

JOM 24115PC

Preliminary Communication

Cp^{*}Ru-*o*-C₆H₄(EH)₂ (E = O, S) Komplexe. Cp^{*}Ru(μ₂-η⁴-*o*-C₆H₄S₂)RuCp^{*}, ein zweifach überbrückter, einfach valenzungesättigter Ru-Zweikernkomplex. Molekülstruktur von Cp^{*}Ru(μ₂-η⁴-*o*-C₆H₄S₂)(P(OMe₃))RuCp^{*}

A. Hörnig, U. Englert und U. Kölle

Institut für Anorganische Chemie der RWTH-Aachen,
Prof.-Pirlet-Str. 1, D-52062 Aachen (Deutschland)

(Eingegangen den 21. Juli 1993)

Abstract

Reaction of [Cp^{*}Ru(μ-OMe)]₂, **1** with dithiocatechol yields the singly coordinatively unsaturated dinuclear complex Cp^{*}Ru(μ₂-η⁴-*o*-C₆H₄S₂)RuCp^{*} (**7**). Reaction of **7** with P(OMe)₃ gave (Cp^{*}Ru)₂(μ₂:μ₂-S₂C₆H₄(P(OMe)₃)) (**8**). The molecular structure of **8** was determined from single crystal X-ray diffraction (space group *P* $\bar{1}$, *a* = 8.367(2), *b* = 11.723(3), *c* = 17.252(8) Å, α = 94.71(3), β = 93.37(3), γ = 69.46(2)°, *Z* = 2, *R* = 0.056, *R*_w = 0.055) and reveals strong coordination of one Ru center to a double bond of the bridging dithiocatechol ligand. The reactions are contrasted to those of **1** and **2** with catechol to give exclusively π-complexation.

Key words: Ruthenium; Dithiocatechol

Der Cp^(*)Ru Rest kann an funktionelle Aromaten wie Phenol, *o*-Diphenol, Salicylaldehyd bzw. die entsprechenden Thioderivate auf prinzipiell zwei verschiedene Arten koordinieren: über den Arenring als η⁵- oder η⁶-π-Ligand [1], oder über die Donoratome als Brückenliganden in zweikernigen Strukturen analog zu der von [Cp^{*}Ru(μ-OMe)]₂ (**1**) [2]. Bei unseren Umsetzungen von **1** mit Phenol und Phenolderivaten hatten wir bisher stets nur die π-Koordination beobachtet [1]. Wir haben im folgenden diese Reaktionen auf *o*-Diphenole ausgedehnt und dabei auch einen neuen Koordinationmodus gefunden.

Die Umsetzung des Methoxokomplexes **1** mit Brenzcatechin in Gegenwart von Protonsäuren, eine allgemeine Methode zur Darstellung von η⁶-Aromatenkomplexen des Cp^{*}Ru-Restes [1], liefert in 70% Ausbeute das η⁶-Kation [Cp^{*}Ru{C₆H₄(OH)₂}]⁺ (**3**)

[**3**^{*}] (¹H-NMR-Spektrum (Aceton-*d*₆): δ 1.99(Cp^{*}), AA'BB'-System mit δ_A 5.92 und δ_B 5.59, δ_{OH} 9.08).

