

## AUFBAU EINER PROPIONATEINHEIT AUS ETHYLEN, WASSER UND EINER CARBONYLGRUPPE: DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON PROPIONATOKOMPLEXEN MIT DEM $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\mu\text{-OOC}\text{C}_2\text{H}_5)]_2$ -STRUKTURELEMENT

GEORG SÜSS-FINK\*, GERHARD HERRMANN, PETER MORYS,

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30, D-8580 Bayreuth (B.R.D.)*

JOCHEN ELLERMANN und ADOLF VEIT

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstrasse 1, D-8520 Erlangen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 20. September 1984)

### Summary

The reaction of  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  with ethylene and water under pressure results in the formation of a propionato complex containing the  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\mu\text{-OOC}\text{C}_2\text{H}_5)]_2$  unit. From  $^{13}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}$  isotope labelling studies, the  $\mu\text{-OOC}$  carboxyl moieties of this species were shown to arise from a carbonyl ligand of the ruthenium carbonyl employed and the oxygen atom of the water present in the reaction mixture. From the tetrahydrofuran solution, a solid of composition  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\mu\text{-OOC}\text{C}_2\text{H}_5)]_2 \cdot 0.3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  (**1**) was isolated. Infrared and Raman studies suggest **1** to consist of binuclear  $\text{Ru}_2$  units, which are connected in the solid phase by ruthenium–oxygen interactions. In solution, however, the  $\text{Ru}_2$  units are stabilized by two coordinating solvent molecules; in the case of acetonitrile, the binuclear adduct could be isolated as the crystalline material  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\mu\text{-OOC}\text{C}_2\text{H}_5)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (**2**).

### Zusammenfassung

Die Umsetzung von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  mit Ethylen und Wasser unter Druck ergibt einen Propionatokomplex, der die  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\mu\text{-OOC}\text{C}_2\text{H}_5)]_2$ -Struktureinheit enthält. Durch  $^{13}\text{C}$ - und  $^{18}\text{O}$ -Isotopenmarkierung liess sich zeigen, dass die  $\mu\text{-OOC}$ -Carboxylgruppierungen dieser Spezies von einem Carbonylliganden des eingesetzten Rutheniumcarbonyls und dem Sauerstoffatom des in der Reaktionsmischung vorhandenen Wassers herrühren. Aus der Tetrahydrofuranlösung liess sich ein Feststoff der Zusammensetzung  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\mu\text{-OOC}\text{C}_2\text{H}_5)]_2 \cdot 0.3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  (**1**) isolieren. Nach den Infrarot- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen liegt **1** in Form zweikerniger  $\text{Ru}_2$ -Einheiten vor, die im Festkörper über Ruthenium–Sauerstoff-

Wechselwirkungen assoziiert sind. In Lösung sind die  $\text{Ru}_2$ -Einheiten dagegen von zwei koordinierenden Solvenzmolekülen stabilisiert; im Fall des Acetonitrils liess sich das zweikernige Addukt  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\mu\text{-OOCCH}_2\text{H}_5)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (**2**) als kristalliner Festkörper isolieren.

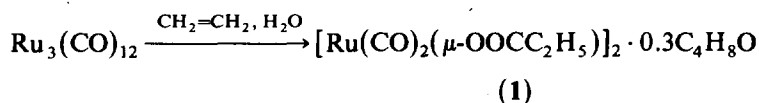
## Einleitung

Die technische Synthese von Propionsäure beruht hauptsächlich auf der katalytischen Addition von Kohlenmonoxid und Wasser an Ethylen (Hydrocarboxylierung nach Reppe) [1]. Verschiedene Metallcarbonyle sind für diese Reaktion katalytisch aktiv; die Bildung der Propionateinheit am Metallcarbonylkomplex ist aber nicht vollständig geklärt [2]. Wir haben bei der Umsetzung von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  mit Ethylen in wasserhaltigen Lösungsmitteln beobachtet, dass sich die Propionateinheit tatsächlich aus einer Carbonylgruppe des Metallcarbonyls mit Ethylen und Wasser aufbauen lässt. Im folgenden berichten wir über Darstellung und Charakterisierung von Propionatokomplexen mit dem  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\mu\text{-OOCCH}_2\text{H}_5)]_2$ -Strukturelement.

## Ergebnisse und Diskussion

### 1. Synthese und Charakterisierung

Dodecacarbonyl-triruthenium,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , reagiert in wässrigem Tetrahydrofuran (THF,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ) bei  $150^\circ\text{C}$  unter Druck mit Ethylen; aus dem orangegelben Reaktionsgemisch lässt sich der Propionatokomplex  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\mu\text{-OOCCH}_2\text{H}_5)]_2 \cdot 0.3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  (**1**) isolieren.



