

$(\eta^2\text{-Tetrahydroborato})\text{ruthenium(II)- und -osmium(II)-Komplexe mit fluktuierender Struktur}$

Helmut Werner^{*a}, Miguel A. Esteruelas^a, Uwe Meyer^a und Bernd Wrackmeyer^b

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

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth^b,
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

Eingegangen am 11. August 1986

Die Reaktionen von $\text{MHCl}(\text{CO})[\text{P}(i\text{Pr})_3]_2$ (**1**, **2**) und $\text{MHCl}(\text{CO})[\text{PMe}(t\text{Bu})_2]_2$ (**5**, **6**) mit NaBH_4 in Methanol führen zu den oktaedrischen Verbindungen $\text{MH}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{CO})[\text{P}(i\text{Pr})_3]_2$ (**3**, **4**) und $\text{MH}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{CO})[\text{PMe}(t\text{Bu})_2]_2$ (**7**, **8**), die in Lösung nur bei tiefer Temperatur eine starre Struktur besitzen. Oberhalb von ca. -30°C finden Austauschprozesse statt, in welche die Brücken-H-Atome und die am Bor endständig gebundenen H-Atome, nicht jedoch der Metall-Hydrid-Ligand, einbezogen sind. Die Verbindungen **3** und **4** reagieren mit Lewis-Basen *L* wie CO , $\text{P}(\text{OMe})_3$, PMe_3 und $\text{P}(i\text{Pr})_3$ zu Dihydridoruthenium(II)- und -osmium(II)-Komplexen des Typs $\text{MH}_2(\text{CO})(\text{L})[\text{P}(i\text{Pr})_3]_2$ (**9–15**). Bei Reaktion von **4** in Methanol unter Rückfluß entsteht die Tetrahydridoosmium(IV)-Verbindung $\text{OsH}_4(\text{CO})[\text{P}(i\text{Pr})_3]_2$ (**16**).

Bei der Suche nach geeigneten Ausgangsverbindungen für intermolekulare C–H-Aktivierungen an Ruthenium- und Osmium-Zentren¹ hatten wir kürzlich eine verblüffend einfache Darstellungsmethode für fünffach koordinierte Komplexe des Typs $\text{MHCl}(\text{CO})[\text{P}(i\text{Pr})_3]_2$ (**1**: $\text{M} = \text{Ru}$; **2**: $\text{M} = \text{Os}$) gefunden². Diese bilden sich beim Erwärmen einer Lösung von $\text{MCl}_3 \cdot aq$ und Triisopropylphosphan in Methanol und besitzen wahrscheinlich – wie der Vergleich mit der durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisierten Verbindung $\text{Os}(\text{CH}=\text{CHPh})\text{Cl}(\text{CO})[\text{P}(i\text{Pr})_3]_2$ vermuten läßt³ – eine quadratisch-pyramidale Struktur. Gegenüber Benzol sind die Komplexe **1** und **2** (obwohl elektronisch und koordinativ ungesättigt) völlig inert.

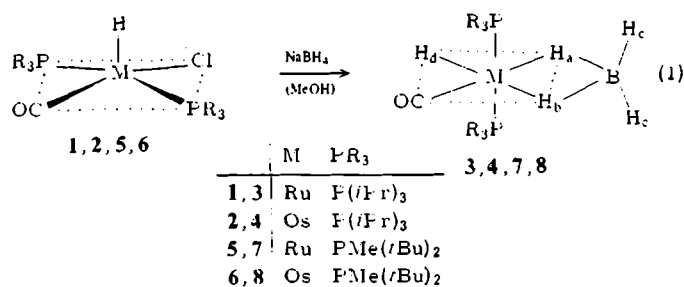
In der Hoffnung, nach Ersatz von Cl in **1** und **2** durch H zu reaktiveren Teilchen zu kommen, haben wir die Hydrido(chloro)-Verbindungen mit Hydrid-Donoren umgesetzt. Die Umwandlung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhHCl}[\text{P}(i\text{Pr})_3]$ in $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}_2[\text{P}(i\text{Pr})_3]$ [einem Analogon der von Bergman⁴ und Jones⁵ mit großem Erfolg zur C–H-Aktivierung eingesetzten Komplexe $\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhH}_2(\text{PR}_3)$] war uns schon vorher durch Reaktion mit LiAlH_4 gelungen⁶. Im Fall von **1** und **2** ist LiAlH_4 jedoch nicht das geeignete Mittel. Wie die vorliegende Arbeit zeigt, gelingt die Umwandlung von **1** und **2** in die Dihydrido-Verbindungen $\text{MH}_2(\text{CO})(\text{L})[\text{P}(i\text{Pr})_3]_2$ über die (isolierte) Zwischenstufe $\text{MH}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{CO})[\text{P}(i\text{Pr})_3]_2$ (**3**: $\text{M} = \text{Ru}$; **4**: $\text{M} = \text{Os}$), deren Struktur und deren dynamisches Verhalten an Hand spektroskopischer Daten diskutiert wird. Als Pendant zu den Komplexen **3** und **4** stellen wir außerdem die entsprechenden Verbindungen mit $\text{PMe}(t\text{Bu})_2$ als Phosphanliganden vor.

