

Aromaten(phosphan)metall-Komplexe, VI¹⁾

Synthese von $[(RC_6H_5)OsI(PMe_3)_2]PF_6$ aus $(exo-6-RC_6H_6)OsI(PMe_3)_2$: Ein Beitrag zum Mechanismus der Aromatisierung substituierter Cyclohexadienylliganden durch „endo-H-Abstraktion“

Rainer Werner und Helmut Werner*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 17. März 1983

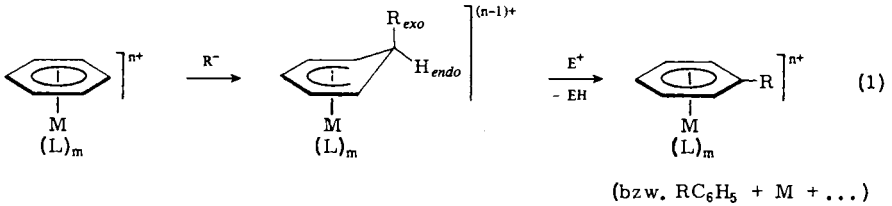
Die Verbindungen $(exo-6-RC_6H_6)OsI(PMe_3)_2$ (**2–5**, **7**) reagieren mit $[CPh_3]PF_6$ in Aceton rasch und quantitativ zu den (Aromaten)osmium(II)-Komplexen $[(RC_6H_5)OsI(PMe_3)_2]PF_6$ (**8–12**). Die Hydrid-Eliminierung verläuft über zwei (Cyclohexadienyl)hydridoosmium(IV)-Zwischenstufen (**13** bzw. **14**, **15**), die aus **2**, **5**, **6** ($R = CH_3$, $n-C_4H_9$, $t-C_4H_9$) und CF_3CO_2H/NH_4PF_6 synthetisiert werden können. Die (Cyclohexadienyl)hydrido-Komplexe $[(RC_6H_6)Os(H)I(PMe_3)_2]^+$ gehen eine intramolekulare Isomerisierung ein, wobei ein Kation mit einer CH_2 -Gruppe im Sechsring entsteht. Dieses Komplexkation oder (wahrscheinlicher) die nach Deprotonierung erhaltene Neutralverbindung $(2-$ bzw. $3-RC_6H_6)OsI(PMe_3)_2$ reagiert mit $[CPh_3]^+$ unter Abstraktion eines *exo*-H-Atoms.

Arene(phosphane)metal Complexes, VI¹⁾

Synthesis of $[(RC_6H_5)OsI(PMe_3)_2]PF_6$ from $(exo-6-RC_6H_6)OsI(PMe_3)_2$: A Contribution to the Mechanism of Aromatization of Substituted Cyclohexadienyl Ligands by “endo-H Abstraction”

The compounds $(exo-6-RC_6H_6)OsI(PMe_3)_2$ (**2–5**, **7**) react smoothly with $[CPh_3]PF_6$ in acetone to give the (arene)osmium(II) complexes $[(RC_6H_5)OsI(PMe_3)_2]PF_6$ (**8–12**) in quantitative yield. The hydride elimination proceeds *via* two (cyclohexadienyl)hydridoosmium(IV) intermediates (**13** and **14**, **15**, respectively) which can be prepared from **2**, **5**, **6** ($R = CH_3$, $n-C_4H_9$, $t-C_4H_9$) and CF_3CO_2H/NH_4PF_6 . The (cyclohexadienyl)hydrido complexes $[(RC_6H_6)Os(H)I(PMe_3)_2]^+$ undergo an intramolecular isomerization which leads to a cation possessing a CH_2 group in the six-membered ring. This cationic complex or (more probably) the neutral compound $(2-$ or $3-RC_6H_6)OsI(PMe_3)_2$ formed on deprotonation reacts with $[CPh_3]^+$ by abstraction of an *exo*-hydrogen atom.

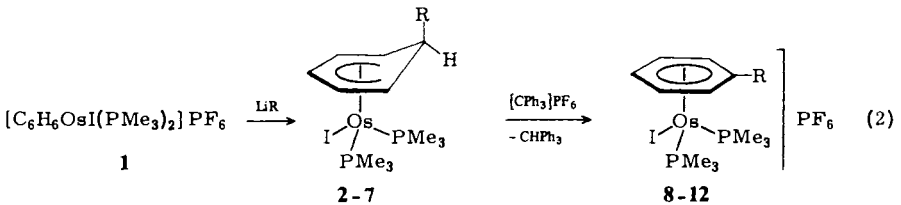
Im Gegensatz zu freiem C_6H_6 reagieren komplexgebundene Benzolliganden in vielen Fällen sehr bereitwillig mit Nucleophilen R^- unter Bildung entsprechender Cyclohexadienyl-Metallverbindungen^{2,3)}. Der Substituent R tritt dabei normalerweise in *exo*-Position ein, d. h. er befindet sich an der dem Metall gegenüber liegenden Seite des Rings. Bisher galt die Regel, daß solche $(exo-6-RC_6H_6)$ -Metallkomplexe im allgemeinen nicht mit Elektrophilen wie z. B. $[CPh_3]^+$ unter Hydrid-Eliminierung reagieren, da der Angriff des Elektrophils an dem H-Atom in *endo*-Position aus sterischen Gründen erschwert ist. Eine Umwandlung gemäß Gl. (1) war daher auch nur in wenigen Fällen, vornehmlich unter Bruch der Ring-Metall-Bindung, gelungen^{4–7)}.