Die Verbindung **1** fällt nach dünnschichtchromatographischer Reinigung in Form eines gelben Kristallpulvers an, das nur in stark polaren Solvenzien löslich und im Hochvakuum nicht flüchtig ist. Nach der Elementaranalyse hat **1** die Zusammensetzung  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\mu\text{-OOCCH}_2\text{H}_5)]_2 \cdot 0.3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ; die Lösungsmittelmoleküle liessen sich auch bei scharfer Trocknung ( $10^{-5}$  mbar,  $50^\circ\text{C}$ ) nicht entfernen.

Beim Auflösen von **1** in Tetrahydrofuran oder Acetonitril bilden sich die Solvenzaddukte  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{L})(\mu\text{-OOCCH}_2\text{H}_5)]_2$  ( $\text{L} = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}, \text{CH}_3\text{CN}$ ), in denen die Rutheniumatome formal edelgaskonfiguriert sind. Im Fall  $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$  lässt sich das Addukt  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\mu\text{-OOCCH}_2\text{H}_5)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (**2**) beim Konzentrieren der Lösung als kristalliner Festkörper isolieren.

Beide Komplexe, **1** und **2**, liefern bei der kernresonanz-spektroskopischen Untersuchung in Tetrahydrofuran- $d_8$  identische Spektren, nach denen in Lösung das Solvenzaddukt  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{C}_4\text{D}_8\text{O})(\mu\text{-OOCCH}_2\text{H}_5)]_2$  vorliegt: Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt das typische Signalmuster einer Ethylgruppierung mit einem Triplett bei  $\delta$  1.05 und einem Quartett bei  $\delta$  2.24 ppm. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum finden sich neben den Signalen der Methylkohlenstoffatome bei  $\delta$  10.9 und der Methylenkohlenstoffatome bei  $\delta$  30.8 ppm die Resonanzen der Carboxylkohlenstoffatome bei  $\delta$  187.2; die Carbonylgruppen geben nur zu einem einzigen  $^{13}\text{C}$ -Signal bei  $\delta$  202.8 ppm Anlass. Im FD-Massenspektrum beider Substanzen wird das Ion  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\mu\text{-OOCCH}_2\text{H}_5)]_2^+$

mit der für die Ru<sub>2</sub>-Einheit charakteristischen Isotopenverteilung bei *m/e* 462 (bez. auf <sup>102</sup>Ru) gefunden [3].

Die Verbindung **1** ähnelt in ihren chemischen und spektroskopischen Eigenschaften den von J. Lewis et al. aus Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> und Carbonsäuren erhaltenen, als polymer beschriebenen Substanzen [Ru(CO)<sub>2</sub>(μ-OOCR)]<sub>n</sub> (R = H, Me, Et, n-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>) [4], die als Katalysatoren bei der Addition von Carbonsäuren an Alkine Interesse gefunden haben [5] und als Zwischenstufen bei der von H<sub>4</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>8</sub>(P<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>)<sub>4</sub> katalysierten Hydrierung von Carbonsäuren diskutiert werden [6]. Wie **1** geben diese Materialien in Lösung Anlass zur Bildung zweikerniger Solvenzaddukte des Typs [Ru(CO)<sub>2</sub>(L)(μ-OOCR)]<sub>2</sub>; der bekannte zweikernige Acetatokomplex [Ru(CO)<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)(μ-OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [4] ist zu **2** homolog.

## 2. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

In die IR- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen von **1** und **2** wurde vergleichsweise das von J. Lewis et al. [4] bereits früher dargestellte und von uns

TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE SCHWINGUNGSBANDEN (cm<sup>-1</sup>) VON [Ru(CO)<sub>2</sub>(μ-OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] · 0,3C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O (**1**)

(Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, br = breit, p = polarisiert, tp = teilpolarisiert)

Zuordnung	IR			Ra	
	KBr	THF	CH <sub>3</sub> CN	fest <sup>a</sup>	THF
ν(CH <sub>3</sub> ) und	2980s				
ν(CH <sub>2</sub> )	2945s				
	2920s				
	2880s				
ν(CO) A <sub>1</sub>	2030st	2035st	2035m-st	2054s	2033s-m, p
B <sub>1</sub>	1985st	1981m-st	1982m	2000ss	1984s
A <sub>2</sub>	1965st			1960s	1960ss
B <sub>2</sub>	1943m-st, Sch	1949st	1950st	1927s	1940s, tp
ν <sub>as</sub> (COO)	1548st	1572m	1565m		
δ <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )	1465s-m				
δ(CH <sub>2</sub> )	1455s				
ν <sub>s</sub> (COO)	1410m-st	1433s-m		1416s, br	
δ <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )	1370s				
γ(CH <sub>2</sub> )	1282m			1282s	
τ(CH <sub>2</sub> )	1235s				
ρ(CH <sub>3</sub> )	1080s-m			1085s, br	
ν(C-CH <sub>3</sub> ) und	897s-m			909s	
ν(C-COO)	810s				
ρ(CH <sub>2</sub> )	700s-m				
δ(COO)	655s-m			667s	
δ(RuCO)				575s-m, br	
ν(RuC) A <sub>1</sub>				525m	528m, p 500s-m, tp
				498Sch	
				490Sch	
				447ss	
ν(RuO)?				292s-m	294s-m, tp
ν(RuRu) A <sub>1</sub>				250m	244s-m, p
ν(RuO)?				204s-m	216s
δ(RuC <sub>2</sub> )				170s	

