

AROMATEN(PHOSPHAN)METALL-KOMPLEXE

X*. PROTONIERUNGSREAKTIONEN DER DIMETHYL RUTHENIUM(II)- VERBINDUNGEN $C_6Me_6Ru(CH_3)_2PR_3$ UND EINE METALLZENTRIERTE BILDUNG VON 2-STYRYLDIPHENYLPHOSPHAN **

H. KLETZIN und H. WERNER *

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

(Eingegangen den 4. März 1985)

Summary

The compounds $C_6Me_6Ru(CH_3)_2PR_3$ (I, II) react with HBf_4/OEt_2 in the presence of CO or C_2H_4 to give the arene(methyl)ruthenium(II) complexes $[C_6Me_6RuCH_3(CO)PRh_3]BF_4$ (IV) and $[C_6Me_6RuCH_3(C_2H_4)PP_3]BF_4$ (V, VI), respectively. The hydrido(2-styryldiphenylphosphane) complex $[C_6Me_6RuH(PPh_2C_6H_4CH=CH_2)]BF_4$ (VII) is formed from V (R = Ph) at room temperature by elimination of CH_4 and formation of a new C–C bond. The reaction of I (R = Ph) with 50% HBf_4/H_2O in propionic anhydride gives the compound $[C_6Me_6Ru(OC(OEt)PPh_3)]BF_4$ (III) in which the propionate anion is coordinated as a chelate ligand.

Zusammenfassung

Die Verbindungen $C_6Me_6Ru(CH_3)_2PR_3$ (I, II) reagieren mit HBf_4/OEt_2 in Gegenwart von CO bzw. C_2H_4 zu den Aromaten(methyl)ruthenium(II)-Komplexen $[C_6Me_6RuCH_3(CO)-PPh_3]BF_4$ (IV) bzw. $[C_6Me_6RuCH_3(C_2H_4)PR_3]BF_4$ (V, VI). Aus V (R = Ph) bildet sich bereits bei Raumtemperatur unter Abspaltung von CH_4 und Knüpfung einer neuen C–C-Bindung der Hydrido(2-styryldiphenylphosphan)-Komplex $[C_6Me_6RuH(PPh_2C_6H_4CH=CH_2)]BF_4$ (VII). Die Umsetzung von I (R = Ph) mit 50% HBf_4/H_2O in Propionsäureanhydrid ergibt die Verbindung $[C_6Me_6Ru(OCOEt)PPh_3]BF_4$ (III), in der das Propionatanion chelatartig an das Metall gebunden ist.

Im Rahmen von Reaktivitätsstudien an den von uns kürzlich isolierten Dihydridoruthenium(II)-Komplexen $C_6Me_6RuH_2(PR_3)$ ($PR_3 = PMe_3, PMePh_2, PPh_3$)

* Für IX. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Herrn Professor Dr. Albert Eschenmoser zu seinem 60. Geburtstag am 5. August 1985 gewidmet.

