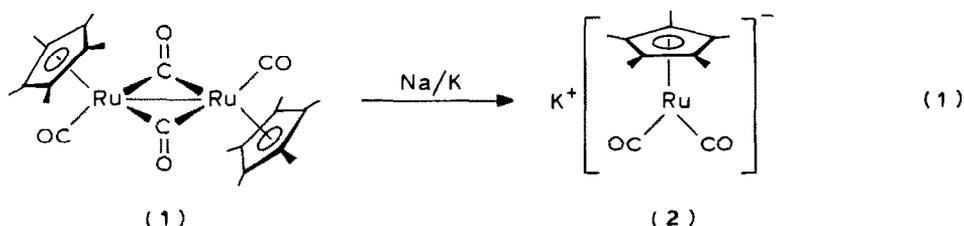
Carbonylmetallate stellen mit die wichtigsten Reagentien in der metallorganischen Synthese dar [1]. Unter den bekannten Vertretern hat sich vor allem das Anion  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}^-$  [1] als eine vielseitige, zum Aufbau von Hauptgruppenelement–Metal- und Metall–Metall-Einheiten geeignetes System erwiesen, was auf seine vergleichsweise hohe nucleophile Aktivität zurückzuführen ist [2]. Wie kürzlich anhand einer Reihe von Metallierungsreaktionen unter Beteiligung des Pentamethylcyclopentadienyl-Homologen Anions  $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Fe}^-$  [3] demonstriert [4], findet sich diese Eigenschaft bei einer Permethylierung des aromatischen Ringliganden weiter gesteigert. Wir haben daher nun, das unseres Wissens bislang noch nicht beschriebene, Dicarbonyl ( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium-Anion  $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Ru}]^-$ , für das ebenfalls ein ausgeprägtes Metallierungsvermögen zu erwarten war, synthetisiert und seine Reaktivität anhand einiger einfacher Umsetzungen studiert. Zur Darstellung wurde vom zweikernigen Rutheniumkomplex **1** ausgegangen,

---

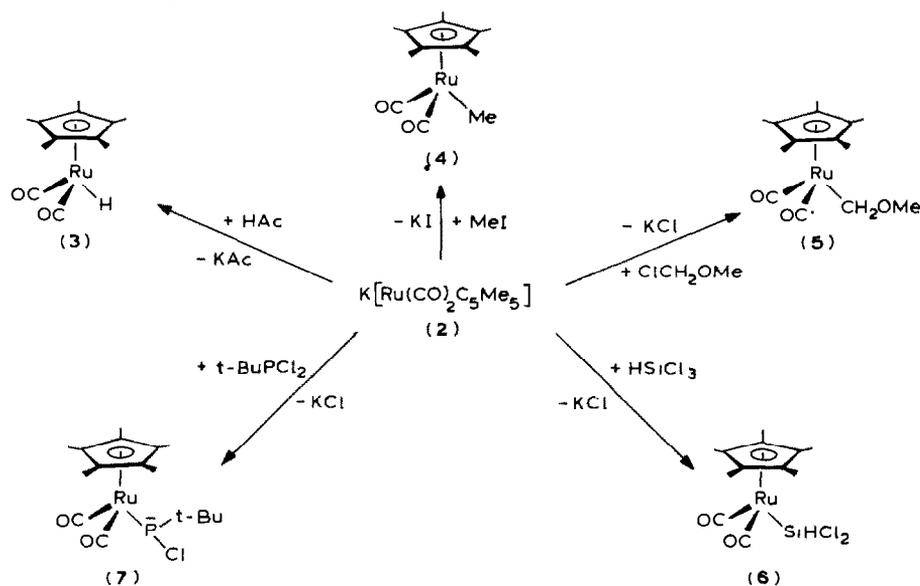
\*Diese Ergebnisse sind Teil der geplanten Dissertation A. Stasunik, Universität Würzburg.

\*\*NATO-Stipendiat 1983/84, Bisherige Anschrift: University of Utah, Salt Lake City, Utah (U.S.A.).

und dieser in THF mit einer Na/K-Legierung reaktiv gespalten. Die Reaktion ist, wie anhand der bei 1877, 1794, 1770  $\text{cm}^{-1}$  auftretenden  $\nu(\text{CO})$ -Banden erkenntlich, nach ca. 3 Tagen abgeschlossen. Ihre Zahl und Lage weisen darauf hin, dass das in THF gelöste Kalium-ruthenat 2 ähnlich wie das Natrium-Eisensalz  $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  [5] als Gemisch von zwei Kontaktionenpaaren mit Ru- bzw. O-koordiniertem Kalium-Ion und einem Solvens-separierten Ionenpaar vorliegt.