$(\eta^2\text{-Tetrahydroborato})\text{ruthenium(II) und -osmium(II) Complexes with Fluxional Structure}$

The reactions of $\text{MHCl}(\text{CO})[\text{P}(i\text{Pr})_3]_2$ (**1**, **2**) and $\text{MHCl}(\text{CO})[\text{PMe}(t\text{Bu})_2]_2$ (**5**, **6**) with NaBH_4 in methanol lead to the octahedral compounds $\text{MH}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{CO})[\text{P}(i\text{Pr})_3]_2$ (**3**, **4**) and $\text{MH}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{CO})[\text{PMe}(t\text{Bu})_2]_2$ (**7**, **8**) which possess a rigid structure in solution only at low temperatures. Above ca. -30°C exchange processes take place which involve the bridging hydrogen atoms and the terminal hydrogens attached to boron but not the metal hydride ligand. The compounds **3** and **4** react with Lewis bases *L* such as CO , $\text{P}(\text{OMe})_3$, PMe_3 , and $\text{P}(i\text{Pr})_3$ to form dihydridoruthenium(II) and -osmium(II) complexes $\text{MH}_2(\text{CO})(\text{L})[\text{P}(i\text{Pr})_3]_2$ (**9–15**). In the reaction of **4** with methanol under reflux, the tetrahydridoosmium(IV) compound $\text{OsH}_4(\text{CO})[\text{P}(i\text{Pr})_3]_2$ (**16**) is produced.

Synthese und Struktur der Komplexe $\text{MH}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{CO})(\text{PR}_3)_2$

Unter sehr ähnlichen Bedingungen, unter denen die Komplexe **1** und **2** mit Natriumacetat und Kaliumacetylacetonat reagieren², setzen sie sich auch mit NaBH_4 in Methanol um. Es entstehen in ca. 70–80proz. Ausbeute gelbe, kristalline Feststoffe (**3**, **4**), die sehr luftempfindlich und thermisch nicht allzu stabil sind. Sie liegen (wie die Molmassebestimmung von **3** zeigt) in Lösung monomer vor.



Die zu **3** und **4** strukturanalogen Verbindungen **7** und **8**, in denen statt $\text{P}(i\text{Pr})_3$ das sterisch noch etwas anspruchsvollere Di-*tert*-butylmethylphosphan koordiniert ist, sind auf gleiche Weise erhältlich. Von den Ausgangskomplexen war **5** bereits bekannt⁷ und wurde **6** ausgehend von $\text{OsCl}_3 \cdot aq$, wie für **2** beschrieben², hergestellt. Aussehen und Eigenschaften von **3** und **7** sowie von **4** und **8** sind sehr ähnlich.

Der auf den NMR- und IR-Daten basierende Strukturvorschlag für die Komplexe $\text{MH}(\text{BH}_4)(\text{CO})(\text{PR}_3)_2$ ist in

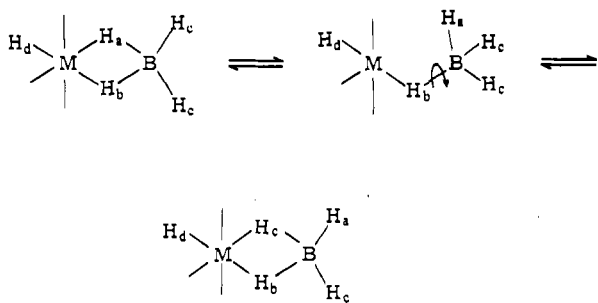
Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komplexe **3**, **4**, **7** und **8** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei -40°C [δ in ppm, int. TMS; J und N in Hz. Für Bezeichnung der Wasserstoffatome siehe Gl. (1)]^{a)}

Komplex	$\delta(\text{H}_c)$	$\delta(\text{PCH}_n)^b)$	$\delta(\text{PCH}_n\text{CH}_3)$	N	$\delta(\text{H}_d)$	$\delta(\text{H}_e)$	$\delta(\text{H}_a)$	$J(\text{PH})$
3	4.55 (br)	2.45 (m)	1.35 (dvt) ^{c)}	12	-4.90 (br)	-7.78 (br)	-14.12 (t)	20
4	6.10 (br)	2.44 (m)	1.34 (dvt) ^{c)}	12	-6.50 (br)	-8.10 (br)	-15.22 (t)	17
7	4.70 (br)	1.48 (vt) ^{d)}	1.18 (vt)	12	-4.40 (br)	-7.20 (br)	-14.69 (t)	14
			1.16 (vt)	12				
8	6.35 (br)	1.64 (vt) ^{d)}	1.34 vt)	12	-6.15 (br)	-7.75 (br)	-15.22 (t)	16
			1.30 (vt)	12				

^{a)} Verwendete Abkürzungen: t = Triplett, m = Multiplett, vt = virtuelles Triplett, dvt = Dublett von virtuellen Triplets, br = breit. —

^{b)} **3**, **4**: $n = 1$; **7**, **8**: $n = 3$. — ^{c)} $J(\text{HH}) = 6$ Hz. — ^{d)} $N = 6$ Hz.

