

Modifizierung dreikerniger Rutheniumcluster mit chiralen Diphosphanliganden

Georg Süss-Fink * und Hubert Jungbluth

Institut für Anorganische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Templergraben 55, D-5100 Aachen (B.R.D.)

(Eingegangen den 29. Februar 1988)

Abstract

The reaction of ruthenium carbonyl, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, with chiral diphosphane ligands of the type $\text{Ph}_2\text{PXPPH}_2$ results in the formation of the expected diphosphane derivatives $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-Ph}_2\text{PXPPH}_2)$. In the case of *R,R*-DIOP ($\text{X} = \text{R}, \text{R-CH}_2\text{CHOCMe}_2\text{OCHCH}_2$) additional complexes viz. $\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(\mu_1\text{-}\eta^1\text{-Ph}_2\text{PXPPH}_2)$, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}]_2(\mu_1\text{-}\eta^1 : \mu_1\text{-}\eta^1\text{-Ph}_2\text{PXPPH}_2)$ and $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_1\text{-}\eta^2\text{-Ph}_2\text{PXPPH}_2)$ are formed as byproducts depending on the reaction conditions.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von Rutheniumcarbonyl, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, mit chiralen Diphosphanliganden des Typs $\text{Ph}_2\text{PXPPH}_2$ ergibt die erwarteten Diphosphanderivate $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-Ph}_2\text{PXPPH}_2)$. Im Falle von *R,R*-DIOP ($\text{X} = \text{R}, \text{R-CH}_2\text{CHOCMe}_2\text{OCHCH}_2$) werden daneben die Komplexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(\mu_1\text{-}\eta^1\text{-Ph}_2\text{PXPPH}_2)$, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}]_2(\mu_1\text{-}\eta^1 : \mu_1\text{-}\eta^1\text{-Ph}_2\text{PXPPH}_2)$ und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_1\text{-}\eta^2\text{-Ph}_2\text{PXPPH}_2)$ in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen als Nebenprodukte erhalten.

Einleitung

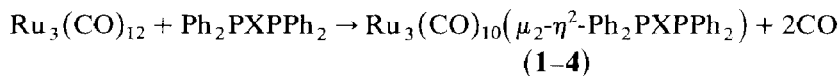
Chiral modifizierte Übergangsmetallcluster sind im Hinblick auf enantioselektive Anwendungen interessant. Bisher sind von Ruthenium sechskernige [1], vierkernige [2] und zweikernige [3] Cluster mit chiralen Ligandensystemen bekannt. Für $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ist in Gegenwart chiraler Diphosphonite eine asymmetrische katalytische Hydrierung mit bescheidenen Enantiomerenüberschüssen beschrieben [4], chiral modifizierte Ru_3 -Cluster wurden dabei aber nicht isoliert. Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese und Charakterisierung dreikerniger Rutheniumcluster mit chiralen Diphosphanliganden.

* Neue Anschrift: Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel, Suisse.

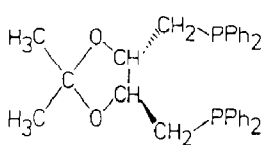
Ergebnisse und Diskussion

Zur substitutiven Einführung der chiralen Diphosphanliganden DIOP, Norphos, BPPM und Cyclophos (allgemeine Formel Ph_2PXPh_2) wurden nach dem Verfahren von Lavigne und Kaesz [5] katalytische Mengen an $[(\text{PPh}_3)_2\text{N}]\text{CN}$ benutzt. Die Substitutionsprodukte $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-Ph}_2\text{PXPh}_2)$ (**1–4**) entstehen in THF-Lösung mit hohen Ausbeuten.

