

Aromaten(phosphan)metall-Komplexe, XV¹⁾Darstellung neutraler und kationischer Aren(carbonyl)metall-Komplexe des Rutheniums und Osmiums mit C₆Me₆Ru und C₆H₆Os als Baueinheiten

Karin Roder und Helmut Werner*

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

Eingegangen am 17. November 1988

Key Words: Fischer-Tropsch synthesis, model studies / Hydride abstraction / Osmium(benzene) complexes / Ruthenium(hexamethylbenzene) complexes

Die Benzolosmium(0)-Verbindungen C₆H₆Os(CO)L [8: L = PiPr₃; 9: L = P(OiPr)₃; 10: L = P(OPh)₃] werden durch Reduktion von [C₆H₆OsI(CO)L]PF₆ (5–7) mit NaC₁₀H₈ in THF hergestellt. Bei der Protonierung von 8 und 9 mit NH₄PF₆ oder HBF₄ entstehen die Hydridoosmium(II)-Komplexe [C₆H₆OsH(CO)L]X (11; 12a, b), die mit NaH wieder zu den Neutralverbindungen 8 und 9 reagieren. Der zu 11 und 12a analoge Carbonyl(ethylen)hydridoosmium(II)-Komplex [C₆H₆OsH(CO)(C₂H₄)]PF₆ (21a) bildet sich nahezu quantitativ bei der Umsetzung von C₆H₆Os(CH₃)₂(CO) mit [CPh₃]PF₆ und ergibt nach Deprotonierung mit NaH C₆H₆Os(CO)(C₂H₄) (22). Durch Reaktion von C₆H₆OsI₂(CO) mit Methylolithium und von 21a mit NaI werden die Alkyl(iodo)osmium-Verbindungen C₆H₆OsCH₃(CO)I (24) und C₆H₆OsC₂H₅(CO)I (23) erhalten. Ausgehend von C₆Me₆RuCl₂(CO) sind die Ruthenium-Komplexe [C₆Me₆RuCl(CO)₂]PF₆ (15), C₆Me₆Ru(CO)₂ (16) und C₆Me₆Ru(CH₃)₂(CO) (25) zugänglich.

Im Rahmen systematischer Studien zur Metall-Basizität von Halbsandwich-Komplexen²⁾ hatten wir vor einigen Jahren eine Reihe von Verbindungen des Typs C₆R₆M(L)L' (M = Ru, Os) mit L und L' = PR₃ und P(OR)₃ sowie mit L = PR₃ und L' = C₂H₄, C₃H₆ dargestellt und ihre Reaktivität gegenüber Elektrophilen untersucht^{3,4)}. Dabei fanden wir, daß die Bis(phosphan)-Verbindungen C₆R₆M(PR₃)₂ stärkere Metall-Basen als die Olefin(phosphan)-Komplexe C₆R₆M(PR₃)(C₂H₃X) sind, was auf die unterschiedliche Elektronendichte am Metall, bedingt durch den unterschiedlichen Donorcharakter von PR₃ und C₂H₃X, zurückzuführen ist. Noch weniger basisch als die Komplexe C₆R₆M(PR₃)(C₂H₃X) sollten die entsprechenden Carbonyl(phosphan)-Verbindungen C₆R₆M(PR₃)(CO) sein, von denen bisher nur zwei Vertreter, C₆Me₆Ru(PMe₃)(CO) und C₆H₆Os(PMe₃)(CO), spektroskopisch nachgewiesen, jedoch nicht in analysenreiner Form isoliert worden waren³⁾. Jegliche Kenntnisse fehlten über analoge Aromatenmetalldicarbonyle C₆R₆M(CO)₂ (M = Ru, Os), die als mögliche Vorstufen für C–H-Aktivierungsreaktionen interessant sein könnten. Graham und Mitarbeiter hatten kürzlich gezeigt⁵⁾, daß vergleichbare Cyclopentadienyliridium-Komplexe C₅R₅Ir(CO)₂ (R = H, Me) bei Photolyse ein 16-Elektronen-Fragment [C₅R₅Ir(CO)] bilden, das mit Kohlenwasserstoffen (selbst mit Methan⁶⁾) unter oxidativer Addition reagiert.

Die vorliegende Arbeit berichtet über die Herstellung und die erstmalige analytische Charakterisierung von Komple-

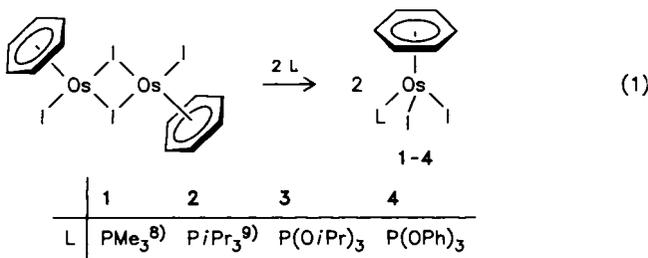
Arene(phosphan)metal Complexes, XV¹⁾. – Synthesis of Neutral and Cationic Arene(carbonyl)metal Complexes of Ruthenium and Osmium with C₆Me₆Ru and C₆H₆Os as Building Blocks

The benzeneosmium(0) compounds C₆H₆Os(CO)L [8: L = PiPr₃; 9: L = P(OiPr)₃; 10: L = P(OPh)₃] are prepared by reduction of [C₆H₆OsI(CO)L]PF₆ (5–7) with NaC₁₀H₈ in THF. Protonation of 8 and 9 with NH₄PF₆ or HBF₄ gives the hydridoosmium(II) complexes [C₆H₆OsH(CO)L]PF₆ (11; 12a, b) from which the neutral compounds 8 and 9 are regenerated with NaH. The carbonyl(ethylene)hydridoosmium(II) complex [C₆H₆OsH(CO)(C₂H₄)]PF₆ (21a), an analogue of 11 and 12a, is almost quantitatively obtained from C₆H₆Os(CH₃)₂(CO) and [CPh₃]PF₆; it gives C₆H₆Os(CO)(C₂H₄) (22) by deprotonation with NaH. Reactions of C₆H₆OsI₂(CO) with methylolithium and of 21a with NaI lead to the formation of the alkyl(iodo)osmium compounds C₆H₆OsCH₃(CO)I (24) and C₆H₆OsC₂H₅(CO)I (23), respectively. The synthesis of the ruthenium complexes [C₆Me₆RuCl(CO)₂]PF₆ (15), C₆Me₆Ru(CO)₂ (16), and C₆Me₆Ru(CH₃)₂(CO) (25) has been achieved using C₆Me₆RuCl₂(CO) as the starting material.

xen des Typs C₆H₆Os(CO)L und C₆Me₆Ru(CO)L, weist auf die Existenz der Dicarbonyl-Verbindung C₆Me₆Ru(CO)₂ hin, und beschreibt eine neue Synthesemethode für Benzolosmium(0)-Komplexe, die zugleich auch Antwort auf die Frage nach der Präferenz möglicher Elementarschritte der Fischer-Tropsch-Synthese gibt. Über das zuletzt genannte Ergebnis liegt bereits eine Kurzmitteilung vor⁷⁾.

Darstellung und Reaktivität der Komplexe C₆H₆Os(CO)L [L = PR₃, P(OR)₃]

Nach bewährtem Vorbild^{3,4)} diente [C₆H₆OsI₂] als Ausgangssubstanz für die Synthese der gesuchten Benzolosmium(0)-Verbindungen. Bei Einwirkung von PMe₃⁸⁾, PiPr₃⁹⁾, P(OMe)₃ und P(OiPr)₃ reagiert der Zweikernkom-



plex unter Spaltung der Halogeno-Brücken und Bildung der einkernigen Produkte 1–4 (Gl. 1). Die Trialkyl- bzw. Triarylphosphit-Verbindungen 3 und 4 sind ebenso wie die schon beschriebenen Komplexe 1 und 2 rote, wenig luftempfindliche Feststoffe, die in chlorierten Kohlenwasserstoffen gut löslich sind. Ihre ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten sind in Tab. 1 angegeben.

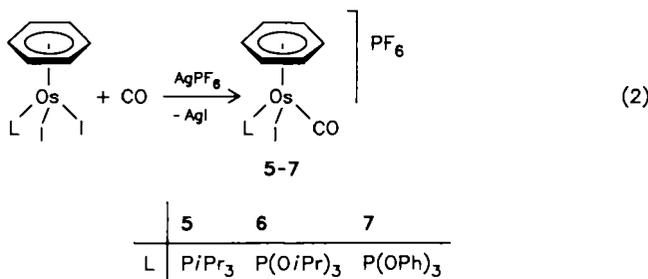
Tab. 1. ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe 3–12 (^1H -NMR: 60 MHz; δ in ppm, TMS int.; J in Hz. ^{31}P -NMR: 90 MHz; δ in ppm, 85proz. H_3PO_4 ext.)

