

*Journal of Organometallic Chemistry*, 438 (1992) 309–317  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22768

## Reaktionen von $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{OMe})]_2$

### XIII \*. Pentaalkylcyclopentadienyl Ru und Rh Alkoxo-, Hydroxo- und Thiolato-Komplexe

U. Kölle, A. Hörnig und U. Englert

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Prof.-Pirlet.-Str. 1, W-5100 Aachen (Deutschland)*

(Eingegangen den 26. Februar 1992)

#### Abstract

Reaction of the binuclear Ru methoxo complexes  $[\text{Cp}^*(\wedge)\text{Ru}(\text{OMe})]_2$  (**1**) (a:  $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ , b:  $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ ) with DPPM gives the DPPM bridged dinuclear alkoxo complexes. Exchange of bridging alkoxo groups for OH and SH respectively yields novel dinuclear hydroxo- and thiolato complexes  $[\text{Cp}^*(\wedge)\text{Ru}(\text{OH})]_2(\text{DPPM})$  (**4a, b**) and  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{SH})]_2(\text{DPPM})$  (**7**), respectively. **4b** was characterized by single crystal X-ray structure determination. Compared to **1** a flattening of the central Ru–O–Ru–O-rhombus along with a larger Ru–O–Ru angle (106 *vs.* 89.5°), widened Ru–O bonds (2.159 *vs.* 2.055 Å) and a concomitantly larger Ru–Ru separation (3.448 *vs.* 2.954 Å) was observed. The reaction leading to **1** was transferred to Rh to give the novel dinuclear diamagnetic  $\text{Rh}^{\text{II}}$  complex  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{OMe})]_2$  (**8**) whose hydrolysis was also studied.

#### Zusammenfassung

Umsetzung der zweikernigen Ru-Methoxo-Komplexe  $[\text{Cp}^*(\wedge)\text{Ru}(\text{OMe})]_2$ , (**1**) (a:  $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ , b:  $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ ) mit DPPM liefert die DPPM verknüpften Zweikernkomplexe. In diesen wird unter Erhalt des Molekülgerüsts hydrolytisch die Methoxogruppe gegen OH bzw. SH zu den neuen Hydroxo- bzw. Thiolato-Komplexen  $[\text{Cp}^*(\wedge)\text{Ru}(\text{OH})]_2(\text{DPPM})$ , (**4a, b**) bzw.  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{SH})]_2(\text{DPPM})$  (**7**) ausgetauscht. Von **4b** wurde die Molekülstruktur durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt. Gegenüber **1** beobachtet man eine Einebnung des zentralen Ru–O–Ru–O-Vierecks mit aufgeweitetem Ru–O–Ru-Winkel (106 gegenüber 89.5°) verlängertem Ru–O- (2.159 gegenüber 2.055 Å) und entsprechend größerem Ru–Ru-Abstand (3.448 gegenüber 2.954 Å). Die Bildungsreaktion von **1** wurde auf Rh übertragen und lieferte den neuen zweikernigen diamagnetischen  $\text{Rh}^{\text{II}}$ -Komplex  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{OMe})]_2$  (**8**) dessen Hydrolyse ebenfalls untersucht wurde.

---

Metallorganisch substituierte Alkoxo-, Hydroxo- und Aqua-Komplexe der Übergangsmetalle stellen insofern interessante Verbindungen dar, als sie zwei

---

Correspondence to: Dr. U. Kölle.

\* XII. Mitteilung, siehe Lit. 1.

gegensätzliche Prinzipien enthalten: C-gebundene ( $\pi$ -) Liganden, typisch für ein weiches Metallzentrum in niedriger Oxidationsstufe, und OR-Gruppen, charakteristisch für Metalle in mittlerer bis hoher Oxidationsstufe. Durch große Reaktivität zeichnen sich in besonderem Maße die Pt-Metalle aus, die, ihrer größeren Elektronegativität wegen, weniger zur Ausbildung der polaren M–O-Bindung neigen, als dies für die Elemente links im *d*-Block der Fall ist. Als Folge tritt einerseits leicht elektrophile Abspaltung der OR-Gruppe ein, andererseits zeichnen sich sowohl Hydroxide als auch Alkoxide durch eine große Bereitschaft zur Bildung von Hydriden aus [2].

Wir haben uns in der letzten Zeit mit Reaktionen von Cp\*<sup>+</sup>Ru-Alkoxoverbindungen [Cp\*(<sup>+</sup>)Ru(OR)]<sub>2</sub> (**1**) (**a**: Cp\* =  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>, **b**: Cp\* =  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et, R = Me, Et, Pr, Bu) beschäftigt [3] und diese Untersuchungen jetzt auf Rh-Derivate sowie auf die Hydrolyseprodukte der Alkoxo-Komplexe des Ru und Rh ausgedehnt.

