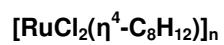


# Protokollheft

zum Fortgeschrittenenpraktikum in anorganischer Chemie  
für Lehramtskandidaten  
im Wintersemester 2004/05

*Es wurden folgende Präparate dargestellt:*

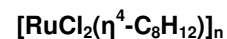


Seite 2f



Seite 3ff

## Di- $\mu$ -CHLORO( $\eta^4$ -1, 5-CYCLOOCTADIEN)RUTHENIUM(II)



### 1. Darstellung und Beobachtung

Alle beschriebenen Schritte wurden unter Luftausschluss, also unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt.

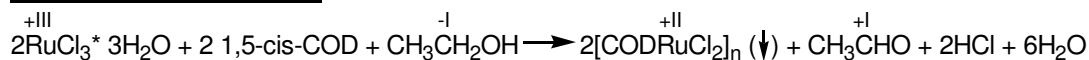
4,353g Ruthenium(III)chlorid-trihydrat ( $M=261,47\text{g/mol}$ ;  $n=16,65\text{mmol}$ ) wurden in 100ml Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 5,1ml ( $\rho=0,88\text{g/ml}$ ;  $m=4,488\text{g}$ ; mit  $M=108,18\text{g/mol}$ ;  $n=41,49\text{mmol}$ ) cis, cis-1,5-Cyclooctadien gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zwei Tage unter Rückfluss erhitzt.

Es war zu beobachten, dass die intensive grüne Färbung schon bald weniger intensiv wurde und sich ein brauner Niederschlag abschied.

Nachdem die Apparatur auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Suspension filtriert. Der Filtrerrückstand wurde noch mit Ethanol und Ether gewaschen (3 x ca. 15ml) und im Vakuum über Nacht getrocknet.

Es wurden 4,455g unlösliches Polymer erhalten ( $M=280,16\text{g/mol}$ ;  $n=15,90\text{mmol}$ ), was einer Ausbeute von 95,50% entspricht.

### 2. Reaktionsgleichung



Ethanol ist hier zum einen Lösungsmittel und zum anderen Reduktionsmittel, wobei die als Reduktionsmittel reagierenden Ethanolmoleküle selbst zum Ethanal oxidiert werden.

### 3. Charakterisierung

Da die erhaltene Substanz relativ unlöslich ist, ist keine NMR-Spektren-Aufnahme möglich; zu Untersuchung des Reaktionsergebnisses wurde daher eine Elementaranalyse verwendet:

Die berechneten Werte<sup>1</sup> für  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{Ru}$  betragen: C, 34,29%; H, 4,29%; N, 0,00%;

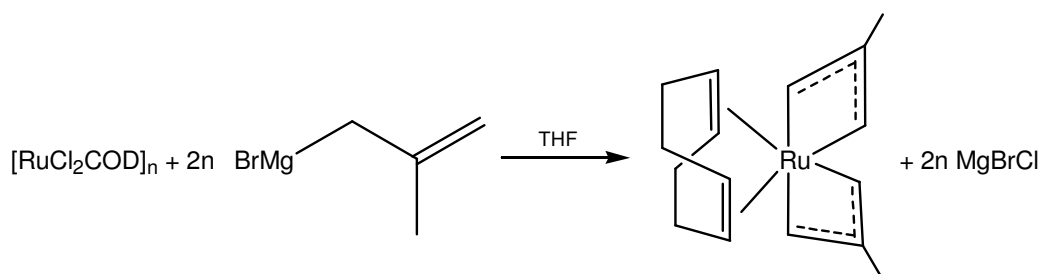
Die gefundenen Werte (s. Anhang) betragen: C, 34,84%; H, 4,55%; N, 0,14%;

Die Abweichungen der gefundenen Werte von den errechneten liegen im Toleranzbereich, so dass von einer reinen Probe gesprochen werden kann.