Komplex, Solvens	$\delta(\text{C}_6\text{H}_6)$	$\delta(\text{PR}_3)$ $J(\text{PH}), J(\text{HH})$	$\delta(\text{PR}_3)$
3 , CDCl_3	5.20 (d) ^{a)}	5.00 (m) [POCH] 1.18 (d) [CHCH ₃] –, 6.0	49.96 (s)
4 , CDCl_3	5.33 (d) ^{b)}	7.45 (m)	54.12 (s)
5 , CD_3NO_2	6.74 (br. s)	2.35 (m) [PCH] 1.38 (dd) [CHCH ₃] 15.6, 6.6 1.35 (dd) [CHCH ₃] 14.4, 6.6	16.49 (s)
6 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	6.93 (br. s)	4.87 (m) [POCH] 1.47 (d) [CHCH ₃] –, 6.1 1.42 (d) [CHCH ₃] –, 6.3	55.99 (s)
7 , CD_3NO_2	6.25 (br. s)	7.43 (m)	55.59 (s)
8 , C_6D_6	4.92 (s)	2.00 (m) [PCH] 1.21 (dd) [CHCH ₃] 13.8, 6.8	41.71 (s)
9 , C_6H_6	5.04 (s)	4.66 (m) [POCH] 1.36 (d) [CHCH ₃] –, 6.0	109.64 (s)
10 , C_6D_6	4.57 (s)	7.13 (m)	
11 ^{c)} , CD_3NO_2	6.47 (m)	2.42 (m) [PCH] 1.27 (dd) [CHCH ₃] 15.0, 7.2 1.25 (dd) [CHCH ₃] 15.0, 7.2	38.96 (s) ^{d)}
12a ^{e)} , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	6.76 (m)	4.70 (m) [POCH] 1.38 (d) [CHCH ₃] –, 6.0	79.29 (s) ^{d)}
12b ^{f)} , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	6.77 (m)	4.70 (m) [POCH] 1.37 (d) [CHCH ₃] –, 6.0	

^{a)} $J(\text{PH}) = 0.4$. – ^{b)} $J(\text{PH}) = 0.5$. – ^{c)} $\delta(\text{OsH}) = -12.54$ (d), $J(\text{PH}) = 26.7$. – ^{d)} Dublett in off-resonance. – ^{e)} $\delta(\text{OsH}) = -13.07$ (d), $J(\text{PH}) = 32.0$. – ^{f)} $\delta(\text{OsH}) = -13.05$ (d), $J(\text{PH}) = 32.0$.

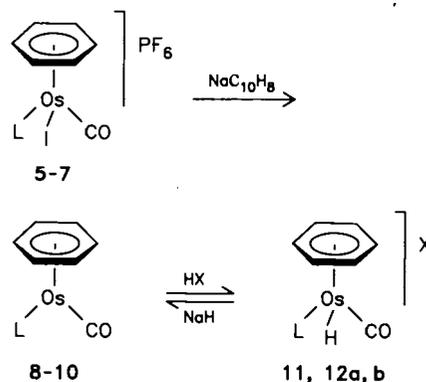
Die Umwandlung der Neutralverbindungen 2–4 in die Komplexsalze 5–7 erfolgt durch Reaktion mit AgPF_6 in Aceton unter CO (Gl. 2). Wir nehmen an, daß dabei, wie auch in anderen Fällen⁸⁾, intermediär Solvens-Komplexe der Zusammensetzung $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}(\text{L})\text{S}]\text{PF}_6$ ($\text{S} = \text{Aceton}$) gebildet werden, die mit CO unter Ligandenaustausch reagieren. Um eine Rückreaktion zu vermeiden, ist es notwendig, die Fällung der Produkte 5–7 unter ständigem Einleiten von CO vorzunehmen. Bei der Umsetzung von 4 mit AgPF_6 und CO entstehen mehrere, nicht näher charakterisierbare Ne-

benprodukte, die säulenchromatographisch von 7 abgetrennt werden können. Ihre Bildung ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß Triphenylphosphit ein schwächerer Donor als $\text{P}(\text{O}i\text{Pr})_3$ und $\text{P}(\text{O}i\text{Pr})_3$ ist und dadurch eine größere Labilität des Kations von 7 verursacht. Die Tatsache, daß im ^1H -NMR-Spektrum der ausgehend von 4 erhaltenen Reaktionslösung das Signal von freiem Benzol auftritt, stimmt mit dieser Aussage überein.



Für die Reduktion der Kationen von 5–7 zu den entsprechenden Osmium(0)-Komplexen 8–10 hat sich wie schon früher^{3,4)} das Radikalanion des Naphthalins bewährt. Selbst bei -78°C in THF verläuft die in Schema 1 gezeigte Reaktion allerdings nicht eindeutig, da außer 8–10 (und Naphthalin) auch größere Anteile an Neben- bzw. Zersetzungsprodukten entstehen. Die Reinigung von 8 und 9 erfolgt über die PF_6^- - bzw. BF_4^- -Salze der entsprechenden Hydridometall-Kationen. Von 10 lag nur eine kleine Menge vor (die zudem noch mit Naphthalin verunreinigt war), so daß auf eine Umsetzung mit HBF_4 zu $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{CO})\text{P}(\text{O}i\text{Pr})_3]\text{BF}_4$ und eine nachfolgende Rückumwandlung verzichtet werden mußte.

Schema 1



8: $\text{L} = \text{P}i\text{Pr}_3$ **11:** $\text{L} = \text{P}i\text{Pr}_3$, $\text{X} = \text{PF}_6$
9: $\text{L} = \text{P}(\text{O}i\text{Pr})_3$ **12a:** $\text{L} = \text{P}(\text{O}i\text{Pr})_3$, $\text{X} = \text{PF}_6$
10: $\text{L} = \text{P}(\text{O}i\text{Pr})_3$ **12b:** $\text{L} = \text{P}(\text{O}i\text{Pr})_3$, $\text{X} = \text{BF}_4$

Die Neutralverbindungen 8 und 9 sind erwartungsgemäß Metall-Basen und können sowohl mit NH_4PF_6 als auch mit HBF_4 in die Komplexsalze 11 und 12a,b übergeführt werden. Die Protonierung von 9 mit NH_4PF_6 erfolgt wesentlich langsamer als diejenige von 8 und verläuft auch nicht vollständig, was ein Ausdruck der verminderten Nucleophilie

des Metallzentrums ist. **11** und **12a, b** sind farblose bis beigefarbene Feststoffe, für die korrekte Elementaranalysen vorliegen. Die IR-Spektren zeigen eine intensive CO-Valenzschwingung bei $\tilde{\nu} = 1959$ (**11**) bzw. 1990 cm^{-1} (**12a, b**), die gegenüber den Neutralverbindungen **8** und **9** um ca. 100 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben ist. Dies stimmt mit früheren Erfahrungen bei $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{PMe}_3)(\text{CO})$, $\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{PMe}_3)(\text{CO})$ und den entsprechenden Hydridometall-Kationen überein³⁾. Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten von **11** und **12a, b** sind in Tab. 1 angegeben.

Die Deprotonierung der kationischen Komplexe $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{CO})\text{L}]^{\oplus}$ zu $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{CO})\text{L}$ (**8, 9**) wird (siehe Schema 1) vorteilhaft mit NaH in THF durchgeführt. Diese Methode hatte sich bereits bei der Darstellung von $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_5\text{X})$ ⁴⁾, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{PR}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$ ¹⁰⁾ und $(p\text{-Cym})\text{Os}(\text{PR}_3)\text{L}$ ¹¹⁾ ($p\text{-Cym} = p\text{-Cymen} = 1\text{-Me-4-}i\text{PrC}_6\text{H}_4$) bewährt. Mit **8** (hellgelbes, sehr luftempfindliches Pulver) wurde erstmals eine Carbonylmetall-Verbindung des Typs $(\text{C}_6\text{R}_6)\text{M}(\text{CO})\text{L}$ auch elementaranalytisch charakterisiert.