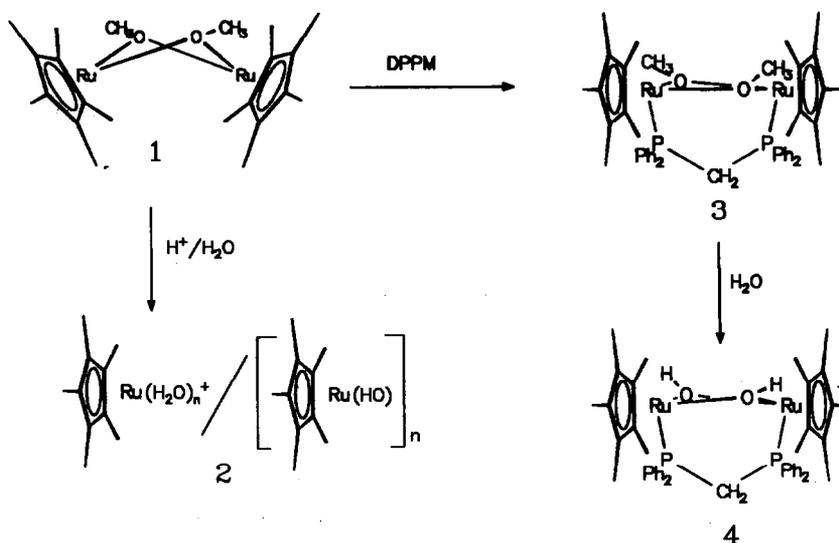
### A. Ru-Verbindungen

Die Komplexe **1**, von denen das Methylderivat strukturell charakterisiert wurde [4,5], stellen O-verbrückte, aufgefaltete Dimere dar, die trotz einer 16 VE-Konfiguration keine oder allenfalls eine sehr schwache Ru–Ru-Wechselwirkung (Ru ··· Ru 295 pm) aufweisen. Die Thioanaloge [6] sind entsprechend gebaut mit ähnlichem Ru ··· Ru-Abstand.

Hydrolyse von **1** in luftfreier wässriger Säure (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, HBF<sub>4</sub>) liefert eine gelbbraune Lösung, die ihre Farbe bei Luftzutritt nach dunkler gelb ändert. Aus dem nichtoxidierten Hydrolysat läßt sich nach Rühren mit etwas Benzol mit PF<sub>6</sub><sup>−</sup> das Sandwichkation [Cp\*<sup>+</sup>Ru(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)]PF<sub>6</sub> in guter Ausbeute ausfällen. Dies zeigt, daß die wäßrige Lösung einen hydratisierten Aqua-Komplex [Cp\*<sup>+</sup>Ru(H<sub>2</sub>O)<sub>*m*</sub>]<sup>+</sup> oder Cp\*<sup>+</sup>Ru(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>*n*</sub> enthalten muß. Ein solcher war auch früher von uns elektrochemisch in wäßriger Lösung nachgewiesen worden [7].

Andererseits kann aus der schwach sauren bis neutralen wäßrigen Lösung mit Pentan ein Produkt extrahiert werden, das durch ein einziges Cp\*<sup>+</sup>- ( $\delta$  1.61, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) bzw. Cp\*<sup>+</sup>-Signal ( $\delta$  1.71, 1.68, s, 1.10, t, 2.25, q, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sowie ein OH-Signal bei  $\delta$  0.28 (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) charakterisiert ist und dem als Neutralkörper die Zusammensetzung [Cp\*<sup>+</sup>Ru(OH)]<sub>*n*</sub> (**2**) zukommen sollte. Demnach geht der neutrale Aqua-hydroxo-Komplex Cp\*<sup>+</sup>Ru(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>*n*</sub> leicht unter Abgabe von koordiniertem Wasser und Oligomerisierung in die organische Phase. Einmal gebildet löst sich **2** nur mit Schwierigkeit und unvollständig wieder in Wasser, was kinetische Gründe haben mag.

Ein einfacher zu charakterisierendes Hydrolyseprodukt erhält man, wenn nicht das Methoxid **1** selbst, sondern das Bis-diphenylphosphinomethan-Addukt von **1**, der Komplex **3**, dem hydrolytischen OMe/OH-Austausch unterzogen wird. Der Austausch geht hier langsamer als in **1** und führt nach Schema 1 zum stabilen und vollständig charakterisierten DPPM-verbrückten Hydroxo-Komplex **4**. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist **4a** durch ein Cp\*<sup>+</sup>-Pseudotriplett bei  $\delta$  1.41 (<sup>4</sup>J(PH) = 0.6 Hz) sowie ein Triplett bei  $\delta$  −2.47 für die OH-Protonen — Kopplung zu zwei äquivalenten P-Atomen (<sup>3</sup>J(PH) = 3.9 Hz) — charakterisiert. Die Lage des Signals bei hohem Feld ist bemerkenswert und spricht für die sterische Abschirmung der OH-Brücken, die jegliche Assoziation und H-Brückenbildung verhindert (vgl.  $\delta$ (H<sub>2</sub>O) in CDCl<sub>3</sub> = 0 ppm!).