Gl.(1) angegeben. Ruthenium und Osmium (in der Oxidationsstufe +2) sind oktaedrisch koordiniert und binden die Phosphanliganden — wie das Auftreten nur eines Signals im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zeigt — *trans*-ständig. Das BH_4 -Anion ist zweizählig über zwei H-Brücken an das Metall gebunden, wie es von anderen Übergangsmetall-Komplexen schon bekannt ist⁸⁾. Die Brücken-H-Atome sind jedoch nicht äquivalent, da sich eines in *trans*-Stellung zu dem Hydridliganden H_d und eines in *trans*-Stellung zu der CO-Gruppe befindet. Die Unterschiedlichkeit der H-Brücken manifestiert sich sehr gut im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, in dem im Hochfeldbereich (in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei -40°C) neben dem Signal des Hydridliganden H_d (bei $\delta = -14$ bis -15) noch zwei weitere, etwas verbreiterte Signale gleicher Intensität bei $\delta = -5$ bis -6 und -7 bis -8 erscheinen (Tab. 1). Die Verbreiterung ist durch BH- und PH-Kopplung bedingt.



In Lösung besitzen die Hydrido(η^2 -tetrahydroborat)-Komplexe jedoch nur unterhalb -30°C eine starre Struktur. Bei Temperaturerhöhung verändern sich die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in der Weise, daß zunächst das Signal von H_a fast im Untergrund verschwindet und gleichzeitig eine Verbreiterung des bei tieferem Feld liegenden Signals der endständig am Bor gebundenen Wasserstoffatome H_c eintritt. Es findet also ein Austausch von H_a und H_c durch Öffnung der Bindung M-H_a statt. In diesen Austausch ist das zweite verbrückende Wasserstoffatom H_b im Temperaturbereich von ca. -30 bis -10°C nicht miteinbezogen. Diese Aussage wird auch durch ein bei -30°C durchgeführtes NOE-Differenz- bzw. Magnetisierungstransfer-Experiment belegt. Man findet bei Einstrahlung der H_c -Resonanz einen NOE-Effekt für das H_b -Signal, während für H_a bereits der Magnetisierungstransfer infolge langsamen Austausches eintritt.

Erst bei weiterer Temperaturerhöhung verbreitert sich auch das Signal von H_e und ist bei ca. $10-20^\circ\text{C}$ praktisch verschwunden. Die Temperaturabhängigkeit der Spektren von **3**, **4**, **7** und **8** unterscheidet sich kaum. Das Signal von H_d bleibt im Bereich von -40 bis $+25^\circ\text{C}$ scharf, d.h. der Hydridligand ist nicht an dem Austauschprozeß beteiligt. Die Beobachtung, daß die Bindung M-H_a leichter als die Bindung M-H_e aufbricht, weist darauf hin, daß ein in *trans*-Stellung zu einer M-H-B -Brücke gebundener Hydridligand eine stärker stabilisierende Wirkung auf die Brückenbindung als eine *trans*-ständige CO-Gruppe ausübt. Diese Aussage wird auch dadurch gestützt, daß die mit **3**, **4**, **7** und **8** strukturell vergleichbaren Iridiumkomplexe $\text{IrH}_2(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{PR}_3)_2$ (mit ebenfalls *trans*-ständigen Phosphanliganden) keine fluktuierende Struktur besitzen⁹⁾.

Ein ähnliches dynamisches Verhalten wie die hier vorgestellten Hydrido(η^2 -tetrahydroborat)-Verbindungen **3**, **4**, **7** und **8** zeigt der von Meek et al. kürzlich beschriebene Chelatkomplex $\text{RuH}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{ttp})$ [$\text{ttp} = \text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$]¹⁰⁾. Die Äquilibrierung der Protonen H_a und H_c erfolgt hier allerdings erst bei höherer Temperatur ($+75^\circ\text{C}$) und schließt bei Temperatursteigerung um 10°C und mehr dann auch das Proton H_e ein. Von entsprechenden Verbindungen mit drei einzähligen Phosphanliganden (an Stelle von ttp), wie z.B. $\text{RuH}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{PMePh}_2)_3$ ¹¹⁾ oder $\text{RuH}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ ¹²⁾, ist ein solcher Austauschprozeß nicht bekannt. Eine fluktuierende Struktur besitzen auch die Komplexe $\text{FeH}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{ttpme})$ [$\text{ttpme} = \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$]¹³⁾ und $\text{OsH}_3(\eta^2\text{-BH}_4)[\text{P}(c\text{-C}_5\text{H}_9)_3]_2$ ¹⁴⁾ (letzterer ist neben **4** und **8** die einzige, bis heute bekannte OsBH_4 -Verbindung), doch tauschen hier die Brücken-H-Atome des Tetrahydroborats mit den am Metall gebundenen hydridischen Wasserstoffatomen aus.