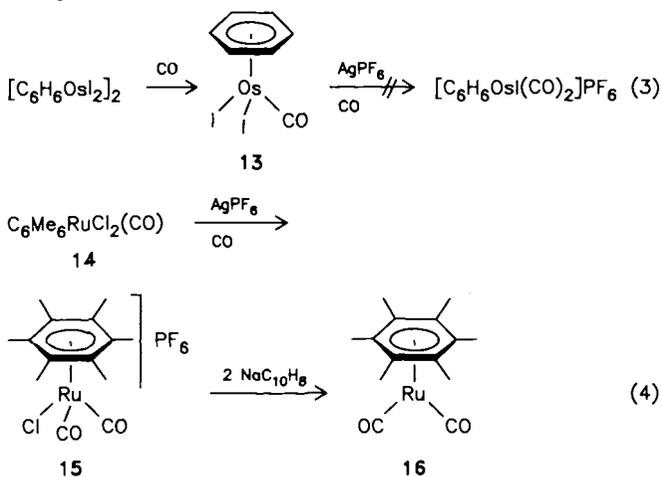
Versuche, durch Photolyse von **8, 9** und $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{PMe}_3)(\text{CO})$ unter Abspaltung von CO ein 16-Elektronen-Fragment $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{L})]$ zu erzeugen und dieses für eine *intermolekulare* C–H-Aktivierung zu nutzen, hatten keinen Erfolg. Ähnlich wie der Dihydrido-Komplex $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}_2(\text{PiPr}_3)$ sind auch die Carbonyl-Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{CO})\text{L}$ bei Bestrahlung (Philips HPK 125 W, Hanovia 450 W, RPR 3500 und 2537 \AA) inert und zeigen in Benzol oder Benzol/Hexan nur in geringem Ausmaß Zersetzung. Auch eine intramolekulare Cyclometallierung, wie sie bei der Reduktion von $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2(\text{PiPr}_3)$ mit $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ beobachtet wurde⁹⁾, ließ sich bei der Photolyse von **8** in verschiedenen Kohlenwasserstoffen nicht nachweisen. Wir nehmen an, daß in den Komplexen $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{CO})\text{L}$ die Rückbindung vom Metall zum CO-Liganden sehr ausgeprägt ist, was mit der Lage der $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Banden bei relativ niedrigen Wellenzahlen (**8**: 1855 ; **9**: 1888 ; $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{CO})\text{PMe}_3$: 1840 cm^{-1}) übereinstimmt.

Syntheseversuche von $\text{C}_6\text{R}_6\text{M}(\text{CO})_2$

Von den für die Synthese der Dicarboxyl-Komplexe in Frage kommenden Ausgangsverbindungen $[\text{C}_6\text{R}_6\text{MX}_2]_2$ war das Hexamethylbenzoloruthenium-Derivat $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuCl}_2]_2$ bereits mit CO zu $\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuCl}_2(\text{CO})$ (**14**) umgesetzt worden⁸⁾. Analog ist auch $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2(\text{CO})$ (**13**) erhältlich (Gl. 3). Nach Erwärmen einer CO-gesättigten Suspension von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2]_2$ in CH_2Cl_2 für 20 h auf 40°C entsteht **13** quantitativ. Die Umsetzung der roten, luftstabilen Verbindung mit AgPF_6 unter CO ergibt allerdings nicht das gewünschte Komplexsalz $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}(\text{CO})_2]\text{PF}_6$. Die während der Reaktion aufgenommenen NMR-Spektren zeigen die Bildung von freiem Benzol, d. h. daß bei Einwirkung von AgPF_6 auf **13** unter CO eine Spaltung der $\text{C}_6\text{H}_6\text{—Os}$ -Bindung erfolgt.

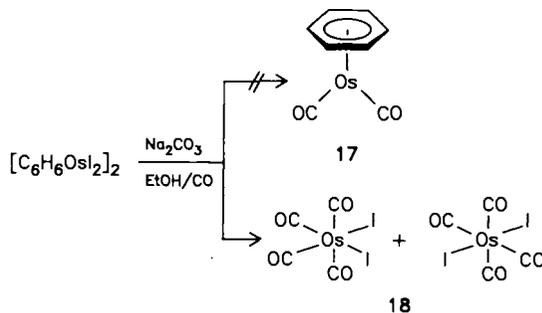
Etwas günstiger ist die Situation bei der entsprechenden Umsetzung von **14** mit AgPF_6 und CO. Die Aufarbeitung wird zwar auch hier durch wiederholte Eintrübung der Filtrate erschwert, doch kann der Komplex $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuCl}(\text{CO})_2]\text{PF}_6$ (**15**) nach Abtrennung der Verunreinigungen in

60proz. Ausbeute isoliert werden. Die Reduktion des PF_6 -Salzes mit zwei Äquivalenten $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ nach Gl. 4 liefert nach chromatographischer Aufarbeitung ein gelbbraunes Öl, das neben C_{10}H_8 die Dicarboxyl-Verbindung $\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{CO})_2$ (**16**) enthält. Trotz mehrfacher Trennversuche gelang die Isolierung eines analysenreinen Produkts jedoch nicht. Das IR-Spektrum von **16** zeigt erwartungsgemäß zwei scharfe Banden bei $\tilde{\nu} = 1973$ und 1903 cm^{-1} (in Hexan), die zusammen mit dem ^1H -NMR-Spektrum (ein Signal bei $\delta = 1.99$, in C_6H_6) die angegebene Zusammensetzung bestätigen.



Die Syntheseversuche von $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{CO})_2$ direkt ausgehend von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2]_2$ oder $\text{C}_6\text{H}_6\text{Osl}_2(\text{CO})$ (**17**) führten zu keinem Erfolg. Nach der von Bennett z. B. für $\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ entwickelten Methode (Reaktion von $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuCl}_2]_2$ mit Na_2CO_3 in EtOH unter Ethylen)¹²⁾ erhält man nicht **17**, sondern $\text{OsI}_2(\text{CO})_4$ (**18**), wobei das IR-Spektrum erkennen läßt, daß ein *cis/trans*-Isomerenmisch vorliegt (siehe Schema 2). $\text{OsI}_2(\text{CO})_4$ wurde erstmals von Hieber und Stallmann synthetisiert, und die IR-Daten des *cis*- und des *trans*-Isomeren wurden später von Pankowski und Bigorgne bestimmt¹³⁾.

Schema 2



Darstellung und Metall-Basizität von $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)$

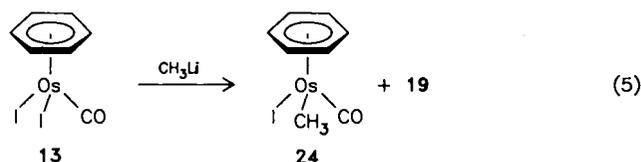
Die Darstellung von $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)$ (**22**), des ersten Benzolosmium(0)-Komplexes mit zwei verschiedenen, einzähligen π -Akzeptorliganden, ließ sich auf einem etwas ungewöhnlichen Weg realisieren. Wir hatten kürzlich gezeigt¹⁴⁾, daß die Dimethylmetall-Verbindungen $\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{CH}_3)_2\text{—}$

(PR₃), C₆H₆Os(CH₃)₂(PMe₃) und C₅H₅Ir(CH₃)₂(PiPr₃) mit [CPh₃]⁺PF₆⁻ zu den entsprechenden Ethylen(hydrido)metall-Kationen [(C_nR_n)MH(C₂H₄)(PR₃)]⁺ reagieren und hatten die Bildung dieser Produkte (in Übereinstimmung mit einem Vorschlag von Cooper et al.¹⁵) über eine primäre Hydrid-Abstraktion und nachfolgende Umlagerung der Zwischenstufe [(C_nR_n)M(=CH₂)CH₃(PR₃)]⁺ interpretiert. Auf ganz analoge Weise ist auch der Ethylen(hydrido)-Komplex **21a** erhältlich (siehe Schema 3). Die als Startsubstanz benötigte Dimethyl-Verbindung **19** entsteht in guter Ausbeute durch Umsetzung von **13** mit überschüssigem Methylolithium in Ether. Es ist ein blaßgelber Feststoff, der nur wenig luftempfindlich, thermisch bemerkenswert stabil und gegenüber Lewis-Basen erstaunlich inert ist. Im Einklang mit früheren Ergebnissen³ läßt sich in Lösung unter CO, selbst nach mehrtätigem Rühren, keine Umlagerung von **19** zu einem Acyl-Komplex nachweisen.