Da Osmiumkomplexe substituierter Aromaten der allgemeinen Zusammensetzung $[(\text{RC}_6\text{H}_5)_n\text{OsL}_m]^{n+}$ zu Beginn unserer Arbeiten nicht bekannt waren, interessierte es uns, wie die ausgehend von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**1**) und Lithiumorganyle LiR in guter Ausbeute erhältlichen Cyclohexadienylverbindungen (*exo*-6- RC_6H_6) $\text{OsI}(\text{PMe}_3)_2$ (**2**–**7**)¹⁾ mit Elektrophilen reagieren. Falls eine Hydrid-Eliminierung stattfindet, wäre damit eine einfache, in zwei Schritten ablaufende Substitution des am Osmium gebundenen Benzols erreicht.

1. Darstellung der (Aromaten)osmium(II)-Komplexe **8**–**12**

Überraschenderweise reagieren die Cyclohexadienylverbindungen **2**–**5** und **7** mit Tritylhexafluorophosphat in Aceton in wenigen Minuten nahezu quantitativ zu den Kationen $[(\text{RC}_6\text{H}_5)\text{OsI}(\text{PMe}_3)_2]^+$. Die PF_6^- -Salze **8**–**12** sind hellgelbe bis orangefarbene,



	R		R
2, 8	CH_3	5, 11	<i>n</i> - C_4H_9
3, 9	C_2H_5	6	<i>t</i> - C_4H_9
4, 10	<i>n</i> - C_3H_7	7, 12	C_6H_5

Tab. 1. ¹H- und ³¹P-NMR-Daten der Komplexe **8**–**12** und **16** in CD_3NO_2 (¹H: δ in ppm, int. TMS; ³¹P: δ in ppm, ext. 85proz. H_3PO_4 ; *J* und *N* in Hz)

Komplex	C_6H_5 δ (m)	R δ	J_{HH}	PMe_3 δ (vt)	<i>N</i>	PMe_3 δ (s)
8	5.82	2.54(s)		1.89	10.4	–55.07
9	5.92	2.69(q)	7.4	1.83	10.4	–55.40
		1.13(t)	7.4			
10	5.83	2.64(m)	7.0	1.91	10.4	–55.40
		1.02(t)				
11	5.90	2.61(m)		1.97	10.8	–55.40
		1.02(m)				
12 ^{a)}	6.57	7.67(m)		1.94	10.4	–54.30
16	6.00	1.38(s)		1.83	10.0	–56.26

a) In $[\text{D}_6]\text{Aceton}$.

luftstabile Feststoffe, die in CH_2Cl_2 , Aceton oder Nitromethan gut löslich sind. Die ^1H -NMR-Spektren (Tab. 1) zeigen für die PMe_3 -Protonen jeweils ein virtuelles Triplett (vgl. dazu das Spektrum von **1**⁸⁾) und für die Protonen des π -gebundenen Sechsrings sehr ähnlich aussehende Multipletts zwischen 5.8 und 6.1 ppm. Die Protonensignale der Alkylgruppen R sind im Vergleich zu denjenigen der Cyclohexadienylverbindungen **2**–**7** deutlich zu tieferem Feld verschoben, was auf die Bindung von R an unterschiedlich hybridisierten C-Atomen zurückzuführen ist.

Da die Protonen der *n*-Butylgruppe von **11** ein kompliziertes Signalmuster ergeben, wurde zur Charakterisierung dieses Komplexes auch das ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen. Es zeigt (in CD_3NO_2) insgesamt neun Signale, die wie folgt zuzuordnen sind (δ in ppm, int. TMS; *J* und *N* in Hz): 110.88(s) [C^1 von C_6H_5], 87.97(t), $J_{\text{PC}} = 3.7$ [$\text{C}^{2,6}$ von C_6H_5], 85.70(t), $J_{\text{PC}} = 1.8$ [$\text{C}^{3,5}$ von C_6H_5], 77.19(s) [C^4 von C_6H_5], 35.44(s), 34.21(s), 23.26(s), 14.20(s) [$\text{C}_\alpha - \text{C}_\delta$ von C_4H_9], 21.83(vt), $N = 42.6$ [$\text{P}(\text{CH}_3)_3$].

2. Nachweis und Isolierung von Zwischenverbindungen

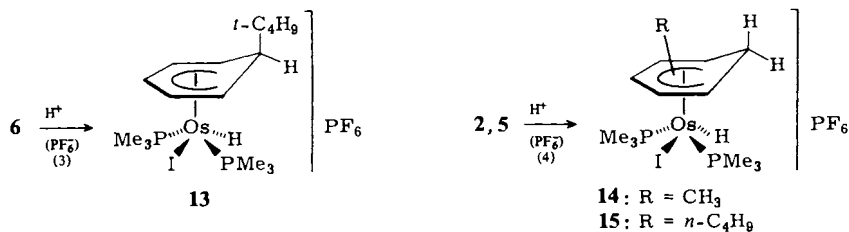
Der unerwartet glatte Verlauf der Reaktion nach Gl. (2) war Anreiz, eine genaue mechanistische Untersuchung durchzuführen. Erste Hinweise darauf, daß die Hydrid-Eliminierung nicht in einem Schritt erfolgt, gaben ^1H -NMR-Messungen an Lösungen von **2**–**5** und äquimolaren Mengen $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$, die zeigten, daß zumindest eine Zwischenstufe gebildet wird, in der eine Os–H-Bindung vorliegt. Den Beweis dafür lieferte ein 1:2:1-Triplett im Hochfeldbereich bei ca. –16.5 ppm, dessen Lage nur wenig von dem jeweiligen Rest R abhängig ist. Bei Zugabe eines Überschusses an $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$ verschwindet dieses Triplett, und es erscheinen die Signale der substituierten (Aromaten)osmium(II)-Komplexe **8**–**12**.

