

## Studien zur C–H-Aktivierung

### VI \*. Direkte reduktive Synthese der Aromat(olefin)ruthenium(0)- und -osmium(0)-Komplexe $C_6Me_6Ru(CO)(C_2H_3R)$ und $C_6H_6Os(L)(C_2H_4)$

H. Werner \* und K. Roder

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

(Eingegangen den 22. Dezember 1988)

#### Abstract

The arene(olefin)ruthenium(0) and osmium(0) complexes  $C_6Me_6Ru(CO)(C_2H_3R)$  ( $R = H, Me$ ) and  $C_6H_6Os(L)(C_2H_4)$  ( $L = PMe_3, CO$ ) are prepared directly by reduction of  $C_6Me_6RuCl_2(CO)$  or  $C_6H_6OsI_2(L)$  with  $NaC_{10}H_8$  under an atmosphere of ethylene or propylene, respectively. For the osmium compounds which are already known, this one-step synthesis is more convenient than the previously used methods.

#### Zusammenfassung

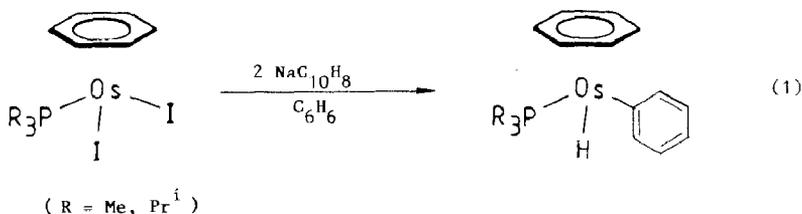
Die Aromat(olefin)ruthenium(0)- und -osmium(0)-Komplexe  $C_6Me_6Ru(CO)(C_2H_3R)$  ( $R = H, Me$ ) und  $C_6H_6Os(L)(C_2H_4)$  ( $L = PMe_3, CO$ ) wurden auf direktem Weg durch Reduktion von  $C_6Me_6RuCl_2(CO)$  und  $C_6H_6OsI_2(L)$  mit  $NaC_{10}H_8$  unter einer Ethylen- bzw. Propen-Atmosphäre hergestellt. Für die Osmiumverbindungen, die schon bekannt waren, ist diese Eintopf-Synthese vorteilhafter als die früher benutzten Methoden.

---

In einer kürzlich publizierten Arbeit hatten wir gezeigt [2], daß bei der Photolyse der Dihydridoruthenium-Verbindungen  $C_6H_6RuH_2(PPr_3^i)$  und  $C_6Me_6RuH_2(PMe_3)$  die entsprechenden 16-Elektronen-Fragmente  $[C_6H_6Ru(PPr_3^i)]$  und  $[C_6Me_6Ru-$

\* Für V. Mitteilung siehe Ref. 1. Die Ergebnisse sind Teil der Dissertation von K. Roder, Universität Würzburg 1987.

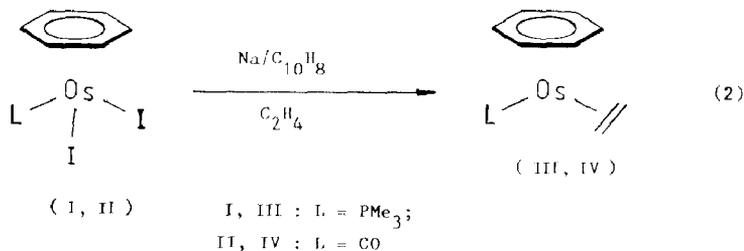
(PMe<sub>3</sub>) entstehen, die mit aromatischen Kohlenwasserstoffen wie z.B. Benzol oder Toluol unter intermolekularer C-H-Aktivierung reagieren. Erstaunlicherweise ist der zu C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>RuH<sub>2</sub>(PPr<sup>i</sup>) homologe Osmiumkomplex C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>OsH<sub>2</sub>(PPr<sup>i</sup>) bei UV-Be-strahlung in Benzol oder Toluol völlig inert [2]. Die Hydrido(phenyl)-Verbindungen C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>OsH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(PR<sup>i</sup>) (R = Me, Pr<sup>i</sup>) konnten wir bisher nur in Anlehnung an die klassischen Arbeiten von Chatt und Davidson [3] gemäß Gl.1, d.h. unter Verwen-dung von NaC<sub>10</sub>H<sub>8</sub> als Reduktionsmittel, synthetisieren [2].



In Fortsetzung dieser Untersuchungen wollten wir herausfinden, ob gemäss Gl. 1, d.h. auf direktem Wege unter Umgehung der Dihydride C<sub>6</sub>R<sub>6</sub>MH<sub>2</sub>(PR<sup>i</sup>), auch die entsprechenden Aromat(olefin)ruthenium(0)- und -osmium(0)-Komplexe zugänglich sind, die – soweit überhaupt bekannt – bisher nur nach zwei unterschiedlichen, mehrstufigen Methoden hergestellt werden konnten [4,5]. Nachfolgend berichten wir über das Resultat dieser Versuche.