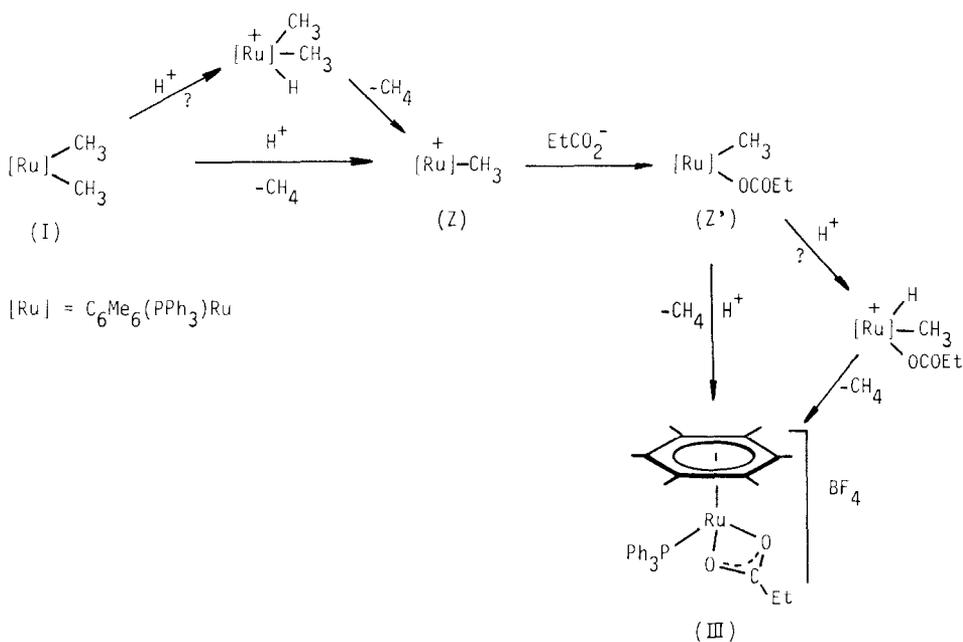
[2] und $C_6H_6RuH_2(PPr_3^i)$ [3.4] konnten wir zeigen, dass diese Verbindungen Metall-Basen sind und bereits unter sehr milden Bedingungen mit Brönsted-Säuren unter Bildung der Trishydridoruthenium(IV)-Kationen $[C_6Me_6RuH_3(PR_3)]^+$ bzw. $[C_6H_6RuH_3(PPr_3^i)]^+$ reagieren [3.5]. Bei der entsprechenden Umsetzung der Dimethylruthenium(II)-Komplexe $C_6Me_6Ru(CH_3)_2PR_3$ mit CF_3CO_2H , die bei Wahl äquimolarer Mengen zu $C_6Me_6RuCH_3(OCOCF_3)PR_3$ und mit überschüssiger Säure zu $C_6Me_6Ru(OCOCF_3)_2PR_3$ führt [2], liess sich die Bildung einer entsprechenden Zwischenstufe mit der Gruppierung $RuH(CH_3)_2$ bzw. $RuH(CH_3)(OCOCF_3)$ nicht nachweisen [6].

Um auszuschliessen, dass hierbei die Natur des Anions eine massgebende Rolle spielt, haben wir auch die Reaktivität der Verbindungen $C_6Me_6Ru(CH_3)_2PPh_3$ (I) und $C_6Me_6Ru(CH_3)_2PMe_3$ (II) gegenüber HBF_4 untersucht und dabei einige neue monokationische Aromaten(methyl)ruthenium(II)-Komplexe sowie ein interessantes Folgeprodukt erhalten. Die vorliegende Arbeit berichtet hierüber; auf einen Teil der Ergebnisse wurde bereits in einem Übersichtsartikel hingewiesen [5].

Reaktionen mit HBF_4

Die Umsetzung von I mit HBF_4 in THF/Ether bei $-78^\circ C$ liefert ein hellbraunes Produkt, das äusserst labil ist und nicht analysenrein isoliert werden konnte. Die bei tiefen Temperaturen in THF und Nitromethan aufgenommenen 1H -NMR-Spektren zeigen kein Signal im hydridischen Bereich, was darauf hinweist, dass wahrscheinlich kein Komplexation der Zusammensetzung $[C_6Me_6RuH(CH_3)_2PPh_3]^+$ vorliegt.

Bei der Einwirkung von wässriger HBF_4 in Propionsäureanhydrid auf eine THF-Lösung von I entsteht ein gelber kristalliner Feststoff, bei dem es sich laut



SCHEMA 1

Elementaranalyse um die Verbindung III handelt. Die Annahme einer chelatartigen Koordination des Propionatanions wird durch das IR-Spektrum gestützt, in dem keine $\nu(\text{CO})$ -Banden endständig gebundener Carboxylgruppen zu erkennen sind [7].