Schema 1.

### Molekülstruktur von 4b

Nach Ersatz des  $\text{Cp}^*$  durch einen  $\text{Cp}^-$ -Liganden in **4b** konnten aus Pentan für eine Strukturbestimmung geeignete Kristalle erhalten werden, die allerdings pro Formeleinheit ein fehlgeordnetes Molekül des Lösungsmittels enthalten. Eine ORTEP-Abbildung des Moleküls gibt Fig. 1, eine Auswahl von Bindungsabständen und Bindungswinkeln ist in Tabelle 1 aufgelistet. Die Verbindung **4b** ist neben dem Komplex  $[\text{Cp}^* \text{Ru}(\mu\text{-OEt})(\text{CO})_2]$  (**5**) [5] und einem intern olefin-koordinierten

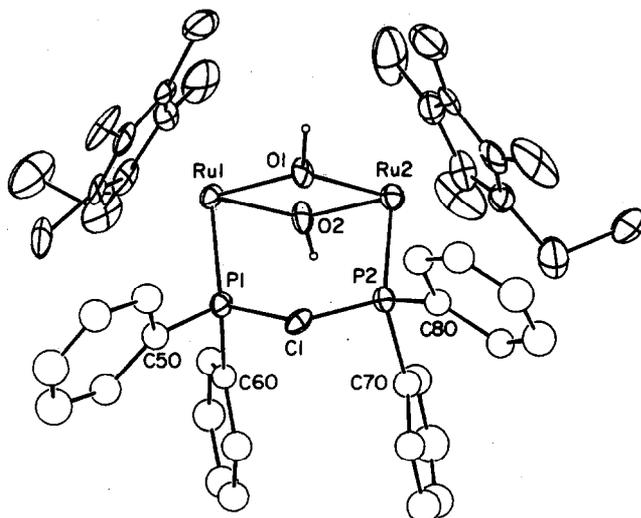
Fig. 1. ORTEP-Darstellung von  $[\text{Cp}^- \text{Ru}(\mu\text{-OH})_2(\text{DPPM})]$  (**4b**).

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungslängen (Å)<sup>a</sup> und Bindungswinkel von **4b** (°)

Ru1-P1	2.289(3)	Ru1-O1	2.158(6)
Ru2-P2	2.301(2)	Ru1-O2	2.178(6)
P1-C1	1.851(9)	Ru2-O1	2.144(6)
P2-C1	1.858(9)	Ru2-O2	2.156(6)
P1-Ru1-O1	86.6(2)	C1-P1-C50	96.8(4)
P1-Ru1-O2	87.2(2)	C1-P1-C60	103.5(4)
P2-Ru2-O1	83.1(2)	Ru2-P2-C1	117.1(2)
P2-Ru2-O2	93.2(2)	Ru1-O1-Ru2	106.5(4)
O1-Ru1-O2	73.6(2)	Ru1-O2-Ru2	106.5(4)
O1-Ru2-O2	74.3(2)		

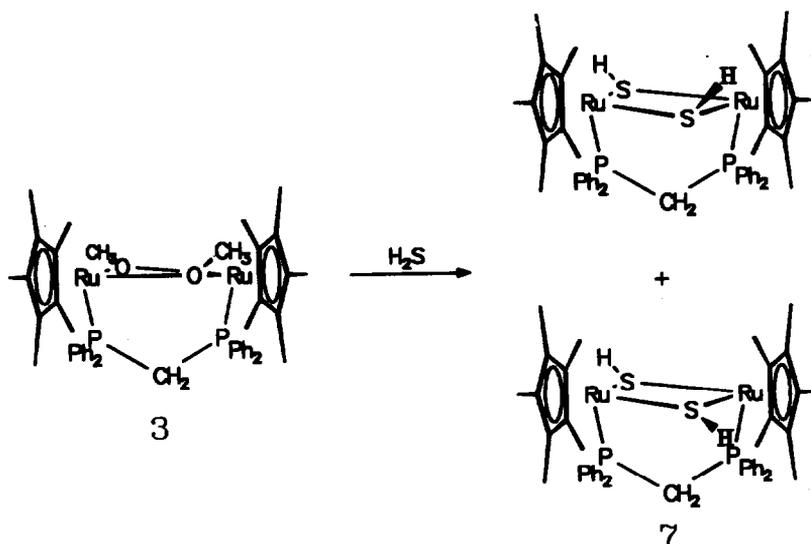
<sup>a</sup> Die Zahlen in Klammern sind geschätzte Standardabweichungen.

