

BASISCHE METALLE

LIII *. RUTHENIUM- UND OSMIUM-KOMPLEXE MIT DEM DIMETHYLPHOSPHINOMETHANID-ANION ALS LIGANDEN **

J. GOTZIG, R. WERNER und H. WERNER*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 17. Januar 1985)

Summary

The reduction of *trans*-RuCl₂(PMe₃)₄ with Na/Hg and of *trans*-OsCl₂(PMe₃)₄ with sodium in the presence of catalytic amounts of naphthalene gives the complexes RuH(η²-CH₂PMe₂)(PMe₃)₃ (III) and OsH(η²-CH₂PMe₂)(PMe₃)₃ (IV) in good yields. An equilibrium with the metal(0) isomers [M(PMe₃)₄] cannot be detected by NMR spectroscopy. III and IV react with dihalomethanes CH₂X₂ (X = Cl, Br, I) and CH₃I to form mixtures of the dimethylphosphinomethanide complexes MX(η²-CH₂PMe₂)(PMe₃)₃ and the compounds MX₂(PMe₃)₄. The reactions of III and IV with the Brønsted acids HCl, HBr, CF₃CO₂H and HC₂Ph lead (with exception of M = Ru and X = C₂Ph) to the complexes *cis*-MX₂(PMe₃)₄. The hydrolysis of IV gives the hydrido(hydroxy) compound *cis*-OsH(OH)(PMe₃)₄, which has been characterized by ¹H, ³¹P NMR and mass spectroscopy. The synthesis of the complex *cis*-Os(CH₃)₂(PMe₃)₄ is also described; the conversion into the ethylene(hydrido)metal cation [OsH(C₂H₄)(PMe₃)₄]⁺ failed.

Zusammenfassung

Die Reduktion von *trans*-RuCl₂(PMe₃)₄ mit Na/Hg und von *trans*-OsCl₂(PMe₃)₄ mit Natrium in Gegenwart katalytischer Mengen Naphthalen ergibt in guten Ausbeuten die Komplexe RuH(η²-CH₂PMe₂)(PMe₃)₃ (III) und OsH(η²-CH₂PMe₂)(PMe₃)₃ (IV). Ein Gleichgewicht mit den Metall(0)-Isomeren [M(PMe₃)₄] ist NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar. III und IV reagieren mit Dihalogenmethanen CH₂X₂ (X = Cl, Br, I) sowie mit Methyljodid zu Gemischen der Dimethylphosphinomethanid-Komplexe MX(η²-CH₂PMe₂)(PMe₃)₃ und der Dihalogeno-

* Für LII. Mitteilung siehe Lit. 1.

** Herrn Prof. Dr.-Ing. Helmut Behrens zu seinem 70. Geburtstag am 30.5.1985 gewidmet.

metall-Verbindungen $\text{MX}_2(\text{PMe}_3)_4$. Die Umsetzungen von III und IV mit den Brönsted-Säuren HCl, HBr, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ und HC_2Ph führen (mit Ausnahme von $\text{M} = \text{Ru}$ und $\text{X} = \text{C}_2\text{Ph}$) zu den *cis*-konfigurierten Komplexen $\text{MX}_2(\text{PMe}_3)_4$. Bei der Hydrolyse von IV bildet sich die Hydrido(hydroxy)-Verbindung *cis*- $\text{OsH}(\text{OH})(\text{PMe}_3)_4$, die durch das ^1H - und ^{31}P -NMR- sowie das Massenspektrum charakterisiert ist. Die Darstellung des Komplexes *cis*- $\text{Os}(\text{CH}_3)_2(\text{PMe}_3)_4$ wird ebenfalls beschrieben; die Umwandlung in das Ethylen(hydrido)metall-Kation $[\text{OsH}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_4]^+$ ist nicht gelungen.

Die von uns kürzlich synthetisierten Aromaten(phosphan)metall-Komplexe $\text{ArM}(\text{PR}_3)_2$ und $\text{ArM}(\text{PR}_3)\text{L}$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$; $\text{R} = \text{Alkyl}$ oder Aryl ; $\text{L} = \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4, \text{CNR}$ etc.) [2–5] sind typische Metall-Basen [6] und reagieren mit zahlreichen Elektrophilen unter oxidativer Addition und Knüpfung einer neuen Metall-Element-Bindung. Die ausgeprägte Nucleophilie beruht auf der hohen Elektronendichte am Metall, für die neben der niedrigen Oxidationszahl (Ru^0 bzw. Os^0) vor allem das Donorvermögen der PR_3 -Liganden verantwortlich ist.