Die IR-Daten für die MBH_4 -Gruppierung von **3**, **4**, **7** und **8** sind denen anderer η^2 -Tetrahydroborat-Übergangsmetallkomplexe⁸⁻¹³⁾ sehr ähnlich und stützen somit den in Gl.(1) formulierten Strukturvorschlag.

Reaktionen der Komplexe $\text{MH}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{CO})[\text{P}(i\text{Pr})_3]_2$

Die Umwandlung der Komplexe **3** und **4** in die oktaedrischen Dihydridoruthenium(II)- und -osmium(II)-Verbindungen $\text{MH}_2(\text{CO})(\text{L})[\text{P}(i\text{Pr})_3]_2$ (**9-15**) erfolgt bei Zugabe

von L unter bemerkenswert milden Bedingungen (Schema 1). Die zu **14** und **15** analogen Triphenylphosphan-Komplexe $MH_2(CO)_2(PPh_3)_2$ sind schon seit längerem bekannt und ursprünglich durch Reaktion von $M(CO)_3(PPh_3)_2$ mit H_2 unter erhöhtem Druck hergestellt worden¹⁵. Auch die **9** entsprechende Tris(triphenylphosphan)-Verbindung $OsH_2(CO)(PPh_3)_3$ ist in der Literatur beschrieben¹⁶. Den mit **3** vergleichbaren Komplex $RuH(\eta^2-BH_4)(PMePh_2)_3$ haben Crabtree et al.¹¹ ebenfalls in die entsprechende Carbonyl-

Verbindung $RuH_2(CO)(PMePh_2)_3$ übergeführt, dabei allerdings NEt_3 als Hilfsreagens zur Abspaltung von BH_3 verwendet.

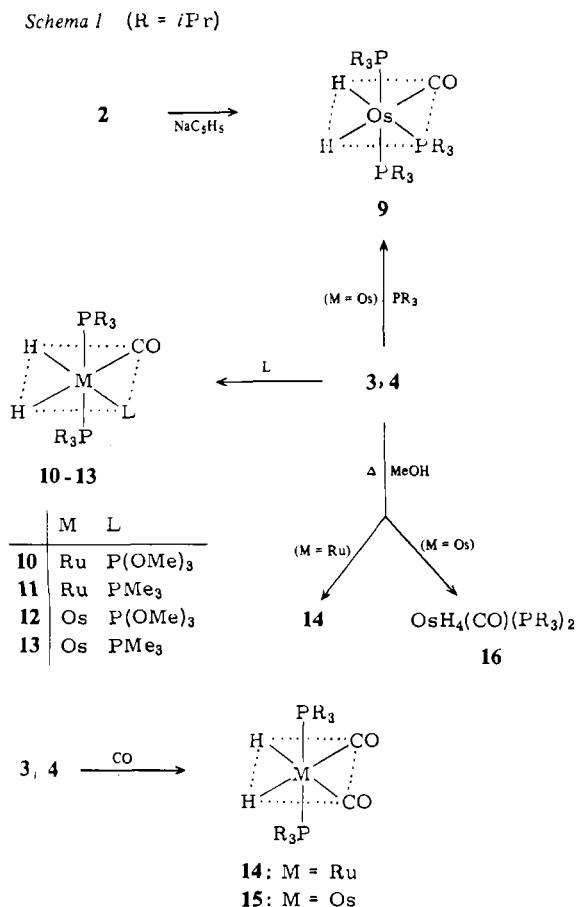
Keinen Erfolg hatten unsere Bemühungen, aus **3** und **4** in Abwesenheit eines zusätzlichen Liganden L fünffach-kordinierte Dihydrido-Komplexe der Zusammensetzung $MH_2(CO)[P(iPr)_3]_2$ zu erhalten. Beim Erwärmen einer Lösung in Methanol entsteht aus **3** die Dicarboxyldihydrido-Verbindung $RuH_2(CO)_2[P(iPr)_3]_2$ (**14**) (wobei MeOH einmal mehr als CO-Quelle wirkt), während sich aus **4** der Carbonyltetrahydrido-Komplex **16** bildet. Im Gegensatz zu **15** ist letzterer sehr luftempfindlich. Tetrahydridoosmium-Verbindungen $OsH_4(PR_3)_3$ und $OsH_4(L)(PR_3)_2$ haben erstmals Douglas und Shaw¹⁷ dargestellt, und zwar durch Umsetzung von $OsCl_3(PR_3)_3$ bzw. $OsCl_3(L)(PR_3)_2$ mit $NaBH_4$ oder $LiAlH_4$. Die Umwandlung von $OsH_3(\eta^2-BH_4)(PR_3)_2$ in $OsH_4(L)(PR_3)_2$ ($L = PR_3, py$) unter Abspaltung von BH_3 ist Spencer et al. gelungen¹⁴. Im Unterschied zur Reaktion von **4** zu **16** (Schema 1) ändert sich dabei die Oxidationszahl des Metalls nicht.

