

*Journal of Organometallic Chemistry*, 386 (1990) 261–266  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 20591

## Reaktionen von $[\text{Cp}^*\text{RuOMe}]_2$

### V \*. Umwandlung eines metallorganischen Alkoxo- in einen Hydrido-Liganden, Bildung und Molekülstruktur von $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{H}$

U. Kölle \*, Byung-Sun Kang,

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Prof.-Pirlet-Str. 1,  
 D-5100 Aachen (B.R.D.)*

G. Raabe und C. Krüger

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim / Ruhr (B.R.D.)*

(Eingegangen den 27. Oktober 1989)

#### Abstract

The Ru-methoxo complex  $[\text{Cp}^*\text{RuOMe}]_2$  (**1**) reacts with 1,5-cyclooctadiene (COD) to yield the hydride  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{H}$  (**2**). The structure of **2** has been determined by X-ray crystallography.

#### Zusammenfassung

Der Ru-Methoxo-Komplex  $[\text{Cp}^*\text{RuOMe}]_2$  (**1**) reagiert mit 1,5-Cyclooctadien (COD) zum Hydrido-Komplex  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{H}$  (**2**). Die Molekülstruktur von **2** wurde röntgenographisch bestimmt.

---

Wie wir vor kurzem zeigten, reagiert der koordinativ ungesättigte Ru-Methoxo-komplex  $[\text{Cp}^*\text{RuOMe}]_2$  (**1**) mit Zwei- und Vierelektronen-Liganden wie Phosphanen, Bisphosphanen, Bipyridin u.a. bei Raumtemperatur spontan unter Anlagerung bzw. Brückenspaltung zu den valenzgesättigten Komplexen  $\text{Cp}^*\text{Ru}^2\text{L}_2\text{-OMe}$  bzw.  $(\text{Cp}^*\text{RuOMe})_2^4\text{L}$  [1–3]. Mit  $\text{L} = \text{CO}$  lässt sich ein Monocarbonyl  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})\text{OMe}]_2$  IR-spektroskopisch als Zwischenprodukt nachweisen, jedoch nur das dimere Dicarbonyl  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$  isolieren [3],  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})(\text{OEt})]_2$

\* VI. Mitteilung siehe Ref. 2.



Tabelle 1

Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°)

|             |          |                   |          |
|-------------|----------|-------------------|----------|
| Ru(1)–C(1)  | 2.203(7) | C(6)–Ru(1)–C(7)   | 37.5(3)  |
| Ru(1)–C(2)  | 2.217(8) | C(6)–Ru(1)–C(10)  | 90.2(3)  |
| Ru(1)–C(3)  | 2.255(8) | C(6)–Ru(1)–C(11)  | 80.9(3)  |
| Ru(1)–C(4)  | 2.255(8) | C(7)–Ru(1)–C(10)  | 79.1(4)  |
| Ru(1)–C(5)  | 2.224(7) | C(7)–Ru(1)–C(11)  | 94.5(3)  |
| Ru(1)–C(6)  | 2.187(8) | C(10)–Ru(1)–C(11) | 39.2(4)  |
| Ru(1)–C(7)  | 2.185(8) | Ru(1)–C(6)–C(7)   | 71.2(5)  |
| Ru(1)–C(10) | 2.148(9) | Ru(1)–C(6)–C(13)  | 111.5(6) |
| Ru(1)–C(11) | 2.163(9) | C(7)–C(6)–C(13)   | 122.2(8) |
| C(1)–C(2)   | 1.42(1)  | Ru(1)–C(7)–C(6)   | 71.3(5)  |
| C(1)–C(5)   | 1.41(1)  | Ru(1)–C(7)–C(8)   | 111.8(6) |
| C(2)–C(3)   | 1.40(1)  | C(6)–C(7)–C(8)    | 125.8(8) |
| C(3)–C(4)   | 1.40(1)  | C(7)–C(8)–C(9)    | 113.8(9) |
| C(4)–C(5)   | 1.41(1)  | C(8)–C(9)–C(10)   | 115.2(9) |
| C(6)–C(7)   | 1.41(1)  | Ru(1)–C(10)–C(9)  | 114.9(7) |
| C(6)–C(13)  | 1.51(1)  | Ru(1)–C(10)–C(11) | 70.9(5)  |
| C(7)–C(8)   | 1.50(1)  | C(9)–C(10)–C(11)  | 122.3(9) |
| C(8)–C(9)   | 1.48(2)  | Ru(1)–C(11)–C(10) | 69.9(5)  |
| C(9)–C(10)  | 1.48(2)  | Ru(1)–C(11)–C(12) | 112.6(6) |
| C(10)–C(11) | 1.45(1)  | C(10)–C(11)–C(12) | 121.6(8) |
| C(11)–C(12) | 1.52(2)  | C(11)–C(12)–C(13) | 114.4(9) |
| C(12)–C(13) | 1.48(1)  | C(6)–C(13)–C(12)  | 117.5(8) |

Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 1, Atomkoordinaten in Tab. 2 aufgelistet, Molekülansichten zeigen die Fig. 1 und 2.

Die Struktur von **2** vermittelt erstmals einen Eindruck über die Bindungsgeometrie eines Cp\*RuCOD-Komplexes. Das Molekül enthält einen planaren Fünfring

Tabelle 2

Atomkoordinaten von **2**

|       | x          | y          | z          |
|-------|------------|------------|------------|
| Ru(1) | 0.80159(7) | 0.64980(7) | 0.11186(3) |
| C(1)  | 0.9892(8)  | 0.4967(8)  | 0.1416(4)  |
| C(2)  | 0.8445(8)  | 0.4240(8)  | 0.1246(4)  |
| C(3)  | 0.7452(8)  | 0.4622(8)  | 0.1724(4)  |
| C(4)  | 0.824(1)   | 0.5583(9)  | 0.2178(4)  |
| C(5)  | 0.9754(9)  | 0.5806(9)  | 0.1990(4)  |
| C(6)  | 0.635(1)   | 0.6896(9)  | 0.0201(5)  |
| C(7)  | 0.5514(9)  | 0.6831(9)  | 0.0767(5)  |
| C(8)  | 0.487(1)   | 0.805(1)   | 0.1116(6)  |
| C(9)  | 0.607(2)   | 0.910(1)   | 0.1363(6)  |
| C(10) | 0.772(1)   | 0.859(1)   | 0.1458(5)  |
| C(11) | 0.870(1)   | 0.860(1)   | 0.0913(5)  |
| C(12) | 0.806(1)   | 0.908(1)   | 0.0198(6)  |
| C(13) | 0.670(1)   | 0.825(1)   | –0.0130(5) |
| C(14) | 1.137(1)   | 0.477(1)   | 0.1078(5)  |
| C(15) | 0.817(1)   | 0.3117(9)  | 0.0711(5)  |
| C(16) | 0.588(1)   | 0.398(1)   | 0.1787(5)  |
| C(17) | 0.763(1)   | 0.613(1)   | 0.2817(6)  |
| C(18) | 1.104(1)   | 0.671(1)   | 0.2364(5)  |

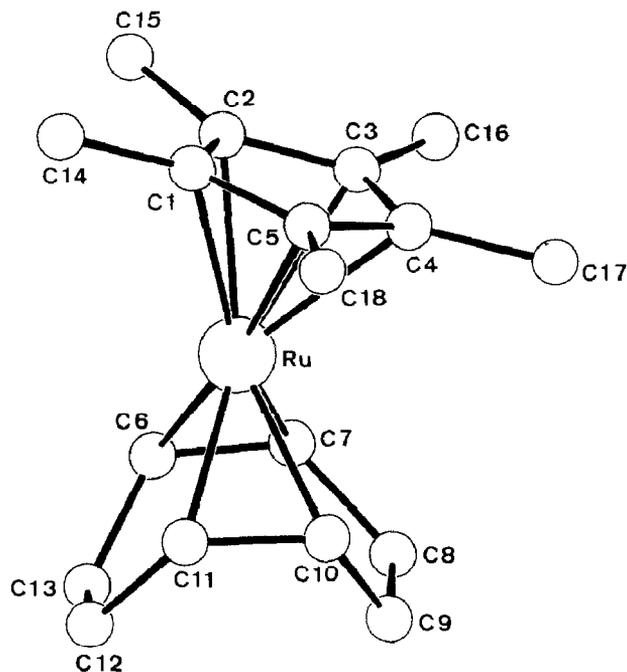


Fig. 1. Molekülansicht von  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{H}$ .