Eine exaktere Auskunft über die Zusammensetzung der gebildeten Zwischenverbindungen gab zunächst das Studium der Reaktion der *exo*-6-*tert*-Butylcyclohexadienyl-Verbindung **6** mit $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$ bei Raumtemperatur in Aceton. Hierbei entsteht nicht, wie bei allen anderen Umsetzungen, ein Aromatenkomplex $[(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}_6\text{H}_5)\text{OsI}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$, sondern durch Addition von HPF_6 die Hydridoverbindung $[(6\text{-}t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Os}(\text{H})\text{I}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**13**). Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man vier für die Cyclohexadienylprotonen charakteristische Signale im Intensitätsverhältnis 1:2:1:2, ein Triplett im Hochfeldbereich für das Os–H-Proton sowie ein Dublett der relativen Intensität 18, das den Protonen der zwei PMe_3 -Liganden entspricht. Diese Dublettaufspaltung ist insofern bemerkenswert, als in der Regel für das PCH_3 -Signal zweier symmetrieäquivalenter Trimethylphosphanliganden ein virtuelles Triplett gefunden wird. Nur wenn die Kopplung zwischen den beiden Phosphorkernen sehr klein oder praktisch Null ist, sollte ein einziges Dublett auftreten. In bezug auf **13** bedeutet dies, daß die beiden PMe_3 -Gruppen stereochemisch äquivalent sind und sehr wahrscheinlich zwei der vier Basispositionen in der quadratisch-pyramidalen Koordinationssphäre am Osmium einnehmen.

Die Entstehung von **13** aus **6** und $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6/\text{Aceton}$ ist nicht auf Verunreinigungen in den Substraten zurückzuführen. Auch bei Verwendung von mehrfach umkristallisiertem Tritylhexafluorophosphat und frisch destilliertem Aceton ändert sich das Ergebnis nicht. In $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ bildet sich die monodeuterierte Verbindung $[\text{D}_1]\text{-13}$, deren

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit Ausnahme des Signals im Hochfeldbereich mit demjenigen von **13** übereinstimmt. Aufgrund dieses Ergebnisses muß man annehmen, daß das Tritylkation zunächst mit dem Solvens unter Freisetzung eines Protons reagiert, welches dann am Metall angreift.

Die Bestätigung dieser Annahme liefert die Synthese von **13** aus **6** und $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ in Gegenwart von NH_4PF_6 (Ausb. 70%). Der Hydridoosmium(IV)-Komplex bildet hellgelbe luftstabile Kristalle. Die Addition des Protons am Metall ist reversibel, wie die sehr rasch ablaufende Umsetzung von **13** mit PMe_3 zu **6** und $[\text{PHMe}_3]^+$ zeigt. Aus **6** und $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}/\text{ND}_4\text{PF}_6$ erhält man $[\text{D}_1]$ -**13**. Das Vorliegen einer Os – D-Bindung wird nicht nur durch das Fehlen des Hydridsignals im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, sondern auch durch eine Deuteriumkopplung ($J_{\text{PD}} = 4.7 \text{ Hz}$) im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum belegt.



Die Umsetzungen der *exo*-6-Methyl- und *exo*-6-*n*-Butylcyclohexadienyl-Verbindungen **2** und **5** mit überschüssiger Trifluoressigsäure und NH_4PF_6 ergeben ebenfalls Hydridoosmium(IV)-Komplexe (**14**, **15**). Bei Verwendung äquimolarer Mengen $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ bilden sich unter H_2 -Entwicklung die (Aromaten)osmium(II)-Verbindungen **8** und **11**. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **14** und **15** lassen erkennen, daß der Alkylrest nicht wie im Edukt am Kohlenstoffatom C^6 gebunden ist, sondern eine der drei möglichen Positionen im olefinischen Teil des Cyclohexadienylliganden besetzt. Das Signalmuster der $\text{C}_6\text{H}_6\text{R}$ -Protonen ist im Vergleich zu **13** wesentlich komplizierter strukturiert (siehe Tab. 2), so daß daraus eine Angabe über die Stellung des Restes R am Dienylsystem nicht möglich ist. Das C-Methylprotonensignal von **14** erscheint als Dublett, was wahrscheinlich durch Kopplung zu einem nächstgelegenen olefinischen Proton zustande kommt. Aufgrund dieser Beobachtung gehen wir davon aus, daß die Methylgruppe in **14** (und vermutlich auch die *n*-Butylgruppe in **15**) an dem der CH_2 -Gruppe benachbarten Kohlenstoffatom C^1 sitzt. Bei der Protonierung von **2** und **5** wird im übrigen neben dem Hauptprodukt jeweils noch ein zweites Isomeres gebildet (Anteil bei **14** ca. 30%, bei **15** ca. 10%), das vor allem am Auftreten eines zweiten Dubletts im Bereich der PMe_3 -Protonen zu erkennen ist (Tab. 2).