<sup>a</sup> Reine Festsubstanz.

nach deren Methode erneut synthetisierte  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\mu\text{-OOCCH}_2\text{H}_5)]_n$  (**3**) miteinander (Tabelle 3). Wir glauben nämlich aufgrund jetzt vorliegender weiterer IR- und Raman-Daten einen Beitrag zur Strukturaufklärung von **3** leisten zu können. Allerdings verhinderte die geringe Löslichkeit von **3** in polaren Solvenzien die Aufnahme zufriedenstellender Raman-Lösungsspektren. Für die Aufnahme eines

TABELLE 2

CHARAKTERISTISCHE SCHWINGUNGSBANDEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) VON  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\mu\text{-OOCCH}_2\text{H}_5)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (**2**)  
(Abkürzungen wie in Tabelle 1)

Zuordnung	IR			Ra	
	KBr	$\text{CH}_3\text{CN}$	THF	fest <sup>a</sup>	$\text{CH}_3\text{CN}$
$\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH}_2)$	2985s-m 2950s 2925s 2880s				
$\nu(\text{CN})$ koord.	2310s 2270s	In d. Flanke d. intensi- ven LM-Bd.		2308s-m 2281m	2310ss
$\nu(\text{CN})$ frei $\nu(\text{CO})$			2255s	2055s	
$A_1$	2030st	2030m	2030st	2030s-m	$\nu(\text{CO})$
$B_1$	1990m-st ]	1980s-m	1978m-st	1980ss ]	wurden
$A_2$	1975st ]			1970Sch ]	nicht
$B_2$	1960st ]	1950m	1945sst	1964s-m ]	beob-
$\nu_{as}(\text{COO})$	1940sst ]			1947s ]	achtet
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1935st, Sch ]	1560m	1570s	1922s-m, br ]	
$\delta(\text{CH}_2)$	1550sst, br				
$\nu_s(\text{COO})$	1465s-m			1450s, br	1450s, br
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1455s			1415s, br	
$\gamma(\text{CH}_2)$	1413in-st, br			1370s	1375s
$\tau(\text{CH}_2)$	1365s-m, br			1285s	
$\rho(\text{CH}_3)$	1280s-m				
$\rho(\text{CH}_3)$	1238s				
$[\text{CH}_3\text{CN}]$	1080s-m				
$\nu(\text{C-CH}_3)$	1030s			936m	922m
$[\text{CH}_3\text{CN}]$					
$\nu(\text{C-CH}_3)$ und $\nu(\text{C-COO})$	930s			898s	
$\rho(\text{CH}_2)$	895s-m				
$\delta(\text{COO})$	805s			668s	
$\delta(\text{RuCO})$	700s			582s, br	
$\nu(\text{RuC}) A_1$	660s-m			522m-st	
$\delta(\text{C-CN})$				496s-m	
$[\text{CH}_3\text{CN}]$				400s-m	385s-m
$\nu(\text{RuO})?$					
$\nu(\text{RuRu}) A_1$				290s, Sch ]	260s, br
$\nu(\text{RuO})?$				259m-st ]	
$\delta(\text{RuC}_2)$				204s	
				173s-m	

<sup>a</sup> Reine Festsubstanz.

IR-Spektrums war jedoch die Löslichkeit in THF ausreichend. Die Festkörper-IR-Spektren von **3** konnten wir, soweit sie publiziert sind [4], vollauf bestätigen. Damit ist sichergestellt, dass Lewis et al. und wir die gleiche Substanz in den Händen hatten.

Wie aus den Tabellen 1–3 ersichtlich, sind die Festkörper-IR- und Raman-Spektren von 1–3 einander sehr ähnlich, sieht man bei **2** einmal von den zusätzlichen Banden des koordinierten Acetonitrils und einigen Kristalleffekten im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich ab. Dies gilt auch für die IR-Lösungsspektren aller drei Verbindungen. Da weiterhin für **1** und **2** die  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\mu\text{-OOCCH}_2\text{H}_3)]_2$ -Einheit massenspektroskopisch eindeutig belegt wurde, ist anzunehmen, dass auch **3** wegen der vergleichbaren Schwingungsspektren diese dimere Einheit als Strukturelement enthält. Eine gewisse Schlüssel-funktion bei den Strukturaufklärungen von 1–3 kommt **2** zu, das in seinen schwingungsspektroskopischen Daten dem vergleichbaren und röntgenographisch eindeutig abgesichertem Komplex  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\mu\text{-OOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)]_2 \cdot 2\text{P}[(\text{CH}_3)_3]_3$  [7,8] ähnlich ist. Dementsprechend wird auch für **2** eine analoge "Sägebock-Struktur"