Ein Vorschlag zum Bildungsmechanismus von III ist in Schema 1 skizziert. Wir nehmen an, dass nach primärem Angriff der Säure Methan eliminiert wird und aus der koordinativ ungesättigten Zwischenstufe **Z** durch Addition eines Propionatanions die mit $\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuCH}_3(\text{OCOCF}_3)\text{PPh}_3$ [2] vergleichbare Verbindung **Z'** entsteht. Nach nochmaliger Protonierung und CH_4 -Abspaltung sollte sich dann das isolierte Produkt bilden. Als Alternative ist nicht auszuschliessen, dass **Z'** mit einem Molekül Propionsäure zunächst zu $\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{OCOEt})_2\text{PPh}_3$ reagiert und die anschließende, unter Mitwirkung des Tetrafluoroborats stattfindende Verdrängung eines Carboxylatanions zu dem Chelatkomplex führt. Maitlis und Mitarbeiter haben gezeigt, dass ein solcher Reaktionsverlauf für die Bildung von $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{OCOMe})\text{PPh}_3]\text{PF}_6$ aus $\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{OCOMe})_2\text{PPh}_3$ zutrifft [8].

Die Reaktionen von I mit HBF_4 in THF/Ether bei -78°C unter CO- bzw. Ethylen-Atmosphäre liefern die Carbonyl(methyl)- bzw. Ethylen(methyl)ruthenium-(II)-Komplexe IV und V. Analog wird durch Umsetzung von II die Verbindung VI erhalten. Die Verwendung eines Überschusses an HBF_4 unter sonst gleichen Bedingungen ändert an dem Ergebnis nichts. Das in THF/Ether sehr wenig lösliche Produkt fällt sehr rasch aus der Reaktionslösung aus und kann daher nicht mit einem zweiten Säureäquivalent reagieren.

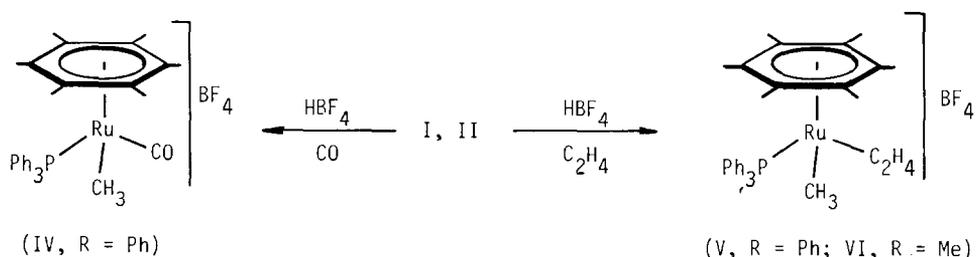


TABELLE 1

^1H - UND ^{31}P -NMR-DATEN DER KOMPLEXE III–VII (Standard TMS int. für ^1H bzw. 85% H_3PO_4 ext. für ^{31}P ; δ in ppm, J in Hz)

Komplex	^1H -NMR ^a				^{31}P -NMR ^b		
	$\delta(\text{C}_6\text{Me}_6)$	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{PR}_3)$	$\delta(\text{RuR})$ ^c	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{C}_2\text{H}_4)$	δ
III ^d	1.86(d)	0.8	7.50(m)				36.93(s)
IV	1.96(d)	0.7	7.47(m)	0.23(d)	5.0		50.77(s)
V	1.77(d)	0.6	7.50(m)	0.71(d)	8.0	2.09(m)	47.74(s) ^e
VI	2.08(d)	0.6	1.20(d) ^f	0.19(d)	7.4	1.63(m)	19.64(s)
VII	2.18(dd)	0.8 ^g	7.46(m)	-8.93(d)	33.0	4.17(ddd) ^h	58.86(s)
						2.0(m) ⁱ	

^a Spektren von III–VI in CH_2Cl_2 , VII in CDCl_3 . ^b Spektren von III, IV in CD_3NO_2 , von V in CD_2Cl_2 , von VI, VII in CDCl_3 . ^c Für IV–VI: R = CH_3 , für VII: R = H. ^d $\delta(\text{COC}_2\text{H}_5)$ 1.20(q) und 0.60(t), $J(\text{HH})$ 7.0 Hz. ^e Bei -78°C . ^f $J(\text{PH})$ 9.2 Hz. ^g $J(\text{HH})$ 0.4 Hz. ^h Intensität 1H, $J(\text{HH})$ 8.0 und 10.0 Hz, $J(\text{PH})$ 2.5 Hz (Erklärung siehe Text). ⁱ Intensität 2H, teilweise Überlappung mit Signal der C_6Me_6 -Protonen.

