

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL—METHYLEN-KOMPLEXE

LIV*. EINE RUTHENIUM—RUTHENIUM-DOPPELBINDUNG:
SYNTHESE UND METHYLEN-ADDITION

WOLFGANG A. HERRMANN* und JOHN L. HUBBARD**

*Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Niederurseler
Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50 (Deutschland)*

(Eingegangen den 5. Dezember 1983)

Summary

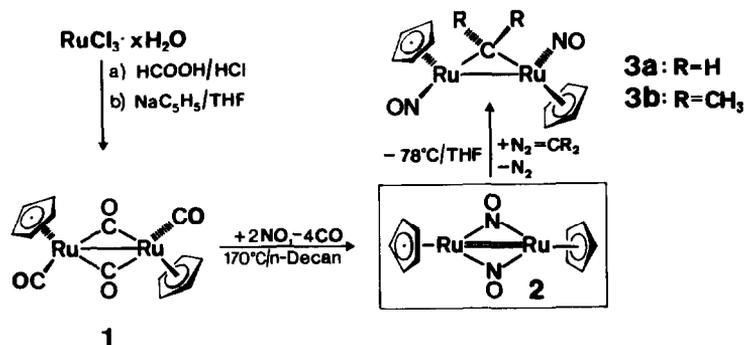
The first organometallic compound containing a reactive multiple bond between the ruthenium atoms has been synthesized by nitrosylation of a carbonylmetal precursor. Treatment of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$ (1) with nitrogen monoxide in n-decane at 170°C gives the black, air-stable nitrosyl derivative $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\mu\text{-NO})]_2$ (2) in 75–80% yield. The composition of this molecule as well as the subsequent addition of a bridging methylene group with formation of $(\mu\text{-CH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{NO})]_2$ (3a) shows that a metal–metal double bond is present in compound 2; this molecule is thus isostructural with the known iron analogue $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\mu\text{-NO})]_2$.

Die Chemie der Metall–Metall-Mehrfachbindung befindet sich international in einer stürmischen Entwicklungsphase [2]. Dabei dürfte auch die systematische präparative Erschließung solcher Substanzklassen noch lange nicht abgeschlossen sein. In früheren Arbeiten hatten wir der Nitrosyleisen-Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\mu\text{-NO})]_2$ [3] hohe Additionsbereitschaft für Alkyldiene zugewiesen [4] und das zugrundeliegende Syntheseprinzip als verallgemeinerungsfähig erkannt [5]. Daraufhin war auch die Darstellung analoger Ruthenium-Komplexe anzustreben, um diese mit bekannten isoelektronischen Carbonylrhodium-Verbindungen vergleichen zu können. Wir haben dieses Ziel jetzt erreicht und berichten auszugsweise über unsere Ergebnisse.

*LIII. Mitteilung vgl. Ref. 1. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Degussa AG und der Fa. Messer-Griesheim für Sachbeihilfen.

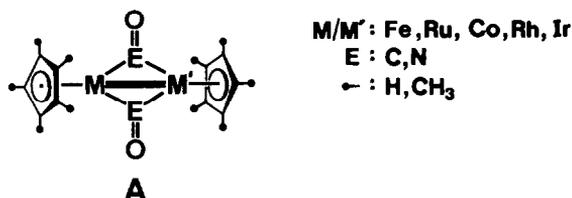
**Alexander von Humboldt-Stipendiat (1983/84). Bisherige Adresse: Department of Chemistry, University of Arizona, Tucson/Arizona (U.S.A.).

Der leicht zugängliche zweikernige Carbonylruthenium-Komplex **1** (Schema 1) unterliegt wie das analoge Eisen-Derivat $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ einer vollständigen CO-Substitution, wenn er in einem inerten Lösungsmittel mit Stickstoffmonoxid behandelt wird. Für die Bildung des neuen Nitrosyl-Komplexes **2** optimale Reaktionstemperaturen liegen bei Verwendung von n-Decan als Lösungsmittel um 170°C ; dabei scheidet sich das Produkt in schwarzen, luftbeständigen Kristallen unmittelbar aus der heissen Lösung aus. Bei langsamer Nitrosylierung lassen sich Reinausbeuten bis ca. 80% erzielen. Damit ist die erste Organometall-Verbindung mit einer Mehrfachbindung zwischen Ruthenium-Atomen gut zugänglich geworden.