dimeren Alkoxid,  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-}\eta^3\text{-(O,C,C')O(CH}_2)_2\text{CH=CH}_2)]_2$  (**6**) [8] das dritte strukturell charakterisierte Beispiel aus der Reihe der O-Verbrückten dimeren CpRu-Komplexe, bei welchem die in **1** freien Koordinationsstellen abgesättigt sind; hier mit dem Unterschied verbrückender OH- statt Alkoxogruppen. Wie in **6**, und angenähert auch in **5**, ist der Ru-O-Ru-O-Vierring planar (Abweichungen 0.076 Å) mit Ru-O-Abständen, die gegenüber **1** wiederum um 0.10–0.12 Å (Ru-O in **1** 2.055 Å, s.o.) verlängert sind. Der Ru ··· Ru-Abstand schließt mit 3.45 Å eine direkte Metall-Metall-Wechselwirkung aus. Die Methylengruppe des verbrückenden DPPM-Liganden liegt 0.7 Å über der Ebene Ru-P ··· P-Ru. Da die zugehörigen Protonen im NMR-Spektrum jedoch als scharfes Triplett erscheinen, ist dieser Teil des Moleküls in Lösung konformativ beweglich. Die OH-Wasserstoffatome wurden 0.65 unter bzw. 0.5 Å über der Ru-O-Ru-O-Ebene lokalisiert, das erstere allerdings mit geringer Genauigkeit.

Die Änderung der Molekülgeometrie von **4** gegenüber **1**, wobei der Ru-Ru-Abstand trotz des verbrückenden Phosphins größer wird, läßt sich wiederum mit dem Verlust von Sauerstoff-Ruthenium  $p_\pi$ -Rückbindung durch die koordinative Absättigung des Ru erklären. Die Ru-O-Abstände in **4** sind mit einem Mittelwert von 2.159 Å sogar noch länger als in den Addukten **5** oder **6** mit nicht verbrückenden Zweielektronenliganden.

Eine analoge Reaktion wie mit Wasser läßt sich auch mit gasförmigem H<sub>2</sub>S durchführen. Dabei entsteht aus **3** das Thioanaloge zu **4**, **7**. Im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum von **7** erscheinen für die Cp\*-Gruppen zwei Signale bei δ 1.55 und 1.47 im Intensitätsverhältnis 1/4, jeweils in Form eines Pseudotripletts gleicher Kopplung (<sup>4</sup>J(PH) = 0.7 Hz). Eine entsprechende Aufspaltung ist als kleine Schultern ebenfalls in den Triplets für die CH<sub>2</sub>-Gruppe des Phosphins sowie für die SH-Protonen zu sehen. Da dieses Muster durch Umkristallisieren, auch durch Zugabe von Base (Et<sub>3</sub>N), nicht geändert wird, die Elementaranalyse die Zusammensetzung aber gut bestätigt, ordnen wir die Aufspaltung einem thermodynamischen Gleichgewicht von *syn/anti*-Isomeren bzgl. der Orientierung der SH-Protonen zu.

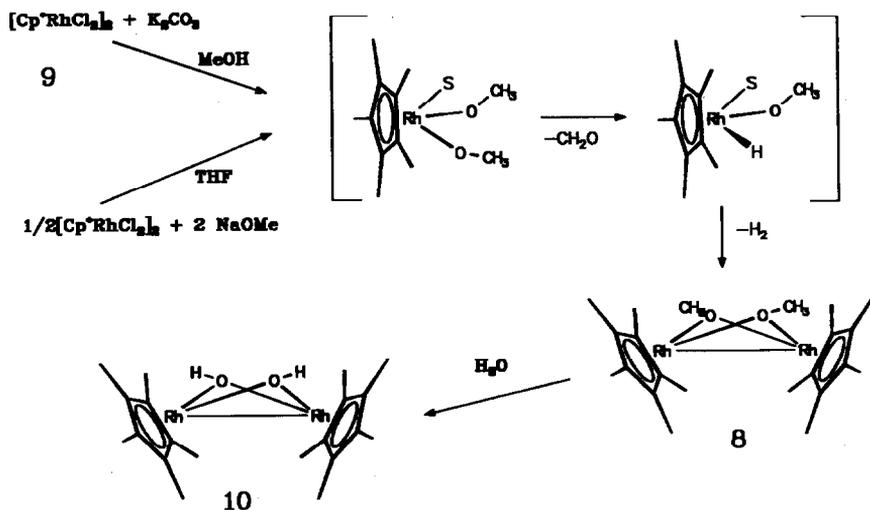
Im Gegensatz hierzu wird bei den koordinativ ungesättigten thiolatverbrückten Zweikernkomplexen  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{SR})]_2$  [**6**] stets nur ein Isomeres (*anti, anti*) beobachtet, da dort das freie Elektronenpaar am Schwefel durch π-Bindung zum Ru sterisch festgelegt ist.