Noch nucleophiler als die Verbindungen $\text{ArM}(\text{PR}_3)_2$ und $\text{ArM}(\text{PR}_3)\text{L}$ sollten die Pentakis(phosphan)metall(0)-Komplexe $\text{M}(\text{PR}_3)_5$ sein, vor allem dann, wenn R ein Alkylrest wie CH_3 ist. Um die Darstellung der entsprechenden Eisenverbindung $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_5$ hatten sich vor ca. 10 Jahren sowohl Schmidbaur et al. [7] als auch Muetterties und Mitarbeiter [8] bemüht, dabei jedoch übereinstimmend das um eine PMe_3 -Einheit ärmere Produkt isoliert. In fester Form kommt diesem die Zusammensetzung $\text{FeH}(\eta^2\text{-CH}_2\text{PMe}_2)(\text{PMe}_3)_3$ zu, während in Lösung ein Gleichgewicht mit der Metall(0)-Form $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ nachweisbar ist [7,8]. Als Ursache für die geringe Bildungstendenz des Teilchens $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_5$ [9] wird der relativ grosse Raumbedarf der Trimethylphosphan-Liganden angesehen [7,8], der die Ausbildung einer dem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ analogen Struktur erschwert.

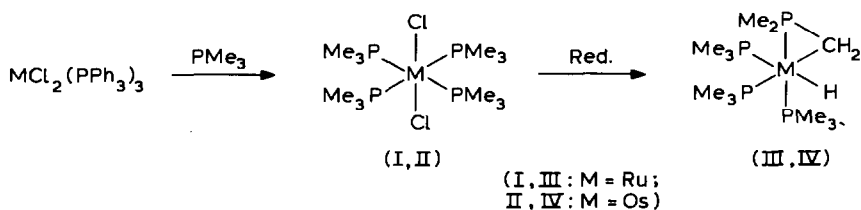
Diesbezüglich günstigere Verhältnisse sollten wegen des grösseren Atomradius für die schwereren Homologen des Eisens, d.h. für Ruthenium und Osmium, existieren. Wir hatten schon früher versucht, den Osmiumkomplex $\text{Os}(\text{PMe}_3)_5$ durch Ligandenverdrängung mit PMe_3 aus der gut zugänglichen Vorstufe $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{PMe}_3)\text{C}_2\text{H}_4$ zu erhalten, doch stattdessen die Hydrido(phenyl)-Verbindung *cis*- $\text{OsH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PMe}_3)_4$ isoliert [10]. In Anlehnung an die schon erwähnten Untersuchungen zur Darstellung von $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_5$ [7,8] wandten wir uns daher reduktiven Verfahren zu, die uns zwar nicht zu $\text{Ru}(\text{PMe}_3)_5$ und $\text{Os}(\text{PMe}_3)_5$, jedoch zu den vorher nicht bekannten Metalla-Dreiring-Komplexen $\text{MH}(\eta^2\text{-CH}_2\text{PMe}_2)(\text{PMe}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) führten. Wir berichten nachfolgend über deren Darstellung sowie über ihr Verhalten gegenüber Protonensäuren und Halogenmethanen. Über die ersten Ergebnisse sind bereits zwei kurze Mitteilungen erschienen [11,12].

Darstellung der Komplexe $\text{MH}(\eta^2\text{-CH}_2\text{PMe}_2)(\text{PMe}_3)_3$

Die Dichlorometall-Verbindungen *trans*- $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ (I) und *trans*- $\text{OsCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ (II) sind geeignete Ausgangssubstanzen für die Darstellung von $\text{RuH}(\eta^2\text{-CH}_2\text{PMe}_2)(\text{PMe}_3)_3$ (III) und $\text{OsH}(\eta^2\text{-CH}_2\text{PMe}_2)(\text{PMe}_3)_3$ (IV). I ist ähnlich wie andere Komplexe des Typs *trans*- $\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)_4$ [13] aus $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ und Tri-

methylphosphan in Hexan zugänglich [14] und unabhängig auch auf anderem Weg dargestellt worden [15]. Mit Natriumamalgam in Benzen reagiert I bei 70°C während einer Woche nahezu vollständig zu III. Die Osmiumverbindung II, die analog zu I aus $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ und PMe_3 entsteht [12,16], ist unter gleichen Bedingungen gegenüber Na/Hg inert. Auch bei der Einwirkung stärkerer Reduktionsmittel wie Natrium-Kalium-Legierung oder aktiviertem Magnesium [17] auf II findet keine Umsetzung statt. Relativ rasch reagiert II dagegen in THF mit $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$, doch ist, bei Einsatz stöchiometrischer Mengen *trans*- $\text{OsCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ und $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$, die Produktzusammensetzung von der Temperatur abhängig. Während bei 50°C nahezu quantitativ die Verbindung IV entsteht, bildet sich bei -78°C der Dihydrido-Komplex $\text{H}_2\text{Os}(\text{PMe}_3)_4$ [12,18]. Bei 0°C beträgt das Verhältnis IV/ $\text{H}_2\text{Os}(\text{PMe}_3)_4$ ungefähr 1/1. Man erhält in jedem Fall neben der Os-PMe₃-Verbindung auch Naphthalen, dessen vollständige Abtrennung (wie früher schon beobachtet [2-4]) grosse Schwierigkeiten bereitet.