Die Strukturvorschläge für **13** – **15** werden auch durch die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **13** und **15** gestützt (Tab. 3). In ihnen sind für die den Cyclohexadienyl-Kohlenstoffatomen zuzuordnenden Signale signifikante Unterschiede in der chemischen Verschiebung zu beobachten. Das Spektrum von **15** zeigt ein charakteristisches Tieffeldsignal bei $\delta = 104.38$, das einem mit einer Alkylgruppe verbundenen sp^2 -hybridisierten C-Atom entspricht. Dieses Signal fehlt im Spektrum von **13**. Die relativen Lagen der Signale der Ringkohlenstoffatome stimmen hier gut mit denjenigen der für die Synthese von **13** verwendeten Ausgangsverbindung **6** überein.

Tab. 2. ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe **13** – **15** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ (^1H : δ in ppm, int. TMS; ^{31}P : δ in ppm, ext. 85proz. H_3PO_4 ; J in Hz)

Komplex	$\delta(\text{C}_6\text{H}_6)^{\text{a)}$	$\text{C}_6\text{H}_6\text{R}$		PMe_3		OsH		PMe_3 $\delta(\text{s})$
		$\delta(\text{R})$	$\delta(\text{d})$	J_{PH}	$\delta(\text{t})$	J_{PH}		
13 ^{b)}	3.80(t) 5.63(t)	4.30(t) 6.70(t)	0.77(s)	1.88	10.2	-16.60	35.0	-51.85 ^{c)}
13a ^{d)}			1.66(s)	1.85	10.2	-16.33	32.0	
14 ^{e)}	3.78(d) 4.92(t) 5.68(d)	4.07(d) 5.36 6.72(t)	2.92(d) ^{f)}	1.91 ^{g)}	10.2	-16.60	34.0	-51.36
15 ^{e)}	3.77 ^{h)} 4.69 6.70	4.10(t) 5.63(d)	2.93(m) 1.02(m)	1.90 ⁱ⁾	10.2	-16.70	34.0	-51.76 ^{j)}

^{a)} Die Signale der C_6H_6 -Protonen sind stets breit; auf eine Angabe der Kopplungskonstanten wurde daher verzichtet. – ^{b)} Die Signale der C_6H_6 -Protonen entsprechen mit zunehmender chemischer Verschiebung den Protonen H^6 , $\text{H}^{1,5}$, $\text{H}^{2,4}$ und H^3 . – ^{c)} Für $[\text{D}_1]\text{-13}$: $\delta = -52.21(\text{t})$, $J_{\text{PD}} = 4.7$ Hz. – ^{d)} Signale können nicht genau lokalisiert werden. – ^{e)} Eine Zuordnung der Signale zu den einzelnen Ringprotonen ist nicht möglich. – ^{f)} $J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz. – ^{g)} PMe_3 -Signal eines Isomeren bei $\delta = 1.83(\text{d})$, $J_{\text{PH}} = 10.0$ Hz. – ^{h)} Signal fehlt im Spektrum des mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ gebildeten Produkts. – ⁱ⁾ PMe_3 -Signal eines Isomeren bei $\delta = 1.84(\text{d})$, $J_{\text{PH}} = 10.2$ Hz. – ^{j)} PMe_3 -Signal des nach H/D-Austausch erhaltenen Produkts bei $\delta = -52.21(\text{t})$, $J_{\text{PD}} = 5.2$ Hz.

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Daten der Komplexe **13** und **15** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ (δ in ppm, int. TMS; J in Hz)

Komplex	C_6H_6		$\text{C}_6\text{H}_6\text{R}$		$\delta(\text{C}^4)$	$\delta(\text{C}^5)$	$\delta(\text{R})(\text{s})$	PCH_3 $\delta(\text{d})$
	$\delta(\text{C}^6)$	$\delta(\text{C}^1)$	$\delta(\text{C}^2)$	$\delta(\text{C}^3)$				
13	51.46(s)	65.01(br)	93.30(br)	76.57(br)	93.30(br)	65.01(br)	31.09 [C^α] 26.35 [C^β]	20.90 ^{a)}
15 ^{b)}	55.36(s)	104.38(s)	93.69(s)	93.59(s)	93.46(s)	56.04(s)	36.97 [C^α] 36.32 [C^β] 23.07 [C^γ] 14.03 [C^δ]	20.84 ^{a)}

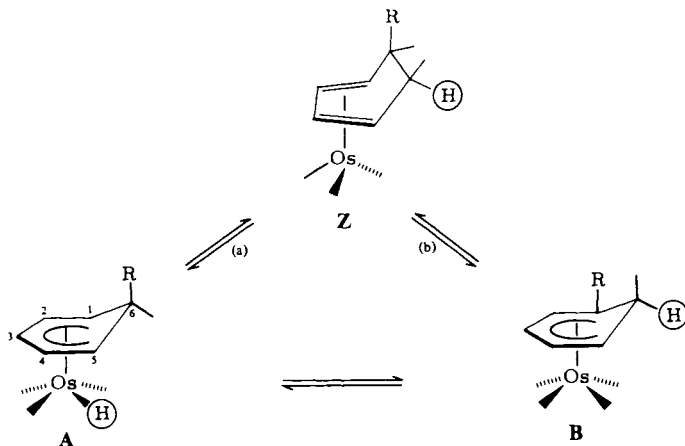
^{a)} $J_{\text{CP}} = 41.9$. – ^{b)} Zuordnung der Signale zu C^2 , C^3 und C^4 ist nicht gesichert.