Die bei -78°C durchgeführte Reaktion von **19** mit [CPh₃]⁺PF₆⁻ in CH₂Cl₂ ergibt praktisch quantitativ die Ethylen(hydrido)-Verbindung **21a**. Der beigefarbene mikrokristalline Feststoff zeigt ähnliche Eigenschaften wie der früher auf völlig anderem Weg hergestellte Komplex [C₆H₆OsH(C₂H₄)PMe₃]⁺PF₆⁻. Charakteristisch von den spektroskopischen Daten sind die intensive CO-Valenzschwingung im IR-Spektrum bei $\tilde{\nu} = 2020 \text{ cm}^{-1}$ und die Hochfeld-¹H-NMR-Resonanz bei $\delta = -11.97$, die das Vorliegen einer Os-H-Bindung bestätigt. Für die Protonen des π -gebundenen Ethylens erhält man das typische Signalmuster eines AA'XX'-Systems, wobei ein leichter Dacheffekt in den a₂- bzw. x₂-Teilen der Halbspektren den Übergang zu einem AA'BB'-System erkennen läßt. Aus den ab-Teilen der Halbspektren ergibt sich für *L* ein Wert von ca. 7.7 Hz, der eine Abschätzung der geminalen HH- und *cis*-HH-Kopplung von *J* = 0.15 und 7.85 Hz ermöglicht. Diese Zahlenangaben stimmen mit Literaturdaten¹⁶ recht gut überein. Im ¹³C-NMR-Spektrum beobachtet man sowohl für den CO-Li-

ganden als auch für das koordinierte Ethylen Singulett (für genaue Angaben siehe Experimenteller Teil), was auf eine bezüglich der NMR-Zeitskala rasche Rotation des Olefins um die Os-C₂H₄-Bindungsachse schließen läßt. Zum Bildungsmechanismus von **21a** aus **19** nehmen wir an, daß das Trityl-Kation an einer Os-CH₃-Gruppe angreift und ein Hydrid-Ion abspaltet. Aus der Zwischenstufe **20** (Schema 3) bildet sich durch CH₃-Wanderung (und wahrscheinlich nicht durch CH₂-Insertion¹⁷) die entsprechende Ethylmetall-Verbindung, aus der dann durch β -H-Verschiebung **21a** entsteht. Für eine Radikalbeteiligung bei der Umwandlung von **19** in **21a**, wie sie bei der Bildung von [(C₅H₅)₂WH(C₂H₄)]⁺ aus (C₅H₅)₂W(CH₃)₂ und [CPh₃]⁺PF₆⁻ nachgewiesen ist^{15b}, gibt es keine Hinweise.

Ein Gleichgewicht zwischen dem Ethylen(hydrido)metall-Kation von **21a** und seinem Ethyl-Tautomeren läßt sich weder ¹H-NMR-spektroskopisch noch durch Deuterierungs-Experimente¹⁸ nachweisen. Daß eine H-Verschiebung vom Metall zum koordinierten Ethylen jedoch möglich ist, zeigt die Umsetzung von **21a** mit NaI, die in sehr guter Ausbeute zu dem Komplex **23** führt (Schema 3). Dieser bildet orangefarbene, luftempfindliche Kristalle, die sich in organischen Solvenzien gut lösen und deren Zusammensetzung durch Elementaranalyse und Massenspektrum gesichert ist.

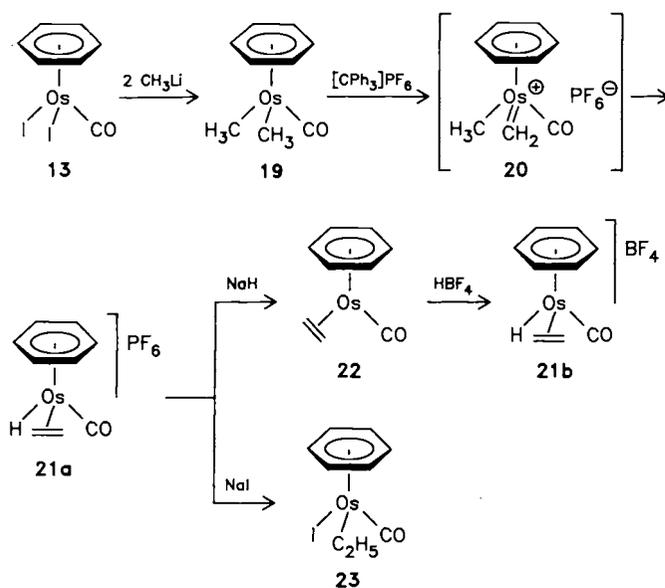


Die zu **23** analoge Iodo(methyl)osmium-Verbindung C₆H₆OsCH₃(CO)I (**24**) ist durch Umsetzung von **13** mit einer äquimolaren Menge Methylolithium erhältlich. Hierbei entsteht allerdings immer, selbst wenn man weniger als ein Äquivalent Methylolithium einsetzt, auch der Dimethyl-osmium-Komplex **19** (siehe Gl. 5), was für vergleichbare Geschwindigkeiten bei der Bildung von **24** aus **13** und von **19** aus **24** spricht. Die Trennung des Produktgemisches gelingt durch Säulenchromatographie. Wegen der dabei auftretenden Verluste (und der schon erwähnten mäßigen Ausbeute) wurde nur eine geringe Menge von **24** in reiner Form isoliert, so daß die Charakterisierung auf die IR- und NMR-Daten sowie auf das Massenspektrum beschränkt blieb.

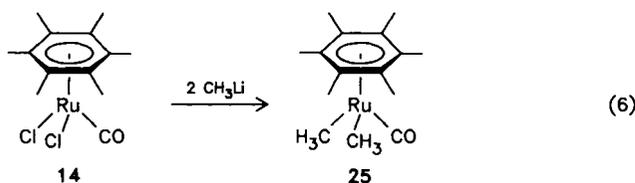
Auf gleiche Weise wie **19** ist auch die analoge Hexamethylbenzolzruthenium-Verbindung C₆Me₆Ru(CH₃)₂(CO) (**25**) zugänglich (Gl. 6). Sie bildet ebenso wie **19** blaßgelbe Kristalle, die wenig luftempfindlich, relativ leicht flüchtig und thermisch bis 117°C stabil sind. Sie können diesbezüglich dem Komplex C₆Me₆Ru(CH₃)₂(PPh₃)¹⁹ an die Seite gestellt werden. Im Gegensatz zur Darstellung von **21a** aus **19** findet bei der Einwirkung von [CPh₃]⁺PF₆⁻ auf **25** keine einheitliche Reaktion statt, was in Anbetracht des Verhaltens der Verbindungen C₆Me₆Ru(CH₃)₂(PR₃) (PR₃ = PMe₃, PMePh₂, PPh₃)^{14b}) gegenüber [CPh₃]⁺PF₆⁻ erstaunlich ist.

Die Deprotonierung des Kations von **21a** ergibt die Neutralverbindung C₆H₆Os(CO)(C₂H₄) (**22**) (siehe Schema 3), die

Schema 3



nahezu quantitativ als gelber, luftempfindlicher Feststoff isoliert wird. Obwohl das Zentralatom in **22** eine geringere Elektronendichte als in den vergleichbaren Verbindungen $C_6H_6Os(CO)(PMe_3)^3$, $C_6H_6Os(C_2H_4)(PMe_3)^4$, **8** und **9** besitzt, zeigen Protonierungsversuche, daß die Umwandlung von $[C_6H_6OsH(C_2H_4)(CO)]^{\oplus}$ in **22** reversibel ist. **22** ist also eine *Metall-Base*. Die im Vergleich zu den Komplexen $C_6H_6Os(CO)(PMe_3)$ und $C_6H_6Os(C_2H_4)(PMe_3)$ sowie **8** und **9** verminderte Basizität gibt sich durch das inerte Verhalten von **22** gegenüber NH_4PF_6 zu erkennen. Mit der stärkeren Säure HBF_4 entsteht dagegen glatt das BF_4 -Salz **21b** (siehe Schema 3), dessen Eigenschaften denen von **21a** sehr ähnlich sind. Die CO-Valenzschwingung von **22** ist im Vergleich zu derjenigen von $C_6H_6Os(CO)(PMe_3)$ und **8** um ca. 20 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben, was auf eine Schwächung der Os–CO-Rückbindung hinweist.



