

**Preliminary communication**

**BASISCHE METALLE.**

**LVII \*. BILDUNG UND STRUKTUR VON  $[C_6Me_6RuH(NH_2Pr^i)PMe_3]PF_6$ :  
BEISPIEL EINER REDUKTIVEN AMINIERUNG VON ACETON DURCH  
EINEN DIHYDRIDOMETALL-KOMPLEX**

H. WERNER \*, H. KLETZIN, R. ZOLK und H. OTTO

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

(Eingegangen den 20. Mai 1986)

**Summary**

The dihydridoruthenium complex  $C_6Me_6RuH_2(PMe_3)$  (I) reacts with  $NH_4PF_6$  in acetone under formation of the compound  $[C_6Me_6RuH(NH_2Pr^i)PMe_3]PF_6$  (II), in which the isopropylamine ligand originates from reductive amination of the solvent by complex I. The X-ray crystal structure of II has been determined.

Bei Untersuchungen zur Reaktivität der Dihydridoruthenium(II)-Komplexe  $C_6Me_6RuH_2(PR_3)$  [2,3] stellten wir kürzlich fest, dass diese Verbindungen Metall-Basen sind und bereits bei  $-78^\circ C$  mit  $HF_4$  oder  $CF_3CO_2H/NH_4PF_6$  in Ether/THF zu Salzen der Trishydridoruthenium(IV)-Kationen reagieren [4].

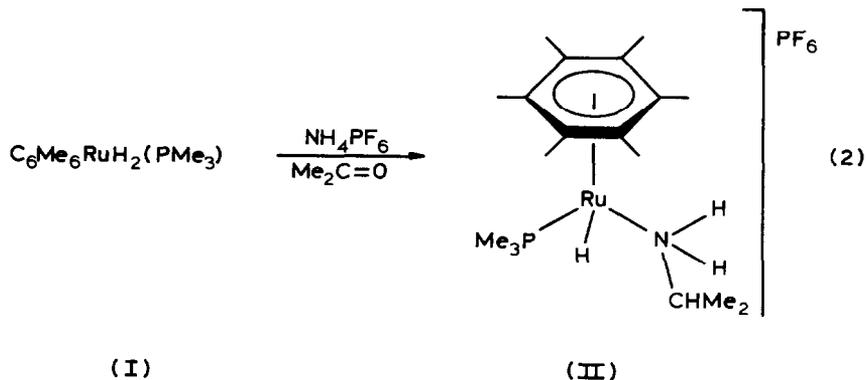


(R = Me, X =  $BF_4$ ; R = Ph, X =  $PF_6$ )

Wir fanden jetzt, dass die in Gl. 1 gezeigte Reaktion einen anderen Verlauf nimmt, wenn in Aceton als Solvens gearbeitet wird. Bei Zugabe von  $NH_4PF_6$  zu einer Aceton-Lösung von  $C_6Me_6RuH_2(PMe_3)$  (I) und anschließender Fällung mit Ether isoliert man in ca. 60%iger Ausbeute einen gelben kristallinen Feststoff, der laut Elementaranalyse die Zusammensetzung  $[C_6Me_6RuH(NH_2Pr^i)PMe_3]PF_6$  (II) besitzt. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum (in Aceton- $d_6$ ) zeigt neben den Signalen für die  $C_6Me_6$ - und  $PMe_3$ -Protonen ein Dublett im Hochfeldbereich für den metallgebundenen Hydridliganden, ein breit Multiplett (das sich bei  $-40^\circ C$  deutlich verschärft) bei  $\delta$  3.28 ppm für die  $NH_2$ -Protonen und ein sehr stark strukturiertes Multiplett bei  $\delta$  0.76 ppm für die Methylprotonen des  $i-C_3H_7$ -Restes. Die Komple-

\* Für LVI. Mitteilung siehe Ref. 1.

xizität dieses Signals lässt einen Nachweis der Diastereotopie der  $\text{CH}_3$ -Gruppen des Amins nicht zu. Diese wird jedoch durch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum belegt, in dem für die Methyl-Kohlenstoffatome der Isopropylgruppe zwei intensitätsgleiche Signale bei  $\delta$  24.52 und 24.10 ppm zu beobachten sind.



Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von II zeigt Fig. 1 sowie die Tab. 1 und 2 [5]. Das Metallatom ist quasi-oktaedrisch koordiniert, was vor allem die Bindungswinkel  $\text{P}(1)\text{-Ru-N}$  ( $91.1(2)^\circ$ ) und  $\text{N-Ru-H}(1)$  ( $91^\circ$ ) bestätigen. Der Abstand  $\text{Ru-H}(1)$  ist mit 179 pm vergleichsweise lang [6], was möglicherweise in Ungenauigkeiten bei der Ermittlung der Position des Hydridliganden begründet liegt. Der  $\text{C-N}$ -Abstand des Isopropylamins beträgt 140.6(10) pm und ist damit um ca. 7 pm kürzer als in  $\text{NH}_2\text{Me}$  [7]. Überraschenderweise sind die Methylgruppen an dem planaren  $\text{C}_6$ -Ring nicht gleichsinnig abgebogen; die Kohlenstoffatome  $\text{C}(13)$ ,  $\text{C}(14)$  and  $\text{C}(16)\text{-C}(18)$  liegen zwischen 5 und 14 pm über, das Kohlenstoffatom  $\text{C}(15)$  jedoch 5 pm unter der Ringebene. Die Abstände vom Ruthenium zu den

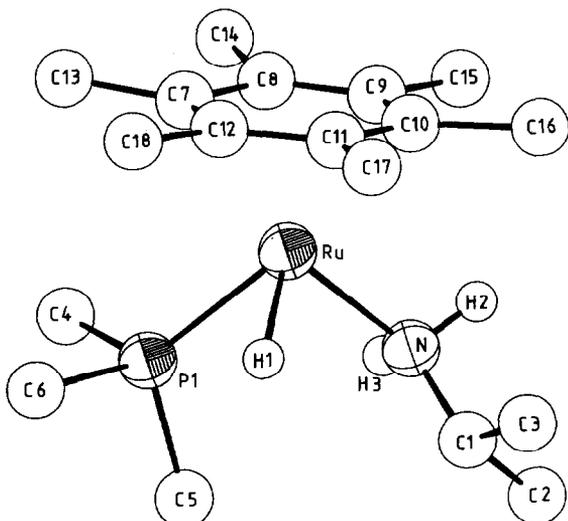


Fig. 1. Struktur des Kations von II.

TABELLE 1

ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (°) IN II (M repräsentiert den Schwerpunkt des C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>-Rings)

<i>Abstände</i>			
Ru-N	215.9(6)	N-C(1)	140.6(10)
Ru-P(1)	227.4(2)	N-H(2)	100
Ru-H(1)	179	N-H(3)	96
Ru-C(7)	222.4(8)	C(1)-C(2)	150.7(13)
Ru-C(8)	228.0(7)	C(1)-C(3)	147.8(12)
Ru-C(9)	226.3(7)	C(7)-C(8)	144.7(11)
Ru-C(10)	223.0(7)	C(8)-C(9)	136.0(11)
Ru-C(11)	223.5(7)	C(9)-C(10)	141.1(10)
Ru-C(12)	221.9(7)	C(10)-C(11)	137.5(10)
Ru-M	174.8	C(11)-C(12)	143.(11)
P(1)-C(4)	183.0(8)	C(12)-C(7)	140.0(12)
P(1)-C(5)	182.7(9)		
P(1)-C(6)	185.4(9)		
<i>Winkel</i>			
P(1)-Ru-N	91.1(2)	C(5)-P(1)-C(6)	100.9(4)
P(1)-Ru-H(1)	72	Ru-N-C(1)	127.7(5)
N-Ru-H(1)	91	Ru-N-H(2)	110
M-Ru-N	126.3	Ru-N-H(3)	105
M-Ru-P(1)	134.2	C(1)-N-H(2)	98
M-Ru-H(1)	125	C(1)-N-H(3)	115
C(4)-P(1)-Ru	119.9(3)	H(2)-N-H(3)	97
C(5)-P(1)-Ru	117.4(3)	N-C(1)-C(2)	112.8(7)
C(6)-P(1)-Ru	114.4(3)	N-C(1)-C(3)	115.3(7)
C(4)-P(1)-C(5)	100.1(4)	C(2)-C(1)-C(3)	113.0(8)
C(4)-P(1)-C(6)	101.2(4)		

Ring-C-Atomen differieren um mehr als 6 pm und spiegeln den unterschiedlichen *trans*-Einfluss der einzähnigen Liganden wider.

