

Journal of Organometallic Chemistry, 411 (1991) 457–469
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21682

Oligophosphan-Liganden

XXXIII *. Inter- und intramolekulare Spaltungen von sp^2 - und sp^3 -C–H-Bindungen an L_4Ru^0 -Komplexrümpfen mit $P(o-C_6H_4PMe_2)_3$, $N(CH_2CH_2PMe_2)_3$, $MeP(CH_2CH_2CH_2PMe_2)_2/PR_3$ und $MeSi(CH_2PMe_2)_3/PR_3$ ($R = Me, OMe$) als Stützliganden **

L. Dahlenburg^{1,*}, S. Kerstan und D. Werner

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13 (Deutschland)

(Eingegangen den 10. Dezember 1990)

Abstract

While attempts at the preparation of complexes of composition $(pp_3)RuH(Ar)$ ($pp_3 = P(o-C_6H_4PMe_2)_3$) by reduction of $(pp_3)RuCl_2$ (**1**) with $Na(Hg)$ in benzene, toluene, and xylenes remained unsuccessful, sodium amalgam reduction of the osmium homologue $(pp_3)OsCl_2$ (**2**) in C_6H_6 proceeded smoothly at room temperature to afford $(pp_3)OsH(C_6H_5)$ (**7**). The hydrido phenyl derivatives $(pp_2)(MeO)_3P]RuH(C_6H_5)$ (**13**) and $(sip_3)(Me_3P)RuH(C_6H_5)$ (**14**) ($pp_2 = MeP(CH_2CH_2CH_2PMe_2)_2$, $sip_3 = MeSi(CH_2PMe_2)_3$) were similarly obtained by reduction with $Na(Hg)$ of benzene solutions of $(pp_2)[(MeO)_3P]RuCl_2$ (**5**) and $(sip_3)(Me_3P)RuCl_2$ (**6**), respectively. Treatment of $(np_3)RuCl_2$ (**3**) ($np_3 = N(CH_2CH_2PMe_2)_3$) with sodium amalgam in refluxing benzene afforded a 1:4 mixture of $(np_3)RuH(C_6H_5)$ (**8**) and $[(Me_2PCH_2CH_2)_2NCH_2CH_2P(Me)CH_2]RuH$ (**9**). When the reaction temperature was decreased, the portion of complex **8**, formed by intermolecular oxidative C–H addition, was observed to increase. Interaction of $(pp_2)(Me_3P)RuCl_2$ (**4**) with $Na(Hg)$ in mesitylene produced $(pp_2)(Me_3P)RuH(CH_2C_6H_3Me_2-3,5)$ (**10**) together with $(pp_2)(Me_2PCH_2)RuH$ (**12**), presumably via $(pp_2)(Me_3P)Ru^0$ and $(pp_2)Ru^0$ as reactive intermediates: Reduction of **4** in 1,3,5- $Me_3C_6H_3/PMe_3$ (1:1) yielded metallacycle **12** as the only product of C–H-cleavage, while $(pp_2)(4-MeC_5H_4N)RuH(CH_2C_6H_3Me_2-3,5)$ (**11**) was isolated when dichloride **4** was treated with sodium amalgam in mesitylene under a stream of argon (to remove any PMe_3) in the presence of 4-picoline. Cyclometallated $(sip_3)(Me_2PCH_2)RuH$ (**15**) resulted from $Na(Hg)$ reduction of **6** in *p*-xylene.

* z.T. den Dissertationen von S. Kerstan (Universität Hamburg, 1990) und D. Werner (Universität Hamburg, 1989) entnommen; XXXII. Mitteilung; Ref. 6.

** Herrn Professor Dr. Erwin Weiss zum 65. Geburtstag am 9. Juli 1991 gewidmet.

¹ Neue Anschrift: Institut für Anorganische Chemie I der Universität Erlangen–Nürnberg, Egerlandstraße 1, W-8520 Erlangen, Deutschland.

Zusammenfassung

Während Versuche zur Darstellung von Komplexen des Typs $(pp_3)RuH(Ar)$ ($pp_3 = P(o-C_6H_4PMe_2)_3$) durch Reduktion von $(pp_3)RuCl_2$ (1) mit Na(Hg) in Benzol, Toluol oder Xylol ergebnislos verliefen, ergab die Amalgam-Reduktion des Os-Homologen $(pp_3)OsCl_2$ (2) in C_6H_6 bei Raumtemperatur in glatter Reaktion $(pp_3)OsH(C_6H_5)$ (7). Die Hydridophenyl-Derivate $(pp_2)(MeO)_3PRuH(C_6H_5)$ (13) und $(sip_3)(Me_3P)RuH(C_6H_5)$ (14) ($pp_2 = MeP(CH_2CH_2CH_2PMe_2)_2$, $sip_3 = MeSi(CH_2PMe_2)_3$) wurden entsprechend durch Reduktion benzolischer Lösungen von $(pp_2)(MeO)_3PRuCl_2$ (5) bzw. $(sip_3)(Me_3P)RuCl_2$ (6) erhalten. Einwirkung von Natriumamalgam auf $(np_3)RuCl_2$ (3) ($np_3 = N(CH_2CH_2PMe_2)_3$) in siedendem Benzol lieferte ein 1:4-Gemisch von $(np_3)RuH(C_6H_5)$ (8) und $[(Me_2PCH_2CH_2)_2NCH_2CH_2P(Me)CH_2]RuH$ (9). Absenken der Reaktionstemperatur führte zu einem Ansteigen des Anteils des durch intermolekulare oxidative C-H-Addition gebildeten Komplexes 8. Umsetzung von $(pp_2)(Me_3P)RuCl_2$ (4) mit Na(Hg) in Mesitylen erbrachte $(pp_2)(Me_3P)RuH(CH_2C_6H_3Me_2-4,5)$ (10) sowie $(pp_2)(Me_2PCH_2)RuH$ (12), vermutlich über $(pp_2)(Me_3P)Ru^0$ und $(pp_2)Ru^0$ als reaktive Zwischenstufen: Reduktion von 4 in 1,3,5-Me₃C₆H₃/PMe₃ (1:1) führte nämlich zum Metallacyclus 12 als dem einzigen C-H-Spaltungsprodukt, während $(pp_2)(4-MeC_5H_4N)RuH(CH_2C_6H_3Me_2-3,5)$ (11) isoliert werden konnte, wenn das Dichlorid 4 mit Natriumamalgam in Mesitylen in Gegenwart von 4-Picolin umgesetzt und zur Entfernung von PMe₃ Argon durch die Lösung geleitet wurde. Der cyclometallierte Komplex $(sip_3)(Me_2PCH_2)RuH$ (15) entstand bei der Amalgam-Reduktion von 6 in *p*-Xylol.