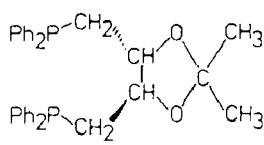
Im Falle von DIOP ($\text{X} = \text{CH}_2\overline{\text{CHO}}\text{CMe}_2\text{OCHCH}_2$) werden daneben die Komplexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(\mu_1\text{-}\eta^1\text{-Ph}_2\text{PXPh}_2)$ (**5**), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}]_2(\mu_1\text{-}\eta^1 : \mu_1\text{-}\eta^1\text{-Ph}_2\text{PXPh}_2)$ (**6**) und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_1\text{-}\eta^2\text{-Ph}_2\text{PXPh}_2)$ (**7**) gebildet. Die Produktzusammensetzung hängt vor allem vom Stoffmengenverhältnis des Diphosphans zu $[(\text{PPh}_3)_2\text{N}]\text{CN}$ ab.



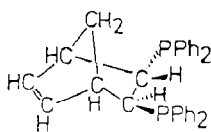
Ph_2PXPh_2	Komplex
(<i>R,R</i>)-DIOP	1a
(<i>S,S</i>)-DIOP	1b
(<i>R,R</i>)-Norphos	2a
(<i>S,S</i>)-Norphos	2b
(<i>S,S</i>)-BPPM	3
(<i>S,S</i>)-Cyclophos	4



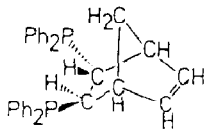
(-)-(S,S)-DIOP



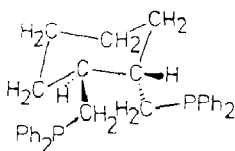
(+)-(R,R)-DIOP



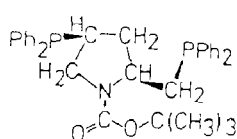
(-)-(S,S)-Norphos



(+)-(R,R)-Norphos



(+)-(S,S)-Cyclophos



(-)-(S,S)-BPPM

Tabelle 1

Spektroskopische Daten der Komplexe 1–7

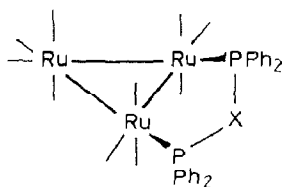
Komplex	IR $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) ^a	¹ H-NMR δ (ppm) ^b	³¹ P-NMR δ (ppm) ^b
1a	2078s, 2010s, 2000vs, 1980vw, 1975vw, 1962m, 1880br	7.45(m,20), 3.91(d,1), 3.79(d,1) 2.95(m,4), 1.01(s,6)	21.71(s)
1b	2078s, 2009s, 2000vs, 1981vw, 1975vw, 1962m, 1882br	7.44(m,20), 3.91(d,1), 3.79(d,1) 2.94(m,4), 1.01(s,6)	19.36(s)
2a	2079s, 2011vs, 1998s, 1980m, 1975sh, 1962m, 1920br	7.61(m,20), 5.87(d,d,1), 4.32(d,d,1) 2.89(m,3), 1.38(m,1), 1.00(m,1), 0.01(m,1)	33.49(d), 35.40(d)
2b	2079s, 2011vs, 1998s, 1980m, 1975sh, 1962m, 1920br	7.61(m,20), 5.87(d,d,1), 4.32(d,d,1) 2.89(m,3), 1.38(m,1), 1.00(m,1), 0.01(m,1)	33.49(d), 35.40(d)
3	2078s, 2014vs, 2001vs, 1980m, 1975vw, 1964m	7.60(m,20), 4.15(t,2), 2.95(m,4) 2.05(m,2), 1.34(s,9)	13.31(d), 50.50(d)
4	2079s, 2015vs, 2003vs, 1984vw, 1975m, 1959m	7.60(m,20), 2.31(m,4), 1.70(m,2) 1.23(m,8)	32.40(s)
5	2092m, 2041s, 2020sh, 2008s, 1998m, 1983m, 1971sh	7.41(m,20), 3.73(m,2), 2.65(m,2) 2.23(m,2), 1.24(s,6)	15.91(s), 22.32(s)
6	2095m, 2041s, 2020sh, 2012s, 1995sh, 1988sh	7.42(m,20), 3.79(m,2), 2.81(m,4) 0.89(s,6)	21.98(s)
7	2070m, 2020s, 2001vs, 1998sh, 1980m, 1950w, 1930w	7.53(m,20), 3.72(m,2), 2.08(m,4) 0.74(s,6)	23.89(s)

^a In n-Pentan. ^b In CDCl₃, 30 °C.