### 4. Eigenschaften

Der Komplex Di- $\mu$ -chloro-( $\eta^4$ -1, 5-cyclooctadien)ruthenium(II) ist ein brauner Feststoff, der in den meisten organischen Lösungsmitteln höchst unlöslich ist. Man geht bei diesem Komplex von einer polymeren, Chlorid-Brücken-Struktur aus. Er reagiert über die Spaltung der Halogenbrücken und ist eine nützliche Ausgangssubstanz bei der Synthese einer Reihe von Ruthenium(II)-Komplexen.<sup>2</sup>

Oligomere, wie das  $[\text{RuCl}_2(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]_n$ , können z.B. direkt mit Grignard Reagenzien umgesetzt werden, um Alkyl-, und viel wichtiger noch, stabile und lösliche Allylderivate, zu ergeben<sup>3</sup>, wie es in der im Folgenden dargestellten Reaktion gezeigt wird:



### trans-Acetonitrilo-chloro-di-cis-(PP)-(2-Amino-2-methyl-1-diphenylphosphanylpropan)-Ruthenium(II)



#### 1. Darstellung und Beobachtung

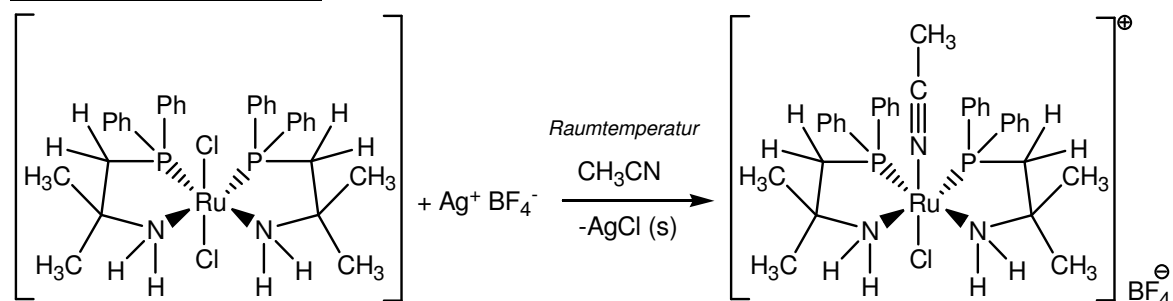
Alle beschriebenen Schritte wurden unter Luftausschluss, also unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt.

Zu einer Suspension von 0,220g ( $M=686,119\text{g/mol}$ ;  $n=0,321\text{mmol}$ )  $[RuCl_2(Ph_2PCH_2C(CH_3)_2NH_2)_2]$  in 40ml  $CH_3CN$  wurden 0,063g ( $M=194,68\text{g/mol}$ ;  $n=0,324\text{mmol}$ )  $AgBF_4$  gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Ausschluss von Licht zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Färbung der Suspension änderte sich von hellem Ocker nach blassrosa.

Das Lösungsmittel wurde danach im Ölpumpenvakuum weitgehend entfernt und der verbleibende Rest in 10ml  $CH_2Cl_2$  aufgenommen. Die so erhaltene Suspension wurde in Kieselgel filtriert und das klare, intensiv rot gefärbte Filtrat wurde auf ca. 5ml eingengt.

Bei anschließender Zugabe von 40ml n-Pentan bildete sich ein roter Niederschlag, die überstehende Lösung war ganz leicht gelblich, fast farblos. Dieser Niederschlag wurde abfiltriert, mit n-Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 0,151g ( $M=691,719\text{g/mol}$ ;  $n=0,218\text{mmol}$ ) eines hellroten Pulvers erhalten, was einer Ausbeute von 67,91% entspricht.