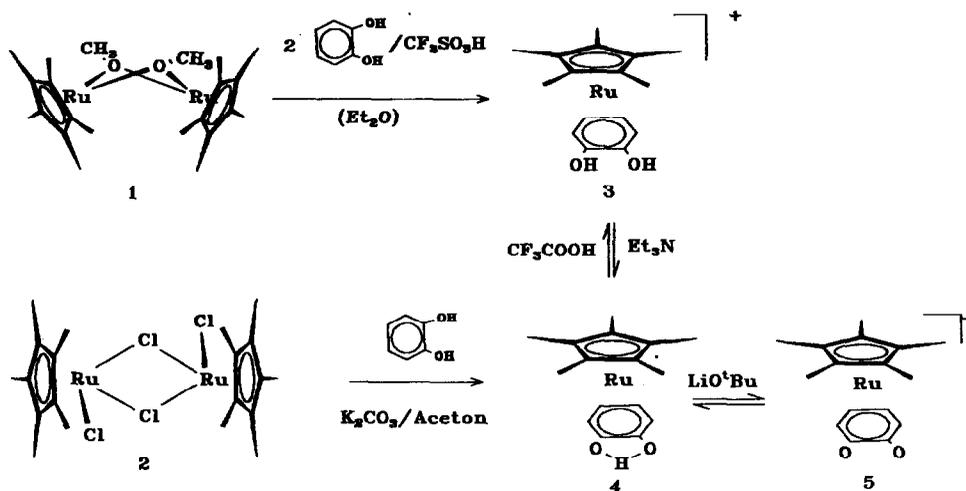
Aus [Cp^{*}RuCl₂]₂ (**2**) und Brenzcatechin entsteht in Gegenwart von festem K₂CO₃, den Bedingungen, unter denen **1** hergestellt wird (aus **2** und K₂CO₃ in MeOH) [4], unter Reduktion von Ru^{III} zu Ru^{II} durch überschüssiges Brenzcatechin mit ca. 30% isolierter Ausbeute der analoge π-Komplex [Cp^{*}Ru(η⁶-C₆H₄O(OH))] mit η⁶-koordiniertem Brenzcatechinat, **4** [5] (¹H-NMR-Spektrum (Aceton-*d*₆): δ 1.81 (Cp^{*}), Aromatenmultiplett 4.79–5.48, δ_{OH} 6.20; MS: *m/z* 346, Hauptfragmentierung ist die Eliminierung von CO₂ unter Bildung von Cp^{*}RuCp⁺). Wie der Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums von **3** in Gegenwart von Et₃N mit dem von **4** zeigt, werden **3** und **4** durch Base bzw. Protonsäure (CF₃COOH) ineinander überführt. Deprotonierung von **4** zum monoanionischen *o*-Chinon-Komplex **5** mit LiO^tBu wurde als NMR-Versuch durchgeführt (Schema 1).

Etwas anders verlaufen die Umsetzungen mit Dithiobrenzcatechin. Der Dichlorokomplex **2** liefert, mit 1,2-Dithiobrenzcatechin über K₂CO₃ in Aceton gerührt, einen violetten, offenbar zweikernigen Komplex mit einem Aren:Cp^{*}-Verhältnis 1:1 und unsymmetrisch koordiniertem Dithiobrenzcatechin, dem wir nach den NMR-Daten (Cp^{*} 1.28, Arenprotonen 6.67, 7.16, 7.61, Verhältnis 2:1:1) die Konstitution **6** [**6**^{*}] zuschreiben. Der Diamagnetismus des Ru^{III}-Komplexes wäre wie in ähnlich gebauten Verbindungen [7] Folge einer Ru–Ru-Bindung. Die Verbindung konnte allerdings nur spektroskopisch charakterisiert werden, da auch nach Chromatographie und mehrmaligem Umfällen eine paramagnetische Begleitverbindung nicht völlig abzutrennen war. Möglicherweise zerfällt **6** langsam in das paramagnetische Monomer Cp^{*}Ru^{III}(η²-S₂C₆H₄) oder steht mit diesem im Gleichgewicht.

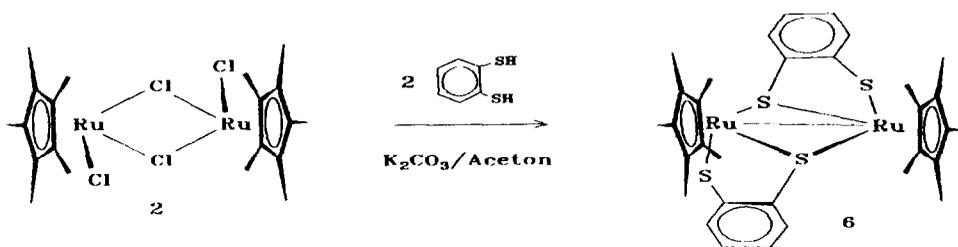
Dagegen reagiert **1** bei Raumtemperatur mit Dithiobrenzcatechin im Molverhältnis 1:1 zu einem höher symmetrischen Produkt **7** [**8**^{*}], welches nach den Analysendaten aus zwei Cp^{*}Ru-Einheiten und einer C₆H₄S₂-Brücke aufgebaut ist. Das ¹H-NMR-Spektrum der orangefarbenen, aus Pentan kristallisierten Substanz zeigt neben zwei Cp^{*}-Singulets (δ 1.47 und 1.98) ein gegenüber dem freien Dithiol wenig verschobenes

Correspondence to: Prof. Dr. U. Kölle.