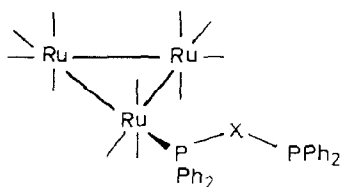
Die Umsetzungen verlaufen glatt bei Raumtemperatur und sind nach 20 min beendet. Die Produkte lassen sich durch präparative Dünnschichtchromatographie isolieren. Die Komplexe 1–7 werden als dunkelrote, mässig luftempfindliche Kristalle erhalten, die im Hochvakuum nicht unzersetzt flüchtig sind und infolgedessen keine Molekülionen im Elektronenstoss-Massenspektrum zeigen.

Die Komplexe 1–4 zeigen im Carbonylbereich des Infrarot-Spektrums das typische Absorptionsmuster einer Ru₃(CO)₁₀-Gruppierung, wie es auch bei dem röntgenographisch gesicherten Komplex Ru₃(CO)₁₀[P(OMe)₃]₂ [6] zu beobachten ist (Tabelle 1). Danach befinden sich die beiden Phosphoratome in äquatorialer Stellung. Diese Struktur ist auch bei den bekannten achiralen Diphosphankomplexen Ru₃(CO)₁₀(μ_2 - η^2 -Ph₂PCH₂PPh₂) [7], Ru₃(CO)₁₀(μ_2 - η^2 -Ph₂PCH₂CH₂PPh₂) [8], Ru₃(CO)₁₀(μ_2 - η^2 -Me₂PCH₂PMe₂) [9] und Ru₃(CO)₁₀(μ_2 - η^2 -Ph₂PCCF₂CF₂CPPh₂) [10] anzutreffen. In den NMR-Spektren von 1–4 treten lediglich die erwarteten Signale des jeweiligen Liganden auf.

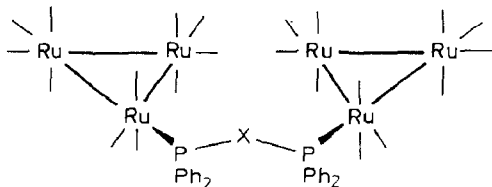
Bei dem Nebenprodukt 5 ist nur eines der beiden Phosphoratome koordiniert; entsprechend finden sich zwei deutlich verschiedene Signale im ³¹P-NMR-Spektrum. Das $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsmuster ist dem des achiralen Analogons Ru₃(CO)₁₁(μ_1 - η^1 -Ph₂PCH₂CH₂PPh₂) ausgesprochen ähnlich. Auch für das Nebenprodukt 6 bei dem die beiden Phosphoratome an zwei verschiedenen Ru₃-Systemen koordiniert sind, lässt sich die strukturelle Analogie zu dem bekannten Komplex [Ru₃(CO)₁₁]₂(μ_1 - η^1 : μ_1 - η^1 -Ph₂PCH₂CH₂PPh₂) [11] IR-spektroskopisch nachweisen; das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt nur eine Resonanz für die beiden koordinierten Phosphoratome (Tabelle 1). Keine Präzedenz in der Ruthenium-Chemie hat dagegen das μ_1 - η^2 -substituierte Nebenprodukt 7, in dem beide Phosphoratome des Liganden am gleichen Rutheniumatom koordiniert sind. Ein analoger Osmium-Cluster wurde kürzlich mit



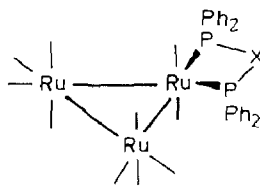
(1 - 4)



(5)



(6)



(7)

Bis-(diphenylphosphino)ethan beschrieben [12], dessen $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsmuster auch völlig analog zu dem von 7 ist. Nach dem ^{31}P -NMR-Spektrum von 7 dürften die beiden äquivalenten P-Atome äquatorial koordiniert sein. Komplex 7 ist ein Isomer zu Komplex 1a.