Schema 2.

## B. Rh-Verbindungen

Die zu 1 analoge Rh-Verbindung war bisher nicht bekannt. Die Charakterisierung eines zweikernigen Chlorids,  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\mu\text{-Cl})_2]_2$  [9,10] mit Rh-Rh-Bindung läßt jedoch die Existenz der betr. Methoxo-Verbindung als möglich erscheinen. Wir fanden, daß  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\mu\text{-OMe})_2]_2$  (8) auf dieselbe Weise zugänglich ist wie 1, d.h. durch Umsetzung von  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  (9) in MeOH über festem  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Schema 3.



Schema 3.

Während bei der Bildung von **1** unter entsprechenden Bedingungen eine an der grünen Lösungsfarbe kenntliche gemischtvalente Zwischenstufe  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-X,Y})_3\text{RuCp}^*$  ( $\text{X, Y} = \text{OMe, Cl}$ ) durchlaufen wird, scheint im Falle des Rh zunächst lediglich eine Substitution stattzufinden: sowohl unter den obigen Bedingungen, als auch beim Austausch von  $\text{Cl}^-$  gegen  $\text{MeO}^-$  in **9** in THF entsteht zuerst eine gelbe Lösung, die erst beim vollständigen Abziehen des Lösungsmittels die charakteristische violette Farbe des  $\text{Rh}^{\text{II}}$ -Komplexes annimmt. Die Beobachtung läßt sich nach Schema 3 im Sinne einer primären Substitution zu einem solvensstabilisierten  $\text{Rh}^{\text{III}}$ -Komplex  $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{OMe})_2(\text{S})$  deuten, der bei Entfernung des Solvens S unter Aldehydeliminierung und Wasserstoffabspaltung in **8** übergeht. Es ist uns allerdings weder gelungen, eine Spezies  $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{OMe})_2(\text{S})$  spektroskopisch zu charakterisieren, noch konnten wir eine solche Zwischenstufe durch zugesetztes Phosphin stabilisieren. Auch in Gegenwart von  $\text{PPh}_3$  im Überschuß trat dieselbe spontane Umwandlung beim Trockenziehen der Lösung ein.

Newman und Bergman [11] fanden als Reaktionsprodukt von  $\text{Cp}^*\text{IrCl}_2\text{PPh}_3$  mit NaOEt das Ethoxy-hydrid,  $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{PPh}_3)\text{H}(\text{OEt})$ , d.h. aus einer Alkoxogruppe wird in diesem Falle leicht Aldehyd eliminiert. Es ist denkbar, daß die Reaktion mit **9** einen ähnlichen Verlauf nimmt, wobei intermediäre Alkoxohydride unter Wasserstoffentwicklung zu **8** dimerisieren. Bei der Reaktion von  $\text{Cp}^*\text{RhCl}_2$  mit EtOH in KOH fanden wir keine Ethoxyverbindungen, sondern die bereits von Maitlis u.a. [12] beobachteten dimeren Chloro-Hydrido-Komplexe  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\mu\text{-Cl,H})_3\text{RhCp}^*]^+$ .

Das Produkt **8** ist wie **1** in allen gängigen, auch unpolaren Lösungsmitteln löslich und läßt sich bei tiefer Temperatur als Pulver ausfrieren. Die Lösungen sind mäßig luftempfindlich. Die zweikernige Struktur, die der des dimeren Chloro-Komplexes [9] analog sein dürfte und den Diamagnetismus der Verbindung bedingt, folgt in Lösung aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum mit einer Triplett-Aufspaltung der OMe-Protonen (Kopplung zu zwei Rh-Kernen). Der Austausch des verbrückenden Alkoxids mit  $\text{CD}_3\text{OD}$  ist erwartungsgemäß viel langsamer als in **1**. Additionsreaktionen mit Basen finden nicht statt und Valenzdisproportionierung, wie sie für analoge  $\text{Cp}^*\text{Co}$ -Derivate beobachtet wurde [13], treten mit **8** ebenfalls nicht ein.