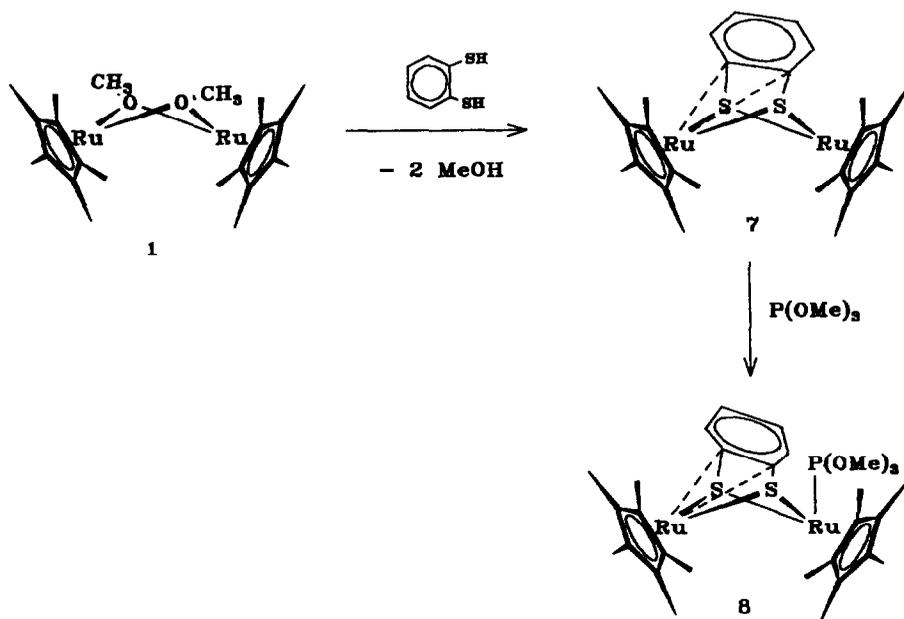
* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.



Schema 1.



Schema 2.



Schema 3.

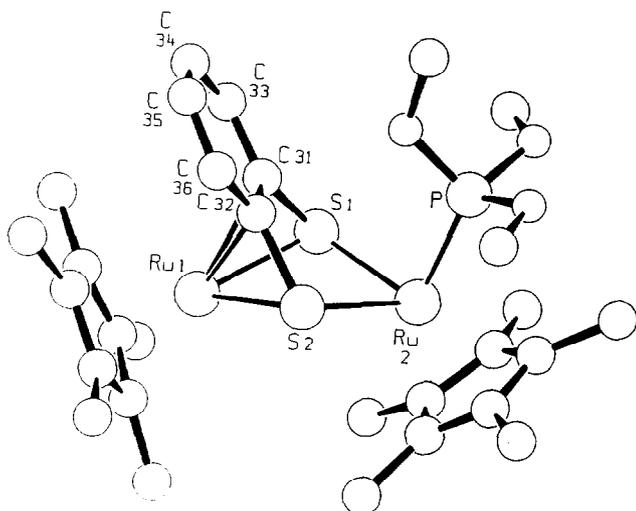


Abb. 1. SCHAKAL-Bild des Moleküls **8**. Abstände (Å) und Winkel (°): Ru(1)–S(1) 2.442(2), Ru(1)–S(2) 2.433(2), Ru(2)–S(1) 2.398(2), Ru(2)–S(2) 2.397(2), Ru(2)–P 2.201(2), C(31)–C(32) 1.42(1), C(31)–C(33), 1.43(1), C(32)–C(36) 1.41(1), C(33)–C(34) 1.38(1), C(34)–C(35) 1.39(1), C(35)–C(36) 1.36(1), S(1)–Ru(1)–S(2) 75.77(7), S(1)–Ru(2)–S(2) 77.27(7), S(1)–Ru(2)–P 95.75(9), S(2)–Ru(2)–P 93.69(8).