Alle Komplexe 1-7 sind chiral und erhalten den jeweiligen Diphosphanliganden mit unveränderter Konfiguration. Wegen ihrer intensiven Farbigkeit liessen sich aber die spezifischen Drehwerte polarometrisch nicht bestimmen.

Beschreibung der Versuche

Dodecacarbonyl-triruthenium [13] und $[(\text{PPh}_3)_2\text{N}]\text{CN}$ [14] wurden nach publizierten Methoden synthetisiert, die chiralen Diphosphane waren käufliche Produkte. Sämtliche Synthesen wurden unter N_2 -Schutz und in N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur präparativen Dünnschichtchromatographie wurden Platten verwendet, die mit Merck Kieselgel 60 GF beschichtet waren. Für die spektroskopischen Messungen standen folgende Geräte zur Verfügung: Perkin-Elmer IR-Spektrometer 580, Bruker NMR-Spektrometer WP 80.

Darstellung der Komplexe 1-4 sowie 7

Zu einer Lösung von 160 mg (0.25 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und 0.25 mmol Diphosphan in 30 ml Tetrahydrofuran wurde eine katalytische Menge von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]\text{CN}$ gegeben, die nach der Art des Diphosphans zwischen 0.063 und 0.042 mmol variierte (1: 18.8 mg; 2: 25.0 mg; 3: 21.3 mg; 4: 12.5 mg). Nach einer Stunde wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und dünnschichtchromatographisch getrennt (Cyclohexan/ CH_2Cl_2 3/2 als Laufmittel). Aus der orangefarbenen bis braunroten Hauptzone wurde das Produkt 1-4 mit CH_2Cl_2 eluiert mit n-Pentan kristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Das Isomer 7

wurde bei der Synthese von **1a** aus der zweitstärksten, orangebraunen Zone mit CH_2Cl_2 isoliert. Die Komplexe **1a**, **1b** und **4** fielen als n-Pentanaddukte an.

- 1a** $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-R,R-DIOP}) \cdot \text{C}_5\text{H}_{12}$, Ausbeute 196 mg (73%). Gef.: C, 48.17; H, 3.80. $\text{C}_{46}\text{H}_{44}\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Ru}_3$ (1154.00) ber.: C, 47.88; H, 3.84%.
- 1b** $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-S,S-DIOP}) \cdot \text{C}_5\text{H}_{12}$, Ausbeute 192 mg (71%). Gef.: C, 47.81; H, 3.80. $\text{C}_{46}\text{H}_{44}\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Ru}_3$ (1154.00) ber.: C, 47.88; H, 3.84%.
- 2a** $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-R,R-Norphos})$, Ausbeute 212 mg (85%). Gef.: C, 47.09; H, 2.84. $\text{C}_{41}\text{H}_{28}\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Ru}_3$ (1045.82) ber.: C, 47.09; H, 2.70%.
- 2b** $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-S,S-Norphos})$, Ausbeute 209 mg (84%). Gef.: C, 46.80; H, 2.67. $\text{C}_{41}\text{H}_{28}\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Ru}_3$ (1045.82) ber.: C, 47.09; H, 2.70%.
- 3** $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-S,S-BPPM})$, Ausbeute 204 mg (72%). Gef.: C, 46.84; H, 3.63; N, 1.19. $\text{C}_{44}\text{H}_{37}\text{NO}_{12}\text{P}_2\text{Ru}_3$ (1136.93) ber.: C, 46.48; H, 3.28; N, 1.23%.
- 4** $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-S,S-Cyclophos}) \cdot \text{C}_5\text{H}_{12}$, Ausbeute 204 mg (76%). Gef.: C, 49.35; H, 4.05. $\text{C}_{47}\text{H}_{46}\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Ru}_3$ (1136.03) ber.: C, 46.69; H, 4.08%.
- 7** $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_1\text{-}\eta^2\text{-R,R-DIOP})$, Ausbeute 20 mg (7%). Gef.: C, 45.35; H, 3.15. $\text{C}_{41}\text{H}_{32}\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Ru}_3$ (1081.85) ber.: C, 45.60; H, 2.96%.