### Ergebnisse und Diskussion

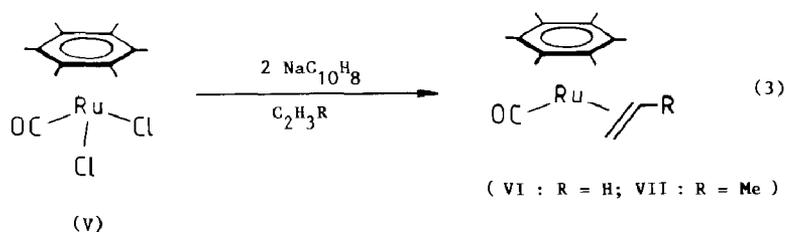
Die Reduktion von C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>OsI<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>) (I) mit zwei Äquivalenten NaC<sub>10</sub>H<sub>8</sub> in einer Ethylen-Atmosphäre ergibt ein Produktgemisch, in dem neben C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Os-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PMe<sub>3</sub>) (III) vermutlich auch der bisher noch nicht isolierte Dihydrido-Komplex C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>OsH<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>) vorliegt [<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ 4.90(s) (6H; C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 1.55(d), J(PH) = 10.0 Hz (9H; PMe<sub>3</sub>), -10.78(d), J(PH) = 38.0 Hz (2H; OsH<sub>2</sub>)]. Arbeitet man jedoch mit einem größeren Überschuß an Natrium und einer kataly-tischen Menge an Naphthalin, so erhält man in vernünftiger Ausbeute die Osmium(0)-Verbindung III, die erstmals von uns durch Reduktion von [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>OsI(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PMe<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub> mit NaC<sub>10</sub>H<sub>8</sub> hergestellt worden war [4]. Die Umset-zung nach Gl. 2 umgeht die Isolierung von [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>OsI(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PMe<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub> und ist zumindest zeitsparender. Auf ähnliche Weise ist auch der Carbonyl(ethylen)-Komplex IV, allerdings unter Verwendung von zwei Mol NaC<sub>10</sub>H<sub>8</sub> pro Mol C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>OsI<sub>2</sub>(CO) (II), erhältlich. Die ursprüngliche Synthese verlief ausgehend von II über C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Os(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO) und schloß im letzten Schritt eine Deprotonierung ein [5].



Bei Ersatz des Ethylens durch Styrol gelingt die Darstellung eines zu III analogen Komplexes der Zusammensetzung C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Os(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Ph)(PMe<sub>3</sub>) nicht. Es resultiert

ausgehend von I,  $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$  und  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Ph}$  ein sehr luftempfindliches Produktgemisch, das sich beim Versuch der Trennung durch Säulenchromatographie zersetzt.

Erfolgreicher gestaltete sich dagegen die Synthese der Ruthenium(0)-Verbindungen  $\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_3\text{R})$  (VI, VII) durch Reaktion von  $\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuCl}_2(\text{CO})$  (V) und  $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ . Man isoliert nach chromatographischer Aufarbeitung in 38 bzw. 24% Ausbeute die vorher noch nicht bekannten Komplexe VI und VII, die elementaranalytisch und massenspektrometrisch charakterisiert worden sind. In den IR-Spektren von VI und VII findet man die CO-Valenzschwingung bei höheren Werten als in der vergleichbaren Verbindung  $\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{CO})(\text{PMe}_3)$  [6], was den stärkeren Akzeptorcharakter der olefinischen Liganden im Vergleich zu  $\text{PMe}_3$  zum Ausdruck bringt. Frühere Versuche zur Darstellung von VI ausgehend von  $\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{CH}_3)_2(\text{CO})$  und  $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$  über die Zwischenstufe  $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuH}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})]\text{PF}_6$  hatten zu keinem Erfolg geführt [7].



Bei der Photolyse der für eine Ligandenabspaltung besonders geeignet erscheinenden Komplexe IV, VI und VII in Benzol oder Toluol bei Raumtemperatur läßt sich die Bildung einer Aryl(hydrido)metall-Verbindung  $\text{C}_6\text{R}_6\text{MH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO})$  ( $\text{C}_6\text{R}_6\text{M} = \text{C}_6\text{H}_6\text{Os}, \text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}$ ) nicht mit Sicherheit nachweisen. Wie in der vorangehenden Arbeit schon erwähnt [1], dürften Tieftemperatur-Bestrahlungen in dieser Hinsicht aussichtsreicher sein.