Einen Ausweg bot hier die Verwendung katalytischer Mengen Naphthalen bei gleichzeitiger Zugabe eines Überschusses an Natrium. Das reduzierende Agens $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ wird dabei in situ erzeugt und das nach der Elektronenübertragung rückgebildete C_{10}H_8 sofort wieder umgesetzt. Das vermutlich zunächst entstehende Intermediat $[\text{Os}(\text{PMe}_3)_4]$ liegt bei dieser Art der Reaktionsführung offensichtlich nur in geringer Konzentration vor und kann daher nicht (oder höchstens nur in sehr geringem Umfang) mit Naphthalen oder Solvensmolekülen zu $\text{H}_2\text{Os}(\text{PMe}_3)_4$ reagieren. Im Fall des Rutheniums dominiert stets die intramolekulare Reaktion der Zwischenstufe $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_4]$ mit der C-H-Bindung eines PMe_3 -Liganden; selbst bei Vorliegen eines grossen Aromatenüberschusses wird im Gegensatz zu den Umsetzungen von *trans*- $\text{RuCl}_2[\text{C}_2\text{H}_4(\text{PMe}_2)_2]_2$ [19] und *all-trans*- $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_2\text{P}(\text{OMe})_3$ [20] mit Natrium in Benzen kein Aryl(hydrido)-Komplex gebildet.



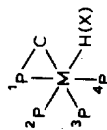
Die Verbindungen III und IV sind etwa bei Raumtemperatur schmelzende, luftempfindliche Substanzen, die auch in Kohlenwasserstoffen gut löslich sind. III liegt laut Molekulargewichtsbestimmung in Benzen monomer vor. Dieses Resultat ist insofern erwähnenswert, als Green und Mitarbeiter [21] kürzlich fanden, dass bei der Umsetzung von RuCl_3 mit PMe_3 und Na-Sand neben III und $\text{H}_2\text{Ru}(\text{PMe}_3)_4$ auch der Zweikernkomplex $(\mu\text{-CH}_2\text{PMe}_2)_2[\text{RuH}(\text{PMe}_3)_3]_2$ entsteht. In dem aus I und Na/Hg erhaltenen Reaktionsprodukt lässt sich dieser jedoch nicht nachweisen.

Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten von III und IV sind in Tab. 1 und 2 angegeben. Die von uns schon früher aufgrund des Vergleichs mit $\text{FeH}(\eta^2\text{-CH}_2\text{PMe}_2)(\text{PMe}_3)_3$ getroffene Zuordnung [11,12] wurde inzwischen auch durch selektive Entkopplungs-Experimente bestätigt [22]. Ein Gleichgewicht zwischen III, IV und der entsprechenden Metall(0)-Form $[\text{M}(\text{PMe}_3)_4]$ ist NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar [23], d.h. die Metalla-Dreiring-Verbindungen sind, bezogen auf die NMR-Zeitskala, konfigurationsstabil. Man beobachtet daher in den ^1H -NMR-

TABELLE 1

¹H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE III–X IN C₆H₆ (δ in ppm, int. TMS; J in Hz)

ZUORDNUNG GEMÄSS



Komplex	¹ PMe ₂ CH ₂				^{3,4} PMe ₃				² PMe ₃			
	δ(Me) ^a	J(PH)	δ(H)	J(HH)	δ(H)	J(HH)	δ(H)	J(HH)	δ ^b	J(PH)	δ ^c	J(PH)
III ^d	1.55	7.0	1.26(d)	7.0	-0.06(m) ^e	7.0	-0.59(m) ^e	7.0	1.38		1.12	5.2
V	2.12	9.5	1.14(dd)	11.6	/	3.5	/	3.5	1.34		1.06	7.5
VI	1.95	2.2	1.21 ^g	2.4	0.85(m) ^h	7.5	0.10(m) ^h	7.5	1.64		1.07	7.6
VII	1.84	10.0	1.28 ^g	7.5	0.49(m) ^h	7.5	-0.03(m) ^h	7.5	1.59	6.4/1.0	1.05	7.8
IV ⁱ	2.13	10.6	/	7.0	0.45(m) ^e	7.0	-0.15(m) ^e	7.0	1.53	7.2/1.7	1.35	6.1
VIII	2.16	9.8	/	4.5	/	4.5	/	4.5	1.45	7.4/1.8		
IX	1.92	10.4	1.26(dd)	9.2	0.97(m) ^h	8.0	0.25(m) ^h	8.0	1.64 ^k	7.4/1.2	1.22	8.2
X	1.80	10.5	1.29 ^g	2.6	0.66(m) ^h	8.0	0.11(m) ^h	8.0	2.02	7.4/1.0	1.20	8.0
		2.8							1.73	7.8/1.8	1.21	8.0
									1.66	7.6/1.0	1.21	8.0
									1.60	8.0/1.7	1.21	8.0
									1.63	7.6/0.9	1.21	8.0
									1.54	8.0/1.6		