Einleitung

In vorausgegangenen Mitteilungen dieser Reihe berichteten wir über Einschubreaktionen des aus $[P(CH_2CH_2CH_2PMe_2)_3]RuX_2$ ($X = H, Cl$) photolytisch oder reduktiv *in situ* freisetzbaren 16e-Komplexeileichens $[P(CH_2CH_2CH_2PMe_2)_3]Ru^0$ in sp^2 - und sp^3 -C-H-Bindungen freier Kohlenwasserstoffe [1–6]. Die dadurch zugänglichen Organylhydride $[P(CH_2CH_2CH_2PMe_2)_3]RuH(R)$ lassen sich für weiterführende Reaktionen, die auf eine synthetisch verwertbare Funktionalisierung des metallierten Kohlenwasserstoff-Moleküls zielen, allerdings nur bedingt nutzen: Als "low-spin"- d^6 -Tris(chelat)-Systeme sind solch quasi-oktaedrische Moleküle gegen dissoziativ aktivierte Substitutionsreaktionen weitgehend inert, so daß eine Einführung geeigneter Kupplungspartner in die Koordinationssphäre des Rutheniumatoms schwierig ist. Ein Austausch des $P(CH_2CH_2CH_2PMe_2)_3$ -Liganden, der infolge der konformativen Anpassungsfähigkeit seiner C₃-Brücken vier Haftstellen des Zentralatoms fest belegt, gegen weniger flexible tripodale-tetratertiäre Chelatsysteme oder auch gegen Triphosphan/Monophosphan-Kombinationen mit potentiell dissoziablen PR₃-Liganden sollte diese Arylhydride gegenüber dem aktivierten Komplex einer Ligandensubstitution aber destabilisieren und somit ihre Reaktivität erheblich steigern. Wir haben daher zunächst mehrere Ruthenium(II)-Komplexe mit konformativ eingeschränkten C₂-verknüpften Oligophosphanen wie etwa $P(o-C_6H_4PMe_2)_3$ ("pp₃") oder auch $N(CH_2CH_2PMe_2)_3$ ("np₃") sowie mit den Ligandenkombinationen $MeP(CH_2CH_2CH_2PMe_2)_2/PR_3$ ("pp₂"/PR₃) und $MeSi(CH_2PMe_2)_3/PR_3$ ("sip₃"/PR₃)—R = CH₃, OCH₃—synthetisiert und deren reduktiv einleitbare oxidative C-H-Additionsreaktionen untersucht. Die dabei erhaltenen Ergebnisse teilen wir hier mit; über den Verlauf von Umsetzungen einiger dieser Verbindungen mit elektrophilen Reagenzien [7] wird separat berichtet.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft in trockenen Lösemitteln durchgeführt. Die IR-Spektren wurden auf Gitterspektrometern Perkin-Elmer 325 und 577 aufgenommen. Für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stand das Bruker-Gerät AM 360 (360.13 MHz bei ^1H , 90.56 MHz bei ^{13}C und 145.79 MHz bei ^{31}P) zur Verfügung. Die ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen wurden relativ zu einem internen TMS-Standard ermittelt. Zur Referenzierung der ^{31}P -Spektren diente H_3PO_4 als externer Standard. Positive δ -Werte zeigen Tieffeldverschiebungen an. ^{31}P -Vierspin-Systeme wurden im allgemeinen durch iterative Anpassung rechnerisch simulierter Spektren analysiert, wobei die Wahl der relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten *cis*- $^2J(\text{PP})$, negativ, und *trans*- $^2J(\text{PP})$, positiv, in Anlehnung an die einschlägige Literatur [8] erfolgte. Die Röntgenstrukturanalysen wurden auf einem Vierkreis-Diffraktometer des Typs P2₁ bei $20 \pm 2^\circ\text{C}$ unter Verwendung von MoK_α -Strahlung ($\lambda = 71.07 \text{ pm}$) durchgeführt (Datensammlung durch $\theta/2\theta$ -Abtastung, Lösung der Strukturen durch Patterson- und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen; Programm-System SHELX 76).

Die Präparation von $\text{P}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{PMe}_2)_3$ ("pp₃") und $\text{MeP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$ ("pp₂") erfolgte wie in [9] und [10] beschrieben. Zur Darstellung von $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ aus MeSiCl_3 und $\text{LiCH}_2\text{PMe}_2$ vgl. [11]. Der "np₃"-Ligand $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ wurde aus handelsüblichem $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_3]\text{Cl}$ (Aldrich) und vier Äquivalenten LiPMe_2 auf folgendem Wege gewonnen:

Zu einer mit Eis/Kochsalz gekühlten Lösung von 10.3 g (0.098 mol) $\text{Me}_2\text{PLi} \cdot \frac{1}{2}\text{Et}_2\text{O}$ [12] in 300 ml 1,2-Dimethoxyethan wurden insgesamt 5.8 g (0.024 mol) $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_3]\text{Cl}$ portionsweise so gegeben, daß die Temperatur nicht merklich über 0°C anstieg. Nach beendeter Zugabe wurde zunächst 30 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend noch 5 h zum Sieden erhitzt. Das bei der Reaktion freigesetzte Dimethylphosphan wurde mit einem mäßigen Stickstoffstrom ausgetrieben und in einer mit Natriumhypochlorit-Lösung beschickten Vorlage absorbiert. Die Reaktionsmischung wurde sodann mit 300 ml Wasser unter Eiskühlung verdünnt und mit $2 \times 200 \text{ ml}$ Benzol extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 und Abziehen aller flüchtigen Bestandteile verblieben 5.4 g (80%) $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ als gelbes Öl. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.02$ (d, $^2J(\text{PH}) = 2.1 \text{ Hz}$, $-\text{P}(\text{CH}_3)_2$); 1.5 (m, $-\text{CH}_2\text{PMe}_2$); 2.5 (m, $\text{N}(\text{CH})_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.2$ (d, $^1J(\text{PC}) = 12.9 \text{ Hz}$, $-\text{P}(\text{CH}_3)_2$); 29.5 (d, $^1J(\text{PC}) = 11.0 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_2\text{PMe}_2$); 49.9 (d, $^1J(\text{PC}) = 19.6 \text{ Hz}$, $\text{N}(\text{CH}_2)$). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): -52.9 (s).

Darstellung der Ausgangskomplexe

$(\text{pp}_3)\text{RuCl}_2$ (1) und $(\text{pp}_3)\text{OsCl}_2$ (2). Zu einer kräftig gerührten Suspension von 1.04 g (1.09 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RuCl}_2$ [13] in 20 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.49 g (1.10 mmol) des pp₃-Liganden in 25 ml des gleichen Lösemittels getropft. Anschließend wurde 30 min zum Sieden erhitzt. Beim Wiederabkühlen schied sich der Titelkomplex als beige-gelbes feinkristallines Pulver ab, welches zur vollständigen Entfernung des bei der Reaktion freigesetzten Triphenylphosphans gründlich mit Ether gewaschen wurde. Ausbeute: 0.67 g (quantitativ). Gef.: C, 47.00; H, 4.87; Cl, 11.55. $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{P}_4\text{Ru}$ (614.37) ber.: C, 46.92; H, 4.92; Cl, 11.54%. $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): AMX₂-System mit $\delta(\text{P}_\Lambda) = 125.4$ ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)$); $\delta(\text{P}_\text{M}) = 55.7$ ($\text{Me}_2\text{P}-\text{trans Cl}$); $\delta(\text{P}_\text{X}) = 26.9$ ($\text{Me}_2\text{P}-\text{trans P}$); *cis*-

$^2J(P_A P_M) = 22.1$, $cis\text{-}^2J(P_A P_X) = 17.6$, $cis\text{-}^2J(P_M P_X) = 27.8$ Hz. Weitere Charakterisierung durch Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle des Monohydrats von **1** aus wässrigem Aceton; M_r 632.39 ($C_{24}H_{30}Cl_2P_4Ru \cdot H_2O$); triklin $\bar{P}1$, a 948.9(5), b 974.5(5), c 1472.4(6) pm, α 90.81(4), β 96.08(4), γ 91.29(4)°, V 1353 · 10⁶ pm³, $Z = 2$, D_{ber} 1.55 g · cm⁻³; $\mu(Mo\text{-}K_\alpha)$ 9.30 cm⁻¹; $2\theta_{max}$ 43°, 2266 Strukturparameter ($|F_o| > 3\sigma$); anisotrope Verfeinerung (284 Parameter), R 0.063, R_w 0.071 ($w = 1$). Ausgewählte Abstände und Winkel: Ru–Cl1 252.3(4), Ru–Cl2 249.0(4), Ru–P1 218.4(3), Ru–P2 224.4(4), Ru–P3 234.3(4), Ru–P4 234.7(4) pm; Cl1–Ru–Cl2 93.3(1), Cl1–Ru–P1 89.0(1), Cl1–Ru–P2 176.2(1), Cl1–Ru–P3 81.5(1), Cl1–Ru–P4 81.3(1), Cl2–Ru–P1 177.7(1), Cl2–Ru–P2 90.5(1), Cl2–Ru–P3 96.1(1), Cl2–Ru–P4 96.0(1), P1–Ru–P2 87.2(1), P1–Ru–P3 84.4(1), P1–Ru–P4 84.2(1), P2–Ru–P3 98.3(1), P2–Ru–P4 98.1(1), P3–Ru–P4 159.5(1)°. Codierung: Cl1 *trans* P2 (–PMe₂), Cl2 *trans* P1 (*P(o-C₆H₄-)*₃), P3 *trans* P4 (je –PMe₂) [14*]. Der homologe Osmiumkomplex wurde in ebenfalls quantitativer Ausbeute aus (Ph₃P)₃OsCl₂ [15] und *P(o-C₆H₄PM₂)₃* auf analogem Wege erhalten. ³¹P-NMR (CDCl₃): AX₂-System mit $\delta(P_A) = 89.4$ (*P(o-C₆H₄-)*₃); $\delta(P_X) = 5.4$ (Me₂P– *trans* Cl), $\delta(P_Y) = 0.3$ (Me₂P– *trans* P); $cis\text{-}^2J(P_A P_X) = 19.2$, $cis\text{-}^2J(P_A P_Y) = 19.2$, $cis\text{-}^2J(P_X P_Y) = 33.3$ Hz.