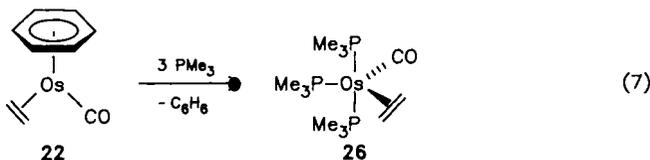
Vermutlich ist auch die Os– C_6H_6 -Bindung in **22** aufgrund des Vorhandenseins von CO und C_2H_4 als zusätzlichen Liganden geschwächt. Während die Reaktionen der Verbindungen $C_6H_6Os(CO)(PMe_3)$ und $C_6H_6Os(C_2H_4)(PMe_3)$ mit PMe_3 sehr langsam verlaufen und im Fall von $C_6H_6Os(CO)(PMe_3)$ der Angriff des Phosphans bei Raumtemperatur lediglich zur Bildung des 1:1-Addukts $(\eta^4-C_6H_6)Os(CO)(PMe_3)_2$ führt²⁰, reagiert **22** mit PMe_3 bei $25^\circ C$ in 3 Stunden zu dem Benzol-freien Produkt $Os(CO)(C_2H_4)(PMe_3)_3$ (**26**). Der in Gl. 7 gezeigte Strukturvorschlag stützt sich vor allem auf die 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren (siehe Tab. 2), in denen jeweils die Signale von zwei äquivalenten und einem weiteren, davon chemisch verschiedenen PMe_3 -Liganden zu erkennen sind. Die Annahme, daß die beiden äquivalenten Phosphane axiale und nicht äquatoriale Positionen einnehmen, entspricht früheren Ergebnissen von

Tab. 2. 1H -NMR- und IR-Daten der Komplexe **13**, **15**, **16**, **19** und **21–25** (NMR: 60 MHz; δ in ppm, TMS int.; J und N in Hz. IR: $\tilde{\nu}$ in cm^{-1})

Komplex	Solvens ^{a)}	$\delta(C_6R_6)$	$\delta(MCH_3)$	$\tilde{\nu}(CO)^b)$
13	$[D_6]$ DMSO	6.43 (s)		1992
15	$[D_6]$ Aceton	2.60 (s)		2100, 2063
16	C_6H_6	1.99 (s)		1973, 1903
19	C_6H_6	4.64 (s)	1.07 (s)	1925
21a ^{c,d)}	CD_3NO_2	6.87 (s)		2020
22 ^{e)}	C_6H_6	4.80 (s)		1878
23	C_6H_6	4.84 (s)	^{f)}	1953
24	C_6H_6	4.66 (s)	1.79 (s)	1950
25	C_6H_6	1.75 (s)	0.34 (s)	1910

^{a)} Für 1H -NMR-Spektren. – ^{b)} In KBr. – ^{c)} $\delta(OsH) = -11.97$ (s). – ^{d)} $\delta(C_2H_4)$: AA'BB'-Spinsystem; $\delta_A = 3.31$, $\delta_B = 2.63$; $N = 8.0$. – ^{e)} $\delta(C_2H_4) = 2.05$ (m). – ^{f)} $\delta(CH_2) = 2.85$ (q), $J(HH) = 7.0$; $\delta(CH_2CH_3) = 1.81$ (t), $J(HH) = 7.0$.

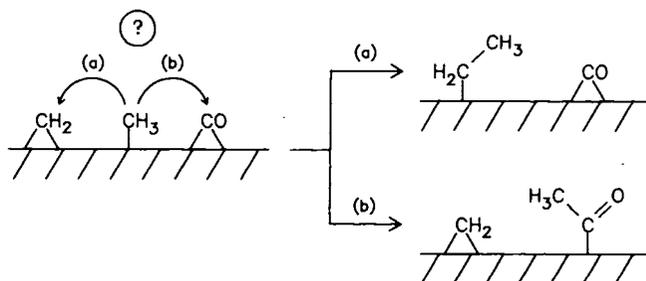
Muetterties et al.²¹⁾ und stimmt auch mit dem Erscheinungsbild des virtuellen Triplets im 1H -NMR-Spektrum überein²²⁾. Die Form dieses Signals zeigt außerdem an, daß **26** ebenso wie der vergleichbare trigonal-bipyramidale Komplex $Ru(PMe_3)_2[P(OMe)_3]_3$ ²³⁾ konfigurationsstabil ist, also keine fluktuierende Struktur besitzt, wie dies für zahlreiche andere fünffach koordinierte Metall(0)-Verbindungen, z. B. des Eisens und Rutheniums, zutrifft^{21,24)}.



Schlußbemerkung

Die Bildung des Ethylen(hydrido)-Komplexes **21a** aus der Dimethyl-osmium-Verbindung **19** besitzt im Zusammenhang mit Überlegungen zum Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese besonderes Interesse. Nach heute vorherrschender Meinung²⁵⁾ geht man davon aus, daß die primäre C–C-Bindungsbildung an der Oberfläche des Katalysators entweder durch Verknüpfung einer CH_3 - mit einer CO- oder mit einer daraus durch Hydrierung entstandenen CH_2 -Gruppe erfolgt. Für beide Reaktionstypen gibt es an ein- und zweikernigen Metallkomplexen modellhafte Beispiele^{26,27)}. Ungeklärt ist jedoch bisher, ob der Verknüpfungsschritt (a) oder (b) von Schema 4 bevorzugt abläuft, d. h. welcher der beiden bindungstheoretisch vergleichbaren Liganden CO und CH_2 bei der Anbindung einer CH_3 -Gruppe gewinnt.

Schema 4



Die fast quantitativ verlaufende Reaktion von **19** zu **21a** gibt zumindest für das hier gewählte Modellsystem, das eine Zwischenstufe mit der Baueinheit $M(CO)(CH_2)CH_3$ einschließt, eine überzeugende Antwort. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse darf man annehmen, daß eine CH_3 -Gruppe leichter mit einer metallgebundenen CH_2 - als mit einer CO-Einheit kuppelt, was auch im Einklang mit MO-Rechnungen steht¹⁷⁾. Dieser Befund bestätigt darüber hinaus die bereits von Fischer und Tropsch geäußerten Vorstellungen über den Wachstumsschritt bei der nach ihnen benannten Synthese, der als „Polymerisation von Methylene-Gruppen“ formuliert wurde²⁸⁾.

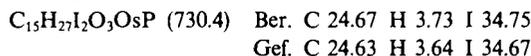
Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln sowie der *Degussa AG* für wertvolle Chemikalien-spenden. Frau *M. Treiber*, Herrn *Dr. W. Buchner* und Herrn *C. P. Kneis* sind wir für NMR-Messungen, Frau *U. Neumann* für Elementaranalysen, Frau *Dr. G. Lange* und Herrn *F. Dadrich* für Massenspektren sowie Frau *I. Keupp* für tatkräftige experimentelle Mitarbeit sehr zu Dank verbunden.

Experimenteller Teil

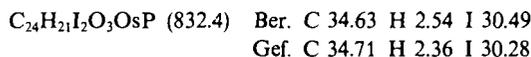
Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Argon und in Argon-sättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen [$C_6H_6OsI_2$]₂²⁹, $C_6H_6OsI_2(PMe_3)^8$, $C_6H_6OsI_2(PiPr_3)^9$ und $C_6Me_6RuCl_2(CO)^8$ erfolgte nach Literaturangabe. — Schmelzpunkte mit DTA. — Leitfähigkeitsmessungen in Nitromethan.

Darstellung der Komplexe $C_6H_6OsI_2[P(OR)_3]$ (3, 4): Eine Suspension von 1.044 g (1.0 mmol) [$C_6H_6OsI_2$] in 20 ml CH_2Cl_2 wird mit 10 mmol Triisopropylphosphit bzw. 11 mmol Triphenylphosphit versetzt und unter Rühren 3 h auf 35–40°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung auf ca. 1/4 ihres Volumens eingengt, wobei bereits ein Teil des Produktes ausfällt. Eine vollständige Fällung erfolgt durch langsame Zugabe von 50 ml Hexan zu dem Konzentrat. Man erhält orangefarbene, im Fall von 3 metallisch glänzende Kristalle, die dreimal mit je 10 ml Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Die Umkristallisation erfolgt aus CH_2Cl_2 /Hexan.

(Benzol)diido(triisopropylphosphit)osmium(II) (3): Ausb. 1.17 g (80%); Schmp. 177°C (Zers.).



(Benzol)diido(triphenylphosphit)osmium(II) (4): Ausb. 1.60 g (96%); Schmp. 209°C (Zers.).

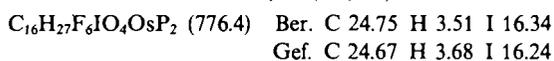


Darstellung der Komplexe $[C_6H_6OsI(CO)L]PF_6$ (5–7): Eine Suspension von 1.0 mmol 2, 3 oder 4 in 10 ml Aceton wird mit CO gesättigt und unter ständigem Einleiten von CO tropfenweise mit einer Lösung von 253 mg (1.0 mmol) $AgPF_6$ in 5 ml Aceton versetzt. Die Ausgangsverbindungen gehen dabei in Lösung, und es fällt ein gelber Niederschlag (AgI) aus. Nach 20–30 min wird die Lösung durch eine Fritte, die mit Filterflocken und Celite bedeckt ist, filtriert und das Filtrat unter gleichzeitigem Einleiten von CO mit 70–100 ml Ether versetzt. Nach kurzzeitigem Stehen wird die Lösung abdekantiert, der verbleibende Feststoff dreimal mit je 10 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Für 7 ist eine Reinigung durch Säulenchromatographie an Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktiv-Stufe V) mit CH_2Cl_2 als Laufmittel notwendig.