Die 1H -NMR-Daten der Komplexe **9**–**16** sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die Methylgruppen der $P(iPr)_3$ -Liganden in **10**–**13** sind aufgrund der Molekülsymmetrie nicht äquivalent, so daß für die entsprechenden Protonen 2 Signale beobachtet werden. Der Unterschied ihrer chemischen Verschiebung ist für $M = Ru$ nur gering, beträgt jedoch für $M = Os$ mehr als 0.1 ppm.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln, der Firma DEGUSSA für großzügige Chemikalienspenden und dem Spanischen Erziehungsministerium für ein Stipendium (für M.A. E.). Frau Dr. G. Lange sind wir für die Massenspektren, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C. P. Kneis für NMR-Messungen sowie Frau U. Neumann für Elementaranalysen sehr zu Dank verbunden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N_2 -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchge-



Tab. 2. 1H -NMR-Daten der Komplexe **9**–**16** in C_6D_6 (δ in ppm, int. TMS; J und N in Hz)^{a)}

Komplex	$\delta(PCH)$	$\delta(PCHCH_3)$	N	$\delta(L)^b$	$J(PH)$	$\delta(MH_a)^c$	$J(PH)$	$J(P'H)^d$	$J(HH)$	$\delta(MH_b)^e$	$J(PH)$	$J(P'H)^d$	$J(HH)$
9	2.28 (m)	1.36 ^{e)}				-10.12 (dtd)	24	24	8	-12.83 (dtd)	34	60	8
10	2.28 (m)	1.33 (dvt) ^{f)} 1.31 (dvt) ^{f)}	12 13	3.50 (d)	11	-8.92 (dtd)	22	23	6	-9.42 (dtd)	27	133	6
11	2.08 (m)	1.25 (dvt) ^{f)} 1.22 (dvt) ^{f)}	14 13	1.46 (d)	6	-8.72 (dtd)	27	27	8	-10.13 (dtd)	28	72	8
12	2.32 (m)	1.43 (dvt) ^{f)} 1.32 (dvt) ^{f)}	12 12	3.43 (d)	11	-10.41 (dtd)	22	22	6	-11.08 (dtd)	26	106	6
13	2.30 (m)	1.45 (dvt) ^{f)} 1.23 (dvt) ^{f)}	12 12	1.52 (d)	7	-10.17 (dtd)	26	26	6	-11.42 (dtd)	20	58	6
14	2.07 (m)	1.25 (dd) ^{g)}				-8.42 (t)	22			-8.42 (t)	22		
15	2.08 (m)	1.25 (dd) ^{g)}				-9.25 (t)	23			-9.25 (t)	23		
16	2.01 (m)	1.23 (dd) ^{g)}				-8.58 (t)	11						

^{a)} Verwendete Abkürzungen: d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett, dd = Dublett von Dubletts, dvt = Dublett von virtuellen Triplets, dtd = Dublett von Triplets von Dubletts. – ^{b)} **10**, **12**: $L = P(OMe)_3$; **11**, **13**: $L = PMe_3$. – ^{c)} H_a trans zu CO, H_b trans zu L. – ^{d)} P' = Phosphorkern von L. – ^{e)} Aufspaltung nicht genau definierbar. – ^{f)} $J(HH) = 6-7$ Hz. – ^{g)} $J(PH) = 14$ Hz, $J(HH) = 7$ Hz.

führt. Die Ausgangsverbindungen 1², 2² und 5⁷ wurden nach Literaturangaben dargestellt. — Schmelzpunkte mit DTA. — Daten der Massenspektren bezogen auf ¹¹B, ³⁷Cl, ¹⁰²Ru und ¹⁹²Os. — Molmassen osmometrisch in Benzol.

Carbonylhydrido(η^2 -tetrahydroborato)bis(triisopropylphosphan)-ruthenium(II) (3): Eine Lösung von 400 mg (0.82 mmol) 1 in 10 ml Benzol wird zunächst mit 250 mg (6.58 mmol) NaBH₄ und dann langsam mit 1 ml Methanol versetzt. Es entsteht rasch eine hellgelbe Lösung, die zur Entfernung von überschüssigem NaBH₄ filtriert wird. Das Filtrat wird i. Vak. fast bis zur Trockne eingengt und mit 10 ml Methanol versetzt. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, der abfiltriert, mit Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 275 mg (72%). Schmp. 107 °C (Zers.). — IR (C₆H₆): $\nu(\text{BH}) = 2420, 2320 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{RuH}) = 2010 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{CO}) = 1930 \text{ cm}^{-1}$. — ¹¹B-NMR (C₆D₆): $\delta = 8.90 \text{ (s)}$. — ³¹P-NMR (C₆D₆): $\delta = 60.15 \text{ (s)}$. — MS: m/z (%) = 466 (40; M⁺), 465 (19; M⁺ - H), 450 (18; M⁺ - H - BH₄), 422 (16; M⁺ - H - BH₄ - CO).