(Abweichung von der besten Ebene  $\text{C}(1)\text{--}\text{C}(5) \pm 0.004 \text{ \AA}$ ), wobei die bei Permethylycyclopentadienyl-Komplexen häufige Ausbiegung der Methylgruppen mit einem mittleren Abstand von der Fünfringebene von  $0.13 \text{ \AA}$  etwa doppelt so gross ist wie im Decamethylruthenocen [9,10]. Das COD-Gerüst ist leicht verdreht, so dass die vier metallgebundenen C-Atome  $\text{C}(6)$ ,  $\text{C}(7)$ ,  $\text{C}(10)$ ,  $\text{C}(11)$  im Mittel um  $0.028 \text{ \AA}$  von ihrer besten Ebene abweichen. Infolge der relativ grossen Temperaturfaktoren der

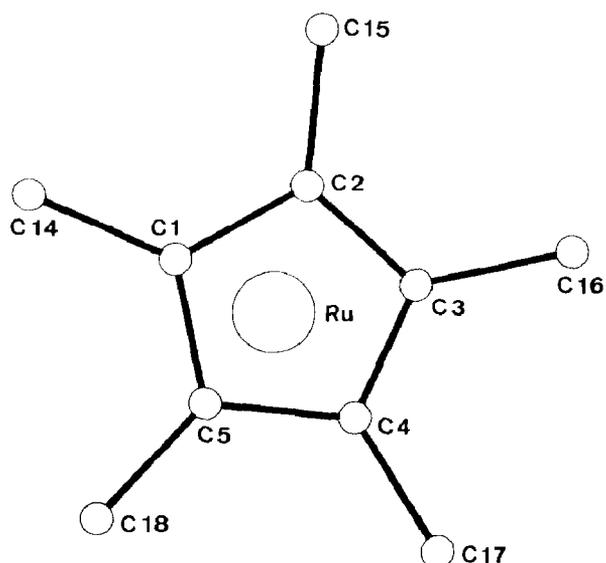


Fig. 2. Projection des  $\text{Ru}\text{--}\text{Cp}^*$ -Normalenvektors auf die  $\text{Cp}^*$ -Ebene.

Atome C(8), C(9), C(12), C(13) sind die Bindungen C(8)–C(9) und C(12)–C(13) artifiziell verkürzt.

Die Cp<sup>\*</sup>-Ebene und die Ebene durch die metallgebundenen COD-C-Atome schliessen einen Winkel von 17.4(5)° ein, in dessen Öffnung der unter den Messbedingungen nicht lokalisierbare Hydridwasserstoff zu plazieren ist.

Von den insgesamt langen Ru–Cp-Abständen (Mittel 2.23(2) Å, vgl. Ruthenocen 2.186 Å bei 101 K und 2.191 Å bei 293 K [11], Decamethylruthenocen 2.17(1) Å [9]) sind die zu C(1), C(2) und C(5), d.h. den C-Atomen in der Nähe des Hydridwasserstoffs, wiederum deutlich kürzer (2.21 Å) als die zu C(3) und C(4) (2.26 Å). Figur 2 zeigt die Projektion des Ru–Cp<sup>\*</sup>-Normalenvektors auf die Cp<sup>\*</sup>-Ebene und verdeutlicht die unsymmetrische Lage des Metalls gegenüber dem Fünfring.

Auch die Abstände des Ru zu den vier gebundenen COD-C-Atomen sind mit im Mittel 2.17 Å deutlich länger als z.B. im Ru(COD)(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) [12] und auch länger als die entsprechenden Abstände in dem nachfolgend beschriebenen Ru–COD-Fulvenkomplex, obwohl es sich bei den beiden letzteren formal um Ru<sup>0</sup>, bei 2 dagegen um Ru<sup>II</sup> handelt.

## Experimentelles

### (1,2,5,6-η<sup>4</sup>-Cyclooctadien)(pentamethylcyclopentadienyl)hydridoruthenium(II) (2)

Eine Lösung von 0.21 g (0.39 mmol) **1** in 30 ml Methanol wird mit einem dreifachen Überschuss 1,5-Cyclooctadien 12 h am Rückfluss erhitzt, wobei sich die Farbe von dunkelrot nach gelb ändert. Das Volumen wird auf 1/3 eingengt und das Rohprodukt durch Kühlen auf –80 °C ausgefroren. Es wird einmal aus Ether/Methanol (1/2) umkristallisiert. Ausb. 0.21 g (78%) blassgelber Kristalle. Schmp. 93–95 °C (Zers.); <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 270 MHz) s. Text; [<sup>1</sup>H]<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 67.89 MHz): δ 10.3 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 93.3 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 67.9, 59.9, 32.8, 32.4 (COD); MS (*m/z* (*I*<sub>rel.</sub> %)): 343 (100, *M* – H<sub>2</sub>), 329 (80, *M* – CH<sub>4</sub>), 315 (80, *M* – C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), 301 (60, *M* – C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>), 233 (80, Cp<sup>\*</sup>Ru–3H). Anal. Gef.: C, 62.10; H, 8.20. C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>Ru(345) ber.: C, 62.58; H, 8.17%.