(*np*₃)RuCl₂ (**3**). Die Darstellung erfolgte in Analogie zu **1** aus 3.16 g (3.30 mmol) (Ph₃P)₃RuCl₂ und 1.00 g (3.55 mmol) des *np*₃-Liganden in ca 200 ml Toluol. Ausbeute nach 2 h Kochen zum Rückfluß, Einengen auf 20 ml und Fällen mit Et₂O (50 ml): 1.24 g (83%) gelber Komplex **3**. Gef.: C, 32.62; H, 6.66; N, 3.60. C₁₂H₃₀Cl₂NP₃Ru (453.27) ber.: C, 31.80; H, 6.67; N, 3.09%. ³¹P-NMR (CDCl₃): AX₂-Spektrum mit $\delta(P_A) = 25.1$ (Me₂P– *trans* Cl); $\delta(P_B) = 21.4$ (Me₂P– *trans* P); $cis\text{-}^2J(P_A P_B) = 30.1$ Hz.

mer,trans-(*pp*₂)(Me₃P)RuCl₂ (**4**). Eine Lösung von 4.00 g (8.4 mmol) (Me₃P)₄RuCl₂ [16] und 2.30 g (9.1 mmol) des Trisphosphans in 250 ml Toluol wurde 4 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Danach wurde filtriert, auf ca. 15 ml eingengt und mit 40 ml Hexan versetzt. Dabei schieden sich 3.99 g (95%) des gelben Komplexes ab. Gef.: C, 33.72; H, 7.42; Cl, 14.26. C₁₄H₃₆Cl₂P₄Ru (500.31) ber.: C, 33.61; H, 7.25; Cl, 14.17%. ³¹P-NMR (Aceton-*d*₆): AB₂C-Signal mit $\delta(P_A) = -7.0$; $\delta(P_B) = -7.7$; $\delta(P_C) = -9.5$; $cis\text{-}^2J(P_A P_B) = -47.1$, $trans\text{-}^2J(P_A P_C) = 295.8$, $cis\text{-}^2J(P_B P_C) = -41.4$ Hz (Zuordnung von P_A und P_C zu MeP(CH₂-)₂ bzw. PMe₃ unsicher).

mer,trans-(*pp*₂)[(MeO)₃P]RuCl₂ (**5**). Der Komplex wurde entsprechend der für **4** beschriebenen Synthese durch Umsetzung von 9.62 g (14.4 mmol) [(MeO)₃P]₄RuCl₂ [17] mit 4.29 g (17.0 mmol) des *pp*₂-Liganden in 500 ml siedendem Toluol in einer Ausbeute von 6.24 g (79%) erhalten. Gef.: C, 30.57; H, 6.62; Cl, 12.48. C₁₄H₃₆Cl₂O₃P₄Ru (548.31) ber.: C, 30.67; H, 6.62; Cl, 12.93%. ³¹P-NMR (Aceton-*d*₆): AM₂X-Spektrum mit $\delta(P_A) = 138.6$ (*P(OMe)*₃); $\delta(P_M) = -7.6$ (Me₂P–); $\delta(P_X) = -11.0$ (MeP(CH₂-)₂); $cis\text{-}^2J(P_A P_M) = -47.7$, $trans\text{-}^2J(P_A P_X) = 453.7$, $cis\text{-}^2J(P_M P_X) = -47.0$ Hz. Weitere Charakterisierung auch durch Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle aus Aceton; M_r 548.31 (C₁₄H₃₆Cl₂O₃P₄Ru); orthorhombisch *Pbca*, a 1154.0(4), b 3032(1), c 1397.4(5) pm, V 4889 · 10⁶ pm³, $Z = 8$, D_{ber} 1.49 g · cm⁻³; $\mu(Mo\text{-}K_\alpha)$ 10.26 cm⁻¹; $2\theta_{max}$ 50°, 1997 Strukturparameter ($|F_o| > 4\sigma$); anisotrope Verfeinerung (252 Parameter), R 0.071, R_w 0.085 ($w = [\sigma^2(|F_o|) +$

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

0.002 | F_o |²)⁻¹). Ausgewählte Abstände und Winkel: Ru–Cl1 242.9(4), Ru–Cl2 245.5(4), Ru–P1 236.1(4), Ru–P2 235.1(4), Ru–P3 234.8(4), Ru–P4 228.0(5) pm; Cl1–Ru–Cl2 174.6(1), Cl1–Ru–P1 91.8(1), Cl1–Ru–P2 89.4(1), Cl1–Ru–P3 92.5(1), Cl1–Ru–P4 85.2(1), Cl2–Ru–P1 87.1(1), Cl2–Ru–P2 85.4(1), Cl2–Ru–P3 88.6(1), Cl2–Ru–P4 100.0(2), P1–Ru–P2 91.0(1), P1–Ru–P3 175.7(1), P1–Ru–P4 91.1(2), P2–Ru–P3 88.5(1), P2–Ru–P4 174.3(1), P3–Ru–P4 89.7(2)°. Codierung: P1 *trans* P3 (je –PMe₂); P2 (MeP(CH₂)₂) *trans* P4 (P(OMe)₃) [14*].

(*sip*₃)(Me₃P)RuCl₂ (6). In der für 4 und 5 beschriebenen Weise ließen sich aus 8.57 g (18.0 mmol) (Me₃P)₄RuCl₂ und 5.10 g (19.0 mmol) MeSi(CH₂PMe₂)₃ in 400 ml siedendem Toluol (6 h) 8.18 g (88%) der gelbgrünen Verbindung darstellen. Gef.: C, 30.54; H, 6.97; Cl, 13.45. C₁₃H₃₆Cl₂P₄RuSi (516.38) ber.: C, 30.24; H, 7.03; Cl, 13.73%. ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.24 (s, CH₃Si(CH₂)₃); 0.81 (d, ²J(PH) = 14.7 Hz, –CH₂PMe₂ *trans* PMe₃); 0.92 (d, ²J(PH) = 9.7 Hz, –CH₂PMe₂ *trans* Cl); 1.53 (d, ²J(PH) = 7.0 Hz, P(CH₃)₃); 1.66 (m, CH₃)₂P– *trans* Cl); 1.72 (d, ²J(PH) = 8.1 Hz, (CH₃)₂P– *trans* PMe₃). ³¹P-NMR (C₆D₆): A₂MX-System mit δ (P_A) = 20.6 (Me₂P– *trans* Cl); δ (P_M) = 3.71 (PMe₃); δ (P_X) = –14.4 (Me₂P– *trans* P); *cis*-²J(P_AP_M) = –36.2, *cis*-²J(P_AP_X) = –28.0, *trans*-²J(P_MP_X) = 319.2 Hz (Zuordnung von P_M und P_X willkürlich). Weitere Charakterisierung wiederum durch Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle aus Toluol; M_r 516.38 (C₁₃H₃₆Cl₂P₄RuSi); orthorhombisch P2₁2₁, a 900.1(5), b 1503.3(3), c 1718.7(7) pm, V 2325 · 10⁶ pm³, Z = 4, D_{ber} 1.48 g · cm⁻³; μ(Mo–K_α) 11.14 cm⁻¹; θ/2θ-Abtastung, 2θ_{max} 50°, 1373 Strukturfaktoren (|F_o| > 4σ); anisotrope Verfeinerung nur für Ru, Cl, P und Si (140 Parameter), R 0.082, R_w 0.089 (w = 1). Ausgewählte Abstände und Winkel: Ru–Cl1 248.8(8), Ru–Cl2 249.5(9), Ru–P1 227.1(7), Ru–P2 233.4(8), Ru–P3 226.3(8), Ru–P4 240.8(9) pm; Cl1–Ru–Cl2 86.5(3), Cl1–Ru–P1 178.3(3), Cl1–Ru–P2 90.1(3), Cl1–Ru–P3 87.4(3), Cl1–Ru–P4 86.2(3), Cl2–Ru–P1 95.2(3), Cl2–Ru–P2 86.0(4), Cl2–Ru–P3 172.8(3), Cl2–Ru–P4 81.5(4), P1–Ru–P2 90.7(3), P1–Ru–P3 91.0(3), P1–Ru–P4 93.5(3), P2–Ru–P3 90.2(3), P2–Ru–P4 167.1(4), P3–Ru–P4 101.9(3)°. Codierung: Cl1 *trans* P1 (–PMe₂), Cl2 *trans* P3 (–PMe₂), P2 (–PMe₂) *trans* P4 (PMe₃) [14*].

