

Aromaten(phosphan)metall-Komplexe, XII¹⁾

Unerwartete Bildungsweise der Monohydrido(phosphan)-osmium(II)-Komplexe $C_6H_6OsH[PMe_2(OR)]I$ aus $C_6H_6Os(PMe_2H)I_2$. Eine Verbindung mit einer $Os=PMe_2$ -Bindung als Zwischenstufe?

Rudolf Weinand und Helmut Werner*

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

Eingegangen am 6. Dezember 1985

Arene(phosphane)metal Complexes, XII¹⁾

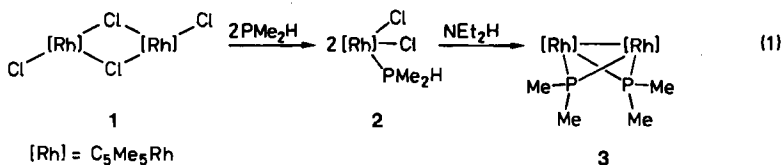
Unexpected Formation of Monohydrido(phosphane)osmium(II) Complexes

$C_6H_6OsH[PMe_2(OR)]I$ from $C_6H_6Os(PMe_2H)I_2$. A Compound with an $Os=PMe_2$ Bond as Intermediate?

The reaction of $[C_6H_6OsI_2]_2$ (**4**) with PMe_2H produces the compound $C_6H_6Os(PMe_2H)I_2$ (**5**) which reacts with $KO-t-C_4H_9$ in methanol or diethylamine to give the monohydrido-(phosphane)osmium(II) complexes $C_6H_6OsH[PMe_2(OR)]I$ (**6a**, $R = CH_3$; **6b**, $R = t-C_4H_9$). The mechanism possibly involves the formation of an intermediate **7** containing an $Os=PMe_2$ bond.

Zahlreiche Arbeiten der letzten Jahre haben sich mit der Chemie phosphidoverbrückter Zweikernkomplexe beschäftigt²⁾. Unsere eigenen Untersuchungen auf diesem Gebiet rührten von der Beobachtung her, daß die Cobalt- und Rhodiumverbindungen $[C_5H_5Co(\mu-PMe_2)]_2$ ³⁾ und $[C_5Me_5Rh(\mu-PMe_2)]_2$ ⁴⁾ sich ebenso wie die einkernigen Vertreter $C_5R_5M(PMe_2)_2$ ($R = H, Me$; $M = Co, Rh$) wie Metall-Basen verhalten und mit Elektrophilen unter oxidativer Addition reagieren⁵⁾. Mit CH_2X_2 ($X = Br, I$) findet darüber hinaus auch eine Einschiebung von CH_2 in eine $Co-PMe_2$ -Bindung statt, so daß Zweikernkomplexe mit einer CH_2PMe_2 -Brücke entstehen⁶⁾.

Für die Synthese strukturverwandter Verbindungen mit einem Aromat statt eines Cyclopentadienylrings schien uns der Weg, der zu $[C_5Me_5Rh(\mu-PMe_2)]_2$ geführt hatte⁴⁾, am besten geeignet zu sein (Gl. 1). Durch Spaltung der Chloridbrücken in **1** gelangt man zunächst zu dem einkernigen Dimethylphosphan-Komplex **2**, der mit Diethylamin unter Abspaltung von HCl und gleichzeitiger Reduktion zu **3** reagiert.



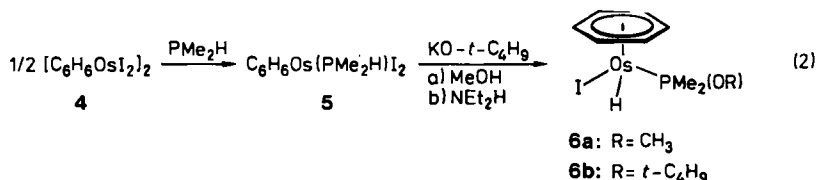
Die Umsetzung von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2]_2$ (**4**) mit PMe_2H in Benzol bei 60°C liefert erwartungsgemäß den Komplex **5** (Gl. 2). Die Ausbeute ist fast quantitativ. Im Gegensatz zu **2** reagiert **5** mit Diethylamin in THF jedoch nicht; auch nach mehrstündigem Erwärmen liegen die Ausgangsverbindungen unverändert vor. Bei Verwendung von $\text{KO-}t\text{-C}_4\text{H}_9$ in THF tritt dagegen sehr rasch eine Reaktion ein, die zu einem hellroten Feststoff führt. Er ist in allen gängigen organischen Solvenzien unlöslich und vermutlich polymer aufgebaut. Eine genaue Strukturangabe ist jedoch nicht möglich.