C₁₉H₄₇BOP₂Ru (465.4) Ber. C 49.03 H 10.18

Gef. C 48.97 H 10.31 Molmasse 443

Carbonylhydrido(η^2 -tetrahydroborato)bis(triisopropylphosphan)-osmium(II) (4): Wie für 3 beschrieben, ausgehend von 400 mg (0.69 mmol) 2 und 250 mg (6.58 mmol) NaBH₄. Hellgelbes, mikrokristallines Pulver. Ausb. 304 mg (79%). Schmp. 71 °C (Zers.). — IR (C₆H₆): $\nu(\text{BH}) = 2430, 2330 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{OsH}) = 2090 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{CO}) = 1920 \text{ cm}^{-1}$. — ¹¹B-NMR (C₆D₆): $\delta = 14.85 \text{ (s)}$. — ³¹P-NMR (C₆D₆): $\delta = 36.95 \text{ (s)}$. — MS: m/z (%) = 556 (32; M⁺), 555 (22; M⁺ - H), 540 (24; M⁺ - H - BH₄), 512 (10; M⁺ - H - BH₄ - CO).

C₁₉H₄₇BOOsP₂ (554.6) Ber. C 41.15 H 8.54

Gef. C 41.71 H 8.96

Carbonylchlorobis(di-tert-butylmethylphosphan)hydridoosmium(II) (6): Eine Lösung von 500 mg (1.42 mmol) OsCl₃·aq (54.1% Os) in 15 ml 2-Methoxyethanol wird nach tropfenweiser Zugabe von 1.14 g (7.12 mmol) PMe(tBu)₂ 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen fällt das Produkt in Form von roten Kristallen aus, die abfiltriert, mehrmals mit Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 740 mg (90%). Schmp. 105 °C (Zers.). — IR (C₆H₆): $\nu(\text{OsH}) = 1960 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{CO}) = 1880 \text{ cm}^{-1}$. — ³¹P-NMR (C₆D₆): $\delta = 19.85 \text{ (s)}$. — MS: m/z (%) = 577 (19; M⁺), 576 (100; M⁺ - H).

C₁₉H₄₃ClOOsP₂ (575.2) Ber. C 39.64 H 7.53

Gef. C 40.08 H 7.77

Carbonylbis(di-tert-butylmethylphosphan)hydrido(η^2 -tetrahydroborato)ruthenium(II) (7): Wie für 3 beschrieben, ausgehend von 115 mg (0.24 mmol) 5 und 110 mg (2.9 mmol) NaBH₄. Gelbe Kristalle. Ausb. 76 mg (68%). Schmp. 111 °C (Zers.). — IR (C₆H₆): $\nu(\text{BH}) = 2400, 2390 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{CO}) = 1930 \text{ cm}^{-1}$. — ¹¹B-NMR (C₆D₆): $\delta = 10.00 \text{ (s)}$. — ³¹P-NMR (C₆D₆): $\delta = 53.14 \text{ (s)}$. — m/z (%) = 466 (22; M⁺), 465 (14; M⁺ - H), 450 (28; M⁺ - H - BH₄), 422 (8; M⁺ - H - BH₄ - CO).

C₁₉H₄₇BOP₂Ru (465.4) Ber. C 49.03 H 10.18

Gef. C 48.43 H 10.52

Carbonylbis(di-tert-butylmethylphosphan)hydrido(η^2 -tetrahydroborato)osmium(II) (8): Wie für 3 beschrieben, ausgehend von 215 mg (0.37 mmol) 6 und 110 mg (2.9 mmol) NaBH₄. Hellgelbe Kristalle. Ausb. 170 mg (83%). Schmp. 78 °C (Zers.). — IR (C₆H₆): $\nu(\text{BH}) = 2440, 2420 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{CO}) = 1910 \text{ cm}^{-1}$. — ¹¹B-NMR (C₆D₆): $\delta = 14.59 \text{ (s)}$. — ³¹P-NMR (C₆D₆): $\delta = 28.43 \text{ (s)}$. — MS: m/z (%) = 556 (40; M⁺), 555 (16; M⁺ - H), 540 (23; M⁺ - H - BH₄), 512 (11; M⁺ - H - BH₄ - CO).

