Di- μ -methoxy-bis[dicarbonyl(tri-*tert*-butylphosphin)ruthenium(I)](Ru–Ru)

Di- μ -methoxy-bis[dicarbonyl(tri-*tert*-butylphosphine)ruthenium(I)](Ru–Ru)

Herbert Schumann und Joachim Opitz

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. E. O. Fischer zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **33b**, 1338–1340 (1978); eingegangen am 12. Juli 1978

Ruthenium(I) Complex, Tri-*tert*-butylphosphine

$\{(\text{Ru}(\mu\text{-OCH}_3)(\text{CO})_2[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3])_2\}$ is prepared by the reaction of $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ with $\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3$ in methanol or by refluxing $\text{Ru}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]_2$ in methanol. The IR, Raman, and NMR spectra are reported and discussed.

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ reagiert mit zahlreichen tertiären Phosphinen beim Erhitzen in organischen Lösungsmitteln unter Bildung von Komplexen des Typs $\text{Ru}_3(\text{CO})_9\text{L}_3$, in denen der Ru_3 -Cluster erhalten bleibt [1–7]. Bei Untersuchungen mit $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ konnte gezeigt werden, daß von dem gebildeten $\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ mehrere Isomere entstehen [5]. Auch wenige teilsubstituierte Verbindungen vom Typ $\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}\text{L}$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\text{L}_2$ sowie $\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{L}_4$ konnten neben den trisubstituierten Hauptprodukten erhalten werden [2, 8]. Im Rahmen unserer Untersuchungen sollte das Verhalten des sterisch sehr anspruchsvollen Tri-*tert*-butylphosphin in solchen Ligandenaustauschreaktionen geprüft werden.

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ reagiert mit Tri-*tert*-butylphosphin in Methanol bei hoher Konzentration der Reaktionspartner unter Spaltung des Clusters und Bildung von beigefarbenem $\text{Ru}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]_2$ [9]. Führt man diese Reaktion dagegen in Lösungen geringerer Konzentration durch, so bleibt der einkernige Rutheniumkomplex in Lösung und reagiert beim weiteren Erhitzen mit dem Lösungsmittel unter Bildung Di- μ -methoxy-bis[dicarbonyl(tri-*tert*-butylphosphin)ruthenium(I)](Ru–Ru):

Die Verbindung entsteht in Form gelber, an der Luft relativ stabiler Kristalle, die sich nicht sublimieren lassen. In Lösung tritt bei Anwesenheit von Luft schon nach kurzer Zeit Zersetzung unter Grünfärbung ein. Daß bei der Bildung dieses Komplexes die Zwischenstufe $\text{Ru}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3]_2$ durchlaufen wird, konnte durch 24-stündiges Rückflußkochen dieser unabhängig dargestellten Zwischenstufe [9] in Methanol bestätigt werden. Hierbei entsteht der methanol-verbrückte Komplex in quantitativer Ausbeute neben der berechneten Menge eines Gasgemisches aus CO und Wasserstoff:

Die Schwingungs- und Kernresonanzspektren der Verbindung stützen die Annahme einer „dachstuhl-förmigen“ Struktur, wie sie für Rhodium- und Eisenkomplexe vom Typ $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n]$ [10] bzw. $[\text{Fe}_2(\text{SR})_2(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n]$ [11] nachgewiesen wurde. Wir finden im IR- und Raman-Spektrum von $\{(\text{Ru}(\mu\text{-OCH}_3)(\text{CO})_2[\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3])_2\}$ drei bzw. vier CO-Valenzschwingungen (Tab. I). Demnach besitzt das Molekül die Symmetrie C_{2v} , d.h. die beiden Phosphin-Liganden befinden sich in den axialen Positionen 5 und 6. Die Normalkoordinaten für diese Anordnung sind in Tab. II dargestellt. Die Schwingungsklassen sind A_1 , A_2 , B_1 und B_2 .

Die Zuordnung der CO-Valenzschwingungen zu den Klassen A_1 , A_2 , B_1 und B_2 kann durch Vergleich mit den für $[\text{Rh}(\mu\text{-SR})(\text{CO})_2(\text{PR}_3)]_2$ [12] und $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2]_2$ [13] vorgenommenen Zuordnungen

Tab. I. Ausgewählte IR-Absorptionen und Raman-Emissionen von $\{\text{Ru}(\mu\text{-OCH}_3)(\text{CO})_2[\text{P}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3]\}_2$.