Die in Gl. 2 und 3 zusammengefaßten Ergebnisse weisen auf eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Aromatenruthenium(0)- und -osmium(0)-Komplexen des Typs  $\text{C}_6\text{R}_6\text{MLL}'$  hin. Vertreter mit zwei  $\pi$ -Akzeptorliganden L und L' waren bisher nur für  $\text{C}_6\text{R}_6\text{M} = \text{C}_6\text{H}_6\text{Os}$  ausgehend von  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{CH}_3)_2(\text{CO})$  auf dem Umweg über  $[\text{C}_6\text{R}_6\text{MH}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})]^+$  [5] und für  $\text{C}_6\text{R}_6\text{MLL}' = \text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  nach einer Methode von Bennett [8] durch Reaktion von  $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuCl}_2]_2$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in EtOH unter Ethylen zugänglich. Noch nicht abgeschlossene Untersuchungen [9] lassen erkennen, daß der hier vorgestellte Weg auch noch für andere Osmiumverbindungen  $\text{C}_6\text{R}_6\text{OsL}_2$  mit  $\text{C}_6\text{R}_6 \neq \text{C}_6\text{H}_6$  gangbar ist.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (Argon) und in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen  $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2(\text{PMe}_3)$  (I) [10],  $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2(\text{CO})$  (II) [1] und  $\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuCl}_2(\text{CO})$  (V) [10] erfolgte nach Literaturangabe.

### Darstellung von $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$ (III)

Eine Suspension von 150 mg (0.25 mmol) I in 2 ml THF wird unter Ethylen-Atmosphäre (geringer Überdruck) mit 230 mg (10.0 mmol) Natrium und 1 mg

Naphthalin versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 5 ml Benzol gelöst und die Lösung filtriert. Das Filtrat wird an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe III) mit Benzol als Laufmittel chromatographiert. Die gelbe Fraktion wird aufgefangen und im Vakuum zur Trockne gebracht. Der gelbe luftempfindliche Rückstand wird durch Spektrenvergleich [4] als III identifiziert. Ausbeute 33 mg (35%).

#### *Darstellung von $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)$ (IV)*

Eine Suspension von 138 mg (0.25 mmol) II in 2 ml THF wird bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Ethylen-Atmosphäre mit 1.48 ml einer 0.4 molaren THF-Lösung von  $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$  versetzt und 30 min gerührt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung, analog wie für III beschrieben, aufgearbeitet. Man erhält einen gelben luftempfindlichen Feststoff. Schmp.  $98^\circ\text{C}$  (Zers.). Die Charakterisierung erfolgt durch Spektrenvergleich mit einer auf anderem Weg hergestellten Probe. Ausbeute 35 mg (43%).

#### *Darstellung der Komplexe $\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_3\text{R})$ (VI, VII)*

Ausgehend von 91 mg (0.25 mmol) V und 1.48 ml einer 0.4 molaren THF-Lösung von  $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$  unter Ethylen- bzw. Propen-Atmosphäre, analog wie für IV beschrieben. Vor dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch jeweils 45 min bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. Man erhält gelbe luftempfindliche Feststoffe.

$\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)$  (VI). Schmp.  $97^\circ\text{C}$  (Zers.). Ausbeute 30 mg (38%). (Gef.: C, 55.95; H, 6.92; Ru, 31.07; Mol.-Gew. 320 (MS).  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{ORu}$  ber.: C, 56.41; H, 6.94; Ru, 31.64%; Mol.-Gew. 319.41). IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$   $1880\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta$  1.84(s) [18H;  $\text{C}_6\text{Me}_6$ ], 2.43(m) [2H;  $\text{C}_2\text{H}_4$ ], 1.46(m) [2H;  $\text{C}_2\text{H}_4$ ].

$\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{CO})(\text{C}_3\text{H}_6)$  (VII). Schmp.  $90^\circ\text{C}$  (Zers.). Ausbeute 20 mg (24%). (Gef.: C, 57.40; H, 7.17; Ru, 30.66; Mol.-Gew. 334 (MS).  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{ORu}$  ber.: C, 57.64; H, 7.26; Ru, 30.31%; Mol.-Gew. 333.44). IR (Hexan):  $\nu(\text{CO})$   $1903\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.81(s) [18H;  $\text{C}_6\text{Me}_6$ ], 1.87(m) [3H;  $\text{C}_2\text{H}_3\text{CH}_3$ ], 1.72(m), 1.59(m), 1.47(m) [je 1H;  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Me}$ ].

#### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unsterstützung mit Personal- und Sachmitteln, der Degussa AG für wertvolle Chemikalienspenden, Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich für die Massenspektren und Frau U. Neumann für die Ausführung der Elementaranalysen.

#### Literatur

- 1 K. Roder und H. Werner, J. Organomet. Chem., voranstehend.
- 2 H. Werner, H. Kletzin und K. Roder, J. Organomet. Chem., 355 (1988) 401.
- 3 J. Chatt und J.M. Davidson, J. Chem. Soc., (1965) 843.
- 4 R. Werner und H. Werner, Chem. Ber., 116 (1983) 2074.
- 5 K. Roder und H. Werner, Angew. Chem., 99 (1987) 719; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 26 (1987) 686.
- 6 R. Werner und H. Werner, Chem. Ber., 115 (1982) 3781.
- 7 K. Roder und H. Werner, Chem. Ber., 122 (1989) im Druck.
- 8 M.A. Bennett und T.W. Matheson, J. Organomet. Chem., 153 (1978) C25.
- 9 St. Stahl, Dissertation Universität Würzburg, in Vorbereitung.
- 10 H. Werner und R. Werner, Chem. Ber., 115 (1982) 3766.