^a Stets Dublett-von-Dubletts, nach ¹H(³¹P)-Entkopplung Singulett. ^b Für III und V Multipllett, sonst Dublett-von-Dubletts, nach ¹H(³¹P)-Entkopplung stets Singulett. ^c Stets Dublett, nach ¹H(³¹P)-Entkopplung Singulett. ^d Siehe auch Lit. 11; δ(RuH) -10.2(dq), J(^{1,3,4}PH) 26, J(²PH) 82 Hz. ^e Multipllett, nach ¹H(³¹P)-Entkopplung Dublett-von-Dubletts. ^f Signal konnte nicht lokalisiert werden. ^g Signalstruktur und Kopplungskonstanten wegen Überlagerung nicht genau zu bestimmen. ^h Nach ¹H(³¹P)-Entkopplung Dublett. ⁱ Siehe auch Lit. 12; δ(OsH) -10.6(dq), J(^{1,3,4}PH) 20, J(²PH) 65 Hz. ^j Signal durch Signal von ²PMe₃ verdeckt. ^k Nur ein Dublett-von-Dubletts zu beobachten, obwohl laut ³¹P-NMR-Spektrum (Tab. 2) die Phosphorkerne ³P und ⁴P verschieden sind.

TABELLE 2

³¹P-NMR-DATEN DER KOMPLEXE III-X IN C₆D₆ (δ in ppm, 85% H₃PO₄ ext.; J in Hz; für Zuordnung siehe Tab. 1)

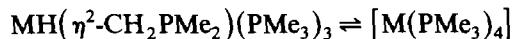
Komplex	¹ PMe ₂ CH ₂	² PMe ₃	³ PMe ₃	⁴ PMe ₃
III ^a	-30.72(ddd) J(¹ P ² P) 25.3 J(¹ P ³ P) 36.0 J(¹ P ⁴ P) 191.3	-9.23(q) J(² P ¹ P) = J(² P ³ P) = J(² P ⁴ P) = 25.3	2.17(ddd) J(³ P ¹ P) 36.5 J(³ P ² P) 25.3 J(³ P ⁴ P) 5.3	6.25(ddd) J(⁴ P ¹ P) 191.3 J(⁴ P ² P) 25.3 J(⁴ P ³ P) 5.3
V ^a	-48.51(ddd) J(¹ P ² P) 37.2 J(¹ P ³ P) 34.2 J(¹ P ⁴ P) 232.7	-14.50(dd) J(² P ¹ P) 37.2 J(² P ³ P) 34.2 J(² P ⁴ P) < 3	19.91(q) J(³ P ¹ P) = J(³ P ² P) = J(³ P ⁴ P) = 34.2	-9.31(dd) J(⁴ P ¹ P) 232.7 J(⁴ P ² P) < 3 J(⁴ P ³ P) 34.2
VI	-43.89(ddd) J(¹ P ² P) 37.2 J(¹ P ³ P) 34.2 J(¹ P ⁴ P) 239.7	-9.66(dd) J(² P ¹ P) 37.2 J(² P ³ P) 34.2 J(² P ⁴ P) < 3	20.93(q) J(³ P ¹ P) = J(³ P ² P) = J(³ P ⁴ P) = 34.2	-4.70(dd) J(⁴ P ¹ P) 239.7 J(⁴ P ² P) < 3 J(⁴ P ³ P) 34.2
VII	-40.58(ddd) J(¹ P ² P) 37.2 J(¹ P ³ P) 34.2 J(¹ P ⁴ P) 244.1	-5.98(dd) J(² P ¹ P) 37.2 J(² P ³ P) 34.2 J(² P ⁴ P) < 3	19.54(q) J(³ P ¹ P) = J(³ P ² P) = J(³ P ⁴ P) = 34.2	-0.85(dd) J(⁴ P ¹ P) 244.1 J(⁴ P ² P) < 3 J(⁴ P ³ P) 34.2
IV ^b	-71.43(ddd) J(¹ P ² P) 19.3 J(¹ P ³ P) 34.2 J(¹ P ⁴ P) 174.2	-52.36(dt) ^c J(² P ³ P) 13.4	-46.60(ddd) J(³ P ¹ P) 34.2 J(³ P ² P) 13.4 J(³ P ⁴ P) 8.9	-42.85(ddd) J(⁴ P ¹ P) 174.2 J(⁴ P ² P) 16.4 J(⁴ P ³ P) 8.9
VIII ^d	-86.3(ddd) J(¹ P ² P) 37.2 J(¹ P ³ P) 19.4 J(¹ P ⁴ P) 209.9	-55.9(ddd) J(² P ¹ P) 37.2 J(² P ³ P) 19.4 J(² P ⁴ P) 10.4	-42.7(q) ^c	-54.4(ddd) J(⁴ P ¹ P) 209.9 J(⁴ P ² P) 10.4 J(⁴ P ³ P) 19.4
IX	-78.41(ddd) J(¹ P ² P) 37.2 J(¹ P ³ P) 17.9 J(¹ P ⁴ P) 214.4	-48.56(ddd) J(² P ¹ P) 37.2 J(² P ³ P) 14.9 J(² P ⁴ P) 10.4	-42.17(q) ^c	-47.10(ddd) J(⁴ P ¹ P) 214.4 J(⁴ P ² P) 10.4 J(⁴ P ³ P) 17.9
X	-73.49(ddd) J(¹ P ² P) 37.2 J(¹ P ³ P) 20.8 J(¹ P ⁴ P) 220.3	^e	^e	-42.14(ddd) J(⁴ P ¹ P) 220.3 J(⁴ P ² P) 8.9 J(⁴ P ³ P) 16.4

^a Siehe auch Ref. 11. ^b Siehe auch Ref. 12; alle Kopplungskonstanten mit Ausnahme von J(¹P⁴P) haben negatives Vorzeichen [22]. ^c Signal entsteht durch Überlagerungen. ^d Siehe auch Ref. 12. ^e Multiplett von -42.8 bis -44.7 ppm.

