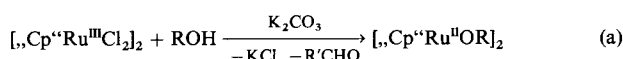


Cp*Ru(acac) – ein koordinativ ungesättigter, stabiler 16-Valenzelektronen-Komplex **

Von Ulrich Kölle*, Janusz Kossakowski und Gerhard Raabe

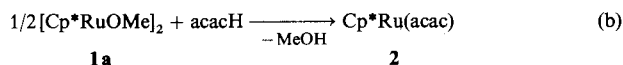
Nach Extended-Hückel-MO-Berechnungen von P. Hofmann^[1] sollte in d⁶-Komplexen des Typs CpML₂ die MLL-Ebene gegen die MCp-Normale geneigt sein (C_s-Symmetrie). Dies hätte Bedeutung für den Konfigurationserhalt bei Substitutionsreaktionen am Zentralatom „metallchiraler“ Komplexe CpMLL'L". In vielen Fällen verlaufen solche Substitutionen stereospezifisch unter Retention^[2]. So lassen sich an das aus optisch aktivem [CpRe(NO)PPh₃Me] erzeugte „pyramidale“ Kation [CpRe(NO)PPh₃]⁺^[3] nicht nur stereospezifisch Substituenten anlagern^[4], sondern auch Olefine enantioselektiv addieren^[5]. Ferner konnte gezeigt werden, daß die Inversion des pyramidalen Kations [CpCo(PR₃)Et]⁺ zur Äquilibrierung der Protonen der Ethylgruppe beiträgt^[6]. Bei [Cp*RuP(cyclo-C₆H₁₁)₃Cl]^[7] wird die Koordinationslücke am Ru durch den sperrigen Phosphanliganden erzwungen; entsprechend ist die P-Ru-Cl-Ebene orthogonal zur Cp*-Ebene. Mit der Titelverbindung stellen wir den ersten strukturell charakterisierten, koordinativ ungesättigten, fünffach koordinierten d⁶-Komplex mit pyramidalen Struktur im Grundzustand vor.

Die Entdeckung der Alkoxykomplexe [„Cp“RuOR]₂ 1 („Cp“ = η⁵-C₅Me₅ (Cp*), η⁵-C₅Me₄Et(Cp'))^[8], die überraschend einfach [Gl. (a)] und für 1a (R = Me, „Cp“ = Cp*)



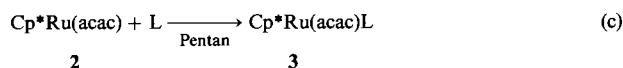
praktisch quantitativ aus den Halogeniden [„Cp“RuCl₂]₂ entstehen, eröffnete den Zugang zu einer Reihe von wertvollen Edukten, die eine umfangreiche präparative Chemie des „Cp“Ru-Fragments ermöglichten^[9, 10].

Die Umsetzung von 1a mit Acetylaceton im Molverhältnis 1:2 bei Raumtemperatur [Gl. (b)] liefert in Ether inner-



halb weniger Minuten das acac-Derivat 2^[11]. Es ist wie die Komplexe 1 luftempfindlich und von ebenso intensiv roter Farbe (λ_{max} = 520 nm); aus Pentan kristallisiert es in Form roter Nadeln.

Entsprechend seinem koordinativ ungesättigten Charakter lagert 2 (wie 1) leicht Zweielektronenliganden zu den Verbindungen 3^[12] an [Gl. (c)]. Die Carbonylverbindung 3a ist wie 1a^[10a] wenig stabil; mit Phosphan- und Phosphitliganden werden dagegen stabile Komplexe gebildet. Reak-



L	CO	PMe ₃	P(OMe) ₃	PPh ₃
3	a	b	c	d

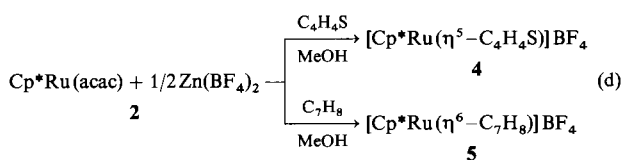
[*] Prof. Dr. U. Kölle, Dr. J. Kossakowski
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Templergraben 55, D-5100 Aachen

Dr. G. Raabe
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Firma Johnson-Matthey (Spende von RuCl₃) gefördert. Herrn Prof. Dr. C. Krüger, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr, danken wir für die Möglichkeit, in seinem Laboratorium die Strukturbestimmungen ausführen zu können, Herrn Prof. Dr. P. Hofmann, Technische Universität München, für wertvolle Hinweise.

tion (c) ist ein seltenes Beispiel für eine reine Anlagerung an ein koordinativ ungesättigtes System und aus diesem Grund sehr schnell^[13].