C₁₉H₄₇BOOsP₂ (554.6) Ber. C 41.15 H 8.54

Gef. C 41.08 H 8.71

Carbonyldihydrido(*triisopropylphosphan*)osmium(II) (9): a) Eine Suspension von 324 mg (0.58 mmol) 4 in 20 ml Methanol wird mit 0.5 ml P(iPr)₃ versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Der gebildete farblose, luftempfindliche Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 118 mg (46%).

b) Eine Lösung von 563 mg (0.98 mmol) 2 in 25 ml THF wird mit 302 mg (3.43 mmol) NaC₃H₅ versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 15 ml Benzol extrahiert und die Lösung filtriert. Das Filtrat wird i. Vak. auf ca. 0.2 ml eingengt, mit 10 ml Methanol versetzt und der gebildete Niederschlag wie oben beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 109 mg (16%). — IR (C₆H₆): $\nu(\text{CO}) = 1940 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{OsH}) = 1830, 1805 \text{ cm}^{-1}$. — ³¹P-NMR (C₆D₆): $\delta = 21.91 \text{ (d)}$, $J(\text{PP}) = 9 \text{ Hz}$ [2 P(iPr)₃ in *trans*-Stellung]; 17.16 (t), $J(\text{PP}) = 9 \text{ Hz}$ [1 P(iPr)₃, *trans* zu H].

C₂₈H₆₅OOsP₃ (701.0) Ber. C 47.98 H 9.35

Gef. C 47.85 H 9.16

Carbonyldihydridobis(*triisopropylphosphan*)(*trimethylphosphit*)-ruthenium(II) (10): Eine Suspension von 100 mg (0.22 mmol) 3 in 10 ml Methanol wird mit 104 μl (0.88 mmol) P(OMe)₃ versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Die entstehende farblose Lösung wird auf -78 °C gekühlt und 2 h bei dieser Temperatur belassen. Es bilden sich farblose, in fester Form relativ luftstabile Kristalle, die mit kaltem Methanol und Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 77 mg (62%). — IR (C₆H₆): $\nu(\text{CO}) = 1925 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{RuH}) = 1890, 1860 \text{ cm}^{-1}$. — ³¹P-NMR (C₆D₆): $\delta = 166.78 \text{ (t)}$, $J(\text{PP}) = 22 \text{ Hz}$ [P(OMe)₃]; 75.34 (d), $J(\text{PP}) = 22 \text{ Hz}$ [P(iPr)₃].

C₂₂H₅₃O₄P₃Ru (575.7) Ber. C 45.90 H 9.28

Gef. C 46.31 H 9.70

Molmasse 576 (MS)

Carbonyldihydridobis(*triisopropylphosphan*)(*trimethylphosphan*)-ruthenium(II) (11): Wie für 10 beschrieben, ausgehend von 100 mg (0.22 mmol) 3 und 70 μl (0.69 mmol) PMe₃. Farblose, in fester Form relativ luftstabile Kristalle. Ausb. 85 mg (75%). — IR (C₆H₆): $\nu(\text{CO}) = 1910 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{RuH}) = 1845, 1805 \text{ cm}^{-1}$. — ³¹P-NMR (C₆D₆): $\delta = 76.59 \text{ (d)}$, $J(\text{PP}) = 18 \text{ Hz}$ [P(iPr)₃]; -18.30 (t), $J(\text{PP}) = 18 \text{ Hz}$ (PMe₃).

C₂₂H₅₃OP₃Ru (527.7) Ber. C 50.07 H 10.12

Gef. C 50.16 H 10.07

Molmasse 528 (MS)

Carbonyldihydridobis(*triisopropylphosphan*)(*trimethylphosphit*)-osmium(II) (12): Wie für 10 beschrieben, ausgehend von 100 mg (0.18 mmol) 4 und 85 μl (0.72 mmol) P(OMe)₃. Farblose, in fester Form relativ luftstabile Kristalle. Ausb. 63 mg (53%). — IR (C₆H₆): $\nu(\text{CO}) = 1950 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{OsH}) = 1860, 1840 \text{ cm}^{-1}$. — ³¹P-NMR (C₆D₆): $\delta = 124.06 \text{ (t)}$, $J(\text{PP}) = 15 \text{ Hz}$ [P(OMe)₃]; 36.07 (d), $J(\text{PP}) = 15 \text{ Hz}$ [P(iPr)₃].

C₂₂H₅₃O₄OsP₃ (664.8) Ber. C 39.75 H 8.04

Gef. C 40.07 H 8.45 Molmasse 630

Carbonyldihydridobis(*triisopropylphosphan*)(*trimethylphosphan*)-osmium(II) (13): Wie für 10 beschrieben, ausgehend von 100 mg (0.18 mmol) 4 und 70 μl (0.69 mmol) PMe₃. Farblose, in fester Form relativ luftstabile Kristalle. Ausb. 90 mg (81%). — IR (C₆H₆): $\nu(\text{CO}) = 1925 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{OsH}) = 1830, 1810 \text{ cm}^{-1}$. — ³¹P-NMR (C₆D₆): $\delta = 36.64 \text{ (d)}$, $J(\text{PP}) = 12 \text{ Hz}$ [P(iPr)₃]; -64.33 (t), $J(\text{PP}) = 12 \text{ Hz}$ (PMe₃).