Spektren sowohl für die P(CH₃)₂- als auch für die CH₂-Protonen des Dimethylphosphinomethanid-Liganden jeweils 2 Signale, die sich in ihrer chemischen Verschiebung um 0.5–1.0 ppm unterscheiden. In den ³¹P-NMR-Spektren findet man übereinstimmend 4 Signale für die vier verschiedenen Phosphorkerne. Bemerkenswert ist die Hochfeldverschiebung des Signals des CH₂PMe₂-Phosphoratoms, die immer dann auftritt, wenn ein Phosphanligand in der Seitenkette metalliert ist. Obwohl die Ursachen hierfür noch nicht klar sind, kann man diesen Befund als sicheres Indiz für das Vorliegen eines Metallaphosphacyclus werten [24].

Reaktionen mit Elektrophilen

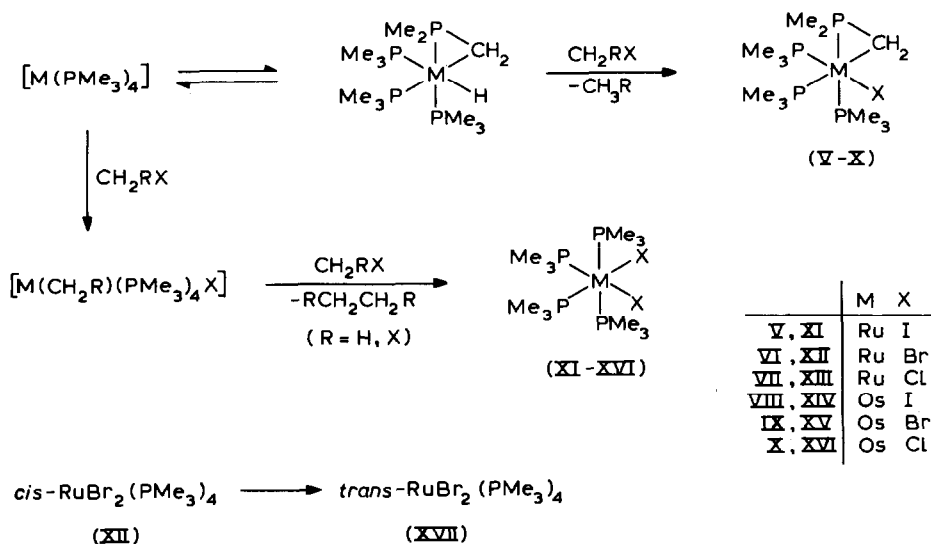
Im Gegensatz zu dem Eisenkomplex $\text{FeH}(\eta^2\text{-CH}_2\text{PMe}_2)(\text{PMe}_3)_3$, der in Lösung mit dem 16-Elektronen-Teilchen $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4]$ im Gleichgewicht steht und daher z.B. mit CO , $\text{P}(\text{OMe})_3$, PF_3 etc. reagiert [7,8,25], sind III und IV gegenüber Nucleophilen inert. Für $\text{M} = \text{Ru}$ und Os liegt das Gleichgewicht



offensichtlich sehr viel stärker auf der Seite des oktaedrischen Komplexes als im Fall der Eisenverbindung.

Die Reaktionen von III und IV mit Methyljodid oder Diiodmethan liefern jeweils 2 Produkte, deren Verhältnis in erster Linie vom Metall abhängt. Die entsprechenden Bromo- und Chloro-Komplexe werden bei der Umsetzung von CH_2Br_2 bzw. CH_2Cl_2 mit III bzw. IV gebildet. Die *cis*-konfigurierte Dibromoruthenium-Verbindung XII ist in Lösung allerdings im Gegensatz zu den analogen Komplexen XI, XIII–XVI nur eine begrenzte Zeit (die zur Aufnahme der NMR-Spektren ausreicht) konfigurationsstabil und wandelt sich bereits während der Umkristallisation in das *trans*-Isomer XVII um (siehe Schema 1).

SCHEMA 1



Bezüglich des Reaktionsverlaufs nehmen wir an, dass die Dreiring-Verbindungen V–X durch nucleophilen Angriff der Metall-Base III bzw. IV auf das C-Atom des Halogenmethans (möglicherweise über $[\text{MH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{PMe}_2)(\text{PMe}_3)_3]$ als Zwischenstufe) entstehen. Das zusammen mit V–X gebildete Methan lässt sich NMR-spektroskopisch nachweisen. Aus den NMR-Spektren der Produkte geht eindeutig hervor, dass sich die Stereochemie am Metall bei dem Substitutionsprozess nicht ändert.