SCHEMA 1. Synthese der neuen Ruthenium-Komplexe **2** und **3**.

Strukturchemisch schliesst sich **2** aufgrund der spektroskopischen Daten (vgl. Arbeitsvorschrift) dem homologen Eisen-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\mu\text{-NO})]_2$ an [3], zeichnet sich allerdings durch eine erheblich grössere Temperatur- und Luftbeständigkeit aus. Alle bisher bekannten, Metall-Metall-Doppelbindungen besitzenden Organometall-Komplexe vom Typ A [5,6] weisen demzufolge verbrückende CO- oder NO-Liganden und zueinander parallele, auf der MM-Bindung senkrecht stehende Ringliganden auf [3b,6a,6b]. Deswegen sollte auch **2** ähnlichen Reaktionen wie die übrigen Derivate dieser Serie zugänglich sein. Erwartungsgemäss reagiert die Verbindung bereits unter äusserst milden Bedingungen mit Diazoalkanen und bildet beispielsweise mit Diazomethan das Dimetallacyclopropan **3a** (Schema 1), welches abermals viel beständiger als das Eisen-Analogon $(\mu\text{-CH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{NO})]_2$ ist [4]. Zersetzt sich letzteres bei 180°C schlagartig unter Abspaltung der Methylen-Brücke als Ethylen (97.8%; GC) und Rückbildung der Komplexkomponente $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\mu\text{-NO})]_2$, so ist der Ruthenium-Komplex **3a** unter gleichen Bedingungen weitgehend thermolyseresistent und liefert ausschliesslich, aber nur wenig Ethylen; erst bei 250°C ist der Abbau vollständig (52% C_2H_4 , 19% CH_4 , 10% C_3H_6 , 15%



Butene) [7]. Gleiches gilt für die analog zugängliche Propyliden(2)-Verbindung $[\mu\text{-C}(\text{CH}_3)_2][(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{NO})]_2$ (Fp. 146–147°C), die bei der Thermolyse (180°C) nur Propen liefert. Dagegen konnte das formelanaloge Eisen-Derivat bisher nicht gefasst werden. Dieses auffallend unterschiedliche Verhalten einander entsprechender Eisen- und Ruthenium-Verbindungen ist Gegenstand detaillierter Untersuchungen [7].

Waren μ -Alkyliden-Ruthenium-Komplexe bisher entweder mehrstufig aus metallacyclischen Strukturen [8], mithilfe von Dimethylmagnesium [9] oder in unspezifizierter Ausbeute über funktionalisierte Alkan-Vorstufen (z.B. CH_2Cl_2) erreichbar [10], so verlaufen die hier vorgestellten Synthesen wie jene von 3 einstufig und quantitativ. Das Carben-Additionsverfahren an MM-Doppelbindungen [5] ist hiermit nochmals um einen Anwendungsbereich reicher geworden.

Arbeitsvorschriften

Der Carbonyl-Komplex 1 wurde nach Ref. 11 dargestellt, indem $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Degussa, 39% Ru) mit Ameisensäure/Salzsäure in den Komplex $[\text{Ru}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_3]_2$ übergeführt [11a] und dieser mit NaC_5H_5 /Tetrahydrofuran (THF) behandelt wurde [11b].