C₂₂H₅₃OOsP₃ (616.8) Ber. C 42.84 H 8.66

Gef. C 43.04 H 8.96

Molmasse 618 (MS)

Dicarbonyldihydridobis(triisopropylphosphan)ruthenium(II) (**14**):

a) In eine Suspension von 100 mg (0.22 mmol) **3** in 10 ml Methanol wird 10 min CO eingeleitet. Es bildet sich eine farblose Lösung, die auf -78°C gekühlt und 2 h bei dieser Temperatur belassen wird. Die ausgefallenen farblosen, relativ luftstabilen Kristalle werden abfiltriert, mit kaltem Methanol und Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 72 mg (70%).

b) Eine Suspension von 100 mg (0.22 mmol) **3** in 20 ml Methanol wird unter Rühren 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung auf ca. 10 ml eingeeengt und wie unter a) beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 65 mg (63%). — IR (C_6H_6): $\nu(\text{CO}) = 1985, 1945 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{RuH}) = 1925, 1860 \text{ cm}^{-1}$. — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 78.10$ (s).

$\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru}$ (479.6) Ber. C 50.09 H 9.24
Gef. C 49.88 H 9.28
Molmasse 480 (MS)

Dicarbonyldihydridobis(triisopropylphosphan)osmium(II) (**15**):

Wie für **14** unter a) beschrieben, ausgehend von 100 mg (0.18 mmol) **4**. Farblose, relativ luftstabile Kristalle. Ausb. 70 mg (68%). — IR (C_6H_6): $\nu(\text{CO})$ und $\nu(\text{OsH}) = 2000, 1978, 1955, 1855 \text{ cm}^{-1}$. — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 40.32$ (s).

$\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{OsP}_2$ (568.7) Ber. C 42.24 H 7.80
Gef. C 42.27 H 7.82
Molmasse 570 (MS)

Carbonyltetrahydridobis(triisopropylphosphan)osmium(IV) (**16**):

Eine Suspension von 306 mg (0.55 mmol) **4** in 10 ml Methanol wird unter Rühren 15 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung 2 h bei -78°C aufbewahrt. Es bilden sich orangefarbene, sehr luftempfindliche Kristalle, die abfiltriert, mit kaltem Methanol und Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 269 mg (90%). — IR (C_6H_6): $\nu(\text{CO}) = 1940 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{OsH}) = 1965, 1860 \text{ cm}^{-1}$. — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 48.77$ (s; quint in off-resonance).

$\text{C}_{19}\text{H}_{46}\text{O}_2\text{OsP}_2$ (542.7) Ber. C 42.05 H 8.54
Gef. C 42.25 H 8.66 Molmasse 510

CAS-Registry-Nummern

1: 102513-17-7 / 2: 102513-18-8 / 3: 104911-46-8 / 4: 104911-47-9 / 5: 105015-52-4 / 6: 104911-48-0 / 7: 104911-49-1 / 8: 104911-50-4 / 9: 104911-51-5 / 10: 104946-43-2 / 11: 104911-52-6 / 12: 104911-53-7 / 13: 104911-54-8 / 14: 104911-55-9 / 15: 104911-56-0 / 16: 104946-44-3

- ¹⁾ H. Werner, J. Gotzig, *J. Organomet. Chem.* **284** (1985) 73.
- ²⁾ M. A. Esteruelas, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **303** (1986) 221.
- ³⁾ H. Werner, M. A. Esteruelas, H. Otto, *Organometallics* **5** (1986), im Druck.
- ⁴⁾ A. H. Janowicz, R. A. Periana, J. M. Buchanan, C. A. Kovac, J. M. Stryker, M. J. Wax, R. G. Bergman, *Pure Appl. Chem.* **56** (1984) 13, und dort zitierte Literatur.
- ⁵⁾ W. D. Jones, F. J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 1650, und dort zitierte Literatur.
- ⁶⁾ H. Werner, J. Wolf, A. Höhn, *J. Organomet. Chem.* **287** (1985) 395.
- ⁷⁾ D. F. Gill, B. L. Shaw, *Inorg. Chim. Acta* **32** (1979) 19.
- ⁸⁾ T. J. Marks, J. R. Kolb, *Chem. Rev.* **77** (1977) 263.
- ⁹⁾ H. D. Empsall, E. M. Hyde, E. Mentzer, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 2069.
- ¹⁰⁾ J. B. Letts, T. J. Mazanec, D. W. Meek, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 3898.
- ¹¹⁾ R. H. Crabtree, A. J. Pearman, *J. Organomet. Chem.* **157** (1978) 335.
- ¹²⁾ J. W. Bruno, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Inorg. Chim. Acta* **89** (1984) 167.
- ¹³⁾ C. A. Ghilardi, P. Innocenti, S. Midollini, A. Orlandini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 605.
- ¹⁴⁾ P. W. Frost, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 1362.
- ¹⁵⁾ F. L'Epattenier, F. Calderazzo, *Inorg. Chem.* **7** (1968) 1290.
- ¹⁶⁾ L. Vaska, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 4100.
- ¹⁷⁾ P. G. Douglas, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 334.

[186/86]