Von präparativem Interesse ist der Abbau von 2 mit harten Kationen Zn²⁺ oder Mg²⁺, der wie der Abbau von 1 mit Protonensäuren^[9a, 10a] zum kationischen „Cp“Ru⁺-Fragment führt. Dieses ist damit auch ohne Protonen- oder starke Lewis-Säuren zugänglich und entsprechend vielfältiger in Komplexbildungsreaktionen wie (d) einsetzbar^[14, 15].



2 (Abb. 1) weist im Kristall^[17] zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit auf und zeigt nicht die bei

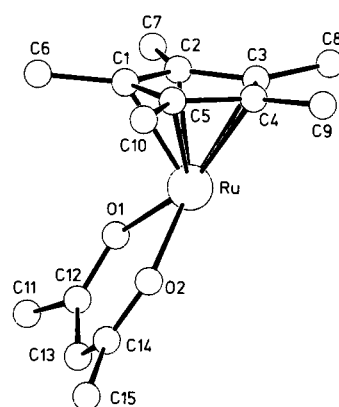


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall.

acac-Komplexen oft beobachtete intermolekulare Metall-acac-Wechselwirkung^[18] (kürzester intermolekularer Abstand, Ru...C13, > 5 Å). Der Ligand ist, anders als in den meisten acac-Komplexen, nicht coplanar mit der Metall-O-O-Ebene, sondern entlang des O1-O2-Vektors um den Winkel α abgebogen (Abb. 3), in 2 um 9° nach „innen“, in 3c (Abb. 2) um 16° nach „außen“. Die gemittelten Ru-O-Abstände sind mit 2.114(4) Å noch kurz, jedoch länger als in 1a (Tabelle 1). Auffälligstes Strukturmerkmal in 2 ist die Abknickung der Ru-O1-O2-Ebene gegen die Ru-Cp*-Normale

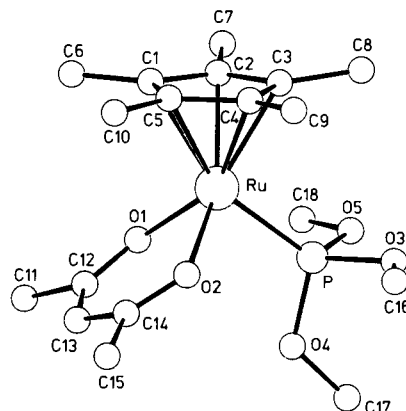


Abb. 2. Struktur von 3c im Kristall.

um $\beta = 37.5^\circ$, d. h. das Ru-Atom weist eine gut zugängliche freie Koordinationsstelle auf. Bei Anlagerung von P(OMe)_3 zu **3c**^[19] nimmt diese Abknickung nur um 3° zu, und die Ru-O-Abstände werden um ca. 0.02 \AA vergrößert; d. h. die Struktur ändert sich nur geringfügig. Im Methoxokomplex **1a**^[10, 16] weichen zwar die Ru-Cp*-Normalen nur 2° von der jeweiligen Ru-O-O-Ebene ab, doch schließen die beiden Ru-O-O-Ebenen einen Winkel von 115° ein, so daß die Sau-

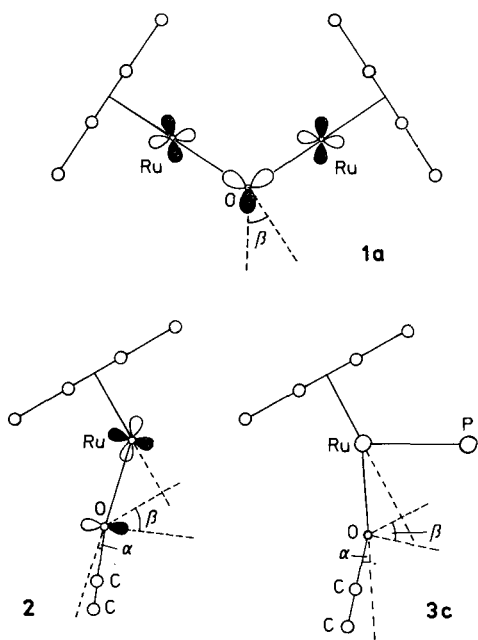


Abb. 3. Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse in **1a**, **2** und **3c**. Mit β ist der Winkel zwischen den O-p_y-(Hybrid-)Orbitalen und der Ru-Cp*-Normalen bezeichnet.