AA'BB'-Multiplett (δ 7.55, 6.71) mit einem Integrationsverhältnis Cp^{*}:Aren wie 2:1. Die Cp^{*}-Signale sind auch bei Temperaturerhöhung bis 100°C (80 MHz, Toluol-*d*₆) nicht zur Koaleszenz zu bringen. Das Auftreten nichtäquivalenter Cp^{*}-Protonen hat eine Entsprechung im ¹³C-NMR-Spektrum, wo die beiden *ipso*-C-Atome C31/C32 von δ 131.4 im freien Liganden nach 104.1 ppm im Komplex hochfeldverschoben erscheinen, wohingegen die übrigen C-Atome praktisch lagekonstant sind. Eine Bindung von einem Ru-Atom zu den Atomen C31/C32 des Dithiobenzocatechins wird in der Molekülstruktur des Trimethylphosphit-Additionsproduktes von **7**, **8** beobachtet, s.u., und darf mit Sicherheit ebenso in **7** angenommen werden.

Umsetzung von **7** mit P(OMe)₃ liefert bei Raumtemperatur sofort eine rote Lösung, aus der bei –50°C (Pentan) das Monoaddukt (Cp^{*}Ru)₂(μ_2 : μ_2 -S₂C₆H₄)-P(OMe)₃ (**8**) [9*] kristallisiert. Das ¹H-NMR-Spektrum von **8** zeigt eines der beiden Cp^{*}-Signale durch Phosphorkopplung dublettiert, im ¹³C- und ³¹P-Spektrum werden Signale wie erwartet gefunden.

Die Strukturbestimmung von **8** [10*] zeigt einen zweikernigen Komplex mit zwei von einem Dithiobenzocatechinat überbrückten Cp^{*}Ru-Einheiten (Abb. 1) an welches auf der Areenseite an ein Ru zusätzlich P(OMe)₃ addiert ist. Der Ru–Ru-Abstand läßt mit 3.65 Å keine direkte Wechselwirkung zwischen den Metallen zu. Der Arenring des Dithiobenzocatechins ist stark zu Ru(1) hin geneigt, so daß Abstände Ru(1)–C(31) und Ru(1)–C(32) von 2.208(8) bzw. 2.224(8) Å

resultieren, was als solide Ru–C-Bindung gelten kann. Eine auffällige Bindungsverlängerung C(31)–C(32) (1.42(1) Å) ist nicht zu beobachten. Hingegen ist der mittlere Ru–C_{ring} Abstand für Ru(1) mit 2.16 etwas kürzer als für Ru(2) mit 2.21 Å, was stärkere Rückbindung von Ru(1) in den Cp^{*}-Liganden anzeigt [11]. Die Ru–S Abstände sind mit 2.43 (Ru(1)) bzw. 2.39 (Ru(2)) deutlich länger als in den zu **1** analogen zweikernigen thiolverbrückten Komplexen [Cp^{*}Ru(μ -SR)]₂ (**9**) (Ru–S 2.32 Å) [12]. Ebenfalls weist der Ru–S–Ru–S-Vierring mit einem Interplanarwinkel der S–Ru–S-Ebenen von 148° die bisher größte beobachtete Auffaltung auf.