Auch der Methoxo-Komplex **8** kann, ähnlich wie **1**, der wässrigen Hydrolyse unterworfen werden. Im NMR-Versuch ist der Austausch an der Bildung von freiem MeOH zu verfolgen. Nach präparativer Aufarbeitung verbleibt ein dunkelvioletter, gut benzol- und mäßig pentanlöslicher Feststoff, **10**, der im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein einziges  $\text{Cp}^*$ -Singulett bei einer etwas anderen chemischen Verschiebung als **8** und sonst keine Signale aufweist. Eine weitergehende Charakterisierung war bisher nicht möglich. Für eine Elementaranalyse erwies sich die Substanz als zu zersetzlich, das Massenspektrum fordert hohe Verdampfungstemperaturen und lieferte nur  $\text{Cp}^*\text{Rh}$ -Fragmente.

## Experimenteller Teil

*Bis[(pentamethylcyclopentadienyl)( $\mu$ -methoxo)]( $\mu$ -bis(diphenylphosphino)methan)-diruthenium(II),  $[(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu\text{-OMe})_2(\mu\text{-}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}_2)]$  (**3a**)*

Es werden 220 mg (0.412 mmol) **1a** und 158 mg (0.412 mmol) Bis-diphenylphosphinomethan (DPPM) 12 h in 30 ml Pentan gerührt. Nach Abdekantieren der

orangegelben Lösung vom gebildeten orangen Niederschlag wird dieser dreimal mit je 25 ml Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Der Niederschlag besteht aus dem Produkt, die Pentanphase enthält überwiegend den einkernigen Komplex  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{OMe})(\text{DPPM})$  ( $^1\text{H-NMR}$ -Daten in Übereinstimmung mit Lit. [3]). Die Ausbeute an **3a** beträgt 270 mg (71%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ ): 1.49 (30H, s,  $\text{Cp}^*$ ); 3.18 (2H, t,  $^2J(\text{H,P}) = 10.0$  Hz,  $\text{CH}_2$ ); 3.98 (6H, s, OMe); 7.00, 7.15 (20H, m, Ph).

*Bis[(pentamethylcyclopentadienyl)( $\mu$ -hydroxo)]( $\mu$ -bis(diphenylphosphino)methan)-diruthenium(II), [( $\text{Cp}^*\text{Ru}$ ) $_2$ ( $\mu$ -OH) $_2$ ( $\mu$ -( $\text{Ph}_2\text{P}$ ) $_2\text{CH}_2$ )] (**4a**)*

270 mg **3a** werden in 10 ml Benzol gelöst und nach Zugabe von 1 ml luftfreiem Wasser 24 h gerührt. Die orange Lösung ändert ihre Farbe nur wenig. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Die Verbindung ist wenig luftempfindlich und mäßig pentanlöslich, Kristallisation einer konzentrierten Pentanlösung bei  $-30^\circ\text{C}$  ergab 240 mg (93%) analysenreines Produkt in Form oranger hexagonaler Plättchen.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ ): 1.41 (30H, pt,  $^4J(\text{H,P})$  0.6 Hz,  $\text{Cp}^*$ ); 3.48 (2H, t,  $^2J(\text{H,P})$  10.6 Hz,  $\text{CH}_2$ ); 6.95, 7.51 (20H, m, Ph);  $-2.74$  (2H, t,  $^3J(\text{H,P})$  3.9 Hz, OH). Anal. Gef.: C, 60.61; H, 6.11.  $\text{C}_{45}\text{H}_{54}\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru}_2$  (891.0) ber.: C, 60.66; H, 6.11%.

*Bis[(tetramethylethylcyclopentadienyl)( $\mu$ -methoxy)]( $\mu$ -bis(diphenylphosphino)methan)diruthenium(II), [( $\text{Cp}^*\text{Ru}$ ) $_2$ ( $\mu$ -OMe) $_2$ ( $\mu$ -( $\text{Ph}_2\text{P}$ ) $_2\text{CH}_2$ )] (**3b**) und Bis[(tetramethylethylcyclopentadienyl)( $\mu$ -hydroxo)]( $\mu$ -bis(diphenylphosphino)methan)diruthenium(II), [( $\text{Cp}^*\text{Ru}$ ) $_2$ ( $\mu$ -OH) $_2$ ( $\mu$ -( $\text{Ph}_2\text{P}$ ) $_2\text{CH}_2$ )] (**4b**)*

Analog zu den Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindungen. Wegen der besseren Pentanlöslichkeit läßt sich **3b** nicht vom einkernigen Komplex  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{OMe})(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}_2$  abtrennen. Es wird das Gemisch beider Komplexe hydrolysiert, wobei sich zu Ende nur **4b** extrahieren läßt.