3. Isomerisierung der (Cyclohexadienyl)hydrido-Komplexe

Die Existenz eines substituierten Cyclohexadienylliganden in **14** und **15**, der zu demjenigen in der entsprechenden Ausgangsverbindung **2** bzw. **5** isomer ist, zwingt zu der Annahme, daß für die Bildung von **14** bzw. **15** zumindest zwei Reaktionsschritte erforderlich sind. Der erste besteht mit großer Wahrscheinlichkeit in der Addition eines Protons am Metall, wie es im Fall der Darstellung von **13** belegt ist. Danach findet eine rasche Isomerisierung statt, die möglicherweise durch die Wanderung des hydridischen Wasserstoffatoms vom Metall zum Ring eingeleitet wird. Dadurch entsteht aus dem Cyclohexadienyl- ein Cyclohexadien-System (**Z**). Zur Rückbildung des $(\eta^5\text{-RC}_6\text{H}_6)$ -Liganden ist es dann notwendig, daß eines der *endo*-ständigen H-Atome wieder auf das Metall übertragen wird. Falls es dasjenige der CH_2 -Gruppe ist [Weg (a)], so erhält man

die primär gebildete Zwischenstufe **A** zurück. Ist es jedoch dasjenige der CHR-Einheit [Weg (b)], so resultiert das entsprechende Isomere **B**. Es wäre denkbar, daß die Umwandlung der (Cyclohexadienyl)hydrido-Verbindung **A** in **B** auch konzertiert – d. h. ohne die Bildung einer Cyclohexadien-Zwischenstufe – verläuft, was aufgrund des raschen Ablaufs der Reaktion jedoch nicht zu entscheiden ist*). Bei der Umlagerung wird in jedem Fall ein Stellungsisomeres bevorzugt gebildet; bei Wiederholung des Vorgangs entsteht dann noch ein zweiter Komplex, der vermutlich einen in 2-Position alkylierten Sechsring enthält.



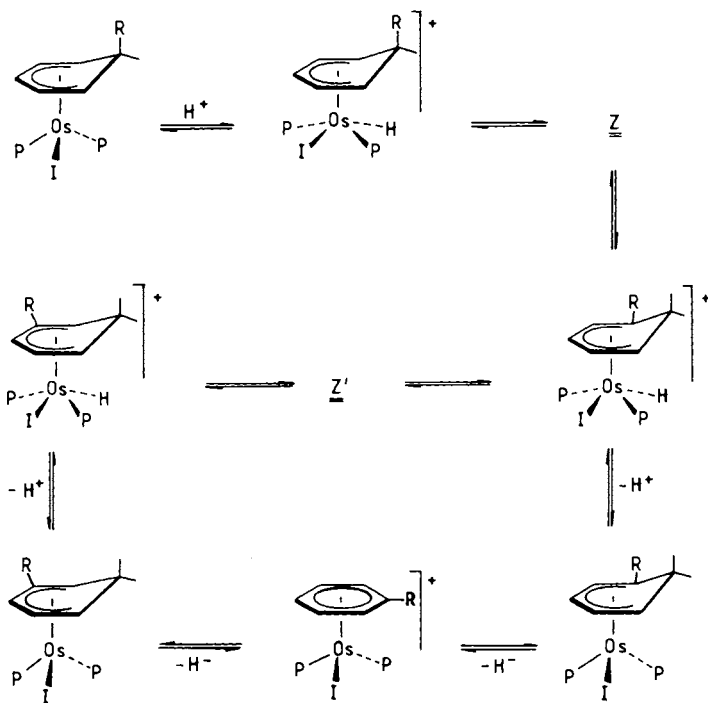
Daß die Umwandlung von **A** in **B** tatsächlich *intramolekular* erfolgt, beweist das Ergebnis der Reaktion von **5** mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$. In CH_2Cl_2 erhält man ausschließlich das am Osmium protonierte Komplexkation (erkenntlich am ^1H -NMR-Signal im Hochfeldbereich bei $\delta = -16.70$), im Gegensatz zu der entsprechenden Umsetzung von **6** mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$, bei der die am Metall deuterierte Verbindung entsteht. Im ^1H -NMR-Spektrum des aus **5** und $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ gebildeten Produkts fehlt im Vergleich zum Spektrum von **15** das Signal bei 3.77 ppm, das wahrscheinlich dem *endo*-Wasserstoffatom der CH_2 -Gruppe zuzuordnen ist. Verwendet man statt CH_2Cl_2 $[\text{D}_6]$ Aceton als Lösungsmittel, so beobachtet man einen zusätzlichen H/D-Austausch des Hydridliganden.