Die Koordination des verklammerten und stereo-elektronisch festgelegten Dithiobenzocatechin-Derivates **7** zeigt, daß die Orientierung der freien Elektronenpaare am Schwefel "nach innen" in den einfach thiolüberbrückten Komplexen **9** für den valenzengesättigten Charakter dieser Verbindungen [12,13] konstitutiv ist. Versucht man, entsprechende Verbindungen mit aliphatischen Dithiolen verschiedener Kettenlänge herzustellen, kommt es stets zur Bildung von Oligomeren, eine Überbrückung innerhalb eines Dimers findet nicht statt. Ist das Elektronenpaar am Schwefel wie in **7** aufgrund eines stereo-elektronischen Zwangs nach außen gerichtet, so ist keine π -Rückbindung in leere Ru-(*d*_{xz}, *d*_{yz}) Orbitale, ein Modus interner Stabilisierung in **1** und **9**, mehr möglich und das Metall sucht koordinative Absättigung im π -System des Arenliganden. Die Struktur von **7** [14*] die unter Berücksichtigung der spektroskopischen Daten aus der von **8** folgt, beinhaltet noch *ein* valenzengesättigtes Ru, welches, wie die Bildung von **8** zeigt, leicht Additionsreaktionen eingeht. Ähnlich wie mit P(OMe)₃ wird Addition auch mit anderen Akzeptorliganden, z.B. mit CO [15*], beobachtet. Die definierte Geometrie des Komplexes mit gegenüber **1** und **9** stark eingeschränkten Reaktionsmöglichkeiten gestattet das Studium solcher Additionen in besonders übersichtlicher Weise.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Sachbeihilfen, der Fa. Johnson-Matthey, Reading, England, für eine großzügige Leigabe von RuCl₃aq.

Literatur und Bemerkungen

- 1 U. Kölle, M.H. Wang und G. Raabe, *Organometallics*, **10** (1991) 2573.
- 2 (a) U. Kölle, J. Kossakowski und R. Boese, *J. Organomet. Chem.*, **378** (1989) 449; (b) 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.