Die Bildung der Dihalogeno-Komplexe XI–XVI erfolgt wahrscheinlich über das Tautomere $[\text{M}(\text{PMe}_3)_4]$. Dieses könnte mit CH_3I bzw. CH_2X_2 ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) in Analogie zur homologen Eisenverbindung [26] zunächst unter oxidativer Addition zu

MCH₃(PMe₃)₄I bzw. MCH₂X(PMe₃)₄X reagieren und diese Zwischenstufen könnten sich dann mit überschüssigem Substrat zu MI₂(PMe₃)₄ bzw. MX₂(PMe₃)₄ umsetzen. Als Bestätigung für diesen Vorschlag ist die Bildung von 1,2-Dibrommethan (Nachweis durch ¹H-NMR (C₆D₆): δ(CH₂) 2.10 ppm) bei der Einwirkung von CH₂Br₂ auf III anzusehen.

Die Komplexe V–X sind blassgelbe bis hellbraune Feststoffe, die sich in praktisch allen organischen Lösungsmitteln gut lösen. Ihre Empfindlichkeit an Luft nimmt in der Reihe X = Cl < Br < I zu, was möglicherweise mit der abnehmenden Stärke der M–X-Bindung in gleicher Richtung in Zusammenhang steht.

Die NMR-spektroskopischen Daten von V–X sind zusammen mit denjenigen der Hydrido-Verbindungen III und IV in Tab. 1 und 2 angegeben. In den ¹H-NMR-Spektren fällt auf, dass von den 3 Signalen der Protonen der Trimethylphosphan-Liganden eines deutlich hochfeldverschoben ist. Die früher [11,12] getroffene Zuordnung ist allerdings dahingehend zu korrigieren, dass es sich hierbei nicht um die PMe₃-Gruppe in *trans*-Stellung zum Phosphoratom des Dreirings (⁴P), sondern um diejenige, die seitlich zu dem Metallacyclus steht (²P), handelt. Die Daten ähnlicher

TABELLE 3

¹H- UND ³¹P-NMR-DATEN DER KOMPLEXE XI–XVI, XVIII–XX UND XXV (¹H: in CH₂Cl₂, Standard TMS int.; ³¹P: in CDCl₃, Standard 85% H₃PO₄ ext.; δ in ppm; J und N in Hz)^f

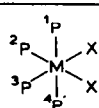
Komplex	¹ H-NMR				³¹ P-NMR	
	δ(^{1,4} PMe ₃) ^a	N	δ(^{2,3} PMe ₃) ^a	N	δ ^b	J(PP)
XI ^c	1.86(vt)	6.0	1.67(vt)	7.8	–5.19(t)	32.4
					–26.15(t)	32.4
XII	1.66(vt)	6.4	1.55(vt)	8.3	9.84(t)	32.8
					–17.32(t)	32.8
XIII ^d	1.55(vt)	6.8	1.48(vt)	6.8	11.22(t)	32.8
					–10.67(t)	32.8
XIV	1.96(vt)	6.4	1.81(vt)	8.2	–57.10(t)	18.6
					–69.20(t)	18.6
XV	1.79(vt)	6.3	1.73(vt)	8.0	–51.10(t)	17.9
					–54.61(t)	17.9
XVI	1.62(vt)	6.5	1.64(vt)	8.3	–45.87(t)	16.4
					–48.73(t)	16.4
XVIII	1.38(vt)	6.8	1.32(vt)	8.7	16.34(t)	32.0
					–5.11(t)	32.0
XIX	1.55(vt)	7.1	1.60(vt)	8.8	–34.88(t)	16.4
					–46.93(t)	16.4
XX	1.71(vt)	6.6	1.38(vt)	6.6	–53.67(t)	19.4
					–56.86(t)	19.4
XXV ^e	1.26(vt)	5.5	1.31(vt)	5.7	–48.73(t)	16.4
					–59.27(t)	16.4

^a Nach ¹H{³¹P}-Entkopplung Singulett; Zuordnung gemäss

^b Zuordnung zu ^{1,4}PMe₃ bzw.

^a Nach ¹H{³¹P}-Entkopplung Singulett; Zuordnung gemäss

^b Zuordnung zu ^{1,4}PMe₃ bzw.

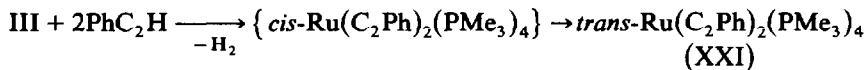
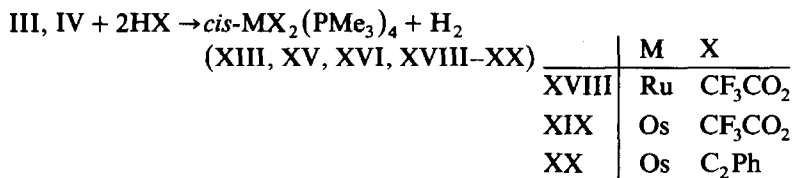


^{2,3}PMe₃ nicht möglich. ^c Werte von Ref. 11 (hier zum Vergleich angegeben); in CDCl₃. ^d In CDCl₃. ^e δ(OsCH₃) 0.20(m), siehe Text. ^f Für NMR-Daten der *trans*-konfigurierten Komplexe II, XVII und XXI siehe Experimenteller Teil.