Die Isomerisierung von **13** zu **13a** (dessen Komplexkation einen Cyclohexadienylring mit einer CH_2 -Einheit und damit den *t*-Butylrest nicht mehr in 6-, sondern in 1- oder 2-Stellung besitzt) läßt sich thermisch erreichen. Beim Erwärmen einer CH_2Cl_2 -Lösung auf 55°C bildet sich ein Gleichgewichtsgemisch, das die Isomeren **13** und **13a** etwa im Verhältnis 60:40 enthält. Verfolgt man die Reaktion ^1H -NMR-spektroskopisch, so sieht man das Auftreten eines neuen Dubletts im PCH_3 -Bereich, eines Singulets für die *t*-Butylprotonen bei wesentlich niedrigerem Feld als bei **13** und eines zweiten Triplets

*) *Anmerkung bei der Korrektur* (23. 6. 1983): Als weitere Alternative für die Umwandlung von **A** in **B** käme eine Zwischenstufe mit einer OsCH-Dreizentrenbindung in Betracht. *Brookhart, Green* und *Pauson* haben in jüngster Zeit mehrere Beispiele für diesen Verbindungstyp gefunden und die Bindungsanordnung vor allem NMR-spektroskopisch charakterisiert. Wir danken den genannten Autoren für entsprechende persönliche Mitteilungen (siehe dazu auch *M. Brookhart* und *M. L. H. Green*, *J. Organomet. Chem.* **250**, 395 (1983)).

Kation $[(1\text{-RC}_6\text{H}_6)\text{Os}(\text{H})\text{I}(\text{PMe}_3)_2]^+$ hängt sehr stark von dem Rest R ab; sie ist groß, wenn R eine geradkettige Alkylgruppe ist. Durch die Isomerisierung bildet sich ein Cyclohexadienylligand mit einer CH_2 -Gruppierung, der günstige Voraussetzungen für den Angriff des Hydridakzeptors an dem betreffenden *exo*-ständigen Wasserstoffatom bietet. Wir vermuten, daß die Hydrid-Eliminierung mit $[\text{CPh}_3]^+$ nicht aus dem Kation $[(1\text{-RC}_6\text{H}_6)\text{Os}(\text{H})\text{I}(\text{PMe}_3)_2]^+$ (bzw. $[(2\text{-RC}_6\text{H}_6)\text{Os}(\text{H})\text{I}(\text{PMe}_3)_2]^+$), sondern aus dem nach Deprotonierung entstehenden Neutralkomplex erfolgt. Orientierende Versuche weisen auf die Bildung eines solchen Teilchens bei der Umsetzung von **15** mit 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin („proton sponge“) hin.

Schema 1 (P = PMe_3)



Die Frage, warum die koordinativ gesättigten Ausgangsverbindungen – die zudem ein Metall mit einer 18-Elektronen-Konfiguration enthalten – so leicht mit einem Proton unter oxidativer Addition reagieren, läßt sich wohl am ehesten mit dem Hinweis auf das Vorhandensein von zwei Trimethylphosphan-Liganden beantworten. Das Zentralatom besitzt dadurch eine relativ hohe Elektronendichte und verhält sich zumindest gegenüber dem kleinsten Elektrophil H^+ wie eine Metall-Base^{9,10}. Ein solches Verhalten ist ganz offensichtlich nicht auf Verbindungen des Typs $(\text{RC}_6\text{H}_6)\text{OsI}(\text{PMe}_3)_2$ beschränkt. Bruce und Mitarbb.¹¹ haben kürzlich gezeigt, daß die Cyclopentadienyl-Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{MX}(\text{PR}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Ru}$, $\text{X} = \text{Cl}$; $\text{M} = \text{Os}$, $\text{X} = \text{Br}$; $\text{R} = \text{Me}$ oder Ph) mit HPF_6 ebenfalls unter Protonierung des Metalls reagieren und stabile Hydridometall-

Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{H})\text{X}(\text{PR}_3)_2]^+$ bilden. Parallel dazu ist im eigenen Arbeitskreis die Darstellung von $[\text{ArRuH}_3(\text{PR}_3)]^+$ aus $\text{ArRuH}_2(\text{PR}_3)$ und von $[\text{OsH}_3(\text{PMe}_3)_4]^+$ aus $\text{OsH}_2(\text{PMe}_3)_4$ gelungen^{12,13}. Es mehren sich damit die Beispiele, die zeigen, daß nicht nur d^8 - und d^{10} -, sondern auch d^6 -Systeme zu oxidativen Additionsreaktionen befähigt sind.