TABELLE 2

¹³C-NMR-DATEN DER KOMPLEXE V–VII. IN CDCl₃ (δ in ppm, TMS int.; J in Hz)

Komplex	δ(C ₆ Me ₆)	δ(C ₆ (CH ₃) ₆)	δ(RuCH ₃)	J(PC)	δ(C ₂ H ₄)	δ(PR ₃)
V ^a	110.88(d) ^b	14.85(s)	1.20(d)	13.7	46.50(br) 52.29(br)	^c
VI	110.28 ^d	15.43(s)	–2.64(d)	16.5	48.25(br)	13.56(d) ^e
VII	109.54 ^d	16.72(s)			51.53(s) 63.65(s) ^f	^g

^a Bei –60°C. ^b J(PC) 2.2 Hz. ^c Für PC₆H₅-Kohlenstoffatome 4 Signale bei δ 128.09–135.54. ^d J(PC)-Kopplung kleiner als Auflösungsvermögen des Gerätes. ^e J(PC) 36.0 Hz. ^f Für PC₆H₅- und PC₆H₄-Kohlenstoffatome mehrere sich überlagernde Signale bei δ 125.31–134.39. Signal des CCH=CH₂-Atoms bei δ 154.95(d). J(PC) 18.3 Hz. ^g Für Zuordnung siehe Text.

Die farblosen bis hellgelben Komplexsalze IV–VI sind nur wenig luftempfindlich und in ihren Lösungseigenschaften den schon früher von uns dargestellten Verbindungen [C₆Me₆RuCH₃(CO)PMe₃]PF₆ [9] und [C₆H₆RuCH₃(C₂H₄)PMe₃]PF₆ [10] sehr ähnlich. Die letzteren wurden durch oxidative Addition von Methyljodid an C₆Me₆Ru(CO)PMe₃ bzw. C₆H₆Ru(C₂H₄)PMe₃ (und anschliessendes Umfällen mit NH₄PF₆) erhalten. Mit der Säurespaltung der Dimethyl-Komplexe I, II steht nunmehr ein alternativer Syntheseweg für Verbindungen des Typs [ArRuCH₃(L)-PR₃]X zur Verfügung.

Die ¹H-, ³¹P- und ¹³C-NMR – Daten von IV–VI sind (zusammen mit denen von VII) in Tab. 1 und 2 zusammengestellt. Wie bei zahlreichen anderen Ethylen-Metall-komplexen [11] beobachtet man auch in den Raumtemperatur-Spektren von V und VI nur ein verbreitertes Signal für die C₂H₄-Protonen bzw. -Kohlenstoffkerne. Bei tiefer Temperatur (für VI bei –60°C; siehe Tab. 2) treten zwei getrennte Signale im ¹³C-NMR-Spektrum auf, die auf eine gehinderte Rotation des Ethylens um die Ru–C₂H₄-Bindungsachse unter diesen Bedingungen hinweisen.

CH₄-Abspaltung aus V und Knüpfung einer neuen C–C-Bindung

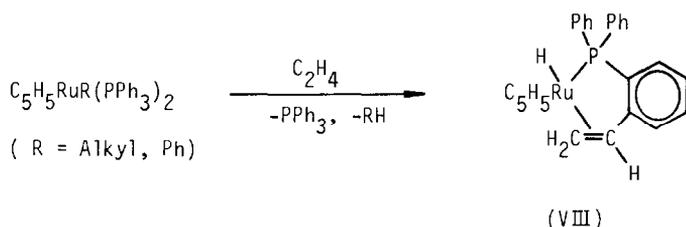
Während die Komplexe IV und VI in Methylenchlorid selbst über Tage stabil sind, tritt beim Rühren einer CH₂Cl₂-Lösung von V eine langsame Veränderung ein. Nach ca. 12 h ist die Reaktion abgeschlossen, die unter Abspaltung von CH₄ (Nachweis durch ¹H-NMR; δ 0.21(s)) die Verbindung VII liefert.