Tab. 1. ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe **5**, **6a**, **b** (δ in ppm, int. TMS (^1H) bzw. ext. $85\% \text{H}_3\text{PO}_4$ (^{31}P); J in Hz)^{a)}

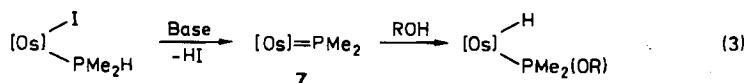
Komplex	$\delta(\text{C}_6\text{H}_6)$	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{PCH}_3)$	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{PR})^{\text{b)}$	$\delta(\text{OsH})$	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{PMe}_2\text{R})$
5	5.94 (d)	0.9	1.94 (dd) ^{c)}	11.4	^{d)}			-65.40 (s)
6a	4.79 (dd) ^{e)}	0.8	1.74 (d) 2.00 (d)	9.0 9.4	3.09 (d) ^{f)}	-10.21 (d)	46	83.60 (s)
6b	4.96 (d)	0.6	1.98 (d) 2.23 (d)	9.0 8.8	1.30 (s)	-10.14 (d)	47	60.70 (s)

^{a)} **5** in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, **6a**, **b** in C_6D_6 . — ^{b)} $\text{R} = \text{H}$ (**5**), OCH_3 (**6a**), $\text{O-}t\text{-C}_4\text{H}_9$ (**6b**). — ^{c)} $J(\text{HH}) = 5.8 \text{ Hz}$. — ^{d)} Signal für PH-Proton konnte nicht lokalisiert werden. — ^{e)} $J(\text{HH}) = 0.3 \text{ Hz}$. — ^{f)} $J(\text{PH}) = 12.6 \text{ Hz}$.

In Methanol entsteht aus **5** und $\text{KO-}t\text{-C}_4\text{H}_9$ ein gelbes kristallisiertes Produkt, das laut Elementaranalyse und Massenspektrum nicht der erwartete Zweikernkomplex $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\mu\text{-PMe}_2)]_2$, sondern die einkernige Hydrido(phosphan)-Verbindung **6a** ist. Als Bestätigung für den in Gl. (2) angegebenen Strukturvorschlag kann vor allem das ^1H -NMR-Spektrum gelten (siehe Tab. 1), das neben den Signalen für die C_6H_6 - und POCH_3 -Protonen zwei Dubletts für die diastereotopen phosphorgebundenen CH_3 -Gruppen und im Hochfeldbereich ein Dublett für das hydridische Wasserstoffatom zeigt. In Diethylamin statt Methanol als Lösungsmittel erhält man den Komplex **6b**, der aufgrund des sperrigen hydrophoben $t\text{-C}_4\text{H}_9$ -Restes am Phosphanliganden wesentlich besser als **6a** in gesättigten Kohlenwasserstoffen wie Pentan oder Hexan löslich ist.



Ein Vorschlag für den Bildungsmechanismus von **6a**, **b** ist in Gl. (3) formuliert. Wir nehmen an, daß im Primärschritt unter Einwirkung der Base die erwartete HI-Abspaltung stattfindet und die Zwischenstufe **7** entsteht, die mit Methanol bzw. *tert*-Butylalkohol (letzterer gebildet aus $\text{KO-}t\text{-C}_4\text{H}_9$ und NEt_2H) in der angegebenen Weise reagiert.