110 mg [ $\text{Cp}^*\text{Ru}(\mu\text{-OMe})_2$ ] (**1b**) (0.196 mmol) und 75 mg DPPM (0.196 mmol) werden in Pentan zum DPPM-Addukt umgesetzt. Nach Rühren über Nacht wird von einer geringen Menge entstandener Fällung abfiltriert und Pentan am Hochvakuum abgezogen. Nach gründlicher Trocknung verbleiben 220 mg Substanz als Mischung aus **3b** und  $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{OMe})(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}_2$ . Diese werden in 10 ml Benzol gelöst und nach Zugabe von 1 ml Wasser 24 h gerührt. Die Farbe der Lösung ändert sich hierbei nicht wesentlich. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und die Substanz gründlich am Hochvakuum getrocknet. Extraktion mit Pentan liefert eine orange Lösung, aus der **4b** bei  $-50^\circ\text{C}$  analysenrein in Form braunroter, hexagonaler Plättchen kristallisiert. Ausbeute 160 mg (89%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ ): 1.51, 1.59 (24H, 2s), 1.00 (6H, t,  $^3J(\text{H,H})$  7.1 Hz), 1.89 (4H, q,  $\text{Cp}^*$ ); 3.56 (2H, t,  $^2J(\text{H,P})$  10.6 Hz,  $\text{CH}_2$ ); 7.05, 7.61 (20H, m, Ph);  $-2.55$  (2H, t,  $^3J(\text{H,P})$  4.0 Hz, OH).

*Bis[(pentamethylcyclopentadienyl)( $\mu$ -thiolato)]( $\mu$ -bis(diphenylphosphino)methan)-diruthenium(II), [( $\text{Cp}^*\text{Ru}$ ) $_2$ ( $\mu$ -SH) $_2$ ( $\mu$ -( $\text{Ph}_2\text{P}$ ) $_2\text{CH}_2$ )] (**7**)*

Ein Schlenkrohr mit 160 mg **3a** in 10 ml Benzol wird auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt, evakuiert und mit  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas gefüllt. Man läßt auftauen und rührt 4 h bei Raumtemperatur. Es entsteht eine orange Lösung neben einer geringen Menge braunem Feststoff, der abgetrennt wird. Das Lösungsmittel wird abgezogen, das

Produkt mit Pentan extrahiert und durch Kühlen der aufkonzentrierten Lösung auf  $-50^{\circ}\text{C}$  zur Kristallisation gebracht. Ausbeute 150 mg (94%) analysenreines Gemisch der *syn/anti*-Isomeren im Verhältnis 80/20.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ , Majoritätsisomer, Minoritätsisomer): 1.47, 1.55 (30H, pt,  $^4J(\text{H,P})$  0.7 Hz,  $\text{Cp}^*$ ); 3.67 (2H, t,  $^2J(\text{H,P})$  9.7 Hz,  $\text{CH}_2$ ); 6.96, 7.43 (20H, m, Ph);  $-2.77$  (2H, t,  $^3J(\text{H,P})$  11.7 Hz, SH). Anal. Gef.: C, 58.45; H, 5.87;  $\text{C}_{45}\text{H}_{54}\text{S}_2\text{P}_2\text{Ru}_2$  (923.1) ber.: C, 58.55; H, 5.90%.

*Bis[(pentamethylcyclopentadienyl)methoxo]dirhodium (Rh(II)-Rh(II)),  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\mu\text{-OMe})_2$  (8)*

a. *Durch Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  mit  $\text{MeOH}/\text{K}_2\text{CO}_3$ .* 1 g (1.62 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  (9) wird in 20 ml Methanol 3 h lang mit 2 g bei  $200^{\circ}\text{C}$  ausgeheiztem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  gerührt. Von der entstandenen orangen Lösung wird das Lösungsmittel abgezogen und das dabei gebildete violette  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\mu\text{-OMe})_2]$  gründlich am Hochvakuum getrocknet. Man extrahiert mit Pentan bis die zurückbleibenden Salze weitgehend farblos sind und trocknet nach Abziehen des Lösungsmittels die vereinigten Extrakte am Hochvakuum. Ausbeute an violettschwarzem Feststoff 730 mg (84%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ ): 1.65 (30H, s,  $\text{Cp}^*$ ); 3.53 (6H, t,  $^3J(\text{Rh,H})$  0.7 Hz, OMe). MS ( $m/z$ , ( $I_{\text{rel}}$  (%))): 538 (65,  $M^+$ ,  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{OMe})_2]^+$ ), 478 (100,  $[\text{Cp}^*\text{RhH}]_2^+$ ), 373 (58,  $[\text{Cp}_2^*\text{Rh}]^+$ ), 237 (56,  $[\text{Cp}^*\text{Rh-H}]^+$ ). Anal. Gef.: C, 48.85; H, 6.58;  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{ORh}$  (538) ber.: C, 49.08; H, 6.74%.

b. *Durch Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  mit  $\text{NaOMe}/\text{THF}$ .* 100 mg (0.162 mmol) 9 und 35 mg NaOMe (0.65 mmol) werden 12 h in 10 ml THF gerührt. Die zunächst dunkelrote Lösung färbt sich violett. Nach Abziehen des Lösungsmittels erfolgt die Aufarbeitung wie unter (a) Ausbeute 85 mg (97%). Analytische Daten s.o.