- 3 **3**: aus **1**, Brenzcatechin und CF₃COOH in Ether, Kristalle aus Aceton/Pentan. Ausbeute 72%; ¹H-NMR (80 MHz, δ/ppm, J/Hz, Aceton-d₆): OH: 9.08 (2H, s), 2, 5H-C₆H₄: 5.92 (2H, d/d, ³J(2-H,3-H) 4.8, ⁴J(2-H,4-H)) 2.4, 3,4H-C₆H₄: 5.59 (2H, d/d, ³J(3-H,2-H) 4.2, ⁴J(4-H,2-H)) 2.4, Cp*: 1.99 (15H, s); Analyse: [C₁₇H₂₁F₃SO₃Ru] (495) Ber. C, 41.21; H, 4.27. Gef. C, 41.19; H, 4.41%.
- 4 U. Kölle und J. Kossakowski, *Inorg. Synth.*, 29 (1992) 225.
- 5 **4**: aus **2** und Brenzcatechin über K₂CO₃ in THF, Extraktion mit Methylenchlorid, Kristallisation bei -50°C aus DME/Pentan, Ausbeute 27%; ¹H-NMR (80 MHz, δ/ppm, J/Hz, Aceton-d₆): OH: 6.20 (1H, s), 3,4H-C₆H₄: 5.0 (2H, m), 2,5H-C₆H₄: 4.83 (2H, m), Cp*: 1.81 (15H, s); MS: m/z (I_{rel} %): 346 (33) [Cp*Ru {C₆H₄O(OH)}]⁺, 302 (6) [Cp*RuCp]⁺, 281 (46) [Cp*Ru (CH₂O₂)]⁺, 236 (9) [(Cp*Ru)⁺, 207 (35) [Ru(C₆H₄O₂)]⁺, 166 (12) [CpRu]⁺, 151 (16) [Ru(C₄H₂)]⁺, 110 (34) C₆H₄(OH)₂, 44 (100) CO₂; Analyse: [C₁₆H₂₀O₂Ru] (2·346·H₂O) Ber. C, 54.22; H, 5.97; Gef. C, 54.45; H, 5.82%.
- 6 **6**: aus **2** mit Dithiobrenzcatechin und K₂CO₃ in Aceton, Extraktion mit Methylenchlorid, violettes Pulver aus Methylenchlorid/Pentan. Ausbeute 57%; ¹H-NMR (80 MHz, δ/ppm, J/Hz, CDCl₃): 5-C₆H₄: 7.6 (1H, m), 2-C₆H₄: 7.2 (1H, m), 3,4-C₆H₄: 6.7 (2H, m), Cp*: 1.28 (15H, s).
- 7 (a) M. Hidai, K. Imagawa, G. Cheng, Y. Mizobe, Y. Wakatsuki und H. Yamazaki, *Chem. Lett.*, (1986) 1299; (b) M. Hidai, K. Imagawa, G. Cheng, Y. Mizobe, Y. Wakatsuki, H. Yamazaki und S. Dev, *Organometallics*, 8 (1989) 1232; (c) S. Dev, Y. Mizobe und M. Hidai, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 4797.
- 8 **7**: Reaktion von **1** mit Dithiobrenzcatechin 1:1 in Pentan, Pentanextraktion, Kristallisation bei -30°C. Ausbeute 57%; ¹H-NMR (80 MHz, δ/ppm, J/Hz, C₆D₆): 4,5-C₆H₄: 7.6 (2H, m), 3,6-C₆H₄: 6.7 (2H, m), Cp*: 1.47, 1.98 (30H, 2s); ¹³C-NMR (67 MHz, δ/ppm, C₆D₆): 3,6-S₂C₆H₄: 134.75, 4,5-S₂C₆H₄: 123.34, 1,2-S₂C₆H₄: 104.07, C₅Me₅: 90.98, C₅Me₅: 81.15, C₅(CH₃)₅: 11.24, C₅(CH₃)₅: 9.38; MS: m/z (I_{rel} %): 614 (100) [(Cp*Ru)₂(μ²:μ²-S₂C₆H₄)]⁺, 537 (9) [Cp*RuS]⁺; Analyse: [C₂₆H₃₄RuS₂] (614) Ber. C, 50.96; H, 5.59; Gef. C, 50.62; H, 5.65%.
- 9 **8**: wie **7** mit anschließender Zugabe eines doppelten Überschuß' P(OMe)₃, Pentanextraktion, Kristallisation bei -50°C. ¹H-NMR (80 MHz, δ/ppm, J/Hz, C₆D₆): 4,5-C₆H₄: 7.5 (2H, m), 3,6-C₆H₄: 6.9 (2H, m), P(OMe)₃: 3.34 (9H, d, ³J(H,P) 11.6), Cp*: 1.76 (15H, d, ⁴J(H,P) 1.9), Cp*: 1.51 (15H, s); ¹³C-NMR (67 MHz, δ/ppm, J/Hz, C₆D₆): 3,6-S₂C₆H₄: 136.21, 4,5-S₂C₆H₄: 122.39, 1,2-S₂C₆H₄: 107.53, (C₅(CH₃)₅RuP(OCH₃)₃): 87.03 (²J(C, P) 4.4), C₅(CH₃)₅: 80.21, P(OCH₃)₃: 48.06, C₅(CH₃)₅: 9.10, 9.07; ³¹P-NMR (32.4 MHz, δ/ppm, J/Hz, C₆D₆): P(OMe)₃: 156.54; Analyse: [C₂₉H₄₃Ru₂S₂O₃P] (738) Ber. C, 47.27; H, 5.88; Gef. C, 47.60; H, 6.08%.
- 10 Raumgruppe P1, a = 8.367(2), b = 11.723(3), c = 17.252(8) Å, α = 94.71(3), β = 93.37(3), γ = 69.46(2)°, Z = 2, λ = 0.5609 Å, θ/2θ-Scan, θ-Bereich 0 ≤ 24°, 4571 Reflexe mit I > 3σ(I); Absorptionskorrektur empirisch nach der ψ-scan-Methode. 354 Parameter mit 3043 unabhängigen Reflexen I > 2.0 σ(I) verfeinert; R = 0.056, R_w = 0.055, GOF = 1.492. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57764, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 11 M.H. Wang, U. Englert und U. Kölle, *J. Organomet. Chem.*, 453 (1993) 127.
- 12 U. Kölle, Chr. Rietmann, U. Englert, *J. Organomet. Chem.*, 423 (1992) C20.
- 13 A. Hörnig, Chr. Rietmann, U. Englert, T. Wagner und U. Kölle, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 14 Anmerkung bei der Korrektur: eine Röntgenstrukturanalyse von **7** ist der zeit in Arbeit. Die Geometrie des moleküls entspricht den hier gemachten Annahmen.
- 15 IR (KBr): ν_{CO} 1930 cm⁻¹, ¹H-NMR (C₆D₆): δ(aren) 7.5, 6.53, δ(Cp*) 1.65, 1.72.