### Strukturbestimmung

Der Komplex **2** kristallisiert in der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Zellkonstanten: *a* 8.551(1), *b* 9.640(1), *c* 19.750(2) Å, β 97.465(6)°, *V* 1614.1 Å<sup>3</sup>. Anhand der gesamten Elektronenzahl ist *F*(000) = 720 und der Absorptionskoeffizient μ 9.39 cm<sup>-1</sup> für Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung (λ 0.71069 Å), *d*<sub>ber.</sub> 1.42 g cm<sup>-3</sup>.

Auf einem Enraf–Nonius CAD4 Vierkreisdiffraktometer wurden im Winkelbereich 1° < θ < 33° mit Ω/2θ-Scans 6505 Reflexe (+/- *h* + *k* + *l*) gemessen. Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Schweratom-Methode unter Verwendung des XTAL 2.4 Programm-Systems [13]. Die Position des hydridischen Wasserstoffs konnte unter den Bedingungen der Messung nicht bestimmt werden. Die Positionen der übrigen H-Atome wurden berechnet und nicht verfeinert. Die Zahl der verfeinerten Parameter war 173. Die Verfeinerung endete unter Ausschluss aller Reflexe mit sin θ/λ > 0.6 (2538 beobachtete Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)) bei einem *R*-Wert von 0.062 (*R*<sub>w</sub> = 0.070, *w* = 1/σ<sup>2</sup>(*F*<sub>0</sub>)).

Da gegen Ende der Messung vermutlich eine Zersetzung des Kristalls einsetzte und auch der hydridische Wasserstoff nicht lokalisiert werden konnte, verblieb in

unmittelbarer Nähe des Metallatoms eine relativ hohe Restelektronendichte von  $2.5 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ .

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54195, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Dank

Diese Arbeit wurde aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie sowie durch eine grosszügige Leihgabe von  $\text{RuCl}_3$  der Fa. Johnson–Matthey, Reading, England, unterstützt.

## Literatur

- 1 U. Kölle, J. Kossakowski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1988) 549.
- 2 U. Kölle, J. Kossakowski, *J. Organomet. Chem.*, 362 (1989) 383.
- 3 U. Kölle, J. Kossakowski, R. Boese, *J. Organomet. Chem.*, 378 (1989) 449.
- 4 S.D. Loren, B.K. Campion, R.H. Heyn, T. Don Tilley, B.E. Bursten, K.W. Luth, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 4712.
- 5 M.O. Albers, D.J. Robinson, A. Shaver, E. Singleton, *Organometallics*, 5 (1986) 2199.
- 6 (a) M.O. Albers, D.J. Robinson, E. Singleton, *J. Organomet. Chem.*, 311 (1986) 207; (b) R.P. Hughes, D.J. Robinson, *Organometallics*, 8 (1989) 1015.
- 7 (a) R.C. Mehrotra, S.K. Agarwal, Y.P. Singh, *Coord. Chem. Rev.*, 68 (1985) 101; (b) H.E. Bryndza, J.C. Calabrese, M. Marsi, D.C. Roe, W. Tam, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 4805.
- 8 H.E. Bryndza, L.K. Fong, R.A. Paciello, W. Tam, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 1444.
- 9 M.O. Albers, D. Liles, D.J. Robinson, A. Shaver, E. Singleton, M.B. Wiege, J.C.A. Boeyens, D.C. Levendis, *Organometallics*, 5 (1986) 2321.
- 10 D.C. Liles, A. Shaver, E. Singleton, M.B. Wiege, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) C33.
- 11 P. Seiler, J.D. Dunitz, *Acta Cryst B*, 36 (1980) 2946.
- 12 H. Schmid, M.L. Ziegler, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 132.
- 13 S.R. Hall, J.M. Stewart Eds., *XTAL 2.4 Users Manual*, Universities of Western Australia and Maryland, 1988.
- 14 U. Kölle, B.-S. Kang, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 386 (1990) 267.