Umsetzungen der Halogenokomplexe zu C-metallierten Derivaten

(*pp*₃)OsH(C₆H₅) (7) durch Reduktion von 2 in Benzol. Zu einer Lösung von 650 mg (0.92 mmol) 2 in 250 ml Benzol wurde ein aus 215 mg (9.4 mmol) Natrium und 30.7 g Quecksilber hergestelltes Amalgam gegeben und die Mischung 3 h bei Raumtemperatur intensiv gerührt. Nach Dekantieren vom überschüssigen Amalgam wurde über Seesand filtriert, das Lösemittel im Vakuum abgezogen und der ölige Rückstand mit 50 ml Hexan ausgerührt. Die Waschflüssigkeit wurde abgossen, das Öl erneut in Benzol aufgenommen und die Lösung nochmals filtriert. Nach Entfernen des Lösemittels und nochmaligem Waschen des Rückstandes mit Hexan (2 × 50 ml) verblieben 270 mg (41%) 7 als fast farbloses Pulver. Gef.: C, 50.71; H, 6.11. C₃₀H₃₆P₄Os (710.71) ber.: C, 50.70; H, 5.11%. ¹H-NMR (C₆D₆): δ = –7.30 (ddt, *trans*-²J(PH) = 77.1, *cis*-²J(PH) = 12.0, *cis*-²J(P₂H) = 30.1 Hz; OsH); 0.9–2.2 (m, –P(CH₃)₂); 6.6–8.2 (m, Phenyl-H). Substanzproben der Verbindung zeigten noch ein weiteres OsH-Signal geringerer Intensität bei δ = –6.60 (ddt, *trans*-²J(PH) = 79.1, *cis*-²J(PH) = 12.0, *cis*-²J(P₂H) = 29.0 Hz), dessen Herkunft nicht zweifelsfrei geklärt werden konnte.

(*np*₃)RuH(C₆H₅) (8) und [(Me₂PCH₂CH₂)₂NCH₂CH₂P(Me)CH₂]RuH (9) durch Reduktion von 3 in Benzol. Eine Suspension von Natriumamalgam (hergestellt aus

430 mg (18.7 mmol) Na und 60.7 g Hg) in einer Lösung von 850 mg (1.88 mmol) **3** in 250 ml Benzol wurde 10 h bei 80 °C gerührt. Nach Dekantieren und Filtrieren über Seesand wurde das Lösemittel abgezogen und der Rückstand erschöpfend mit Hexan extrahiert. Einengen des filtrierten Extrakts lieferte 130 mg (15%) des Phenylhydrido-Komplexes **8** als beiges Pulver. Der Rückstand der Hexan-Extraktion wurde in Benzol wiederaufgelöst, die Lösung filtriert und dann bis zur beginnenden Abscheidung des ebenfalls beigen cyclometallierten Komplexes **9** konzentriert; Ausb.: 450 mg (63%). **8**: Gef.: C, 46.69; H, 7.58. C₁₈H₃₆NP₃Ru (460.48) ber.: C, 46.95; H, 7.88%. IR (KBr): 1810 cm⁻¹ (Ru-H). ¹H-NMR (Aceton-d₆): δ = -7.99 (dt, *trans*-²J(PH) = 87.7, *cis*-²J(P₂H) = 31.7 Hz, Ru-H); 0.9-3.4 (m, -CH₂CH₂- und -P(CH₃)₂); 6.9-7.9 (m, Phenyl-H). ³¹P-NMR (C₆D₆): AX₂-Spektrum mit δ(P_A) = 52.1 (Me₂P- *trans* H); δ(P_X) = 47.9 (Me₂P- *trans* P); *cis*-²J(P_AP_X) = 37.4 Hz. **9**: Gef.: C, 37.31; H, 7.25. C₁₂H₃₀NP₃Ru (382.37) ber.: C, 37.69 H, 7.91% IR (KBr): 1805 cm⁻¹ (Ru-H). ¹H-NMR (Aceton-d₆): δ = -10.60 (dt, *trans*-²J(PH) = 52.1, *cis*-²J(P₂H) = 29.4 Hz, Ru-H); 0.6 (br, -P(Me)CH₂Ru); 0.9-3.5 (m, -CH₂CH₂- und -P(CH₃)₂). ³¹P-NMR (C₆D₆): AMX-Spektrum mit δ(P_A) = 65.8 (Me₂P- *trans* RuPMe(CH₂-)₂); δ(P_M) = 59.1 (Me₂P- *trans* H); δ(P_X) = -19.1 (-P(Me)CH₂Ru); *cis*-²J(P_AP_M) = -18.2, *trans*-²J(P_AP_X) = 272.9, *cis*-²J(P_MP_X) = -27.3 Hz.

fac-(pp₂)(Me₃P)RuH(CH₂C₆H₃Me₂-3,5) (**10**), *mer*-(pp₂)(4-MeC₅H₄N)RuH(CH₂C₆H₃Me₂-3,5) (**11**) und *fac*-(pp₂)(Me₂PCH₂)RuH (**12**) durch Reduktion von **4** in Mesitylen. Eine Lösung von 1.25 g (2.5 mmol) **4** in 70 ml Mesitylen wurde mit einem aus 0.5 g (21.7 mmol) Natrium und 71 g Quecksilber bereiteten Amalgam 20 h bei 90 °C gerührt. Die gebildete dunkle Reaktionsmischung wurde nach Dekantieren vom überschüssigen Amalgam über Kieselgel 60 (Merck) filtriert und im Vakuum bis auf ein geringes Restvolumen eingengt. Nach Verdünnen mit Pentan wurde von nicht gelösten Rückständen dekantiert, filtriert und das Lösemittel erneut abgezogen. Wiederholtes Umkristallisieren des Rückstandes aus Pentan bei -78 °C ergab 330 mg (24%) **10** als blaßgelbes Pulver. Das in Pentan Unlösliche wurde in Hexan/Toluol (1 : 2) aufgenommen und nach Filtrieren und Konzentrieren der Lösung durch Zugabe von Hexan im großen Überschuß bei -78 °C umgefällt. Zweimaliges Wiederholen dieser Operation lieferte 505 mg (47%) gelbweißes **12**. Aus der Amalgam-Reduktion von 250 mg (0.5 mmol) **4** in 10 ml Mesitylen/PMe₃ (1 : 1) bei 80 °C (15 h, geschlossenes Rohr) wurden nach Abziehen aller flüchtigen Komponenten aus der filtrierten Reaktionsmischung und wiederholtem Umkristallisieren des Rückstandes aus Hexan/Toluol bei Trockeneis-Temperatur 145 mg (67%) **12** isoliert. Zur Darstellung von **11** wurden 500 mg (1.0 mmol) **4** mit dem zehnfachen Überschuss an Natriumamalgam in einem von Argon durchströmten Gemisch aus 50 ml Mesitylen und 5 ml 4-Picolin bei 100 °C reduziert, wobei das vom Gasstrom ausgetragene Trimethylphosphan in einer mit Hypochlorit-Lösung beschickten Vorlage absorbiert wurde. Nach 12 h wurde die abgekühlte dekantierte Lösung über Seesand filtriert und im Vakuum bis zur Trockne eingedampft. Der noch leicht ölige Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und die Lösung erneut filtriert. Nach Einengen und Verdünnen mit Hexan schieden sich 335 mg (59%) des Produktes **11** als weißgelbes Pulver ab. **10**: Gef.: C, 50.59; H, 9.02. C₂₃H₄₈P₄Ru (549.60) ber.: C, 50.26; H, 8.80%. ¹H-NMR (C₆D₆): δ = -8.43 (dddd, *trans*-²J(PH) = 81.2, *cis*-²J(PH) = 18.7, 19.9 und 30.3 Hz, Ru-H); 2.29 (s, Aryl-CH₃-3, Aryl-CH₃-5); 2.8 (m, RuCH₂-); 6.91 (s, Aryl-H-4); 7.41 (s, Aryl-H-2, Aryl-H-6). ³¹P-NMR