Das als hellbraunes, pyrophores Pulver isolierbare 2 setzt sich, in Benzol oder Methylcyclohexan suspendiert, glatt mit den in Schema 1 angegebenen Reagenzien um. Essigsäure, Methyljodid bzw. Chlordimethylether liefern in guter Ausbeute die Ruthenium-Wasserstoffverbindung 3 [6] bzw. die Ruthenium-Alkylkomplexe 4, 5 [6]. Ähnlich problemlos gestaltet sich die Verknüpfung der Organorutheniumgruppierung mit einer Silyl- bzw. Phosphido-Einheit durch nucleophile Metallierung von  $\text{HSiCl}_3$  [8] oder  $t\text{-BuPCl}_2$ , die 6 und 7 [7] ergibt. Bei 7 handelt es sich um die erste Spezies mit einer Ruthenium-Phosphor(III)-Bindung.



SCHEMA 1

Bemerkenswerterweise ergibt die analoge Reaktion von 2 und  $\text{Me}_2\text{PCl}$  mit  $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{RuH}$  (3),  $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{RuMe}$  (4) und  $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Ru}]_2$  (1) nur

phosphorfreie Produkte. 1 und 3 weisen auf den bevorzugten Ablauf einer Redoxreaktion unter Bildung des Metallradikals  $C_5Me_5(CO)_2Ru\cdot$  hin, das sich unter Kopplung bzw. Wasserstoffabstraktion vom Solvens stabilisiert. 4 geht mit hoher Wahrscheinlichkeit aus dem Zerfall des ursprünglich erwarteten Ruthenio-dimethylphosphan  $C_5Me_5(CO)_2Ru-PMe_2$  unter Eliminierung eines MeP-Teilchens hervor [7].

Ohne Erfolg erweist sich auch der Versuch einer Weitermetallierung des aus 5 durch Spaltung der Etherbindung mit HCl erhältlichen Chlormethylkomplexes  $C_5Me_5(CO)_2Ru-CH_2Cl$  (8) unter Verwendung von 1 bzw.  $Na[Fe(CO)_2C_5Me_5]$ . Isoliert werden  $C_5Me_5(CO)_2RuCl$ , 5 und 1 bzw.  $[C_5Me_5(CO)_2Fe]_2$  was wiederum den Ablauf von Redoxprozessen anzeigt, die aufgrund des hohen Elektronenreichtums des Anions von 2 stärker begünstigt sind als beim  $C_5H_5$ -Homologen [9]. Über weitere Reaktionen des attraktiven Metallierungsagens 2 werden wir in Kürze berichten [10].

### Experimenteller Teil

*Kalium[dicarbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenat] (2)*. 1.40 g (2.39 mmol)  $[C_5Me_5(CO)_2Ru]_2$  (1) werden in 75 ml THF suspendiert und mit 2 ml einer Na/K-Legierung versetzt. Nach 3 d Rühren bei Raumtemp. ist laut IR-spektroskopischer Reaktionskontrolle vollständige Reduktion eingetreten. Es wird abfiltriert, die dunkelbraune Lösung i. Vak. zur Trockene gebracht und der gelbbraune Rückstand nach Behandeln mit 15 ml Pentan isoliert. Ausb. 1.50 g (95%). Hellbraunes Pulver.

*Dicarbonyl(methyl)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) (4)*. 120 mg (0.36 mmol) in 15 ml Benzol suspendiertes  $K[Ru(CO)_2C_5Me_5]$  (2) werden mit 103 mg (0.72 mmol) MeI versetzt. Man lässt das braune Reaktionsgemisch über Nacht rühren, zieht die flüchtigen Bestandteile i. Vak. ab und behandelt den braunroten Rückstand mit 8 ml Pentan. Nach Eindampfen des Pentanextrakts i. Vak. verbleibt 4. Ausb. 81 mg (73%). Hellbraune Kristalle. Schmp. 78°C.  $^1H$ -NMR ( $C_6H_6$ ):  $\delta$  1.64 (s,  $C_5Me_5$ ), 0.44 (s,  $CH_3$ ). IR ( $C_6H_6$ ):  $\nu(CO)$  1998vs, 1935vs  $cm^{-1}$ . Gef.: C, 49.31; H, 5.63.  $C_{13}H_{18}O_2Ru$  (307.35) ber.: C, 50.80; 5.90%.