TABELLE 3

CHARAKTERISTISCHE SCHWINGUNGSBANDEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) VON  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{OOCCH}_2\text{H}_3)]_n$  (**3**)  
(Abkürzungen wie in Tabelle 1)

Zuordnung	IR		Ra	
	KBr	THF	fest <sup>a</sup>	THF
$\nu(\text{CH}_3)$ und	2990s			
$\nu(\text{CH}_2)$	2950s			
	2920s			
	2885ss			
$\nu(\text{CO}) A_1$	2040sst	2035st	2045s	$\nu(\text{CO})$
$\nu(\text{CO}) B_1$	1995sst	1981st	1990s	wurden
	1980sst			nicht
$A_2$			1958s	beobachtet
$B_2$	1948st	1947sst	1921s	
$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	1553sst	1572m-st		
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1460s-m			
$\delta(\text{CH}_2)$	1445s			
$\nu_s(\text{COO})$	1416st		1410s	
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1375ss		1385s, br	
$\gamma(\text{CH}_2)$	1290m			
$\tau(\text{CH}_2)$	1242s			
$\rho(\text{CH}_3)$	1082s-m		1080s	
$\nu(\text{C-CH}_3)$ und	905s-m			
$\nu(\text{C-COO})$	818s			
$\rho(\text{CH}_2)$	705s-m			
$\delta(\text{COO})$	665s-m			
$\delta(\text{RuCO})$			571s	
$\nu(\text{RuC}) A_1$			521m	515s
			510Sch	
$\nu(\text{RuO})?$			290s-m	
$\nu(\text{RuRu}) A_1$			248m	270s, br
$\nu(\text{RuO})?$			202s-m	
$\delta(\text{RuC}_2)$			171s	

<sup>a</sup> Reine Festsubstanz.

angenommen (Fig. 2). Für diese Molekülstruktur der Punktgruppe  $C_{2v}$  sind nach der Schwingungsanalyse vier CO- und vier RuC-Valenzschwingungen, jeweils der Rassen  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  und  $B_2$ , sowie zwei NC-Valenzschwingungen ( $A_1 + B_1$ ) und eine RuRu-Valenzschwingung ( $A_1$ ) zu erwarten. Von diesen Schwingungen sind zwar alle Raman-erlaubt, jedoch nur die der Rassen  $A_1$ ,  $B_1$  und  $B_2$  IR-erlaubt. In Übereinstimmung damit zeigen die IR-Lösungsspektren von **2** nur 3  $\nu(\text{CO})$ -Banden; dabei fällt auf, dass das in THF gelöste **2** nicht mehr die beiden  $\nu(\text{CN})$ -Banden des axial koordinierten Acetonitrils bei ca. 2310 und 2270  $\text{cm}^{-1}$  aufweist, sondern dass dafür die  $\nu(\text{CN})$ -Bande des unkoordinierten  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei 2255  $\text{cm}^{-1}$  auftritt. Offensichtlich verdrängt das im Überschuss vorhandene THF das Acetonitril und besetzt im Komplex dessen Positionen (Fig. 2). Diese neue Verbindung  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\mu\text{-OOC}_2\text{H}_5)]_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  wird augenscheinlich auch beim Lösen von **1** und **3** in THF gebildet, denn die IR-THF-Lösungsspektren aller drei Verbindungen sind innerhalb der Fehlergrenzen ( $5 \text{ cm}^{-1}$ ) identisch. Bei **1** war die Löslichkeit in THF so gut, dass durch Raman-Depolarisierungsgradmessung die  $A_1$ -Schwingungen für die  $\nu(\text{CO})$ -

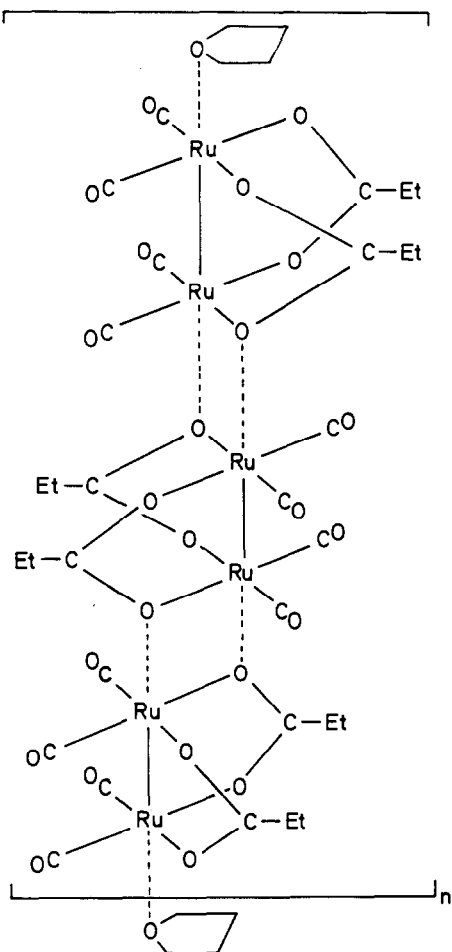


Fig. 1. Strukturvorschlag für **1** im Festzustand.