			Positionen von PR ₃	Symmetrie
			5 und 6	C _{2v}
			1 und 4	C ₂
			1 und 3	C _s
				Anzahl νCO
				IR
				Raman
Lösungs- mittel	νCO [cm ⁻¹] IR	Raman	νCH [cm ⁻¹] IR	νCO [cm ⁻¹] IR
Pentan	2000 st 1963 m 1922 st			
CDCl ₃	1990 st 1954 st 1908 st		2804 s	1038 m
KBr	1991 st 1959 st 1909 st	1986 st 1961 s 1905 st 1891 m	2814 m	1033 st

Tab. II. Normalkoordinaten, Klassen, Beobachtbarkeit und Verhalten der CO-Valenzschwingungen zu den Symmetrieelementen des Ru₂(CO)₄-Molekülteils (C_{2v}).

Normalkoordinaten	Klasse	Sym. Elemente C _{2z} σ _x σ _y	Beobacht- barkeit IR Raman
A ₁	s s s	+ +
A ₂	s as as	— +
B ₁	as as s	+ +
B ₂	as s as	+ +

gen durchgeführt werden. Es ergibt sich daraus $\nu A_1 > \nu B_1 > \nu B_2 > \nu A_2$. Diese Zuordnung wird gestützt durch die IR-Inaktivität der Bande bei kleinster Wellenzahl im Raman-Spektrum (A₂) und durch die für totalsymmetrische Schwingungen (A₁) erwartete starke Raman-Intensität der Bande bei größter Wellenzahl.

Die Methoxy-Brückenliganden sind in Übereinstimmung mit entsprechenden Rhodium- und Osmium-methoxy-carbonylkomplexen [14–18] IR-

spektroskopisch an Hand der OC- und CH-Valenzschwingungen zu identifizieren.

Die Ligandengeometrie am Methoxy-Sauerstoffatom ist vermutlich planar. Für Brückenliganden mit nicht-planaren Brückenkopfaten bestünde die Möglichkeit einer *syn-anti*-Isomerie [19]. Man würde das Vorliegen von Isomeren an der Aufspaltung von CO-Valenzschwingungsbanden und an der unterschiedlichen chemischen Verschiebung der Alkylgruppen-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum [10, 20, 21] erkennen. Für

$\{\text{Ru}(\mu\text{-OCH}_3)(\text{CO})_2[\text{P}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3]\}_2$ konnte aber ebenso wie für $[\text{Rh}(\mu\text{-OCH}_3)(\text{CO})_2]_2$ [14] keine Aufspaltung der CO-Valenzschwingungsbanden und nur ein Signal im ¹H-NMR-Spektrum für die Protonen der Methoxy-Brücken gefunden werden, d.h. die Brückenliganden nehmen entweder die *syn-exo*- oder die *syn-endo*-Position ein.

Im ¹H- und ³¹P-NMR-Spektrum von $\{\text{Ru}(\mu\text{-OCH}_3)(\text{CO})_2[\text{P}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3]\}_2$ findet man die für die angegebene Molekülstruktur erwarteten Signale. Die ³¹P-chemische Verschiebung liegt bei 79,5 ppm; die Koordinationsverschiebung beträgt +17 ppm. Dieser Wert ist wesentlich kleiner als die für andere Tri-*tert*-butylphosphinsubstituierte Metallocarbonylkomplexe gemessenen Werte (+30 bis +60 ppm) [22–24]. Trotzdem wird aber auch für diesen Komplex die ³¹P-chemische Verschiebung bei niedrigerem Feld gefunden als im freien Liganden.

Im ¹H-NMR-Spektrum findet man für die Methoxy-Protonen ein Singulett bei $\delta = +3,61$ ppm. Das Resonanzsignal der Protonen von Tri-*tert*-butylphosphin kann als „deceptively simple triplet“ beschrieben werden, d.h. es handelt sich um ein X₂₇AA'X'₂₇-Spinsystem, das durch entsprechende Kombination von Spinparametern den Eindruck eines einfachen Spinsystems erweckt. Man erhält ein Pseudo-Triplett, bei dem die Intensität des mittleren Signals bei $\delta = 1,48$ ppm vom Verhältnis $L/J_{AA'} = |^3J(\text{PH}) - (J(\text{PH})/|^3J(\text{PP})|$ abhängig ist. Für $L/J_{AA'} \rightarrow 0$ nähert sich die Intensität dieses Signals der Intensität des flankierenden Dubletts [25] mit der Kopplungskonstanten $N = 11,4$ Hz.

Aus der relativen Intensität des mittleren Signals $S_1 = 0,94$, der Halbwertsbreite von 1,4 Hz und dem Abstand der beiden Seitensignale $N = 11,4$ Hz lassen sich unter der Annahme $^6J(\text{PH}) = 0$ die Kopplungskonstante $^3J(\text{PP})$ zu 189 Hz berechnen [26]. Dieser Wert ist mit einem Fehler von $\pm 15\%$ behaftet.