*Hydrolyse von  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\mu\text{-OMe})_2]$  (8) mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\mu\text{-OH})_2]$*

100 mg (0.18 mmol) 8 werden in 10 ml Benzol zwei Tage mit 0.5 ml luftfreiem Wasser gerührt. Es entsteht eine violettschwarze Lösung. Nach Abziehen des Lösungsmittels und gründlichem Trocknen am Hochvakuum wird mehrmals mit 10 ml Benzol extrahiert, wobei ein schwarzbrauner Rückstand ungelöst bleibt, der verworfen wird.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ ): 1.84 ppm (s,  $\text{Cp}^*$ ).

### Strukturbestimmung

Die Verbindung **4b** kristallisiert mit einem Molekül Pentan pro Formeleinheit in der Raumgruppe  $P2_1/n$  (No. 14) mit  $a$  18.538(9),  $b$  12.98(1),  $c$  21.248(8) Å,  $\beta$  106.36(3)°,  $V$  4907(9) Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{ber}}$  1.4066 g/cm<sup>3</sup>, Absorptionskoeffizient  $\mu$  7.1 cm<sup>-1</sup>. Gemessen wurde mit Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda$  0.7093 Å, im Winkelbereich 2.0–22.0°. Von 4574 Reflexen hatten 2964  $I > 3\sigma(I)$ . Eine lineare Absorptionskorrektur wurde empirisch nach der  $\Psi$ -scan-Methode durchgeführt. Die Strukturformfaktoren  $F_{\text{calc}}$  wurden auf Sekundärestinktion korrigiert, der Extinktionskoeffizient betrug  $0.939 \cdot 10^{-8}$ . Anhand von 3184 unabhängigen Reflexen mit  $I > 1.0 \sigma(I)$  wurden 125 Atome mit 404 Parametern anisotrop, die C-Atome der Phenylgruppen und die H-Atome in der Strukturformfaktorrechnung isotrop, verfeinert. Gütefaktoren waren  $R$  0.072,  $R_w$  0.077 ( $w = 1/\sigma^2(F_0)$ ). Weitere Daten zur Struktur können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für Technisch-Wissenschaftliche Information, W-7502 Leopoldshafen 2, unter Angabe der CSD No. 56346, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Der Fa. Johnson-Matthey, Reading, England, danken wir für Leihgaben von  $\text{RuCl}_3(\text{aq})$  und  $\text{RhCl}_3(\text{aq})$ .

## Literatur

- 1 XII. Mitteilung siehe U. Kölle, Th. Rütger und W. Kläui, *J. Organomet. Chem.*, 426 (1992) 99.
- 2 W. Tamm und H.E. Bryndza, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 1163.
- 3 (a) U. Kölle und J. Kossakowski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 549; (b) U. Kölle und J. Kossakowski, *J. Organomet. Chem.*, 362 (1989) 383; (c) U. Kölle, B.-S. Kang und U. Englert, *Organometallics*, 11 (1992) 249 und dort angegebene Literatur.
- 4 U. Kölle, J. Kossakowski und R. Boese, *J. Organomet. Chem.*, 378 (1989) 449.
- 5 S.D. Loren, B.K. Campion, R.H. Heyn, T. Don Tilley, B.E. Bursten und K.W. Luth, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 4712.
- 6 U. Kölle, C. Rietmann und U. Englert, *J. Organomet. Chem.*, 423 (1992) C20.
- 7 U. Kölle und W. Kläui, *Z. Naturforsch., Teil B*, 46 (1991) 75.
- 8 U. Kölle, B.-S. Kang und U. Thewalt, *Organometallics*, im Druck.
- 9 P.R. Sharp, D.W. Hoard und C.L. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 2024.
- 10 U. Kölle, *J. Electroanal. Chem.*, 292 (1990) 217.
- 11 (a) L.J. Newman und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 5314; (b) D.P. Klein, G.M. Kloster und R.G. Bergman, *ibid.*, 112 (1990) 2022.
- 12 C. White, A.J. Oliver und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1901.
- 13 U. Kölle und B. Fuß, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 743.