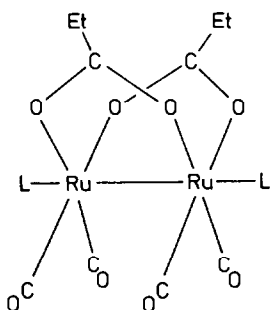


Fig. 2. Strukturvorschlag für den Festzustand von 2 und die gelösten 1-3.

$\nu(\text{RuC})$ - und  $\nu(\text{RuRu})$ -Banden zweifelsfrei angegeben werden konnten. Da die Metall-Metall- und Metall-Kohlenstoff-Valenzschwingungen im Raman-Spektrum die intensivsten Banden liefern [9,10], sind sie allgemein leicht zuzuordnen. Besonders wichtig erscheint nun die Tatsache, dass die eindeutig einer (RuRu)-

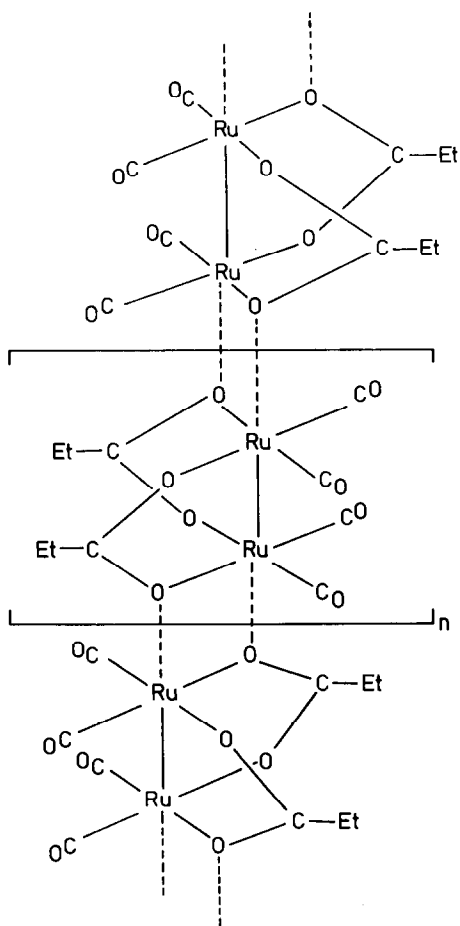
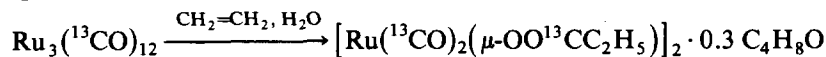


Fig. 3. Strukturvorschlag für 3 im Festzustand.

Valenzschwingung zuzordnende, polarisierte Raman-Bande bei ca.  $250\text{ cm}^{-1}$  in den Spektren aller Verbindungen auftritt. Dementsprechend sollten 1–3, da sie auch sonst in allen Gerüstschwingungsbanden völlig übereinstimmen, die gleiche Grundstruktur besitzen. Da nun aber für 2 (Fig. 2) unter Zugrundelegung der 18-Elektronenregel nur eine (RuRu)-Einfachbindung möglich ist, bedeutet dies, dass ebenso wie für die gelösten 1 und 3 (Bildung von  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{L})(\mu\text{-OOCC}_2\text{H}_5)]_2$ ) auch für die festen 1 und 3 nur eine (RuRu)-Einfachbindung anzunehmen ist. Zwar werden die  $\nu(\text{RuRu})$ -Banden insgesamt bei etwas zu hohen Wellenzahlen gefunden, jedoch liegen sie noch im Erwartungsbereich [11] für verbrückte, (RuRu)-Einfachbindungen enthaltende Komplexe. Wenn aber im Festzustand von 1 und 3 nur Ruthenium–Ruthenium-Einfachbindungen vorliegen, dann kann jedes Ruthenium(+I) in diesen Verbindungen seine 18-er Schale nur durch Sauerstoffdonorfunktionen von Propionateinheiten benachbarter Dimerer oder von statistisch verteiltem THF erreichen (Fig. 1 und 3). Durch diese Verknüpfung wird nun die Symmetrie jeder  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\mu\text{-OOCC}_2\text{H}_5)]_2$ -Einheit im festen 1 und 3 nach  $C_2$  oder  $C_1$  erniedrigt. Dies hat zur Folge, dass die in der Punktgruppe  $C_{2v}$  IR-inaktive Rasse  $A_2$  IR-aktiv ( $A$ ) wird. Infolgedessen beobachtet man in den Festkörper-IR- und Raman-Spektren von 1 und 3 jeweils vier  $\nu(\text{CO})$ -Banden. Für den Festzustand von 2 wären entsprechend der Molekülsymmetrie  $C_{2v}$  nur 3 (IR) bzw. 4 (Raman)  $\nu(\text{CO})$ -Banden zu erwarten gewesen. Tatsächlich werden diese Zahlen jedoch durch Verbreiterungen oder Schultern nahezu verdoppelt. Daraus kann gefolgert werden, dass die Moleküle von 2 im kristallinen Zustand eine niedrigere Lagesymmetrie besitzen. Die  $\nu_{as}(\text{COO})$ -Banden werden in den Festkörper-IR-Spektren von 1–3 bei etwa  $1550\text{ cm}^{-1}$ , und die  $\nu_s(\text{COO})$ -Banden werden bei etwa  $1410\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Die Wellenzahldifferenz von  $140\text{ cm}^{-1}$  ist charakteristisch für eine zweizählige, bimetallich-verbrückende Wirkungsweise der Propionateinheiten [6]. Die bessere Löslichkeit von 1 gegenüber 3 dürfte in der Störung der Assoziatstruktur durch den statistischen Einbau des THF begründet sein. Unklar sind in allen Fällen die Zuordnungen für die schwachen Satelliten-Banden der  $\nu(\text{RuRu})$ -Bande bei etwa  $290$  und  $205\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{RuO})?$ ,  $\delta(\text{RuC}_2)?$ ]. Möglicherweise sind sie auch als Ringdeformationschwingungen des  $(\text{Ru}-\text{Ru}-\text{O}-\text{C}-\text{O})$ -Ringes anzusprechen [12].