(C₆D₆): AMNX-Signal mit $\delta(P_A) = 9.31$; $\delta(P_M) = 1.24$ (Me₂P- *trans* RuCH₂-); $\delta(P_N) = -2.64$; $\delta(P_X) = -11.32$ (Me₂P- *trans* H); $cis\text{-}^2J(P_AP_M) = -31.8$, $trans\text{-}^2J(P_AP_N) = 228.3$, $cis\text{-}^2J(P_AP_X) = -32.4$, $cis\text{-}^2J(P_MP_N) = -29.1$, $cis\text{-}^2J(P_MP_X) = -30.0$, $cis\text{-}^2J(P_NP_X) = -30.9$ Hz (Zuordnung von P_A und P_N zu MeP(CH₂-)₂ und PMe₃ unsicher). **11**: Gef.: C, 55.56; H, 8.32; N, 2.18. C₂₆H₄₆NP₃Ru (566.65) ber.: C, 55.11; H, 8.18; N, 2.47%. ¹H-NMR (Aceton-*d*₆): $\delta = -16.21$ (quar, $cis\text{-}^2J(P_3H) = 27$ Hz, Ru-*H*); 2.34 (s, Aryl-CH₃-3, Aryl-CH₃-5); 2.41 (s, Picolin-CH₃); 2.7 (m, RuCH₂-); 6.83 (s, Aryl-*H*-4); 6.9-7.6 (m, restliche Aryl- und Picolin-*H*). ³¹P-NMR (Aceton-*d*₆): AB₂-Signal mit $\delta(P_A) = 7.3$; $\delta(P_B) = -0.2$; $cis\text{-}^2J(P_AP_B) = 27.3$ Hz. **12**: Gef.: C, 38.91; H, 8.33. C₁₄H₃₆P₄Ru (429.40) ber.: C, 39.16; H, 8.45%. ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = -8.91$ (ddt, $trans\text{-}^2J(PH) = 80.0$, $cis\text{-}^2J(PH) = 23.1$, $cis\text{-}^2J(P_2H) = 28.3$ Hz, Ru-*H*); -0.5 (br, RuCH₂PM₂). ³¹P-NMR (C₆D₆): ABCX-Signal mit $\delta(P_A) = 4.01$ (MeP(CH₂-)₂); $\delta(P_B) = -0.79$ (Me₂P- *trans* RuCH₂-); $\delta(P_C) = -7.91$ (Me₂P *trans* H); $\delta(P_X) = -33.35$ (Me₂PCH₂Ru); $cis\text{-}^2J(P_AP_B) = -24.6$, $cis\text{-}^2J(P_AP_C) = -28.3$, $trans\text{-}^2J(P_AP_X) = 198.4$, $cis\text{-}^2J(P_BP_C) = -33.1$, $cis\text{-}^2J(P_BP_X) = -35.0$, $cis\text{-}^2J(P_CP_X) = -30.1$ Hz.

fac-(pp₂)[(MeO)₃P]RuH(C₆H₅) (**13**) durch Reduktion von **5** in Benzol. Die Darstellung des Komplexes **13** erfolgte durch Umsetzung von 1.60 g (2.9 mmol) **4** mit einem etwa zehnfachen Überschuß Natrium in Form eines 0.7%igen Amalgams in 100 ml Benzol. Nach 16 h bei 80°C wurde dekantiert und über Seesand filtriert. Abkondensieren des Lösemittels, gefolgt von wiederholtem Umlösen des Rückstandes aus Hexan, lieferte ca. 750 mg des Metallierungsproduktes **13** als geringfügig verunreinigtes hochviskoses Öl. ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = -8.78$ (dddd, $trans\text{-}^2J(PH) = 74.7$, $cis\text{-}^2J(PH) = 18.8$, 19.9 und 32.1 Hz, Ru-*H*); 7.0-7.1 (m, 2 *m*- und 1 *p*-Phenyl-*H*); 7.84, 8.18 (jeweils br, je 1 *o*-Phenyl-*H*). ¹³C-NMR (C₆D₆): C₆H₅-Signale bei $\delta = 119.95$ (*para*); 124.69 (*meta*); 124.86 (*meta*); 148.72 (*ortho*); 149.92 (*ortho*) und 174.23 (*ipso*). ³¹P-NMR (C₆D₆): AMNX-System mit $\delta(P_A) = 165.06$ (Phosphit-*P*); $\delta(P_M) = -0.67$ (Me₂P- *trans* C₆H₅); $\delta(P_N) = -3.65$ (MeP(CH₂-)₂); $\delta(P_X) = -12.40$ (Me₂P- *trans* H); $cis\text{-}^2J(P_AP_M) = -33.9$, $trans\text{-}^2J(P_AP_N) = 402.9$, $cis\text{-}^2J(P_AP_X) = -31.9$, $cis\text{-}^2J(P_MP_N) = -31.2$, $cis\text{-}^2J(P_MP_X) = -29.8$, $cis\text{-}^2J(P_NP_X) = -30.2$ Hz.

(*sip*₃)(Me₃P)RuH(C₆H₅) (**14**) durch Reduktion von **6** in Benzol. Die Verbindung wurde entsprechend der für **13** beschriebenen Weise aus 1.10 g (2.13 mmol) **6** und Na(Hg) im Überschuß in 125 ml siedendem C₆H₆ in einer Ausbeute von 900 mg (81%) als hellbeiges Pulver erhalten. Gef.: C, 43.20; H, 8.25; C₁₉H₄₂P₄RuSi (523.59) ber.: C, 43.59; H, 8.08%. IR (Nujol): 1810 cm⁻¹ (Ru-*H*). ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = -8.72$ (ddt, $trans\text{-}^2J(PH) = 89.1$, $cis\text{-}^2J(PH) = 30.4$, $cis\text{-}^2J(P_2H) = 22.8$ Hz, Ru-*H*); 0.06 (s, CH₃-); 0.50 (d, $^2J(PH) = 8.7$ Hz, PCH₂-); 0.55 (d, $^2J(PH) = 6.1$ Hz, PCH₂-); 0.59 (d, $^2J(PH) = 5.7$ Hz, PCH₂-); 1.0-1.6 (m, (CH₃)₂P- und (CH₃)₃P); 7.1-7.2 (m, 2 *m*- und 1 *p*-Phenyl-*H*); 7.83, 8.31 (jeweils br, je 1 *o*-Phenyl-*H*). ¹³C-NMR (C₆D₆): C₆H₅-Signale bei $\delta = 120.51$ (*para*); 125.06 (*meta*); 125.55 (*meta*); 146.93 (*ortho*); 153.72 (*ortho*) und 174.22 (*ipso*). ³¹P-NMR (C₆D₆): AMNX-System mit $\delta(P_A) = 6.57$; $\delta(P_M) = -1.89$ (Me₂P- *trans* C₆H₅); $\delta(P_N) = -3.54$; $\delta(P_X) = -11.18$ (Me₂P- *trans* H); $cis\text{-}^2J(P_AP_M) = -23.0$, $trans\text{-}^2J(P_AP_N) = 265.3$, $cis\text{-}^2J(P_AP_X) = -26.8$, $cis\text{-}^2J(P_MP_N) = -26.5$, $cis\text{-}^2J(P_MP_X) = -21.3$, $cis\text{-}^2J(P_NP_X) = -27.4$ Hz (Zuordnung von P_A und P_N zu Me₂PCH₂- und PMe₃ unsicher).