*Dicarbonyl(hydrido)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium (3)*. 93 mg (0.29 mmol)  $K[Ru(CO)_2C_5Me_5]$  (2) werden in 5 ml THF suspendiert und mit 0.1 ml abs.  $CH_3COOH$  versetzt. Man lässt unter Lichtausschluss 12 h bei Raumtemp. rühren, dampft anschliessend bis zur Trockene ein, extrahiert mit 5 ml Pentan und kristallisiert 3 bei  $-78^\circ C$ . Ausb. 74 mg (87%). Farblose Kristalle. Schmp. 34°C.  $^1H$ -NMR ( $C_6H_6$ ):  $\delta$  1.82 (d,  $^4J(HCCMH)$  0.7 Hz, 15H,  $C_5Me_5$ ),  $-9.83$  (s, 1H, Ru-H). IR (Pentan):  $\nu(CO)$  2009, 1956  $cm^{-1}$ . Gef.: C, 48.93; H, 5.31.  $C_{12}H_{16}O_2Ru$  (293.32) ber.: C, 49.14; H, 5.49%.

*Dicarbonyl(methoxymethyl)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) (5)*. 483 mg (1.45 mmol)  $K[Ru(CO)_2C_5Me_5]$  (2) werden in 15 ml THF suspendiert und bei  $-60^\circ C$  innerhalb von 30 min mit einer Lösung von 117 mg (1.45 mmol)  $MeOCH_2Cl$  in 10 ml THF versetzt. Es wird langsam auf Raumtemp. erwärmt, die Reaktionslösung i. Vak. bis zur Trockene eingengt und der Rückstand mit 10 ml Benzol behandelt. Der Benzolextrakt wird i. Vak. eingedampft und der aus 5 und  $[C_5Me_5(CO)_2Ru]_2$  bestehende Rückstand mit 8 ml Pentan ausgezogen. Abkühlen des Extrakts auf  $-78^\circ C$  liefert

5. Ausb. 328 mg (67%). Braunrotes Öl. Schmp. 7–8°C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta$  4.67 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.34 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.70 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ). IR ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\nu(\text{CO})$  1998s, 1938vs  $\text{cm}^{-1}$ . Gef.: C, 49.13; H, 5.68.  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Ru}$  (337.38) ber.: C, 49.84; H, 5.97%.

*Dicarbonyl(chlormethyl)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)* (8). Zu einer Lösung von 100 mg (0.29 mmol)  $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{RuCH}_2\text{OMe}$  (5) und 15 ml Pentan lässt man bei  $-60^\circ\text{C}$  langsam 1.1 ml einer 1.60 M Lösung von HCl in Ether tropfen. Nach 30 min Rühren wird langsam auf Raumtemp. erwärmt, Flüchtiges i. Vak. abgezogen und der braunrote Rückstand in Pentan aufgenommen, wobei  $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Ru}]_2$  beim Abkühlen des Pentanextrakts auf  $-78^\circ\text{C}$  verbleibt. 8 fällt als braunrotes Kristallpulver an. Ausb. 73 mg (72%). Rotbraunes Pulver. Schmp.  $58^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta$  4.17 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.64 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ). IR ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\nu(\text{CO})$  2006s, 1951vs  $\text{cm}^{-1}$ . Gef.: C, 45.13; H, 5.19; Cl, 9.78. MS (70 eV): 342 ( $M^+$ ).  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ClO}_2\text{Ru}$  (341.79) ber.: C, 45.68; H, 5.01; Cl, 10.37%.