Zur Stütze des Strukturvorschlags dienen in erster Linie die NMR-Daten, die in Tab. 1 und 2 angegeben sind. Charakteristisch für das ¹H-NMR-Spektrum ist neben dem Hydridsignal im Hochfeldbereich ein Dublett-von-Dubletts-von-Dubletts bei δ 4.17 mit der Intensität 1H, das dem Proton eines substituierten Alkenliganden zuzuordnen ist. Es koppelt mit den *cis*- und *trans*-ständigen Protonen am benachbarten *sp*²-Kohlenstoffatom sowie mit dem ³¹P-Kern des Phosphans.

Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt 2 Signale für olefinische C-Atome bei δ 51.53 und 63.65, die ebenfalls auf das Vorliegen eines substituierten Alkens hinweisen. Die Zuordnung des bei tieferem Feld liegenden Signals zum CHR-Kohlenstoffatom stimmt mit Literaturangaben [12] sowie auch mit dem Ergebnis einer Off-resonance-Messung (Dublettaufspaltung) überein. Im Bereich der P-Phenyl-Signale

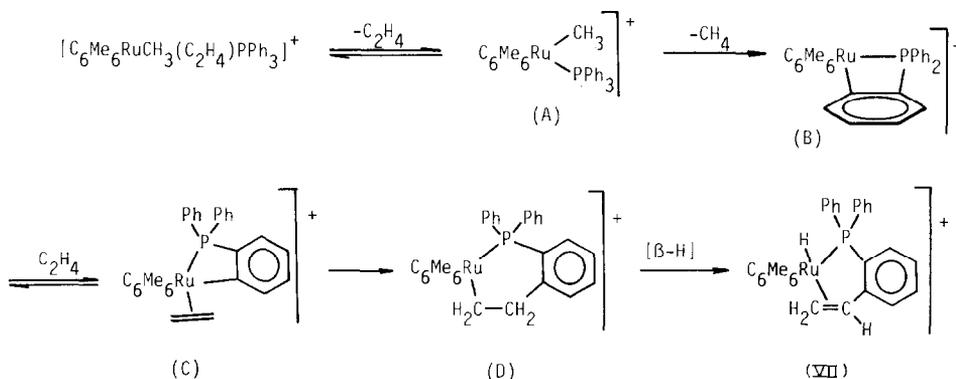
erscheint ein Dublett bei ungewöhnlich tiefem Feld, das wahrscheinlich von dem mit der Vinylgruppe verknüpften C-Atom herrührt. Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Styrens stützt diese Zuordnung [13].

Metallkomplexe des in VII vorliegenden 2-Styryldiphenylphosphans sind erstmals von Nyholm et al. synthetisiert worden [14]. Rutheniumcarbonylverbindungen mit $\text{PPh}_2(2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2)$ haben später Bennett [15] und Bruce [16] beschrieben. Bei diesen Arbeiten wurde stets der intakte Ligand $\text{PPh}_2(2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2)$ mit der entsprechenden Ausgangssubstanz umgesetzt. Lehmkuhl et al. [17] berichteten kürzlich über die spektroskopische Charakterisierung des mit VII vergleichbaren Cyclopentadienylruthenium-Komplexes VIII, der bei der Reaktion von $\text{C}_5\text{H}_5\text{RuR}(\text{PPh}_3)_2$ mit Ethylen entsteht.