(*sip*₃)(Me₂PCH₂)RuH (**15**) durch Reduktion von **6** in *p*-Xylol. Der Metallalahe-

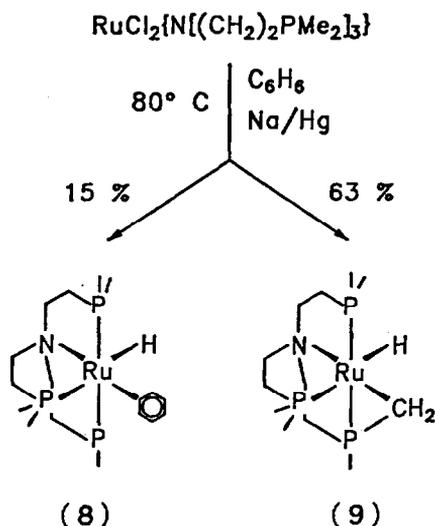
terocyclus war auf dem oben für **13** und **14** angegebenen Wege aus 1.10 g (2.13 mmol) **6** durch Umsetzung mit Natriumamalgam in siedendem *p*-Xylol in einer Ausbeute von 600 mg (63%) als beigebraunes Pulver zugänglich. Gef.: C, 35.13; H, 8.18. C₁₃H₃₆P₄RuSi (445.48) ber.: C, 35.05; H, 8.15%. ¹H-NMR (C₆D₆): δ = -9.14 (ddt, *trans*-²J(PH) = 80.1, *cis*-²J(PH) = 24.8, *cis*-²J(P₂H) = 26.3 Hz, Ru-H); -0.45 (br, RuCH₂PMe₂); 0.05 (s, CH₃-); 0.6-1.0 (m, PCH₂-); 1.1-1.8 (m, (CH₃)₂P-). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = -23.96 (m, RuCH₂PMe₂). ³¹P-NMR (C₆D₆): ABCX-Signal mit δ(P_A) = 14.42 (Me₂P- *trans*-Me₂PCH₂Ru); δ(P_B) = 8.69 (Me₂P- *trans*-RuCH₂-); δ(P_C) = -3.30 (Me₂P- *trans*-H); δ(P_X) = -31.21 (Me₂PCH₂Ru); *cis*-²J(P_AP_B) = -11.1, *cis*-²J(P_AP_C) = -26.9, *trans*-²J(P_AP_X) = 192.6, *cis*-²J(P_BP_C) = -49.6, *cis*-²J(P_BP_X) = -27.0, *cis*-²J(P_CP_X) = -38.5 Hz.

Ergebnisse und Diskussion

Die für die hier beschriebenen Untersuchungen benötigten Ausgangsverbindungen waren durch Umsetzung geeigneter Monophosphan-Komplexe mit einer äquimolaren Menge des jeweiligen Oligophosphans in siedendem Toluol in guten Ausbeuten zugänglich. So lieferte die Substitution der PPh₃-Liganden von (Ph₃P)₃RuCl₂ [13] bzw. (Ph₃P)₃OsCl₂ [15] durch den tetratertiären pp₃-Liganden P(*o*-C₆H₄PMe₂)₃ [9] die Dichloro-Derivate (pp₃)RuCl₂ (**1**) und (pp₃)OsCl₂ (**2**). Mit dem aus handelsüblichem [HN(CH₂CH₂Cl)₃]Cl und Lithiumdimethylphosphid im molaren Verhältnis 1 : 4 direkt zugänglichen np₃-Hybridsystem N(CH₂CH₂PMe₂)₃ wurde auf gleichem Wege (np₃)RuCl₂ (**3**) erhalten. Die pp₂- und sip₃-Trisphosphane MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂ [10] und MeSi(CH₂PMe₂)₃ [11] bildeten mit (Me₃P)₄RuCl₂ [16] bzw. [(MeO)₃P]₄RuCl₂ [17] entsprechend (pp₂)(Me₃P)RuCl₂ (**4**), (pp₂)[(MeO)₃P]RuCl₂ (**5**) und (sip₃)(Me₃P)RuCl₂ (**6**). Während für **1-3** und auch für **6** eine *cis*-oktaedrische Koordinationsgeometrie aufgrund des tripodalen Zuschnitts der pp₃-, np₃- und sip₃-Liganden zwingend ist, bestehen für **4** und **5** wegen des flexiblen Charakters des pp₂-Chelatphosphans die strukturellen Alternativen einer *mer,cis*-, *mer,trans*- oder *fac,cis*-Anordnung des Triphosphans und der Chloroliganden um das zentrale Rutheniumatom. Von diesen erweist sich nach Auskunft der ³¹P-NMR-Spektroskopie und einer an **5** exemplarisch durchgeführten Röntgenstrukturanalyse (s. Experimentalteil sowie [14*]) allein die *mer,trans*-Konfiguration als zutreffend.

Überraschenderweise verliefen alle Anstrengungen, den Rutheniumkomplex **1** auf reduktivem Wege mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Arylhydriden (pp₃)RuH(Ar) umzusetzen, ergebnislos: während sich die Dichloroverbindung bei Raumtemperatur gegenüber Natriumamalgam in Gegenwart von Benzol, Toluol oder Xylenen noch als völlig inert erwies, führten entsprechende Reduktionsversuche bei höheren Temperaturen (> 50 °C) selbst bei relativ kurzer Reaktionsdauer (ca. 3 h) unter rascher Schwarzfärbung der Ansätze zur vollständigen Zersetzung. Vor diesem Hintergrund erstaunlich leicht verlief dagegen die Amalgam-Reduktion des Osmiumkomplexes **2** in Benzol, die schon bei Raumtemperatur in brauchbarer Ausbeute zum *cis*-Hydridophenyl-Derivat (pp₃)OsH(C₆H₅) (**7**) führte.

Entsprechende Metallierungsreaktionen ließen sich für die Verbindungen **5** und **6** beobachten, deren wiederum in Benzol durchgeführte Reduktion die *cis*-Arylhydride *fac*-(pp₂)[(MeO)₃P]RuH(C₆H₅) (**13**) und (sip₃)(Me₃P)RuH(C₆H₅) (**14**) erbrachte. Die *faciale* Koordination des MeP(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₂-Liganden in **13** folgt dabei



Schema 1

aus den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindung, in denen die Ru-H- und die Ru-P(OMe)₃-Multipletts durch starke Kopplungen zu jeweils *trans*-ständigen P-Kernen charakterisiert sind: $\text{trans-}^2J(\text{PH}) = 75$, $\text{trans-}^2J(\text{PP}) = 403$ Hz (siehe Experimentaltteil).

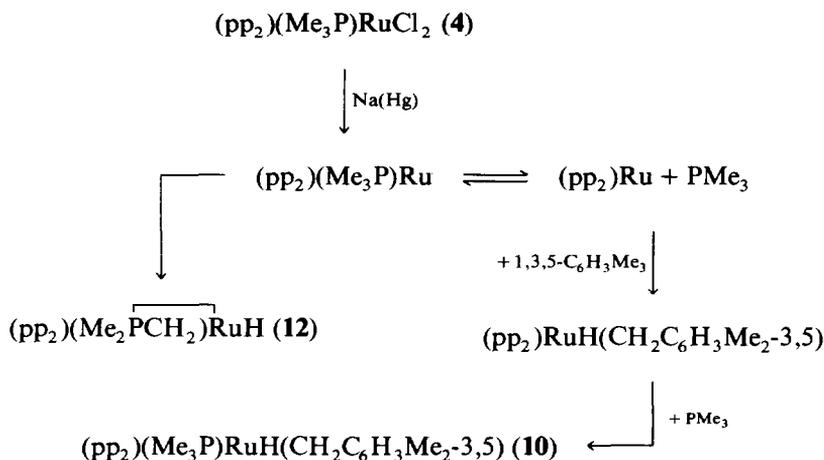
Die Komplexe **7**, **13** und **14** sind Vertreter einer inzwischen recht umfangreichen Klasse solcher Arylhydrido-Derivate *cis*-L₄MH(Ar) des Rutheniums und Osmiums, welche auf dem Wege einer intermolekularen C-H-Spaltung aus aromatischen Kohlenwasserstoff-Molekülen und reduktiv erzeugten *cis*-ungesättigten *in situ*-Intermediaten ML₄-d₈ erhalten werden können. Beispielhaft genannt seien in diesem Zusammenhang neben [P(CH₂CH₂CH₂PMe₂)₃]RuH(Ar) [1,3,4] vor allem die Chelatkomplexe (Me₂PCH₂PMe₂)₂RuH(Ar) [18] und (Me₂PCH₂CH₂PMe₂)₂-RuH(Ar) [19], die phosphan/phosphit-substituierten Arylhydride (Me₃P)₂(MeO)₃-P]₂MH(Ar) mit M = Ru oder Os [20] sowie der Osmiumkomplex (Me₃P)₄OsH(C₆H₅) [21].