Über den Mechanismus der Bildung des Komplexes II nach Gl. 1 können vorerst nur Vermutungen geäußert werden. Die vorangegangenen Arbeiten machen es wahrscheinlich [4], dass der Primärschritt die Protonierung der Dihydrido-Verbindung I und die Bildung des Kations [C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>RuH<sub>3</sub>(PMe<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> ist. Nach Verdrängung von H<sub>2</sub> aus diesem Kation und Anlagerung von NH<sub>3</sub> oder Aceton könnte sich durch Reaktion dieser beiden Moleküle in der Koordinationssphäre des Metalls das Ketimin (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=NH bilden, aus dem durch nachfolgende Hydrierung, möglicherweise durch die Zwischenverbindung [C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>RuH<sub>3</sub>(PMe<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>, das Amin entsteht. Ein ähnlicher Reaktionsmechanismus trifft möglicherweise auch für die reduktive Aminierung von Aldehyden und Ketonen mit Hilfe von Na[FeH(CO)<sub>4</sub>] (Collman's Reagens) zu [8]. Hierbei werden ebenfalls Imine als Zwischenstufen vermutet, deren Reduktion durch den Metallhydrid-Komplex zu dem Amin führt.

Im Gang befindliche Untersuchungen [9] sollen klären, ob andere Carbonylverbindungen ebenfalls durch I oder verwandte Dihydrido-Komplexe in Gegenwart von Ammoniumionen reduktiv aminiert werden können und ob unter schonenden Bedingungen auch eine Freisetzung des gebildetenamins aus der Koordinationssphäre des Metalls gelingt.

#### Präparative Vorschrift

Eine Lösung von 65 mg (0.19 mmol) I [2] in 3 ml Aceton wird mit 31 mg (0.19

TABELLE 2  
ATOMKOORDINATEN VON II

Atom	x	y	z
Ru	0.31215(5)	0.22979(4)	0.09978(3)
P(1)	0.21483(19)	0.37322(13)	0.09423(12)
P(2)	0.87999(23)	0.27713(19)	0.40434(15)
N	0.12801(54)	0.16170(41)	0.11513(35)
C(1)	0.07059(86)	0.14072(66)	0.18876(52)
C(2)	-0.06564(88)	0.10308(78)	0.17562(56)
C(3)	0.15187(85)	0.08477(61)	0.24796(45)
C(4)	0.17783(78)	0.42956(55)	-0.00474(49)
C(5)	0.05740(87)	0.38417(59)	0.13915(57)
C(6)	0.30803(90)	0.46719(62)	0.14964(56)
C(7)	0.47231(73)	0.26933(54)	0.02121(50)
C(8)	0.39287(71)	0.20146(62)	-0.02451(44)
C(9)	0.36536(66)	0.11741(51)	0.00995(44)
C(10)	0.42024(67)	0.09513(49)	0.08844(47)
C(11)	0.49936(65)	0.15633(51)	0.13312(42)
C(12)	0.52609(67)	0.24640(58)	0.09904(55)
C(13)	0.51334(96)	0.35936(65)	-0.01459(69)
C(14)	0.35629(112)	0.22667(73)	-0.11391(59)
C(15)	0.27602(87)	0.04939(65)	-0.03854(54)
C(16)	0.39773(90)	-0.00796(52)	0.12197(66)
C(17)	0.56024(81)	0.13201(67)	0.21510(52)
C(18)	0.61547(87)	0.31559(70)	0.14310(72)
H(2)	0.12984(0)	0.09654(0)	0.09199(0)
H(3)	0.07021(0)	0.18788(0)	0.07323(0)
H(1)	0.06263(0)	0.20355(0)	0.21519(0)

mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  versetzt und 30 Min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird über Celite filtriert und aus dem Filtrat durch Zugabe von Ether ein hellgelber Feststoff gefällt. Er wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und aus Aceton/Ether umkristallisiert. Ausbeute 61 mg (59%). (Gef.: C, 39.99; H, 6.75; N, 2.50; Ru, 18.43.  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{F}_6\text{NP}_2\text{Ru}$  ber.: C, 39.71; H, 6.85; N, 2.57; Ru, 18.56%). Äquivalentleitfähigkeit (in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $\Lambda$  86  $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ . IR (KBr):  $\nu(\text{NH})$  3320,  $\nu(\text{RuH})$  1925  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $d_6$ ) ( $\delta$ , ppm):  $\delta(\text{NH}_2)$  3.28(m,br);  $\delta(\text{C}_6\text{Me}_6)$  2.27(dd),  $J(\text{PH})$  0.6,  $J(\text{HH})$  0.3 Hz;  $\delta(\text{PMe}_3)$  1.50(d),  $J(\text{PH})$  9.8 Hz;  $\delta(\text{CHCH}_3)$  0.76(m);  $\delta(\text{RuH})$  -10.12(d),  $J(\text{PH})$  56.0 Hz.  $^{31}\text{P-NMR}$  (Aceton- $d_6$ ) ( $\delta$ , ppm):  $\delta(\text{PMe}_3)$  6.85(s);  $\delta(\text{PF}_6)$  -145.02(sept),  $J(\text{PF})$  708.6 Hz.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ) ( $\delta$ , ppm):  $\delta(\text{C}_6\text{Me}_6)$  99.97(s);  $\delta(\text{NCH}(\text{CH}_3)_2)$  54.16 (s; d im Off-resonance Spektrum);  $\delta(\text{NCH}(\text{CH}_3)_2)$  24.52(s), 24.10(s);  $\delta(\text{PMe}_3)$  19.91(d),  $J(\text{PC})$  31.1 Hz;  $\delta(\text{C}_6(\text{CH}_3)_6)$  17.40(s).

**Dank.** Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch grosszügige Sachspenden der Firmen DEGUSSA AG, Hanau, und HM-Leasing, Heidelberg, unterstützt. Herrn Dr. W. Buchner, Herrn Dr. D. Scheutzwow und Herrn C.P. Kneis danken wir für NMR-Messungen und Frau U. Neumann für Elementaranalysen.

## Literatur

- 1 H.J. Scholz und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) C8.
- 2 H. Werner und H. Kletzin, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) 289.
- 3 K. Isobe, P.M. Bailey und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 2003.
- 4 H. Werner und H. Kletzin, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) C59.
- 5 Einkristalle aus Aceton/Ether, Messung mit Exemplar der Grösse  $0.4 \times 0.3 \times 0.45$  mm. Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  ( $Z = 4$ ),  $a$  1031.1(3),  $b$  1423.4(7),  $c$  1638.5(5) pm,  $\beta$  93.31(3)°,  $V$   $2401 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho$  (ber.) 1.51 g/cm<sup>3</sup>. 3138 unabhängige Reflexe ( $5^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ , Mo- $K_\alpha$ ,  $\lambda$  71.069 pm),  $R_1 = 0.049$ ,  $R_2 = 0.064$  für 2916 Strukturfaktoren ( $F_0 \geq 3\sigma(F_0)$ ). Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52005, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 6 Zum Vergleich siehe: Ru-H 167 pm in  $\text{RuH}(\text{C}_{10}\text{H}_7)(\text{dmpe})_2$  [U.A. Gregory, S.D. Ibekwe, B.T. Kilbourn und D.R. Russel, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 1118], 168 pm in  $\text{RuH}(\text{O}_2\text{CMe})(\text{PPh}_3)_3$  [A.C. Skapski und F.A. Stephens, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 390], 168 pm in  $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$  [A.C. Skapski und P.G.H. Troughton, *Chem. Commun.*, (1968) 1230], 159 pm in  $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  [J.W. Bruno, J.C. Huffman und K.G. Caulton, *Inorg. Chim. Acta*, 89 (1984) 167].
- 7 R.C. Weast (Herausg.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, Florida 1983, S. F-175.
- 8 Y. Watanabe, M. Yamashita, T. Mitsudo, M. Tanaka und Y. Takegami, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 1879; G.P. Boldrini, M. Panunzio und A. Umani-Ronchi, *Synthesis*, (1974) 733.
- 9 W. Kohlmann, geplante Diplomarbeit Universität Würzburg.