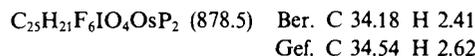
(Benzol)carbonyliido(triisopropylphosphan)osmium(II)-hexafluorophosphat (5): Ausb. 379 mg (52%). — Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 82 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. — IR (KBr): $\tilde{\nu}(CO) = 2010 \text{ cm}^{-1}$.



(Benzol)carbonyliido(triisopropylphosphit)osmium(II)-hexafluorophosphat (6): Ausb. 372 mg (48%). — Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 81 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. — IR (KBr): $\tilde{\nu}(CO) = 2039 \text{ cm}^{-1}$.



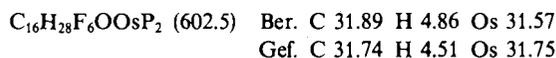
(Benzol)carbonyliido(triphenylphosphit)osmium(II)-hexafluorophosphat (7): Ausb. 60 mg (7%). — Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 79 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. — IR (KBr): $\tilde{\nu}(CO) = 2045 \text{ cm}^{-1}$.



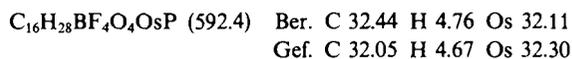
Darstellung der Komplexe $C_6H_6Os(CO)L$ (8–10): Zu einer Suspension von 0.5 mmol 5 oder 6 bzw. 0.1 mmol 7 in 2 ml THF werden bei –78°C zwei Äquivalente $NaC_{10}H_8$ in THF getropft. (Zur Darstellung einer 0.4 M Lösung von $NaC_{10}H_8$ werden 530 mg Naphthalin in 10 ml THF gelöst und mit einem Überschuß Natrium-Draht ca. 12 h unter Lichtausschluß gerührt). Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemp. erwärmt, und die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt. Der verbleibende ölige Rückstand wird zur Abtrennung der Natrium-Salze mit 15 ml Benzol/Hexan (1:2) extrahiert, der Extrakt rasch filtriert und das Filtrat zur Trockne gebracht. Man erhält ein hellgelbes, luftempfindliches Öl, das neben dem gesuchten Produkt (8–10) noch Naphthalin enthält. Die Charakterisierung von 8–10 erfolgt durch die IR- und NMR-Spektren sowie im Fall von 8 und 9 durch die Überführung in die Komplexsalze 11 und 12a, b (s. u.).

(Benzol)carbonyl(triphenylphosphit)osmium(0) (10): Ausb. ca. 30%. — IR (C_6H_6): $\tilde{\nu}(CO) = 1940 \text{ cm}^{-1}$. — ¹H-NMR: Tab. 1.

Darstellung von (Benzol)carbonylhydrido(triisopropylphosphan)osmium(II)-hexafluorophosphat (11): Eine Lösung des nach obiger Vorschrift aus 0.5 mmol 5 erhaltenen Gemisches von 8 und $C_{10}H_8$ in 2 ml THF wird bei –78°C mit überschüssigem NH_4PF_6 (123 mg, 0.75 mmol) versetzt und langsam auf Raumtemp. erwärmt. Durch kurzzeitiges Evakuieren wird gebildetes NH_3 entfernt. Die Zugabe von 20 ml Ether führt zur Fällung eines farblosen Feststoffes, der dreimal mit 10 ml Ether gewaschen, i. Vak. getrocknet und zur Reinigung in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst wird. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat vorsichtig mit Ether versetzt. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag, der von der überstehenden Lösung abgetrennt, mehrmals mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 53% (bez. auf 5). — Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 77 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. — IR (KBr): $\tilde{\nu}(OsH) = 2130$, $\tilde{\nu}(CO) = 1959 \text{ cm}^{-1}$.



Darstellung von (Benzol)carbonylhydrido(triisopropylphosphit)osmium(II)-tetrafluoroborat (12b): Eine Lösung des aus 0.5 mmol 6 und $NaC_{10}H_8$ erhaltenen Gemisches von 9 und $C_{10}H_8$ in 2 ml Ether wird mit einer äquimolaren Menge $HBF_4 \cdot OEt_2$, die man aus 50 μ l 54proz. etherischer HBF_4 und 1 ml Ether erhält und die durch Abdekantieren gereinigt wird, tropfenweise versetzt. Dabei fällt sofort ein farbloser Feststoff aus. Die Reaktion ist beendet, wenn bei Zugabe eines weiteren Tropfens Säure keine Niederschlagsbildung mehr erfolgt. Man läßt absitzen, dekantiert die orangefarbene Ether-Lösung ab, wäscht den blaßgelben Rückstand dreimal mit je 5 ml Ether und trocknet diesen i. Vak.; Ausb. 63% (bez. auf 6). — IR (KBr): $\tilde{\nu}(CO) = 1990 \text{ cm}^{-1}$.



Die Darstellung des PF_6 -Salzes 12a erfolgt, ausgehend von dem Gemisch aus 6/ $C_{10}H_8$ und NH_4PF_6 , analog wie für 11 beschrieben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. wird noch 2 h gerührt, bevor die weitere Aufarbeitung erfolgt; Ausb. 25% (bez. auf 6). Die Charakterisierung erfolgt durch Vergleich der ¹H-NMR-Daten mit 12b (siehe Tab. 1).

Darstellung der Komplexe $C_6H_6Os(CO)L$ (8, 9) aus 11 und 12a: Eine Lösung von 0.15 mmol 11 bzw. 12a in 2 ml THF wird bei

Raumtemp. mit überschüssigem NaH (ca. 100 mg) versetzt. Nach beendeter Gasentwicklung (H_2) wird noch 5 min (für die Darstellung von **9**) bzw. 30 min (für die Darstellung von **8**) gerührt, das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand in 10 ml Benzol gelöst. Nach kurzem Rühren wird die Lösung durch Filterflocken filtriert und das Filtrat zur Trockne gebracht. Eine analysenreine Probe von **8** erhält man durch Lösen des Rückstandes in Hexan und Abkühlen der Lösung auf $-78^\circ C$. **9** wurde durch das 1H -NMR-Spektrum (Tab. 1) und das IR-Spektrum [$\nu(CO) = 1888\text{ cm}^{-1}$, in Hexan] charakterisiert.

(Benzol)carbonyl(triisopropylphosphan)osmium(0) (**8**): Ausb. 58 mg (85%). — IR (THF); $\nu(CO) = 1855\text{ cm}^{-1}$.

$C_{16}H_{27}OOSp$ (456.6) Ber. C 42.09 H 5.96 Os 41.66
Gef. C 41.87 H 5.86 Os 41.85

Darstellung von (Benzol)carbonyldiiodosmium(II) (**13**): Eine Suspension von 1.0 g (0.96 mmol) $[C_6H_6OsI_2]_2$ in 60 ml CH_2Cl_2 wird unter CO 20 h bei $40^\circ C$ gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung auf ca. 5 ml eingeeengt und das Produkt durch Zugabe von 20 ml Hexan vollständig gefällt. Der rote Feststoff wird durch Dekantieren von der überstehenden Lösung getrennt, dreimal mit je 10 ml Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet; Ausb. 1.05 g (quantitativ). — Schmp. $197^\circ C$ (Zers.). — MS (70 eV): m/z (%) = 552 (5) $[M^+]$, 425 (4) $[M^+ - I]$, 397 (9) $[M^+ - I - CO]$.

$C_7H_6I_2OOS$ (550.1) Ber. C 15.28 H 1.10 I 46.14
Gef. C 15.09 H 1.00 I 46.36

Darstellung von Dicarboxylchloro(hexamethylbenzol)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (**15**): Eine Suspension von 182 mg (0.5 mmol) $C_6Me_6RuCl_2(CO)$ in 10 ml Aceton wird unter CO langsam mit einer Lösung von 126 mg (0.5 mmol) $AgPF_6$ in 5 ml Aceton versetzt. Nach 45 min. Rühren im schwachen CO-Strom entsteht eine orangefarbene Suspension, die filtriert wird. Zugabe von Ether zu dem Filtrat unter CO führt zur Fällung eines orangegelben Feststoffes, der abfiltriert, zweimal mit je 1 ml CH_2Cl_2 gewaschen und i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 150 mg (60%).