Die der intermolekularen oxidativen C-H-Addition freier Kohlenwasserstoffe an unterkoordinierte Übergangsmetallkomplex-Fragmente häufig entgegenstehende intramolekulare Cyclometallierung von Ligand-C-H-Bindungen läßt sich als Konkurrenzreaktion bei der Reduktion der vom np₃-Liganden N(CH₂CH₂PMe₂)₃ gestützten Dichloroverbindung **3** beobachten: Bringt man diesen Komplex in siedendem Benzol mit Natriumamalgam zur Reaktion, so isoliert man das auf intermolekularem Wege gebildete Metallierungsprodukt (np₃)RuH(C₆H₅) (**8**) neben dem intramolekular geschlossenen Metallacyclus [(Me₂PCH₂CH₂)₂NCH₂CH₂P(Me)CH₂]RuH (**9**) im ungefähren Verhältnis 1:4 (Schema 1). Die beiden Komplexverbindungen lassen sich aufgrund ihres unterschiedlichen Löslichkeitsverhaltens leicht trennen: Das Phenylhydrid **8** löst sich gut in Hexan, während das cyclometallierte Derivat **9** in nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen praktisch unlöslich ist. Sowohl in **8** ($\text{trans-}^2J(\text{PH}) = 88$ Hz) als auch in **9** ($\text{trans-}^2J(\text{PH}) = 52$ Hz) ist der Hydridoligand *trans*-ständig zu einem terminalen Me₂P-Substituenten des np₃-Chelatphosphans angeordnet, wobei die für **9** beobachtete relativ niedrige

trans-H–Ru–P-Kopplungskonstante auf eine starke Verzerrung der oktaedrischen Koordinationsgeometrie hinweist. ^{31}P -NMR-spektroskopisch manifestiert sich das dreigliedrige cyclische Strukturfragment des Moleküls **9** ($\delta(\text{P}) = -19.1$) im Vergleich mit der zum Ring-P-Atom *trans*-ständigen nichtmetallierten Me_2P -Gruppierung ($\delta(\text{P}) = 65.8$) durch einen höchst charakteristischen "Ring-Beitrag" [22] zur chemischen Verschiebung von ca. 85 ppm zu hohem Feld.

In dem bei Reaktionsführung in siedendem Benzol beobachteten Überwiegen des Ringschluß-Produktes **9** drückt sich die entropische Bevorzugung der Cyclometallierung gegenüber der bimolekularen C–H-Spaltung nichtkoordinierter Kohlenwasserstoff-Substrate aus (vgl. hierzu auch [23]), die naturgemäß vor allem bei vergleichsweise hoher Temperatur ins Gewicht fällt. Durch Absenken der Reaktionstemperatur sollte sich daher die intermolekulare C–H-Aktivierung begünstigen lassen, was sich tatsächlich demonstrieren läßt: Bei Reduktion von **3** in Benzol bei ca. 25 °C (mit entsprechend längerer Umsetzungszeit) steigt das Verhältnis der isolierten Produktausbeuten an **8** und **9** von ursprünglich 1:4 auf etwa 1:1! Das Phenylhydrid kann bei Raumtemperatur oder leicht darunter sogar seinerseits überwiegen bzw. ausschließlich gebildet werden, wie wir kürzlich auch am Beispiel der Amalgam-Reduktion der mit **3** eng verwandten Dichloroverbindung $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]\text{RuCl}_2$ in Benzol zeigen konnten: Trotz der Gegenwart der in *ortho*-Stellung besonders leicht cyclometallierbaren Phenyl-Reste im Chelatliganden wird $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]\text{RuH}(\text{C}_6\text{H}_5)$, nicht aber $[(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-}]\text{RuH}$ erhalten, wenn bei niedriger Temperatur gearbeitet wird [6]. In diesem Zusammenhang verdient festgehalten zu werden, daß das mit den für diese Reduktionen zu vermutenden *cis*-ungesättigten Intermediaten $(\text{np}_3)\text{Ru}^0$ ($\text{np}_3 = \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$) isoelektronische $16e$ -Teilchen $[(\text{np}_3)\text{Rh}^{\text{I}}]^+$ ($\text{np}_3 = \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$) eine ganz ähnliche Temperaturabhängigkeit seiner Metallierungsreaktionen zeigt: Wird es aus $[(\text{np}_3)\text{RhH}(\text{CH}_3)]^+$ durch thermische Methan-Eliminierung in siedenden $\text{C}_6\text{H}_6/\text{THF}$ -Gemischen freigesetzt, so stabilisiert es sich ausschließlich durch *ortho*-Metallierung zu $\{[(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-}]\text{RhH}\}^+$; bei 20 °C entstehen das *ortho*-metallierte Derivat und der intermolekular gebildete Hydridophenyl-Komplex $[(\text{np}_3)\text{RhH}(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$ im Verhältnis 3:1; bei 5 °C schließlich wird nur noch das Benzol-C–H-Spaltungsprodukt erhalten [24].

Die Reduktion von $(\text{pp}_2)(\text{Me}_3\text{P})\text{RuCl}_2$ (**4**) verlief auf den ersten Blick recht unübersichtlich. Zwar wiesen die aus Umsetzungen des Komplexes mit Natriumamalgam in siedendem Benzol isolierten Produkte durchaus NMR-Merkmale auf, die mit der Bildung eines C_6H_5 -H-Spaltungsproduktes $(\text{pp}_2)(\text{Me}_3\text{P})\text{RuH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ zu vereinbaren waren [25*]; gleichzeitig zeigten unstrukturierte RuH-Signale und stark überlagerte ^{31}P -NMR-Spektren allerdings eine extensive Gemischbildung an. Da aus vorangegangenen eigenen Untersuchungen an dem mit $[\text{MeP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2](\text{Me}_3\text{4-P})\text{RuCl}_2/\text{Na}(\text{Hg})/\text{Ar-H}$ eng verwandten Reaktionssystem $[\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3]\text{RuCl}_2/\text{Na}(\text{Hg})/\text{Ar-H}$ nun bekannt war, daß Reduktionen in solchen Aromaten, welche wie *p*-Xylol oder Mesitylen nur benzyliche oder abgeschirmte *ortho*-ständige C–H-Bindungen aufweisen, keine oxidative Addition von Solvens-C–H-Bindungen erfolgt [4], wurde das Dichlorid **4** auch in dem gegen Metallierungen durch L_4Ru^0 -Komplexeinheiten resistenten Lösemittel 1,3,5- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$ in der Hitze (90 °C) reduziert, um auf diese Weise die Reaktion möglichst gezielt in Richtung eines Cyclometallierungsproduktes wie z.B. $(\text{pp}_2)(\text{Me}_2\text{PCH}_2)\text{RuH}$ (**12**) zu lenken.



Schema 2

Die Ring-Verbindung 12 wird unter diesen Bedingungen tatsächlich beobachtet (47% Ausb.; $\delta(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{Ru}) = -33.35$); allerdings entsteht als Nebenprodukt in 24% isolierter Ausbeute unter $sp^3\text{-C-H}$ -Spaltung überraschend auch das Benzylhydrid $(\text{pp}_2)(\text{Me}_3\text{P})\text{RuH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-3,5})$ (10), das $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch u.a. durch Singulett-Signale bei $\delta = 2.29$ ($-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$) und $\delta = 6.91$ (Aryl-H-4) bzw. 7.41 (Aryl-H-2 und -H-6) sowie durch ein P-gekoppeltes Multiplett um $\delta = 2.8$ (RuCH_2-) ausgewiesen ist; $sp^2\text{-C-H}$ -Addition unter Bildung von $(\text{pp}_2)(\text{Me}_2\text{P})\text{RuH}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6})$ erfolgt hingegen erwartungsgemäß nicht.