Über Verbindungen mit einer $M=PR_2$ -Doppelbindung ($R = i-C_3H_7, t-C_4H_9$) haben kürzlich erstmals *Malisch* und Mitarbb. berichtet⁷. Sie erhielten entsprechend der von ihnen entwickelten Methode der 1,2-Eliminierung⁸ aus $C_3H_5W(CO)_2(PR_2H)Cl$ und einer starken Base die Verbindungen $C_3H_5W(=PR_2)(CO)_2$, die mit Wasser, Methanol oder Ethanol unter Addition an der $W=PR_2$ -Bindung reagieren. *Roper et al.*⁹ gelang ausgehend von $[OsCl(PH_2Ph)(CO)_2(PPh_3)_2]^+$ die Synthese des Osmium(II)-Komplexes $OsCl(PHPh)(CO)_2(PPh_3)_2$, der nach Umsetzung mit $NaOCH_3$ in Methanol die Osmium(0)-Verbindung $Os[PHPh(OMe)](CO)_2(PPh_3)_2$ bildet. Dabei wird eine kationische Zwischenstufe mit einer $Os=PHPh$ -Doppelbindung postuliert, die mit OCH_3^- das angegebene Produkt ergibt. Für die Stabilisierung eines Teilchens mit $M=PR_2$ als Strukturelement ist es offensichtlich wichtig, sperrige Gruppen am Phosphor zu binden, sofern nicht Substituenten mit Heteroatom (wie z. B. N oder O) vorhanden sind^{8b,10}.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln sowie der Firma *DEGUSSA AG* für eine großzügige Chemikalienspende. Frau Dr. *G. Lange* sind wir für die Massenspektren, Herrn Dr. *W. Buchner* für die ³¹P-NMR-Spektren, Frau *U. Neumann* für Elementaranalysen und Frau *G. Paul* für geschickte experimentelle Mitarbeit sehr zu Dank verbunden. Herrn Prof. Dr. *W. Malisch* danken wir für die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N_2 -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen $[C_6H_6OsI_2]_2$ (**4**)¹¹ und PMe_2H ¹² wurden nach Literaturangaben dargestellt.

(Benzol)(dimethylphosphan)diidoosmium(II) (**5**): Eine Suspension von 1.045 g (1.0 mmol) $[C_6H_6OsI_2]_2$ (**4**) in 30 ml Benzol wird mit 1 ml (11.0 mmol) PMe_2H versetzt und 4 h bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen werden 20 ml Pentan zugegeben. Es bildet sich ein orangefarbener Niederschlag, der von der überstehenden Lösung abgetrennt, dreimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und in einen Soxhlet-Extraktor übergeführt wird. Nach 3tägiger Extraktion mit Methylenchlorid wird die erhaltene Lösung auf ca. 5 ml eingengt und mit 25 ml Pentan versetzt. Man erhält ein leuchtend orangefarbenes Pulver, das mehrmals mit Pentan gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 1.017 g (87%), Schmp. 193°C (Zers.).

$C_8H_{13}I_2OsP$ (584.2) Ber. C 16.36 H 1.91 I 43.46 Gef. C 16.45 H 2.24 I 43.45

(Benzol)hydridoiodo(methoxydimethylphosphan)osmium(II) (**6a**): Eine Suspension von 141 mg (0.24 mmol) **5** in 10 ml Methanol wird mit 150 mg (1.2 mmol) $KO-t-C_4H_9$ versetzt und 2.5 h bei 60°C gerührt. Nach Abkühlen und Entfernen des Solvens i. Vak. wird der Rückstand mit 20 ml Benzol extrahiert und die Lösung an Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) mit Benzol chromatographiert. Das Eluat wird auf ca. 3 ml eingengt und mit 10 ml Pentan versetzt. Man erhält gelbe Blättchen, die mehrmals mit Pentan gewaschen und im Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 97 mg (83%), Schmp. 121°C (Zers.). — IR (KBr): $\nu(OsH) = 2025\text{ cm}^{-1}$. — MS: m/z (I_r) = 490 (93%; M^+), 458 (100; $M^+ - CH_3OH$), 397 (47; $M^+ - CH_3OH - PMe_2$).