$C_{14}H_{18}ClF_6O_2PRu$ (499.8) Ber. C 33.63 H 3.63 Ru 20.22
Gef. C 33.25 H 3.80 Ru 19.79

Darstellung von Dicarboxyl(hexamethylbenzol)ruthenium(0) (**16**): Eine Suspension von 182 mg (0.36 mmol) **15** in 2 ml frisch destilliertem THF wird bei $-78^\circ C$ langsam mit zwei Äquivalenten (2.1 ml) $NaC_{10}H_8$ in THF versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch noch 15 min gerührt und dann i. Vak. zur Trockne gebracht. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie für **8**–**10** beschrieben. Das mit Naphthalin verunreinigte Öl wird zur Reinigung an Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktiv.-Stufe III) zunächst mit Hexan chromatographiert. Nach Abtrennung der Naphthalin-haltigen Phase wird mit Benzol eine gelbe Fraktion eluiert. Beim Entfernen des Solvens aus dem Eluat tritt bereits teilweise Zersetzung ein. Das verbleibende gelbbraune, luftempfindliche Öl wurde IR- und NMR-spektroskopisch charakterisiert (siehe Tab. 2); Ausbeute an **16** ca. 12 mg (11%).

Reaktion von $[C_6H_6OsI_2]_2$ mit Na_2CO_3 und CO: Eine mit CO gesättigte Suspension von 261 mg (0.25 mmol) $[C_6H_6OsI_2]_2$ in 25 ml Ethanol und 5 ml Wasser wird mit ca. 1 g Na_2CO_3 30 h bei $50^\circ C$ gerührt. Nach Abkühlen und Abtrennen der unlöslichen Bestandteile (**13** und etwas $[C_6H_6OsI_2]_2$) wird das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Das verbleibende gelbe Öl wird in ca. 10 ml Benzol gelöst und die Lösung durch Filterflocken filtriert. Das klare Filtrat wird auf ca. 2 ml eingeeengt und durch Zugabe von Hexan ein gelber Niederschlag gefällt. Dieser wird abfiltriert, dreimal mit je 5 ml Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet; Ausb. 120 mg

(43%). IR-Spektrum^{13b)} und Elementaranalyse belegen die Bildung von $OsI_2(CO)_4$.

$C_4I_2O_4Os$ (556.1) Ber. C 8.64 I 45.65 Gef. C 9.12 I 45.83

Darstellung von (Benzol)carbonyldimethylsmium(II) (**19**): Eine Suspension von 275 mg (0.5 mmol) **13** in 5 ml Benzol wird bei Raumtemp. langsam mit 3.3 ml einer 0.6 M Lösung von Methylolithium in Ether (2 mmol) versetzt. Es entsteht sehr rasch eine orangebraune Lösung, die noch 10 min gerührt und danach i. Vak. zur Trockne gebracht wird. Der Rückstand wird mit 5 ml Benzol/Hexan (1:1) versetzt und überschüssiges Methylolithium durch vorsichtige Zugabe von Al_2O_3 (Aktiv.-Stufe V) zerstört. Danach wird die Benzol/Hexan-Lösung an Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktiv.-Stufe III) chromatographiert. Man eluiert mit Benzol/Hexan (1:1) eine gelbe Zone, die nach Abziehen des Solvens ein gelbes, mikrokristallines Pulver liefert; Ausb. 103 mg (63%). — Schmp. $130^\circ C$ (Zers.). — MS (70 eV): m/z (%) = 328 (60) $[M^+]$, 313 (32) $[M^+ - CH_3]$, 298 (17) $[M^+ - 2 CH_3]$, 285 (63) $[M^+ - CO - CH_3]$, 281 (100) $[M^+ - CH_3 - CH_3OH]$.

$C_9H_{12}OOS$ (326.4) Ber. C 33.11 H 3.71 Os 58.27
Gef. C 33.00 H 3.83 Os 58.05

Darstellung von (Benzol)carbonyl(ethylen)hydridoosmium(II)-hexafluorophosphat (**21a**): Eine Lösung von 75 mg (0.23 mmol) **19** in 3 ml Ether wird bei $-78^\circ C$ tropfenweise mit einer Lösung von 89 mg (0.23 mmol) $[CPh_3]PF_6$ in 3 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch noch 1 h gerührt. Dabei beginnt sich ein hellbrauner Niederschlag abzuscheiden, dessen Bildung durch Zugabe von 15 ml Ether vervollständigt wird. Nach kurzem Stehenlassen wird die überstehende Lösung abdekantiert, der Rückstand dreimal mit je 10 ml Ether und einmal mit 5 ml Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet; Ausb. 98 mg (91%). — ^{13}C -NMR (CD_3NO_2): $\delta = 172.94$ (s) $[CO]$, 99.61 (s) $[C_6H_6]$, 27.22 (s) $[C_2H_4]$.

$C_9H_{11}F_6OOSp$ (470.4) Ber. C 22.98 H 2.36
Gef. C 22.97 H 2.49

Aus der Mutterlauge und den Waschlösungen wird nach Entfernen des Solvens ein fast farblosler Feststoff isoliert, der durch Chromatographie an Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktiv.-Stufe III) mit Hexan als Laufmittel gereinigt und massenspektrometrisch als Triphenylmethan identifiziert wird; Ausb. nahezu quantitativ.

Darstellung von (Benzol)carbonyl(ethylen)osmium(0) (**22**): Eine Suspension von 107 mg (0.23 mmol) **21a** in 3 ml THF wird bei $-78^\circ C$ mit einem ca. 10fachen Überschuß NaH (50–60 mg) versetzt. Bei langsamem Erwärmen auf Raumtemp. ist eine Gasentwicklung (H_2) zu beobachten. Nach 30 min. Rühren wird die goldbraune Suspension i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand portionsweise mit insgesamt 20 ml Benzol/Hexan (1:1) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhält einen gelben, luftempfindlichen Feststoff; Ausb. 57 mg (77%). — Schmp. $98^\circ C$ (Zers.). — MS (70 eV): m/z (%) = 326 (74) $[M^+]$, 298 (57) $[M^+ - CO]$ bzw. $[M^+ - C_2H_4]$, 270 (78) $[M^+ - CO - C_2H_4]$, 268 (100) $[M^+ - CO - C_2H_6]$.

$C_9H_{10}OOS$ (324.4) Ber. C 33.33 H 3.11 Os 58.64
Gef. C 32.97 H 3.02 Os 58.40

Darstellung von (Benzol)carbonyl(ethylen)hydridoosmium(II)-tetrafluorborat (**21b**) aus **20**: Zu einer Lösung von 20 mg (0.06 mol) **20** in 3 ml Ether wird bei Raumtemp. so lange eine Lösung von HBF_4 in Ether (54proz.) getropft, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Das Lösungsmittel wird abdekantiert, der Rückstand dreimal mit je 5 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die Charak-

terisierung erfolgt durch Vergleich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit demjenigen von **21a**; Ausb. 25 mg (98%).

Darstellung von (Benzol)carbonylethylidoosmium(II) (23): Eine Lösung von 65 mg (0.14 mmol) **21a** in 2 ml Aceton wird mit 50 mg (0.33 mmol) NaI versetzt und bei Raumtemp. 10 min gerührt. Das Solvens wird i. Vak. entfernt und der Rückstand zweimal mit je 5 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden filtriert, das Filtrat wird auf ca. 1 ml eingengt und mit Hexan versetzt. Es bildet sich ein orangefarbener, luftempfindlicher Feststoff, der durch Dekantieren von der Mutterlauge getrennt, mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 38 mg (63%). — MS (70 eV): m/z (%) = 454 (56) $[\text{M}^+]$, 425 (45) $[\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5]$, 397 (100) $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}^+]$, 327 (20) $[\text{M}^+ - \text{I}]$, 270 (17) $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}^+]$.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{IOOs}$ (452.3) Ber. C 23.90 H 2.45
Gef. C 23.62 H 2.28

Darstellung von (Benzol)carbonyldiomethylsmium(II) (24): Eine Suspension von 205 mg (0.37 mmol) **13** in 3 ml Benzol wird bei Raumtemp. mit 2.1 ml einer 0.17 M Lösung von Methylolithium in Ether (0.37 mmol) versetzt und wie für **19** beschrieben aufgearbeitet. Bei der Chromatographie an Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktiv-Stufe III) eluiert man mit Benzol zuerst **19** (Hauptprodukt) und danach eine orangefarbene Fraktion, aus der nach Abziehen des Solvens ein orangegelber Feststoff isoliert wird; Ausb. 11 mg (7%). Die Charakterisierung erfolgt durch das IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (siehe Tab. 2). — MS (70 eV): m/z (%) = 440 (44) $[\text{M}^+]$, 425 (31) $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$, 397 (68) $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}^+]$, 313 (31) $[\text{M}^+ - \text{I}]$, 298 (18) $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsCO}^+]$.