erstoff-p-Orbitale wie in **2** gegen die RuCp*-Normalen geneigt sind (ca. 34°). Damit ergibt sich für **1** eine ähnliche Cp*-Ru-O-Orbitalanordnung, die hier eine Auffaltung des Ru-O-Ru-O-Vierecks entgegen der van-der-Waals-Abstoßung der Cp*-Methylgruppen verursacht. Die Strukturmerkmale von **1a**, **2** und dem Phosphitkomplex **3c** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Charakteristische Strukturparameter in $[\text{Cp}^*\text{RuOMe}]_2$ **1a**, $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{acac})$ **2** und $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{acac})\{\text{P(OMe)}_3\}]$ **3c**. (Bindungslängen in Å, -winkel in $^\circ$; siehe auch Abb. 3.)

	1a	2	3c
Ru-O	2.055(5)	2.114(4)	2.131(3)
Ru-C(Cp*)	2.125(8)	2.132(6)	2.167(5)
O-Ru-O	70.9(2)	85.3(2)	86.8(2)
α	—	9.0	16.3
β	33.8	37.5	40.5

Erste Extended-Hückel-Typ-Rechnungen weisen darauf hin, daß die im Vergleich zu isolobalen 16-Elektronen-Komplexen mit Acceptor-Liganden (z. B. $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ ^[11]) erhöhte Stabilität von **2** zumindest zum Teil auf einen größeren HOMO-LUMO-Abstand zurückzuführen ist.

Eingegangen am 24. Januar 1990 [Z 3756]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 120883-04-7; **2**, 127473-50-1; **3a**, 127473-51-2; **3b**, 127473-53-4; **3c**, 127473-54-5; **3d**, 126368-59-0; **4**, 127473-52-3; **5**, 121162-85-4.