Abschließend sei noch einmal das bereits in der Einleitung angesprochene Problem der Aromatisierung durch „*endo*-H-Abstraktion“ in den Blickpunkt gerückt. Nach den vorliegenden Ergebnissen erscheint es durchaus denkbar, daß die Bildung von Aromaten-Metallkomplexen aus Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung (*exo*- RC_nH_n) ML_m ($n = 5, 6$ oder 7) und $[\text{CPh}_3]^+$ ganz generell erst *nach* einer Isomerisierung des Polyen- bzw. Polyenyl-Liganden erfolgt. *Pauson* und Mitarbb.¹⁴ haben schon vor einigen Jahren bewiesen, daß aus (*exo*-7- RC_7H_7) $\text{M}(\text{CO})_3$ durch thermische Umlagerung zunächst die Isomeren (3- RC_7H_7) $\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) entstehen, die dann mit dem Tritylkation zu $[(\text{RC}_7\text{H}_6)\text{M}(\text{CO})_3]^+$ reagieren. Die gleiche Arbeitsgruppe hat ebenfalls gezeigt, daß sowohl (Cyclohexadienyl)mangan- als auch (Cyclopentadien)cobalt-Komplexe mit einem Substituenten R in der *exo*-Position an C^6 bzw. C^5 gegenüber $[\text{CPh}_3]\text{X}$ inert sind; erst nach thermischer Isomerisierung zu den in 1- bzw. 2-Stellung ringsubstituierten Verbindungen bilden sich die entsprechenden $(\text{RC}_6\text{H}_5)\text{Mn}$ - bzw. $(\text{RC}_5\text{H}_4)\text{Co}$ -Kationen^{15,16}. Für den Mechanismus der Isomerisierung kommt nach *Pauson* entweder eine 1,5-H-Verschiebung oder eine Übernahme des *endo*-Wasserstoffatoms durch das Metall und anschließende Rückführung zum Ringliganden in Betracht. Dabei wird in jüngster Zeit, nicht zuletzt durch die Arbeiten von *Brookhart*¹⁷, der zweiten Möglichkeit der Vorzug gegeben. Wir können dem nur zustimmen. Es bleibt abzuwarten, ob die wenigen in der Literatur noch zitierten Beispiele^{5,6} für eine Aromatisierung durch „*endo*-H-Abstraktion“ mit $[\text{CPh}_3]^+$ sich nicht auch als Mehrstufenprozesse unter Einbeziehung einer Hydridometall-Zwischenstufe erweisen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung mit Sachmitteln, dem Fonds der Chemischen Industrie zusätzlich für ein Doktorandenstipendium (für R. W.). Frau *G. Liebler* sind wir für geschickte experimentelle Mitarbeit, Frau *M. Rothenburger* und Fräulein *R. Schedl* für Elementaranalysen, Herrn Dr. *W. Buchner* und Herrn *C. P. Kneis* für ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Messungen sowie vor allem den Firmen *BASF Aktiengesellschaft* und *DEGUSSA* für wertvolle Chemikalienspenden zu aufrichtigem Dank verbunden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N_2 -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Synthese der Ausgangskomplexe **2–7** ist in der vorstehenden Arbeit beschrieben¹. – NMR: Varian T 60, XL 100 und Bruker WH 90. – Äquivalentleitfähigkeit Λ in Nitromethan.

*Darstellung der Komplexe $[(\text{RC}_6\text{H}_5)\text{Os}(\text{PMe}_2)_2]\text{PF}_6$ (**8–12**):* Eine Lösung von 0,25 mmol **2–5, 7** in 2 ml Aceton wird bei Raumtemp. mit 194 mg (0,50 mmol) $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$ versetzt und 20 min gerührt. Nach Zugabe von 40 μl (1,0 mmol) Methanol wird das Produkt mit 10 ml Ether gefällt, abfiltriert, der Filtrückstand 3mal mit je 5 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Nach Umkristallisieren aus Nitromethan/Ether erhält man hellgelbe bis orangefarbene, luftstabile Kristalle. Ausb. 75–80%. Analytische Daten: Tab. 4.

Darstellung der Komplexe [(RC₆H₄)Os(H)](PMe₃)₂PF₆ (13 – 15): Eine Lösung von 0.10 mmol **2**, **5**, **6** in 0.5 ml Aceton oder CH₂Cl₂ wird mit 50 µl (0.43 mmol) CF₃CO₂H versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wird danach unter Rühren in eine Lösung von 82 mg (0.50 mmol) NH₄PF₆ in 1 ml Methanol getropft. Nach Einengen auf die Hälfte des Volumens fällt das Produkt als hellgelber Niederschlag aus. Dieser wird 3mal mit je 2 ml Ether gewaschen und aus CH₂Cl₂/Ether umkristallisiert. Ausb. 65 – 70 %. Analytische Daten: Tab. 4. – Λ = 81 (für **13**) bzw. 90 (für **15**) cm² · Ω⁻¹ · cm⁻¹.

Die Darstellung von [(6-*t*-C₄H₉C₆H₆)Os(D)I(PMe₃)₂]PF₆ ([D₁]-**13**) erfolgt aus **6** und CF₃CO₂D analog. Auf gleiche Weise erhält man aus **5** und CF₃CO₂D [(6-*n*-C₄H₉C₆H₅D)Os(H)I(PMe₃)₂]PF₆. Beide Verbindungen wurden ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopisch charakterisiert (Tab. 2).

Isomerisierung von 13 zu 13a: Eine Lösung von 37 mg (0.05 mmol) **13** in 0.5 ml CH₂Cl₂ wird 5 h bei 55 °C gerührt. Ein danach aufgenommenes ¹H-NMR-Spektrum beweist das Vorliegen eines Gemisches von **13** und **13a** im Verhältnis von ca. 3 : 2. Weiteres Rühren bei 55 °C (3 – 5 h) ändert das Verhältnis nicht; es wird lediglich langsame Zersetzung der Komplexkationen beobachtet.