Verbindungen stimmen damit überein [20,27,28]. Die Zuordnung für die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der diastereotopen Methylenprotonen der CH_2PMe_2 -Einheit lehnt sich an Inkrementberechnungen für halogensubstituierte Ethylene an [29]. Danach ist in den Bromo-Verbindungen das Signal bei höherem Feld (VI: δ 0.10 ppm; IX: δ 0.25 ppm) wahrscheinlich dem Proton zuzuordnen, das auf der Seite des Bromidliganden steht, während in den Chloro-Derivaten das Signal bei tieferem Feld (VII: δ 0.49 ppm; X: δ 0.66 ppm) diesem Proton zukommt.

Die $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren von V–X stehen mit dem Vorliegen eines ABCD-Spin-systems in Einklang, wie es auch aufgrund des Strukturvorschlags zu erwarten ist. Die Verbindung VII wurde in jüngster Zeit auch auf einem völlig anderen Weg, und zwar ausgehend von $\text{cis-RuCl}(\text{O}_2\text{CMe})(\text{PMe}_3)_4$ und $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$, erhalten [30]. Die Darstellung des entsprechenden Osmiumkomplexes X ist unabhängig davon durch Reaktion der acetatverbrückten Zweikernverbindung $\text{Os}_2\text{Cl}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4$ mit $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2$ in Gegenwart von PMe_3 gelungen [31].

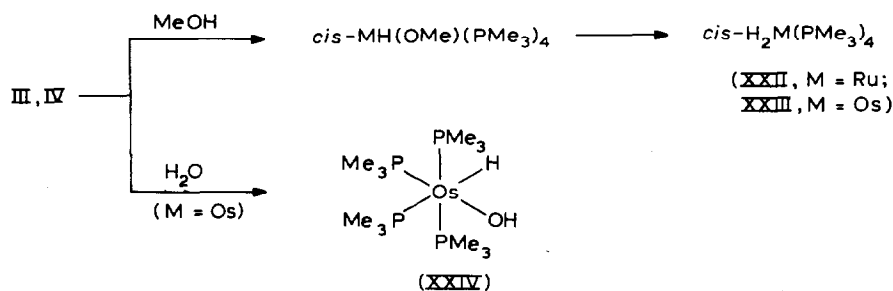
Das Verhalten der Metalla-Dreiring-Komplexe III und IV gegenüber starken und schwachen Protonensäuren wurde ebenfalls untersucht. Dabei zeigte es sich, dass bei Einwirkung von HCl , HBr , $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ und Phenylacetylen nahezu übereinstimmend Verbindungen des Typs $\text{cis-MX}_2(\text{PMe}_3)_4$ (XIII, XV, XVI, XVIII–XX; für ^1H - und $^{31}\text{P-NMR}$ -Daten siehe Tab. 3) entstehen. Bei der Reaktion von III mit PhC_2H bildet sich vermutlich auch zuerst das *cis*-Isomer, das sich in Benzen rasch in das schwerer lösliche *trans*-Isomer XXI umlagert. Auffallend ist, dass die bei der Umsetzung von $\text{FeH}(\eta^2\text{-CH}_2\text{PMe}_2)(\text{PMe}_3)_3$ mit HCl beobachtete Zwischenstufe $\text{MHX}(\text{PMe}_3)_4$ im Fall von $\text{M} = \text{Ru}$ und Os nicht nachweisbar ist. Selbst bei Einwirkung äquimolarer Mengen der verwendeten Säuren lässt sich die Bildung eines solchen Teilchens NMR-spektroskopisch nicht feststellen. Dieses Ergebnis ist insofern bemerkenswert, als es sich zumindest bei $\text{cis-RuHCl}(\text{PMe}_3)_4$ um eine stabile Verbindung handelt [14].



Beim Lösen in Methanol reagieren die Verbindungen III und IV relativ rasch zu den Dihydrido-Komplexen $\text{cis-H}_2\text{M}(\text{PMe}_3)_4$ (XXII: $\text{M} = \text{Ru}$ [32]; XXIII: $\text{M} = \text{Os}$ [12]). Das Produkt mit Ruthenium als Zentralatom wurde bereits 1980 von Wilkinson und Mitarbeitern beschrieben [33] und durch Reduktion von $\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4$ mit Natriumamalgam in Gegenwart von PMe_3 erhalten. Die Osmiumverbindung XXIII haben wir erstmals aus II und $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ dargestellt [12]; sie wurde später auch auf einem anderen Weg, ausgehend von $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OMe})_4]$ und PMe_3 in CH_2Cl_2 /Methanol, synthetisiert [31].