Experimentelles

Darstellung von $\{Ru(\mu-OCH_3)(CO)_2[P(t-C_4H_9)_3]\}_2$

a) In einem 100 ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler werden 0,21 g (0,33 mmol) $Ru_3(CO)_{12}$ in 50 ml Methanol gelöst und mit 0,42 g (2,08 mmol) Tri-*tert*-butylphosphin versetzt. Die Lösung wird unter magnetischem Rühren 21 Tage unter Rückfluß erhitzt. Der während dieser Zeit gebildete Niederschlag wird von der roten Reaktionslösung abgefrittet, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 0,29 g (75% d. Th.) eines gelben Pulvers. Die Substanz kann aus Tetrahydrofuran oder CH_2Cl_2 /Methanol umkristallisiert werden. Schmelzpunkt: 175 °C (Zersetzung unter Ar in abgeschmolzener Glaskapillare).

 $C_{30}H_{60}O_6P_2Ru_2$

Ber. C 46,14 H 7,75 Molmasse 780,9,
 Gef. C 45,85 H 7,88 Molmasse 768
 (kryosk. in Benzol).

b) In einem 100 ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler werden 100 mg (0,17 mmol) $Ru(CO)_3[P(t-C_4H_9)_3]_2$ in 30 ml Methanol gelöst und unter magnetischem Rühren unter Rückfluß erhitzt. Sowie die Lösung gleichmäßig siedet, wird ein über ein Kapillarrohr mit der Reaktionsapparatur verbundenes Gasometer geeigneter Größe zugeschaltet. Nachdem die Gasentwicklung beendet ist (Reaktionszeit: 24 h), wird durch Einengen der Lösung ein gelber Niederschlag erhalten, der im Vakuum getrocknet wird und als die angegebene Verbindung identifiziert wird. Die Ausbeute beträgt 60 mg (90% d. Th.). Das Volumen der abgespaltenen Gasmenge beträgt 5 ml.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] F. Piacenti, M. Bianchi, E. Benedetti u. G. Sbrana, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 1389 (1967).
- [2] M. I. Bruce, G. Shaw u. F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2094.
- [3] J. P. Candlin, K. K. Joshi u. D. T. Thompson, *Chem. Ind. (London)* **1966**, 1960.
- [4] B. F. G. Johnson, R. D. Johnston, P. L. Josty, J. Lewis u. I. G. Williams, *Nature (London)* **213**, 901 (1967).
- [5] M. I. Bruce, C. W. Gibbs, F. G. A. Stone, *Z. Naturforsch.* **23b**, 1543 (1968).
- [6] J. P. Candlin u. A. C. Shortland, *J. Organomet. Chem.* **16**, 289 (1969).
- [7] M. I. Bruce, R. L. Bennett u. F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* **38**, 325 (1972).
- [8] F. Klanberg u. E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3296 (1968).
- [9] H. Schumann u. J. Opitz, in Vorbereitung.
- [10] R. Poilblanc, *J. Organomet. Chem.* **94**, 241 (1975).
- [11] L. F. Dahl u. C. F. Wei, *Inorg. Chem.* **2**, 328 (1963).
- [12] P. Kalek u. R. Poilblanc, *Inorg. Chem.* **14**, 2779 (1975).
- [13] J. G. Bullit u. F. A. Cotton, *Inorg. Chim. Acta* **5**, 637 (1971).
- [14] G. Giordano, S. Martinegro, D. Strumolo u. P. Chini, *Gazz. Chim. Ital.* **105**, 613 (1975).
- [15] B. F. G. Johnson, J. Lewis u. P. A. Kilty, *Chem. Commun.* **1968**, 180; *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2859.
- [16] D. Hartley, P. A. Kilty u. M. J. Ware, *Chem. Commun.* **1968**, 493.
- [17] R. Mason, *Pure Appl. Chem.* **33**, 513 (1973).
- [18] R. Mason u. D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **50**, 53 (1973).
- [19] G. Palyi, A. Vizi-Orosz, L. Marko, F. Marcati u. G. Bor, *J. Organomet. Chem.* **66**, 295 (1974) und Ref. darin.
- [20] K. Fauvel, R. Mathieu u. R. Poilblanc, *Inorg. Chem.* **15**, 976 (1976).
- [21] G. Bor, *J. Organomet. Chem.* **94**, 181 (1975).
- [22] H. Schumann, L. Rösch, H. Neumann u. H.-J. Kroth, *Chem. Ber.* **108**, 1630 (1975).
- [23] H. Schumann, L. Rösch, H.-J. Kroth, H. Neumann u. B. Neudert, *Chem. Ber.* **108**, 2487 (1975).
- [24] H. Schumann, L. Rösch, H.-J. Kroth, J. Pickardt, H. Neumann u. B. Neudert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **430**, 51 (1977).
- [25] H. Günther, *NMR Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- [26] E. G. Finer u. R. K. Harris, *Mol. Phys.* **12**, 457 (1967).