$C_9H_{16}IOOsP$ (488.3) Ber. C 22.20 H 3.23 I 26.28 Gef. C 22.14 H 3.30 I 25.99

(Benzol)(tert-butoxydimethylphosphan)hydridoiodoosmium(II) (**6b**): Eine Suspension von 181 mg (0.31 mmol) **5** in 10 ml Diethylamin wird mit 190 mg (1.7 mmol) $KO-t-C_4H_9$ versetzt

und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Von dem gebildeten braunen Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie für **6a** beschrieben. Man erhält aus Pentan bei -78°C gelbe Kristalle. Ausb. 95 mg (58%), Schmp. 129°C (Zers.). — IR (KBr): $\nu(\text{OsH}) = 2039\text{ cm}^{-1}$. — MS: $m/z (I_r) = 532$ (48%; M^+), 476 (53; $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$), 458 (100; $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$), 397 (67; $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} - \text{PMe}_2$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{IOOsP}$ (530.4) Ber. C 27.32 H 4.29 I 24.07 Gef. C 27.17 H 4.18 I 23.93

CAS-Registry-Nummern

4: 75353-15-0 / **5**: 100765-11-5 / **6a**: 100765-09-1 / **6b**: 100765-10-4 / PMe_2H : 676-59-5

- ¹⁾ XI. Mitteil.: H. Werner, R. Weinand und H. Otto, J. Organomet. Chem., im Druck.
²⁾ ^{2a)} P. E. Garrou, Chem. Rev. **81**, 229 (1981). — ^{2b)} A. J. Carty, Adv. Chem. Ser. **196**, 163 (1982). — ^{2c)} G. D. Williams, G. L. Geoffroy, R. R. Whittle und A. L. Rheingold, J. Am. Chem. Soc. **107**, 729 (1985), und dort zit. Literatur. — ^{2d)} A. Wojcicki, Inorg. Chim. Acta **100**, 125 (1985). — ^{2e)} H. Schäfer, J. Zipfel, B. Migula und D. Binder, Z. Anorg. Allg. Chem. **501**, 111 (1983), und dort zit. Literatur.
³⁾ ^{3a)} H. Werner und W. Hofmann, Angew. Chem. **91**, 172 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 158 (1979). — ^{3b)} H. Werner, W. Hofmann, R. Zolk, L. F. Dahl, J. Kocal und A. Kühn, J. Organomet. Chem. **289**, 173 (1985).
⁴⁾ B. Klingert und H. Werner, J. Organomet. Chem. **252**, C 47 (1983).
⁵⁾ H. Werner, Angew. Chem. **95**, 932 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 927 (1983).
⁶⁾ ^{6a)} H. Werner und R. Zolk, Organometallics **4**, 601 (1985). — ^{6b)} R. Zolk und H. Werner, J. Organomet. Chem., im Druck.
⁷⁾ K. Jörg, W. Malisch, W. Reich, A. Meyer und U. Schubert, Angew. Chem. **98**, 103 (1986); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **25**, 92 (1986).
⁸⁾ ^{8a)} M. Luksza, S. Himmel und W. Malisch, Angew. Chem. **95**, 418 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 416 (1983). — ^{8b)} E. Gross, K. Jörg, K. Fiederling, A. Göttlein, W. Malisch und R. Boese, Angew. Chem. **96**, 705 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 738 (1984). — ^{8c)} E. Gross, C. Burschka und W. Malisch, Chem. Ber. **119**, 378 (1986).
⁹⁾ D. S. Bohle, T. C. Jones, C. E. F. Rickard und W. R. Roper, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1984**, 865.
¹⁰⁾ D. L. Hutchins, E. N. Duesler und R. T. Paine, Organometallics **3**, 399 (1984).
¹¹⁾ G. Winkhaus, H. Singer und M. Kricke, Z. Naturforsch., Teil B **21**, 1109 (1966).
¹²⁾ G. W. Parshall, Inorg. Synth. **11**, 157 (1968).

[285/85]