### 3. Isotopenmarkierungsexperimente

Um die Herkunft der Strukturelemente beim Aufbau der Propionatgruppierung zu erklären, wurde die Reaktion von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  mit Ethylen und Wasser unter Verwendung isotonenmarkierter Substanzen durchgeführt. Durch  $^{13}\text{C}$ -Isotopenmarkierung liess sich eindeutig zeigen, dass die Carboxylfunktion der Propionateinheit aus einer Carbonylgruppe des Rutheniumcarbonyls hervorgeht. Bei Einsatz von zu ca. 40%  $^{13}\text{C}$ -angereichertem  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  entsteht ein Produkt 1, bei dem nach den NMR-spektroskopischen Befunden neben den Carbonylgruppen auch die Carboxylpositionen markiert sind: Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wird das Signal der Carboxylkohlenstoffatome ( $\delta\ 187.2\text{ ppm}$ ) mit gleicher Intensität beobachtet wie das Signal der Carbonylkohlenstoffatome ( $\delta\ 202.8\text{ ppm}$ ); im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind das Quartett der Methylenprotonen ( $\delta\ 2.24\text{ ppm}$ ) sowie das Triplett der Methylprotonen ( $\delta\ 1.05\text{ ppm}$ ) durch  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Kopplung zu Dublettsatellitenmustern aufgespalten ( $^2J\ 6.5$ ,  $^3J\ 4.9\text{ Hz}$ ).





Durch  $^{18}\text{O}$ -Markierung liess sich das Wassermolekül eindeutig als Quelle des zur Bildung des Propionatoliganden benötigten Sauerstoffs festlegen; Bei der Reaktion von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  mit Ethylen und  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  wird ein Molekül **1** gebildet, das ein  $^{18}\text{O}$ -Atom in den Propionatobrücken enthält. Die IR-spektroskopische Analyse des Produkts in THF-Lösung zeigt, dass nur eine der beiden Sauerstoffpositionen in den  $\text{OOCCH}_2\text{H}_5$ -Brücken  $^{18}\text{O}$ -markiert ist, wie das für einen Aufbau der OCO-Gruppierung aus einer CO-Gruppe des Metalls und dem O-Atom des Wassers zu erwarten ist. Die beiden charakteristischen Absorptionen des dreiatomigen  $^{16}\text{OC}^{16}\text{O}$ -Oszillators sind in der markierten  $^{18}\text{OC}^{16}\text{O}$ -Verbindung zu tieferen Wellenzahlen verschoben (Tab. 4). Die Berechnung des  $^{18}\text{OC}^{16}\text{O}$ -Systems nach der Wilsonschen FG-Matrixmethode unter Verwendung entsprechender F- und G-Matrizen [13] liefert unter Zugrundelegung der beobachteten Werte für das  $^{16}\text{OC}^{16}\text{O}$ -System in guter Übereinstimmung mit den Messergebnissen die theoretischen Werte  $\nu_{as}$  1558.4 bzw.  $\nu_s$  1419.7  $\text{cm}^{-1}$ . Die beobachteten Absorptionen schliessen das Vorliegen eines  $^{18}\text{OC}^{18}\text{O}$ -Systems aus (Tab. 4).