Für die Bildung von VIII wurde ein Mehrstufenmechanismus postuliert [17], wie er in ähnlicher Form auch für VII zutreffen dürfte (siehe Schema 2). Der entscheidende Schritt ist dabei die Eliminierung von Methan aus der primär gebildeten Zwischenstufe A, wofür es in der Literatur Beispiele gibt [18–20]. Nach der Addition des zunächst abgespaltenen Ethylens an das koordinativ ungesättigte Intermediat B bildet sich nach unseren Vorstellungen unter Knüpfung einer neuen C–C-Bindung der Metallacyclus D, aus dem durch β -H-Verschiebung der Hydrido(styryldiphenylphosphan)-Komplex VII entsteht. Vergleichende Betrachtungen sprechen dafür [21], dass die beim Übergang von C nach D unter C_2H_4 -Insertion stattfindende Ringerweiterung thermodynamisch begünstigt ist.

Das Kation von VII besitzt mit dem Metall und dem am C_6H_4 -Ring gebundenen Vinyl-C-Atom zwei Chiralitätszentren, so dass sich zwei Diastereomere bilden könnten. In den ^1H -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren von VII finden sich jedoch keine



SCHEMA 2

Hinweise dafür. Wir nehmen daher an, dass die Hydridverschiebung streng stereoselektiv erfolgt und Faktoren wie die Konformation des Metallacyclus oder die Raumerfüllung der Phenylgruppen und der Methylsubstituenten am π -gebundenen Aromaten hierfür verantwortlich sind.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen I und II erfolgte nach Literaturangaben [2].

Darstellung von $[C_6Me_6Ru(OCOEt)PPh_3]BF_4$ (III)

Eine Lösung von 134 mg (0.24 mMol) I in 10 ml THF wird bei $-78^\circ C$ mit einem Gemisch von 0.3 ml HBF_4 (50% in H_2O) und 1.2 ml Propionsäureanhydrid versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur fällt aus der Lösung ein gelber Niederschlag aus, der nach Zugabe von 10 ml Ether abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert wird. Man erhält gelbe Kristalle. Ausbeute 106 mg (64%). Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): Λ 87 $cm^2 \Omega^{-1} Mol^{-1}$. (Gef.: C, 57.64; H, 5.66; Ru, 14.50. $C_{33}H_{38}BF_4O_2PRu$ ber.: C, 57.82; H, 5.59; Ru, 14.74%).

Darstellung von $[C_6Me_6RuCH_3(CO)PPh_3]BF_4$ (IV)

Eine Lösung von 157 mg (0.28 mMol) I in 10 ml THF wird bei $-78^\circ C$ unter ständigem Einleiten von CO mit 0.12 ml HBF_4/Et_2O (0.5 mMol) versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Zugabe von Ether entsteht ein hellbrauner Niederschlag, der analog wie III aufgearbeitet wird. Auch nach Trocknen am Hochvakuum enthalten die Kristalle noch 1/4 Mol CH_2Cl_2 . Ausbeute 136 mg (73%). IR: $\nu(CO)$ 1980 cm^{-1} (Nujol). (Gef.: C, 57.24; H, 5.44. $C_{32}H_{36}BF_4OPRu \cdot 1/4 CH_2Cl_2$ ber.: C, 57.20; H, 5.61%).

Darstellung von $[C_6Me_6RuCH_3(C_2H_4)PPh_3]BF_4$ (V)

Eine Lösung von 235 mg (0.42 mMol) I in 10 ml THF wird bei $-78^\circ C$ unter ständigem Einleiten von C_2H_4 mit 0.18 ml HBF_4/OEt_2 (0.75 mMol) versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Zugabe von Ether entsteht ein hellgelber Niederschlag, der analog wie III aufgearbeitet wird. Ausbeute 175 mg (64%). Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): Λ 94 $cm^2 \Omega^{-1} Mol^{-1}$. (Wegen der schon beim Umkristallisieren beginnenden Weiterreaktion zu VII werden variierende Analysenergebnisse erhalten).