1. *Bis*[(η^5 -cyclopentadienyl)(μ -nitrosyl)ruthenium](Ru=Ru) (2). 1.00 g (2.2 mmol) kristallines 1 wird in einem Schlenkrohr (*l* 22 cm, ϕ 4.0 cm) in trockenem, O_2 -freiem *n*-Decan gelöst (ca. 100 ml). Das Schlenkrohr wird für die nachfolgende Nitrosylierungsreaktion mit einem Einlassrohr (ϕ 10 mm) ausgerüstet, das von oben in das Gefäß ragt (NS 29/32) und etwa 2 cm in die Lösung eintaucht. Am seitlichen Stickstoffhahn wird ein Quecksilber-Überdruckventil angeschlossen. Stickstoffmonoxid (Messer-Griesheim, >99.85%) wird vor Gebrauch durch ein mit festem KOH beschicktes und auf -78°C gekühltes U-Rohr geleitet. Das Schlenkrohr wird nun in einem Ölbad auf 170°C erhitzt. Bei dieser Temperatur leitet man einen möglichst schwachen (!) NO-Strom ein. Dabei erfolgt nach ca. 1 h langsame Dunkelbraunfärbung der ursprünglich gelben Lösung; gleichzeitig scheidet sich 2 unter sichtbarer Gasentwicklung in schwarzen, metallglänzenden Kristallen am Einleitungsrohr sowie an der Schlenkrohrwandung ab. Um die Kristallbildung nicht zu unterdrücken, soll die Lösung während der Reaktion nur schwach gerührt werden (Magnetührstab!). Nach 4–5 h ist die Gasentwicklung beendet; der NO-Strom wird abgestellt. Nach Abkühlen auf $80\text{--}90^\circ\text{C}$ wird die überstehende braune Lösung vorsichtig von den schwarzen Kristallen abdekantiert. Letztere werden dreimal mit warmem *n*-Hexan gewaschen und dann im Hochvakuum getrocknet.

Das so erhältliche Rohprodukt (ca. 700 mg, 80%) ist für Folgereaktionen rein genug. Analytisch reine Substanzproben sind durch Sublimation bei $180\text{--}220^\circ\text{C}$ im Hochvakuum oder durch Soxhlet-Extraktion aus heissem Benzol mit nachfolgender Umkristallisation aus *n*-Hexan/Diethylether erhältlich. Kristallines 2 ist unbegrenzt luftstabil, in Lösung jedoch etwas oxidationsempfindlich. Die Verbindung ist mässig löslich in Methylenchlorid, Benzol, THF, Diethylether und Aceton und praktisch unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Ein definierter Schmelzpunkt ist bis mindestens 260°C nicht beobachtbar.

Elementaranalyse: Gef. C, 30.71, H, 2.53, N, 7.02, Ru, 51.35, Molmasse 394 (EI-Massenspektrum, Molekülion bzgl. ^{102}Ru). $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ru}_2$ (392.33) ber.: C, 30.61, H, 2.57, N, 7.14, Ru, 51.52%. IR: 1472 cm^{-1} ($\nu(\text{NO})$; KBr). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz; 28°C , CDCl_3 , TMS int.): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.14 ppm (s).

2. (μ -Methylen)bis[$(\eta^5$ -cyclopentadienyl)nitrosylruthenium] (Ru-Ru) (3a). Eine auf -78°C gekühlte Lösung von 540 mg (1.4 mmol) 2 in 50 ml THF wird mit 8 ml einer ca. 1 M Lösung von Diazomethan in Diethylether versetzt. Die Reaktionsmischung wird unter magnetischem Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt; dabei treten Gasentwicklung und Rotbraunfärbung der Lösung auf. Nach Abdampfen der flüchtigen Anteile im Ölpumpenvakuum wird der Rückstand mit 40 ml n-Hexan extrahiert. Der Extrakt wird über Filterwatte filtriert, im Vakuum auf etwa die Hälfte seines Volumens eingengt und dann bei -35°C der Kristallisation überlassen. Dabei erhält man 540 mg (95%) rotbraunes, kristallines, luftstabiles 3a (Fp. $129-130^\circ\text{C}$).

Elementaranalyse: Gef. C, 32.60, H, 2.90, N, 6.80, Ru, 49.60, Molmasse 408 (EI-Massenspektrum, Molekülion bzgl. ^{102}Ru). $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ru}_2$ (406.36) ber.: C, 32.51, H, 2.98, N, 6.89, Ru, 49.74%. IR: 1680 cm^{-1} ($\nu(\text{NO})$; KBr). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz; 28°C , CDCl_3 , TMS int.): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 4.89 (s, 10H), $\delta(\text{CH}_2)$ 7.63 ppm (s, 2H).