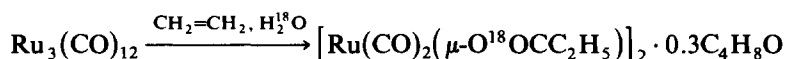


TABELLE 4

BEOBACHTETE UND BERECHNETE OCO-SCHWINGUNGSFREQUENZEN ( $\text{cm}^{-1}$ )

Schwingung	$^{16}\text{OC}^{16}\text{O}$		$^{18}\text{OC}^{16}\text{O}$		$^{18}\text{OC}^{18}\text{O}$	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
$\nu_{as}$	1572 <sup>a</sup>	1572.0	1558	1558.4	–	1542.6
$\nu_s$	1433 <sup>a</sup>	1433.0	1412	1419.7	–	1408.1
$\delta$	–	809.1	–	786.8	–	764.5

<sup>a</sup> Zur Bestimmung der Kraftkonstanten [13]  $f$  7.77  $\text{N cm}^{-1}$  und  $d$  2.10  $\text{N cm}^{-1}$  verwendet. Die Wechselwirkungskonstanten  $f'$  und  $g$  wurden zu Null, der OCO-Bindungswinkel  $\alpha$  zu  $120^\circ$  angenommen.

Auch die Veränderung des Absorptionsmusters im Bereich der terminalen Carbonylgruppen ( $\nu(\text{CO})$   $A_1$ : 2001st, 1991st;  $B_1$ : 1950m-st, 1939st;  $B_2$ : 1916sst, 1908sst) weist darauf hin, dass bei Verwendung von  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  als Reaktionspartner in jeden der beiden Propionatoliganden genau ein  $^{18}\text{O}$ -Atom eingebaut wird. Wie Rechnungen zur Frequenz der  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen in  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})(\mu\text{-OOCCH}_2\text{H}_5)]_2$  ergaben, die in Anlehnung an das Vorgehen von Cotton und Kraihanzel [14] für die verschiedenen Grade angenommener  $^{18}\text{O}$ -Substitution der CO-Gruppen durchgeführt wurden, können die beobachteten Veränderungen im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich nicht auf eine  $^{18}\text{O}$ -Substitution in einem oder mehreren CO-Liganden zurückgeführt werden. Es muss vielmehr angenommen werden, dass diese Veränderungen durch die geänderte Wechselwirkung der CO-Gruppen mit den OCO-Gruppen verursacht sind, die mit dem  $^{18}\text{O}$ -Einbau in diesen Gruppen verbunden ist, wodurch es ersichtlich zu einer Verminderung aller  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen kommt. Da jeder Propionatoligand genau ein  $^{18}\text{O}$ -Atom enthält, darf darüber hinaus das Vorliegen zweier isomerer  $^{18}\text{O}$ -markierter  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})(\mu\text{-OOCCH}_2\text{H}_5)]_2$ -Molekülararten angenommen werden, die sich darin unterscheiden, dass die beiden  $^{18}\text{O}$ -Atome entweder mit demselben Ru-Atom verknüpft oder mit verschiedenen Ru-Atomen verknüpft sein können. Die unterschiedliche Stellung der

$^{18}\text{O}$ -Atome sollte jeweils unterschiedliche  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen zur Folge haben, so dass das IR-Spektrum des Reaktionsproduktes mit  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  insgesamt 6 starke  $\nu(\text{CO})$ -Signal in 3 Gruppen zu je 2 benachbarten Banden aufweisen sollte, wie dies tatsächlich beobachtet wird.

Während für **1** die Experimente mit  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  zweifelsfrei Wasser als Sauerstoffquelle für den Aufbau der Propionatoliganden ausweisen, entsteht der bei der von  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  katalysierten Hydroformylierung von Ethylen beobachtete, zu **1** formal analoge Rhodiumkomplex  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\mu\text{-OOCCH}_2\text{H}_5)]_2$  nach Ansicht der Autoren durch Oxidation eines Propionylliganden mit molekularem Sauerstoff [15].

Weniger klar ist die Bildung der Ethylgruppierung des Propionatoliganden, die aus dem Ethylen hervorgeht. Bei der Umsetzung von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  mit  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{D}_2\text{O}$  entsteht – wie die  $^1\text{H}$ - und  $^2\text{D}$ -NMR-spektroskopische Analyse des Reaktionsproduktes zeigt – nicht das markierte Produkt  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\mu\text{-OOCCH}_2\text{H}_4\text{D})]_2 \cdot 0.3\text{THF}$ , sondern das deuteriumfreie Produkt **1**. Da die Reaktion nicht nur in Tetrahydrofuran, sondern auch in Dichlormethan und auch ohne Lösungsmittel abläuft, kann eine Beteiligung von Lösungsmittelprotonen ausgeschlossen werden. Das zum Aufbau der  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppierung aus  $\text{C}_2\text{H}_4$  benötigte H-Atom kann also nicht aus dem Wasser, sondern muss aus dem im Überschuss vorhandenen Ethylen stammen. Vom Wassermolekül wird somit zwar das O-Atom, nicht aber werden die H-Atome in den Propionatoliganden von **1** eingebaut.

### Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter strengem Ausschluss von Luftsauerstoff in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt; die verwendeten Lösungsmittel waren absolut und  $\text{N}_2$ -gesättigt. Zur präparativen Dünnschichtchromatographie wurden Platten verwendet, die mit Merck Kieselgel 60 GF 254 beschichtet waren.

Die spektroskopischen Messungen wurden an folgenden Geräten durchgeführt: IR-Spektren: Beckman 4240, Zeiss IMR 16; Raman-Spektren: Varian Cary 82, Kryptonlaser (Erregerlinie 647.1 nm) der Fa. Spectra Physics; NMR-Spektren: Bruker Cryospec WM 250, JEOL FX 90Q.

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor Pascher, Bonn, ausgeführt.

#### *Darstellung von $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\mu\text{-OOCCH}_2\text{H}_5)]_2 \cdot 0.3\text{THF}$ (**1**)*

Eine Lösung von 160 mg (0.25 mmol)  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  in 30 ml THF wird mit 3 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und in einen Edelstahlautoklaven (Arbeitsvolumen 100 ml) eingefüllt. Nach Aufpressen von 40 bar Ethylen wird die Mischung 15 h bei  $150^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Abkühlen und Entspannen des Autoklaven wird die gelbe Lösung herausgespült und zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in 1–2 ml THF gelöst und mit einer Mischung von Cyclohexan und THF (7/3) als Laufmittel dünnschichtchromatographisch gereinigt. Die gelbe Hauptzone wird abgenommen, das Produkt wird mit Dichlormethan eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird **1** 24 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 60 mg (35%). Gef.: C, 27.80; H, 2.69. ( $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{Ru}_2$ )  $\cdot 0.3 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  ber.: C, 28.12; H, 2.65%.

#### *Darstellung von $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\mu\text{-OOCCH}_2\text{H}_5)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**2**)*

Komplex **1** löst sich bereitwillig in warmen Acetonitril; beim langsamen Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt das Addukt in Form gelber Kristalle,

die im Hochvakuum getrocknet werden. Die Ausbeute ist quantitativ. Gef.: C, 30.69; H, 3.00; N, 4.70.  $C_{14}H_{16}N_2O_8Ru_2$  ber.: C, 30.99; H, 3.00; N, 5.17%.

#### *Isotopenmarkierungsexperimente*

Die isotopenmarkierten Substanzen wurden nach der obigen Vorschrift unter Verwendung der markierten Ausgangskomponenten hergestellt. Die Produkte  $D_2O$  (99.7%) und  $H_2^{18}O$  (99.0%) wurden von MSD bzw. von Oriol bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.  $Ru_3(CO)_{12}$  wurde durch Reaktion mit  $^{13}CO$  (90%, MSD) in Benzol zu etwa 40% an  $^{13}C$  angereichert [16].

#### **Dank**

Für finanzielle Unterstützung und die Gewährung eines Forschungsstipendiums (an G.S.-F.) sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu Dank verpflichtet. Herrn Professor Max Herberhold, Universität Bayreuth, danken wir für die Bereitstellung von Institutsmitteln.

#### **Literatur**

- 1 K. Weissmerl und H.-J. Arpe, Industrielle organische Chemie, 2. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim, 1978.
- 2 A. Mullen, in J. Falbe (Hrsg.), Carbonylations Catalyzed by Metal Carbonyls - Reppe Reactions, New Syntheses with Carbon Monoxide, Berlin, 1980.
- 3 Messungen von Dr. K.K. Mayer, Universität Regensburg.
- 4 G.R. Crooks, B.F.G. Johnson, J. Lewis, I.G. Williams und G. Gamlen, J. Chem. Soc. A (1969) 2761.
- 5 M. Rotem und Y. Shvo, Organometallics, 2 (1983) 1689.
- 6 M. Bianchi, P. Frediani, U. Matteoli, G. Menchi, F. Piacenti und G. Petrucci, J. Organomet. Chem., 259 (1983) 207.
- 7 H. Schumann, J. Opitz und J. Pickard, J. Organomet. Chem., 128 (1977) 253.
- 8 H. Schumann und J. Opitz, Chem. Ber., 113 (1980) 989.
- 9 J. Ellermann und A. Veit, Angew. Chem., 94 (1982) 377.
- 10 J. Ellermann, H. Gäbelein und W. Uller, Z. Anorg. Allg. Chem., 416 (1975) 117.
- 11 E. Maslowsky Jr., Vibrational Spectra of Organometallic Compounds, John Wiley and Sons, New York, 1977, S. 370.
- 12 J.R. Ferraro, Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds, Plenum Press, New York, 1971, S. 99.
- 13 H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1966.
- 14 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc., 84 (1962) 4432; F.A. Cotton, A. Musco und G. Yagupsky, Inorg. Chem., 6 (1967) 1357.
- 15 B. Heil, L. Markó und G. Bor, Chem. Ber., 104 (1971) 3418.
- 16 G. Süss-Fink, Habilitationsschrift, Universität Bayreuth, 1983.