- [1] P. Hofmann, *Angew. Chem.* 89 (1977) 551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 536.
- [2] H. Brunner, *Top. Curr. Chem.* 56 (1975) 67.
- [3] C. H. Winter, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7560.
- [4] J. M. Fernández, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2672.
- [5] G. S. Bodner, J. M. Fernández, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4082.
- [6] a) R. B. Cracknell, A. G. Orpen, J. L. Spencer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1005; b) M. Brookhart, D. M. Lincoln, A. F. Volpe, Jr., G. F. Schmidt, *Organometallics* 8 (1989) 1212.
- [7] B. K. Campion, R. H. Heyn, T. Don Tilley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 278.
- [8] a) U. Kölle, J. Kossakowski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 549; b) *J. Organomet. Chem.* 362 (1989) 383.
- [9] a) U. Kölle, M. H. Wang, *Organometallics* 9 (1990) 195; b) U. Kölle, B.-S. Kang, G. Raabe, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 386 (1990) 261; c) U. Kölle, B.-S. Kang, U. Thewalt, *ibid.* 386 (1990) 267.
- [10] a) U. Kölle, J. Kossakowski, R. Boese, *J. Organomet. Chem.* 378 (1989) 449; b) U. Kölle, *Abstr. XXVI. Conf. Organomet. Chem.*, Turin 1988.
- [11] **2**: $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.64$ (15H; Cp*), 1.95 (6H; CH₃), 5.11 (1H; CH); Korrekte C,H-Analyse; MS (70 eV): m/z 366 ($M^+ + \text{CH}_2\text{O}$, 37%), 336 (M^+ , 100), 293 ($M - \text{CH}_3\text{CO}^+$, 58), 251 ($\text{Cp}^*\text{RuCH}_3^+$, 63), 236 (Cp^*Ru^+ , 84).
- [12] **3a**: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1915 (CO). — $^1\text{H-NMR}$: **3a** (CDCl_3): $\delta = 1.58$ (Cp*), 1.88, 5.15 (acac); **3b** (C_6D_6): $\delta = 1.60$ (Cp*), 1.80, 5.10 (acac), 1.11 (d, $J(\text{P,H}) = 8 \text{ Hz}$; PMe_3); **3c** (C_6D_6): $\delta = 1.60$ (d, $J(\text{P,H}) = 2 \text{ Hz}$; Cp*), 1.78, 5.11 (acac), 3.50 (d, $J(\text{P,H}) = 2 \text{ Hz}$; POMe); **3d** (C_6D_6): $\delta = 1.41$ (d, $J(\text{P,H}) = 2 \text{ Hz}$; Cp*), 1.66, 4.86 (acac), ca. 7.50 (m; PPh_3).
- [13] Bei der Synthese von **3d** konnten mit einer einfachen Stopped-Flow-Apparatur nur etwa die letzten 10% der Reaktion verfolgt werden, woraus sich als unterer Wert der Geschwindigkeitskonstanten k_2 $2 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ergibt. Bedingungen: Hi-Tech SFA-11, Mischzeit 50 ms, Zeiss-Spektrophotometer PM6, Lösungsmittel Ether, 0°C , $\lambda_{\text{obs}} = 520 \text{ nm}$, $[\text{I}] = 4.0 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{PPh}_3] = 2.0 \times 10^{-1} \text{ M}$.
- [14] **4**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.04$ (Cp*), 5.97 (pseudo s, 4H; Thiophen); korrekte C,H-Analyse. — Vgl. $[\text{CpRu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})]\text{BF}_4$: M. Draganjac, C. J. Ruffing, T. B. Rauchfuss, *Organometallics* 4 (1985) 1909; G. H. Spies, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5569; $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{3-MeC}_4\text{H}_3\text{S})]\text{PF}_6$: B. Chaudret, F. A. Jalon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 711.
- [15] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.94$ (Cp*), 1.82 (d, $^2J = 10 \text{ Hz}$; H(7)), 3.21 (m; H(1,6)), 5.09 (m; H(2,5)), 6.39 (m, $J(4,5) = 4.5 \text{ Hz}$; H(3,4)); korrekte C,H-Analyse. — Vgl. $[\text{CpRu}(\text{C}_7\text{H}_8)]\text{PF}_6$: M. O. Albers, D. J. Robinson, A. Shaver, E. Singleton, *Organometallics* 5 (1986) 2199.
- [16] S. D. Loren, B. K. Campion, R. H. Heyn, T. Don Tilley, B. E. Bursten, K. W. Luth, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4712.
- [17] Geeignete Einkristalle wurden bei -20°C aus Pentan erhalten. Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8.872(2)$, $b = 11.483(2)$, $c = 15.260(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 88.99(1)$, $\beta = 88.85(1)$, $\gamma = 74.10(1)^\circ$, $V = 1495.8 \text{ \AA}^3$, $M_{\text{ber}} = 335.4$, $Z = 4$, $F(000) = 688$, $\rho_{\text{ber}} = 1.49 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 10.21 \text{ cm}^{-1}$. Enraf-Nonius-Vierkreisdiffraktometer, 20°C , MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator). 5409 unabhängige und 4359 beobachtete ($I > 2\sigma(I)$, $R = 0.06$) Reflexe ($\pm h \pm k \pm l$), $\sin\theta/\lambda_{\text{max}} = 0.60$. Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Schweratommethode unter Verwendung des XTAL-2.6-Programmpakets [20]; Wasserstoffatome berechnet. 325 verfeinerte Parameter, $R = 0.041$ ($R_w = 0.048$), Restelektronendichte 1.3 e \AA^{-3} .
- [18] Siehe A. Siedle in G. Wilkinson (Hrsg.): *Comprehensive Coordination Chemistry Vol. 2*, Pergamon, Oxford 1987, S. 370 ff.
- [19] Geeignete Einkristalle wurden bei -30°C aus Pentan erhalten. Raumgruppe $P1$, $a = 8.575(1)$, $b = 9.882(1)$, $c = 13.459(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 79.42(1)$, $\beta = 77.32(1)$, $\gamma = 74.01(1)^\circ$, $V = 1060.3 \text{ \AA}^3$, $M_{\text{ber}} = 459.5$, $Z = 2$, $F(000) = 476$, $\rho_{\text{ber}} = 1.44 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 8.20 \text{ cm}^{-1}$. Enraf-Nonius-Vierkreisdiffraktometer, 20°C , MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator). 3837 unabhängige und 3423 beobachtete ($I > 2\sigma(I)$, $R = 0.02$) Reflexe ($\pm h \pm k \pm l$), $\sin\theta/\lambda_{\text{max}} = 0.60$. Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Schweratommethode unter Verwendung des XTAL-2.6-Programmpakets [20]; Wasserstoffatome berechnet. 227 verfeinerte Parameter, $R = 0.037$ ($R_w = 0.045$), Restelektronendichte 0.8 e \AA^{-3} . Die relativ großen Temperaturfaktoren der Methyl-C-Atome des Cp*-Liganden sind auf eine Torsionsschwingung dieses Restes zurückzuführen. — Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldsdorfen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54380, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [20] S. R. Hall, J. M. Stewart (Hrsg.): *XTAL 2.6 User Manual*, Universities of Western Australia and Maryland 1989.