Der Propyliden-Komplex $[\mu\text{-C}(\text{CH}_3)_2][(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{NO})]_2$ (3b) wurde analog synthetisiert, indem frisch bereitetes überschüssiges 2-Diazopropan (in Diethylether) mit 2 (in THF) umgesetzt wurde. Ausb. 93%. Elementaranalyse: Gef. C, 36.10, H, 3.88, N, 6.24, Ru, 46.55, Molmasse 436 (EI-Massenspektrum, Molekülion bzgl. ^{102}Ru). $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ru}_2$ (434.41) ber.: C, 35.94, H, 3.71, N, 6.45, Ru, 46.53%. IR: 1700 cm^{-1} sst ($\nu(\text{NO})$, KBr). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz; 28°C , CDCl_3 , TMS int.): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.18 (s, 10H), $\delta(\text{CH}_3)$ 2.42 ppm (s, 6H).

Sowohl der μ -Methylen- als auch der μ -Propyliden(2)-Komplex bilden luftstabile Kristalle, die in alle üblichen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich sind.

Literatur

- 1 W.A. Herrmann, J.M. Huggins, Ch. Bauer, M.L. Ziegler und H. Pfisterer, *J. Organomet. Chem.*, 262 (1984) 253.
- 2 Zusammenfassungen: (a) F.A. Cotton und R. Walton (Hrsgb.), *Compounds With Multiple Bonds Between Metal Atoms*, J. Wiley & Sons, New York 1980; (b) F.A. Cotton und M.H. Chisholm, *Chem. Eng. News.*, S. 40ff., 28.6.1982; (c) M.H. Chisholm (Hrsgb.), *Reactivity of Metal-Metal Bonds*, ACS Symposium Series, Bd. 155, American Chemical Society, Washington, D.C. (U.S.A.), 1981.
- 3 (a) Synthese: H. Brunner, *J. Organomet. Chem.*, 14 (1968) 173; (b) Struktur: J.L. Calderon, S. Fontana, E. Frauendorfer, V.W. Day und D.A. Iske, *ibid.*, 84 (1974) C16.
- 4 (a) W.A. Herrmann und Ch. Bauer, *J. Organomet. Chem.*, 204 (1981) C21; (b) *Chem. Ber.*, 115 (1982) 14.
- 5 Zusammenfassungen: W.A. Herrmann, *Advan. Organomet. Chem.*, 20 (1982) 159; (b) *J. Organomet. Chem.*, 250 (1983) 319; (c) W.A. Herrmann, in: *Organometallic Compounds: Synthesis, Structure, and Theory* (B.L. Shapiro, Hrsgb.), Bd. 1, S. 383ff., Texas A & M University Press, College Station, Texas (U.S.A.), 1983.
- 6 (a) L.M. Cirjak und L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 940; (b) M. Green, D.R. Hankey, J.A.K. Howard, P. Louca und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1983) 757; (c) W.A. Herrmann, C.E. Barnes, R. Serrano und B. Koumbouris, *J. Organomet. Chem.*, 256 (1983) C30.

- 7 W.A. Herrmann und A. Schäfer, unveröffentlichte Ergebnisse, 1982/83.
- 8 A.F. Dyke, S.R. Finimore, S.A.R. Knox, P.J. Naish, A.G. Orpen, G.H. Riding und G.E. Taylor, in Ref. 2c, S. 259—271.
- 9 (a) R.A. Jones, G. Wilkinson, A.M.R. Galas, M.B. Hursthouse und K.M. Abdul Malik, J. Chem. Soc. Dalton (1980) 1771; (b) R.A. Jones, G. Wilkinson, I.J. Colquhoun, W. McFarlane, A.M.R. Galas und M.B. Hursthouse, *ibid.*, (1980) 2480.
- 10 Y.C. Lin, J.C. Calabrese und S.S. Wreford, J. Amer. Chem. Soc., 105 (1983) 1679.
- 11 (a) R. Colton und R.H. Farthing, Austral. J. Chem., 24 (1971) 903; (b) W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele: Metallorganische Komplexverbindungen, in: Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie (G. Brauer, Hrsgb.), 3. Aufl., 3. Band, S. 1799ff., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981.