[(*t*-C₄H₉C₆H₄)OsI(PMe₃)₂]PF₆ (16**):** Eine Lösung von 61 mg (0.10 mmol) **6** in 0.5 ml CH₂Cl₂ wird mit 116 mg (0.30 mmol) [CPh₃]PF₆ versetzt und 5 h bei 55 °C gerührt. Die Isolierung und Reinigung des Produkts erfolgt analog wie für **8** – **12** beschrieben. Ausb. 52 mg (69 %). Analytische Daten: Tab. 4.

Tab. 4. Analytische Daten der Komplexe **8** – **16**

	-hexafluorophosphat	Summenformel (Molmasse)		C	H	I	Os
8	Iodo(toluenol)bis(trimethylphosphan)osmium(II)-	C ₁₃ H ₂₆ F ₆ IOsP ₃ (706.4)	Ber.	22.13	3.72		26.96
			Gef.	22.04	3.76		26.76
9	(Ethylbenzol)iodobis(trimethylphosphan)osmium(II)-	C ₁₄ H ₂₈ F ₆ IOsP ₃ (720.4)	Ber.	23.34	3.93	17.61	
			Gef.	23.73	3.94	17.39	
10	Iodo(propylbenzol)bis(trimethylphosphan)osmium(II)-	C ₁₅ H ₃₀ F ₆ IOsP ₃ (734.4)	Ber.	24.53	4.13	17.28	
			Gef.	24.62	4.16	17.17	
11	(Butylbenzol)iodobis(trimethylphosphan)osmium(II)-	C ₁₆ H ₃₂ F ₆ IOsP ₃ (748.5)	Ber.	25.67	4.32		25.41
			Gef.	25.60	4.36		25.46
12	Iododiphenylbis(trimethylphosphan)osmium(II)-	C ₁₈ H ₂₈ F ₆ IOsP ₃ (768.5)	Ber.	28.13	3.68		24.75
			Gef.	28.34	3.65		24.58
13	(<i>exo</i> -6- <i>tert</i> -Butylcyclohexadienyl)hydridoiodobis(trimethylphosphan)osmium(IV)-	C ₁₆ H ₃₄ F ₆ IOsP ₃ (750.5)	Ber.	25.57	4.70	16.89	25.31
			Gef.	25.85	4.53	16.93	25.11
14	Hyridoiodo(methylcyclohexadienyl)bis(trimethylphosphan)osmium(IV)-	C ₁₃ H ₂₈ F ₆ IOsP ₃ (708.4)	Ber.	22.04	3.99		26.85
			Gef.	22.14	3.56		26.61
15	(Butylcyclohexadienyl)hydridoiodobis(trimethylphosphan)osmium(IV)-	C ₁₆ H ₃₄ F ₆ IOsP ₃ (750.5)	Ber.	25.57	4.70		25.31
			Gef.	25.37	4.23		25.56
16	(<i>tert</i> -Butylbenzol)iodobis(trimethylphosphan)osmium(II)-	C ₁₆ H ₃₂ F ₆ IOsP ₃ (748.5)	Ber.	25.67	4.32		25.41
			Gef.	26.17	4.04		25.56

- 1) V. Mitteil.: *H. Werner, R. Werner und Ch. Burschka*, Chem. Ber. **117**, 152 (1984), vorstehend.
- 2) *M. F. Semmelhack*, J. Organomet. Chem. Libr. **1**, 371 (1976).
- 3) *P. L. Pauson*, J. Organomet. Chem. **200**, 207 (1980).
- 4) *A. Efraty und P. M. Maitlis*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 3744 (1967).
- 5) *I. U. Khand, P. L. Pauson und W. E. Watts*, J. Chem. Soc. C **1969**, 2024.
- 6) *A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau, L. S. Shilovtseva und V. A. Petrakova*, J. Organomet. Chem. **85**, 365 (1975).
- 7) *M. F. Semmelhack, H. T. Hall jr., R. Farina, M. Yoshifuji, G. Clark, T. Bargar, K. Hirotsu und J. Clardy*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 3535 (1979).
- 8) *H. Werner und R. Werner*, Chem. Ber. **115**, 3766 (1982).
- 9) *D. F. Shriver*, Acc. Chem. Res. **3**, 231 (1970).
- 10) *H. Werner*, Pure Appl. Chem. **54**, 177 (1982).
- 11) *M. I. Bruce, I. B. Tomkins, F. S. Wong, B. W. Skelton und A. H. White*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1982**, 687.
- 12) *H. Werner und H. Kletzin*, J. Organomet. Chem. **243**, C 59 (1983).
- 13) *H. Werner und J. Gotzig*, Organometallics **2**, 547 (1983).
- 14) *M. I. Foreman, G. R. Knox, P. L. Pauson, K. H. Todd und W. E. Watts*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **2** **1972**, 1141.
- 15) *G. A. M. Munro und P. L. Pauson*, Z. Anorg. Allg. Chem. **458**, 211 (1979).
- 16) *G. R. Knox, M. Nutley, P. L. Pauson, S. Toma, W. E. Watts, P. A. Elder und R. Griffiths*, J. Chem. Res. (M) **1981**, 1091; (S) **1981**, 151.
- 17) *W. Lamanna und M. Brookhart*, J. Am. Chem. Soc. **102**, 3490 (1980); *M. Brookhart, W. Lamanna und M. B. Humphrey*, ebenda **104**, 2117 (1982).

[103/83]