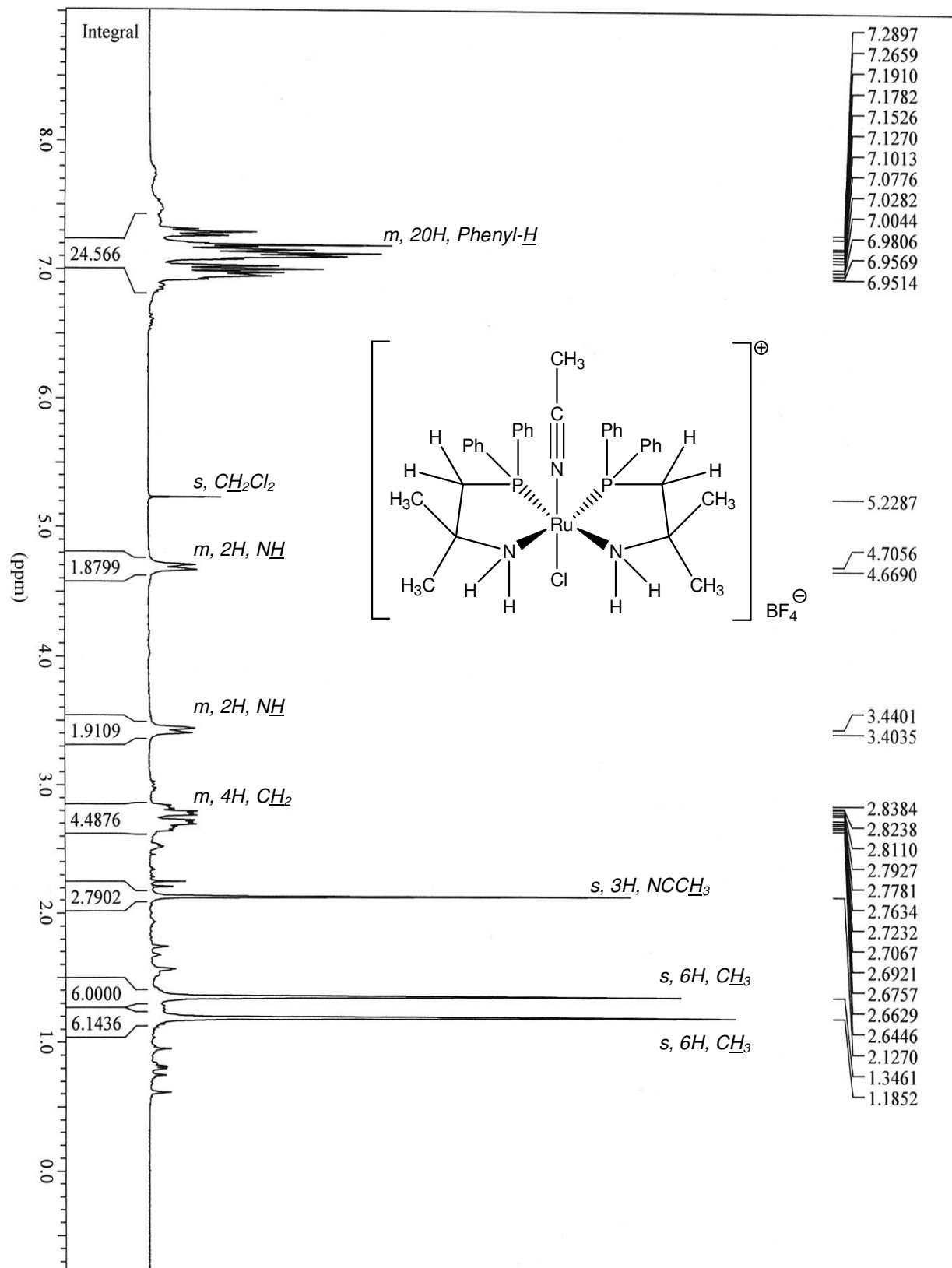
#### 2. Reaktionsgleichung



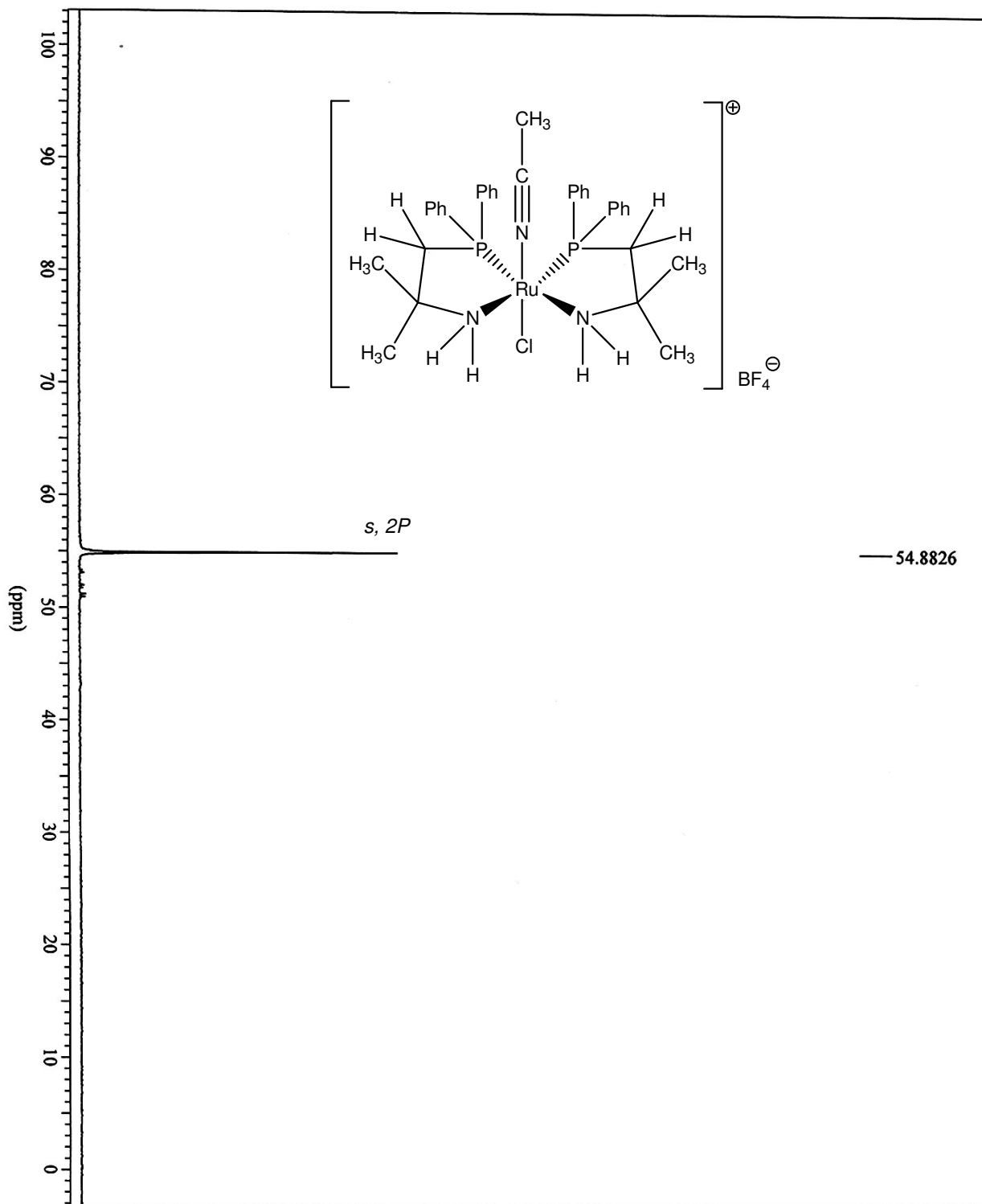
#### 3. Charakterisierung

Das  $^1H$ -NMR-Spektrum wurde bei 300,13 MHz, das  $^{31}P$ -NMR-Spektrum bei 121,49 MHz aufgezeichnet. Letzteres mit  $^1H$ -Breitbandentkopplung bei 300,13 MHz.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 1,19 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1,35 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 2,13 (s, 3H,  $\text{NCCH}_3$ ); 2,64-2,84 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 3,40-3,44 (m, 2H,  $\text{NH}_2$ ); 4,67-4,71 (m, 2H,  $\text{NH}_2$ ); 5,23 (s, Reste von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); 6,95-7,29 (m, 20H, Phenyl-H)



$^{31}\text{P-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 54,88 (s, 2P)



## Anhang

Im Original die oben genannte Elementaranalyse, das  $^1\text{H-NMR}$ - und das  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum.

<sup>1</sup> M.O. Albers, *Inorganic Synthesis*, 1989, Band 26, S.69

<sup>2</sup> M.O. Albers, *Inorganic Synthesis*, 1989, Band 26, S.75

<sup>3</sup> R. Bruce King, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, J. Wiley & Sons, NY, 1994, Band 7, S.3550