Synthese der Komplexe **5** und **6**

Zur Darstellung von **5** und **6** wurde die Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit *R,R*-DIOP wie bei **1a** durchgeführt, lediglich die Menge an $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]\text{CN}$ war mit 3.8 mg (0.012 mmol) deutlich verringert. Die dünnschichtchromatographische Aufarbeitung erfolgte ebenfalls analog; **5** wurde aus der rotbraunen Hauptbande, **6** aus der zweitstärksten orangefarbenen Bande mit CH_2Cl_2 eluiert. Die Produkte wurden aus CH_2Cl_2 /n-Pentan 1/5 bzw. 1/2 kristallisiert und im Hochvakuum getrocknet.

- 5** $\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(\mu_1\text{-}\eta^1\text{-R,R-DIOP})$, Ausbeute 83 mg (30%). Gef.: C, 45.40; H, 3.04. $\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{O}_{13}\text{P}_2\text{Ru}_3$ (1109.86) ber.: C, 45.45; H, 2.91%
- 6** $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}]_2(\mu_1\text{-}\eta^1 : \mu_1\text{-}\eta^1\text{-R,R-DIOP})$, Ausbeute 47 mg (11%). Gef.: C, 37.51; H, 2.18. $\text{C}_{53}\text{H}_{32}\text{O}_{24}\text{P}_2\text{Ru}_6$ (1721.18) ber.: C, 36.99; H, 1.87%.

Dank

Für finanzielle Unterstützung sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Karl-Winnacker-Stiftung sowie der Stiftung Volkswagenwerk zu grossem Dank verpflichtet. Dem Johnson-Matthey Technology Centre danken wir für eine Spende von Ruthenium(III)-chlorid-hydrat.

Literatur

- 1 C. Botteghi und M. Bianchi, *J. Organomet. Chem.*, 140 (1977) 221.
- 2 M. Bianchi, F. Piacenti, P. Frediani, U. Mateoli, C. Botteghi, S. Gladiali und E. Benedetti, *J. Organomet. Chem.*, 141 (1977) 107.
- 3 M. Bianchi, P. Frediani, U. Mateoli, G. Menchi, F. Piacenti und G. Petrusci, *J. Organomet. Chem.*, 259 (1983) 207.
- 4 T.H. Johnson, L.A. Siegle und V.J. Chaffin, *J. Mol. Catal.*, 9 (1980) 307.
- 5 G. Lavigne und H.D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 4647.
- 6 M.I. Bruce, T.W. Hambley und B.K. Nicholson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 2385.
- 7 F.A. Cotton und B.E. Hanson, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 3369.
- 8 M.I. Bruce, G. Shaw und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 2094.
- 9 D.A. Brandes und R.J. Puddephatt, *Inorg. Chim. Acta*, 113 (1986) 17.

- 10 W.R. Cullen und D.A. Harbourn, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1893.
- 11 M.I. Bruce, J.G. Matison und B.K. Nicholson, *J. Organomet. Chem.*, 247 (1983) 321.
- 12 A.J. Deeming, S. Donovan-Mtunzi und S.E. Kabir, *J. Organomet. Chem.*, 333 (1987) 253.
- 13 C.R. Eady, P.F. Jackson, B.F.G. Johnson, J. Lewis, M.C. Malatesta, M. McPartlin und W.J.H. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 383.
- 14 E. Martinson und J. Songstad, *Acta Chem. Scand.*, A 31 (1977) 645.