Darstellung von Carbonyl(hexamethylbenzol)dimethylruthenium(II) (25): Ausgehend von 181 mg (0.5 mmol) $\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuCl}_2(\text{CO})$, analog wie für **19** beschrieben, erhält man einen gelben, mikrokristallinen Feststoff; Ausb. 56 mg (35%). — Schmp. 117°C (Zers.). — MS (70 eV): m/z (%) = 322 (24) $[\text{M}^+]$, 307 (4) $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$, 294 (25) $[\text{M}^+ - \text{CO}]$, 292 (46) $[\text{M}^+ - 2\text{CH}_3]$, 279 (51) $[\text{M}^+ - \text{CO} - \text{CH}_3]$, 264 (78) $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}^+]$, 132 (27) $[\text{Ru}(\text{CH}_3)_2^+]$, 130 (20) $[\text{RuCO}^+]$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{ORu}$ (321.4) Ber. C 56.05 H 7.53 Ru 31.44
Gef. C 55.68 H 7.53 Ru 31.22

Darstellung von Carbonyl(ethylen)[tris(trimethylphosphan)]-osmium(0) (26): Eine Lösung von 33 mg (0.1 mmol) **22** in 0.5 ml Benzol wird mit einem Überschuß (ca. 0.25 ml) PMe_3 versetzt und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt und der Rückstand dreimal mit je 1 ml kaltem Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen i. Vak. erhält man einen farblosen, mikrokristallinen Feststoff; Ausb. 21 mg (44%). — IR (Hexan): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1895\text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.27$ (d), $J(\text{PH}) = 2.8\text{ Hz}$ [1 PMe_3]; 1.26 (virtuelles t), $N = 13.7\text{ Hz}$ [2 PMe_3]; 1.00 (m), 1.20 (m), 1.80 (m) $[\text{C}_2\text{H}_4]$. — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -33.50$ (d), $J(\text{PP}) = 11.9\text{ Hz}$ [2 P]; -46.44 (t), $J(\text{PP}) = 11.9\text{ Hz}$ [1 P].

CAS-Registry-Nummern

2: 97477-25-3 / 3: 118538-62-8 / 4: 118538-63-9 / 5: 97477-43-5 / 6: 118538-65-1 / 7: 118538-67-3 / 8: 97477-27-5 / 9: 118538-68-4 / 10: 118538-69-5 / 11: 97568-37-1 / 12a: 118538-71-9 / 12b: 118538-79-7 / 13: 109013-42-5 / 14: 71652-17-0 / 15: 118538-73-1 / 16: 118538-74-2 / cis-18: 17632-05-2 / trans-18: 25340-26-5 / 19: 109013-43-6 / 21a: 109013-46-9 / 21b: 109013-45-8 / 22: 109013-47-0 / 23: 118538-75-3 / 24: 118538-76-4 / 25: 118538-77-5 / 26: 118538-78-6 / $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2]$: 75353-15-0 / PMe_3 : 594-09-2 / $\text{P}(\text{O}i\text{Pr})_3$: 116-17-6 / $\text{P}(\text{OPh})_3$: 101-02-0

- ¹¹ XIV. Mitteilung: K. Zenkert, H. Werner, *Chem. Ber.* **121** (1988) 811.
- ¹² H. Werner, *Angew. Chem.* **95** (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 927.
- ¹³ R. Werner, H. Werner, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3781.
- ¹⁴ R. Werner, H. Werner, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2074.
- ^{15a)} J. K. Hoyano, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 3723. — ^{15b)} A. J. Rest, I. Whitwell, W. A. G. Graham, J. K. Hoyano, A. D. McMaster, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 624. — ^{15c)} A. J. Rest, I. Whitwell, W. A. G. Graham, J. K. Hoyano, A. D. McMaster, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1181.
- ¹⁶ J. K. Hoyano, A. D. McMaster, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7190.
- ¹⁷ K. Roder, H. Werner, *Angew. Chem.* **99** (1987) 719; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 686.
- ¹⁸ H. Werner, R. Werner, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3766.
- ¹⁹ H. Werner, H. Kletzin, K. Roder, *J. Organomet. Chem.* **355** (1988) 401.
- ²⁰ K. Zenkert, *Dissertation*, Universität Würzburg 1987.
- ²¹ H. Werner, K. Zenkert, *J. Organomet. Chem.* **345** (1988) 151.
- ²² M. A. Bennett, T. W. Matheson, *J. Organomet. Chem.* **153** (1978) C25.
- ^{23a)} W. Hieber, H. Stallmann, *Chem. Ber.* **75** (1942) 1472. — ^{23b)} M. Pankowski, M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.* **19** (1969) 393.
- ^{24a)} H. Kletzin, H. Werner, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **95** (1983) 49; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 46. — ^{24b)} H. Werner, H. Kletzin, A. Höhn, W. Paul, W. Knaup, M. L. Ziegler, O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.* **306** (1986) 227.
- ^{25a)} J. C. Hayes, G. D. N. Pearson, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4648. — ^{25b)} J. C. Hayes, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5570.
- ²⁶ H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1973.
- ²⁷ H. Berke, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 7224.
- ²⁸ Bei Zugabe von D_2O zu einer Lösung von **21a** in CD_2Cl_2 oder CD_3NO_2 tritt kein H/D-Austausch ein. Für erfolgreich verlaufene Versuche an ähnlichen Verbindungen siehe: H. Werner, R. Feser, *J. Organomet. Chem.* **232** (1982) 351, und Lit.⁴⁾
- ²⁹ H. Werner, H. Kletzin, *J. Organomet. Chem.* **228** (1982) 289.
- ²⁰ R. Werner, *Dissertation*, Universität Würzburg, 1981.
- ²¹ T. V. Harris, J. W. Rathke, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 6966.
- ^{22a)} R. K. Harris, *Canad. J. Chem.* **42** (1964) 2275. — ^{22b)} R. K. Harris, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 701. — ^{22c)} R. G. Goodfellow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 114.
- ²³ H. Werner, J. Gotzig, *J. Organomet. Chem.* **284** (1985) 73.
- ^{24a)} H. H. Karsch, H.-F. Klein, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **110** (1977) 2200. — ^{24b)} A. D. English, S. D. Ittel, C. A. Tolman, P. Meakin, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 117.
- ^{25a)} C. K. Rofer-DePoorter, *Chem. Rev.* **81** (1981) 447. — ^{25b)} W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 117. — ^{25c)} G. Henrici-Olivé, S. Olivé in *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond* (F. R. Hartley, S. Patai, Hrsg.), Bd. 3, Kapitel 9, Wiley, New York 1985.
- ²⁶ $\text{CO} + \text{CH}_3$: ^{26a)} A. Wojcicki, *Adv. Organomet. Chem.* **11** (1973) 87. — ^{26b)} F. Calderazzo, *Angew. Chem.* **89** (1977) 305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 299. — ^{26c)} E. J. Kuhlmann, J. J. Alexander, *Coord. Chem. Rev.* **33** (1980) 195. — ^{26d)} T. C. Flood, *Top. Stereochem.* **12** (1981) 37. — ^{26e)} J. J. Alexander in *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond* (F. R. Hartley, S. Patai, Hrsg.), Bd. 2, Kapitel 5, Wiley, New York 1985.
- ²⁷ $\text{CH}_2 + \text{CH}_3$: ^{27a)} R. C. Brady III, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6181. — ^{27b)} K. Isobe, D. G. Andrews, B. E. Mann, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 809. — ^{27c)} I. M. Saez, N. J. Meanwell, A. Nutton, K. Isobe, A. Vazquez de Miguel, D. W. Bruce, S. Okeya, D. G. Andrews, P. R. Ashton, I. R. Johnstone, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1565. — ^{27d)} D. L. Thorn, T. H. Tulip, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 5984. — ^{27e)} D. L. Thorn, *Organometallics* **4** (1985) 192. — Siehe auch Lit.¹⁵⁾
- ²⁸ F. Fischer, H. Tropsch, *Brennst.-Chem.* **7** (1926) 97.
- ²⁹ G. Winkhaus, H. Singer, M. Kricke, *Z. Naturforsch., Teil B*, **21** (1966) 1109.

[316/88]