*Dicarbonyl(dichlorsilyl)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)* [8] (6). 331 mg (0.99 mmol) 2 in 40 ml Cyclohexan und 1400 mg (10.34 mmol) frisch destilliertes und entgastes  $\text{HSiCl}_3$  werden unter Lichtausschluss 40 h gerührt. Nach Abfritten von Unlöslichem und Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der braune Rückstand mehrmals mit 10 ml Pentan extrahiert. Der Pentanextrakt wird auf 4 ml eingengt und durch  $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{RuCl}$  und  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$  verunreinigtes 6 bei  $-78^\circ\text{C}$  ausgefrozen. Reinigung erfolgt durch Sublimation bei  $40-50^\circ\text{C}$  ( $10^{-2}$  Torr). Ausb. 50 mg (13%). Gelbweisse Kristalle. Schmp.  $105^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  6.75 (s, 1H, SiH), 1.57 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ). IR (Cyclohexan):  $\nu(\text{SiH})$  2115,  $\nu(\text{CO})$  2025vs, 2019s, 1988m, 1981vs, 1975s  $\text{cm}^{-1}$ . Gef.: C, 36.99, H, 4.03.  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{RuSi}$  (352.33) ber.: C, 36.74; H, 4.11%.

*[(t-Butyl)(chlor)-phosphido]dicarbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)* (7). Eine Suspension von 237 mg (0.72 mmol)  $\text{K}[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{Me}_5]$  (2) in 10 ml Petrolether wird bei  $-60^\circ\text{C}$  unter intensivem Rühren mit 114 mg (0.72 mmol)  $t\text{-BuPCl}_2$  versetzt. Nach 30 min erwärmt man langsam auf Raumtemp., frittet, bringt das Filtrat zur Trockene, extrahiert den Rückstand mit 10 ml Pentan und friert 7 aus dem Pentanextrakt bei  $-78^\circ\text{C}$  aus. Der Extraktionsrückstand besteht aus  $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Ru}]_2$ . Ausb. 183 mg (61%). Gelbe Kristalle. Schmp.  $98^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta$  1.68 (d,  $^4J(\text{HCCMP})$  0.8 Hz, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 1.61 (d,  $^3J(\text{HCCP})$  12.2 Hz, 9H, t-Bu).  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  295.72. IR (Pentan):  $\nu(\text{CO})$  2014, 1963  $\text{cm}^{-1}$ . Gef.: C, 45.89; H, 5.63; Cl, 8.41.  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{ClO}_2\text{PRu}$  (415.86) ber.: C, 46.21; H, 5.82; Cl, 8.53%.

**Dank.** Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen. Unser Dank gilt den Herren Dr. W. Buchner und C.P. Kneis für die Messung der  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sowie Frau U. Neumann für die analytischen Bestimmungen. Der Fa. Degussa AG, Hanau, danken wir für eine Chemikalienspende.

## Literatur

- 1 R.B. King, *Adv. Organomet. Chem.* 2 (1964) 157. W. Malisch und W. Ries, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 1304. W. Malisch, H. Blau, H. Rössner und G. Jäth, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 1180.
- 2 R.E. Dessey, R.L. Pohl und R.B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5121.
- 3 R.B. King, W.M. Douglas und E. Efraty, *J. Organomet. Chem.*, 69 (1974) 131.
- 4 W. Angerer, K. Fiederling, G. Grötsch und W. Malisch, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 3947; W. Angerer, W.S. Sheldrick und W. Malisch, *Chem. Ber.*, im Druck; W. Angerer, I. Kuhn, W. Malisch, J. Riess und A.H. Cowley, in Vorbereitung.
- 5 K.H. Pannell und D. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 4443.
- 6 3 und 5 wurden unlängst als Nebenprodukte bei der Reduktion von  $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_3\text{Ru}]\text{BF}_4$  mit  $\text{Na}[\text{BH}_3\text{CN}]$  in MeOH erhalten, vgl. G.O. Nelson, *Organometallics*, 1 (1983) 1474.
- 7 Eine ähnliche Beobachtung wurde bei Versuchen zur Synthese von  $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Fe-PMe}_2$  gemacht: W. Angerer und W. Malisch, unveröffentlicht.
- 8 Analog ist  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Ru-SiHCl}_2$  aus  $\text{Na}[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  und  $\text{HSiCl}_3$  erhältlich. Gelbe Kristalle.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  6.92 (s, 1H, SiH), 4.60 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ). IR (Cyclohexan):  $\nu(\text{CO})$  2141w, 2042vs, 2037vs, 2027s, 1996vs, 1991vs, 1973s  $\text{cm}^{-1}$ .
- 9 Y.C. Lin, J.C. Calabrese und S.S. Wreford, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1679.
- 10 A. Stasunik und W. Malisch, Publikation in Vorbereitung.