Darstellung von $[C_6Me_6RuCH_3(C_2H_4)PMe_3]BF_4$ (VI)

Analog wie für V beschrieben. Nach Umkristallisation aus Aceton/Ether erhält man farblose Kristalle. Ausbeute 63%. Äquivalentleitfähigkeit (CH_3NO_2): Λ 88 $cm^2 \Omega^{-1} Mol^{-1}$. (Gef.: C, 46.25; H, 7.61; Ru, 21.61. $C_{18}H_{34}BF_4PRu$ ber.: C, 46.07; H, 7.30; Ru, 21.54%).

Darstellung von $[C_6Me_6RuH(PPh_3C_6H_4CH=CH_2)]BF_4$ (VII)

Eine Lösung von 83 mg (0.13 mMol) V in 10 ml CH_2Cl_2 wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Einengen der Lösung im Vakuum auf ca. 2 ml werden 10 ml Ether zugesetzt. Es entsteht ein hellgelber Niederschlag, der abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert wird. Die

isolierten Kristalle enthalten auch nach Trocknen am Hochvakuum noch 1/4 Mol CH_2Cl_2 . Ausbeute 50 mg (62%). IR: $\nu(\text{RuH})$ 2030 cm^{-1} (Nujol). (Gef.: C, 58.63; H, 5.57. $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{BF}_4\text{PRu} \cdot 1/4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ber.: C, 58.42; H, 5.79%). FD-MS: m/e 553 (für Kation von VII ber.: 552.7).

Dank

Unser Dank richtet sich an die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln sowie an die Firma DEGUSSA für wertvolle Chemikalienspenden. Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C.P. Kneis danken wir für die ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren und Frau U. Neumann für die Durchführung der Elementaranalysen.

Literatur

- 1 H. Werner und R. Werner, Chem. Ber., im Druck.
- 2 H. Werner und H. Kletzin, J. Organomet. Chem., 228 (1982) 289.
- 3 H. Werner und H. Kletzin, J. Organomet. Chem., 243 (1983) C59.
- 4 H. Kletzin und H. Werner, Angew. Chem., 95 (1983) 916; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 873.
- 5 H. Werner, Angew. Chem., 95 (1983) 932; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 927.
- 6 H. Kletzin, Dissertation Univ. Würzburg 1984.
- 7 T.A. Stephenson und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem., 29 (1967) 2122.
- 8 K. Isobe, P.M. Bailey und P.M. Maitlis, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1981) 2003.
- 9 R. Werner und H. Werner, Chem. Ber., 115 (1982) 3781.
- 10 R. Werner und H. Werner, Chem. Ber., 116 (1983) 2074.
- 11 M. Herberhold, Metal π -Complexes, Vol. II, Part 2, Elsevier, Amsterdam-London-New York, 1974.
- 12 A.C. Jesse, H.P. Gijben, D.J. Stufkens und K. Vrieze, Inorg. Chim. Acta, 31 (1978) 203.
- 13 K. Bachmann und W. von Philipsborn, Org. Magn. Res., 8 (1976) 648.
- 14 M.A. Bennett, R.S. Nyholm und J.D. Saxby, J. Organomet. Chem., 10 (1967) 301.
- 15 M.A. Bennett, R.N. Johnson und I.B. Tomkins, J. Am. Chem. Soc., 96 (1974) 61 und dort zitierte Literatur.
- 16 M.I. Bruce, B.K. Nicholson und M.L. Williams, J. Organomet. Chem., 243 (1983) 69.
- 17 H. Lehmkuhl, J. Grundke, G. Schroth und R. Benn, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 1050.
- 18 W. Keim, J. Organomet. Chem., 14 (1968) 179.
- 19 D.J. Cole-Hamilton und G. Wilkinson, Nouv. J. Chim., 1 (1977) 141.
- 20 R.J. McKinney, R. Hoxmeier und H.D. Kaesz, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 3059.
- 21 M.I. Bruce, Angew. Chem., 89 (1977) 75; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 16 (1977) 73.