Insertionen von Übergangsmetallkomplex-Fragmenten in benzyliche C-H-Bindungen setzen nach gegenwärtigem Kenntnisstand eine gute Zugänglichkeit des betreffenden Zentralmetalls voraus und sind insofern nur für extrem entblößte 14e-Fragmente wie $(\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PCy}_2)\text{Pt}^0$ [26] und (in diesem Zusammenhang besonders interessant!) $(\text{Me}_3\text{P})_3\text{Os}^0$ [27] gut dokumentiert. Es war daher anzunehmen, daß der aus $(\text{pp}_2)(\text{Me}_3\text{P})\text{RuCl}_2$ reduktiv freigesetzte 16e-Rumpf $(\text{pp}_2)(\text{Me}_3\text{P})\text{Ru}^0$ sich einerseits durch Cyclometallierung unter Bildung von 12 zu stabilisieren vermag, andererseits durch Dissoziation seines PMe_3 -Liganden aber auch einen Weg zum 14e-Intermediat $(\text{pp}_2)\text{Ru}^0$ öffnet, welches seinerseits dann unter oxidativer $\text{H-CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ -Addition und nachfolgender Wiederanlagerung von PMe_3 zu 10 durchreagieren kann (Schema 2).

In Übereinstimmung mit diesen Vorstellungen wird bei weitgehender Unterdrückung des Dissoziationsvorganges " $(\text{pp}_2)(\text{Me}_3\text{P})\text{Ru} \rightleftharpoons (\text{pp}_2)\text{Ru} + \text{PMe}_3$ " durch Reduktion von 4 in Mesitylen/ PMe_3 (1 : 1) im geschlossenen Rohr nur das metallacyclische Stabilisierungsprodukt der tetrakoordinierten Zwischenstufe $(\text{pp}_2)(\text{Me}_3\text{P})\text{Ru}^0$, $(\text{pp}_2)(\text{Me}_2\text{PCH}_2)\text{RuH}$ (12), isoliert.

Andererseits ist es aber auch möglich, die PMe_3 -Abspaltung zu forcieren, indem man das dissoziationslabile Trimethylphosphan während der Amalgam-Reduktion im Argon-Strom verbläst. In diesem Fall muß man allerdings das dann zwar bevorzugt gebildete, koordinativ aber noch ungesättigte intermolekulare C-H-Addukt $(\text{pp}_2)\text{RuH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-3,5})$ absättigen, um es gegen Folgereaktionen, die letztlich zum völligen Abbau des Teilchens führen, hinreichend zu stabilisieren. Zu solchen Zwecken hatten Vrieze und Mitarbeiter schon früher mit großem Erfolg

Stickstoff-Basen benutzt. Diese Autoren konnten z.B. zeigen, daß Tri-(*t*-butyl)phosphan von $\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4$ dann besonders glatt metalliert wird, wenn die Reaktanden in Gegenwart von 4-Picolin in siedendem Hexan umgesetzt werden: Das koordinative ungesättigte Primärprodukt, vermutlich $\text{IrH}(\text{Cl})(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)(\text{C}_8\text{H}_{14})$, wird dann als sehr stabiles $\text{IrH}(\text{Cl})(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)(\text{NC}_5\text{H}_4\text{Me-4})_2$ festgelegt [28]. Folgt man diesem Wege und reduziert das Dichlorid **4** in Gegenwart von 4-Picolin in heißem Mesitylen unter Durchleiten von Argon, erhält man folgerichtig $(\text{pp}_2)(4\text{-MeC}_3\text{H}_4\text{N})\text{RuH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-3,5})$ (**11**), welches sich von dem durch eine *fac*-Anordnung seines pp_2 -Liganden gekennzeichneten verwandten Komplex $(\text{pp}_2)(\text{Me}_3\text{P})\text{RuH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-3,5})$ (**10**) durch eine *mer*- pp_2 -Koordination abhebt. Der Grund hierfür dürfte in der bevorzugten Anordnung des sehr starken *trans*-Einfluß-Liganden H^- gegenüber dem am schwächsten auf *trans*-Positionen einwirkenden Donor im Molekül **11**, 4-MeC₃H₄N, zu suchen sein.

14e-Rümpfe des Typs $\text{ML}_3\text{-}d_8$ weisen vermutlich eine angenähert T-förmige Koordinationsgeometrie [29] auf. Diese vermag das pp_2 -Triphosphan $\text{MeP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2$ an einem Ruthenium(0)-Zentrum ohne größere Ringspannung zu tolerieren. Für den weniger flexiblen tripodalen sip_3 -Liganden $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ gilt dies nicht. Wird daher $(\text{sip}_3)(\text{Me}_3\text{P})\text{RuCl}_2$ (**6**) ähnlich wie $(\text{pp}_2)(\text{Me}_3\text{P})\text{RuCl}_2$ (**4**) in Mesitylen in *p*-Xylol reduziert, ergibt sich kein Anhalt für den Ablauf einer oxidativen H-CH₂C₆H₄Me-4-Addition an das Rutheniumatom. Vielmehr erhält man ausschließlich das erwartete Ringschluß-Derivat $(\text{sip}_3)(\text{Me}_2\text{PCH}_2)\text{RuH}$ (**15**) ($\delta(\text{Me}_2\text{PCRu}) = -31.21$).

Die durch diese Befunde nachgewiesene unterschiedliche Reaktivität der Zwischenstufen $(\text{pp}_2)\text{Ru}^0/\text{PMe}_3$ einerseits und $(\text{sip}_3)(\text{Me}_3\text{P})\text{Ru}^0$ andererseits unterstreicht ein weiteres Mal die Bedeutung von 14e-Fragmenten [26,27] für die intermolekulare Aktivierung benzyli-scher C-H-Bindungen.

Dank

Unser Dank gilt der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur und Bemerkungen

- 1 M. Antberg und L. Dahlenburg, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 274; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 260.
- 2 M. Antberg und L. Dahlenburg, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) C 67.
- 3 M. Antberg, L. Dahlenburg, K.-M. Frosin und N. Höck, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 859.
- 4 L. Dahlenburg und K.-M. Frosin, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 865.
- 5 L. Dahlenburg, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 36 (1988) 899.
- 6 L. Dahlenburg, K.-M. Frosin, S. Kerstan und D. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 407 (1991) 115.
- 7 C. Becker, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1990.
- 8 (a) J.G. Verkade, *Coord. Chem. Rev.*, 9 (1972/1973) 1; (b) R.J. Goodfellow, B.F. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 1676; (c) M.V. Baker, L.D. Field, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 2010.
- 9 D. Werner und L. Dahlenburg, *Z. Naturforsch. B*, 42 (1987) 1110.
- 10 M. Antberg, C. Prengel und L. Dahlenburg, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 4170.
- 11 H.H. Karsch und A. Appelt, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1399.
- 12 K. Issleib und A. Tzschach, *Chem. Ber.*, 93 (1969) 1852.
- 13 P.S. Hallman, T.A. Stephenson und G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, 12 (1970) 237.

- 14 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55041, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 15 P.R. Hoffman und K.G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 4221.
- 16 J. Gotzig, R. Werner und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 290 (1985) 99.
- 17 W.J. Sime und T.A. Stephenson, *J. Organomet. Chem.*, 161 (1978) 245.
- 18 P. Palma-Ramirez, D.J. Cole-Hamilton, P. Pogorzalet und J. Canipora, *Polyhedron*, 9 (1990) 1107.
- 19 C.A. Tolman, S.D. Ittel, A.D. English und J.P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 4080.
- 20 H. Werner und J. Gotzig, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) 73.
- 21 P.J. Desrosiers, R.S. Shinomoto und T.C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 7964.
- 22 P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 229.
- 23 P.O. Stoutland, R.G. Bergman, S.P. Nolan und C.D. Hoff, *Polyhedron*, 7 (1988) 1429.
- 24 C. Bianchini, D. Masi, A. Meli, M. Peruzzini und F. Zanobini, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 6411.
- 25 Im ^{13}C -NMR-Spektrum z.B. ließ sich der Phenylligand anhand folgender Resonanzen identifizieren: $\delta = 148.99$ (*ortho*), 154.73 (*ortho*) und 172.01 (*ipso*); bezüglich der für die Hydridophenyl-Derivate **13** und **14** beobachteten ähnlichen Signallagen vgl. den experimentellen Abschnitt.
- 26 M. Hackett und G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 1449.
- 27 R.S. Shinomoto, P.J. Desrosiers, T.G.P. Harper und T.C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 704.
- 28 S. Hietkamp, D.J. Stufkens und K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, 139 (1977) 189.
- 29 S. Komiya, T.A. Albright, R. Hoffman und J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 7255.