Die Umsetzung von III und IV mit MeOH stellt jedoch zweifellos die einfachste Synthesemethode für die Komplexe XXII und XXIII dar [18]. Sie lehnt sich an Untersuchungen von Karsch et al. [7b] an, die bei der Einwirkung von Methanol auf $\text{FeH}(\eta^2\text{-CH}_2\text{PMe}_2)(\text{PMe}_3)_3$ u.a. die vorher schon isolierte Eisenverbindung *cis*-

$\text{H}_2\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ [34] erhielten. Daneben werden $[\text{Fe}(\text{OMe})_2]_n$, $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3$ und PMe_3 gebildet. Die bei der Umwandlung von $\text{FeH}(\eta^2\text{-CH}_2\text{PMe}_2)(\text{PMe}_3)_3$ in den Dihydrido-Komplex vermutete Zwischenstufe *cis*- $\text{MH}(\text{OMe})(\text{PMe}_3)_4$ konnten wir für $\text{M} = \text{Os}$ NMR-spektroskopisch eindeutig nachweisen [18].



Als Stütze für den diskutierten Vorschlag zur Bildung von XXII und XXIII aus III bzw. IV ist auch die Reaktion von IV mit Wasser im Molverhältnis 1/1 anzusehen. Es entsteht dabei die Hydrido(hydroxy)-Verbindung XXIV. Obwohl sie nicht ganz rein zu erhalten ist, steht die angegebene Zusammensetzung aufgrund des Massenspektrums außer Frage. Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten von XXIV sind in Tab. 4 zusammengestellt. Als Besonderheit ist festzuhalten, dass das Signal des hydridischen Wasserstoffatoms unterschiedliche Kopplungskonstanten zu den nicht äquivalenten, *cis*-ständigen Phosphorkernen aufweist. Statt des sonst üblichen Quartetts (dessen mittlere Linien wegen der Nichtäquivalenz manchmal etwas verbreitert sind) beobachtet man im ^1H -NMR-Spektrum von XXIV ein Dublett- von -Tripletts, das durch den *trans*-ständigen Phosphorkern eine weitere Aufspaltung erfährt. Die metallgebundene Hydroxylgruppe ergibt ein Singulett, dessen Lage bei δ 2.73 ppm auf eine relative starke Entschirmung des OH-Protons hinweist. Für die Bindung Os-OH zeigt dies einen ausgeprägt kovalenten Charakter an. In Hydroxo-Komplexen des Palladiums und Platins kommen den OH-Gruppen mehr ionische Eigenschaften zu, was zur Folge hat, dass die betreffenden ^1H -NMR-Signale bei höherem Feld erscheinen [35].

TABELLE 4

^1H - UND ^{31}P -NMR-DATEN VON XXIV, IN C_6D_6 (Standard TMS int. bzw. 85% H_3PO_4 ext.; δ in ppm, J und N in Hz; für Zuordnung zu ^1P bis ^4P siehe Tab. 3)

^1H				
$\delta(^{1,4}\text{PMe}_3)^a$	1.56(vt)	N 6.1		
$\delta(^2\text{PMe}_3)^a$	1.38(d)	$J(\text{PH})$ 7.7		
$\delta(^3\text{PMe}_3)^b$	1.42(dd)	$J(\text{PH})$ 6.4	$J(\text{HH})$ 0.7	
$\delta(\text{OsH})^a$	-8.0(ddt)	$J(^2\text{PH})$ 17	$J(^3\text{PH})$ 76	$J(^{1,4}\text{PH})$ 25
$\delta(\text{OH})$	2.73(s)			
^{31}P				
$\delta(^{1,4}\text{PMe}_3)$	-40.09(dd)	$J(^2\text{P}^{1,4}\text{P})$ 17.9	$J(^3\text{P}^{1,4}\text{P})$ 14.9	
$\delta(^2\text{PMe}_3)$	-44.20(dt)	$J(^{1,4}\text{P}^2\text{P})$ 17.9	$J(^3\text{P}^2\text{P})$ 7.4	
$\delta(^3\text{PMe}_3)$	-50.18(dt)	$J(^{1,4}\text{P}^3\text{P})$ 14.9	$J(^2\text{P}^3\text{P})$ 7.4	

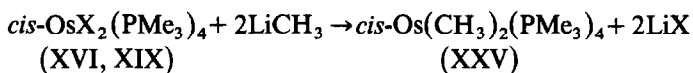
^a Nach $^1\text{H}({}^{31}\text{P})$ -Entkopplung Singulett. ^b Nach $^1\text{H}({}^{31}\text{P})$ -Entkopplung Dublett.

Von Hydrido(hydroxy)-Übergangsmetallverbindungen sind bisher nur wenige Beispiele bekannt; sie werden als wichtige Zwischenstufen bei der katalytischen Spaltung von Wasser angesehen [36]. Otsuka und Mitarbeiter [37] haben durch Einwirkung von Wasser auf $\text{Pt}(\text{PPr}_3)_2$ den Komplex *trans*- $\text{PtH}(\text{OH})(\text{PPr}_3)_2$ erhalten, der ein quadratisch-planares Gegenstück zu der Osmiumverbindung XXIV darstellt. Bei der Reaktion von $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ mit H_2O bei 230°C entsteht neben mehreren höherkernigen Carbonyl(hydrido)metall-Clustern in geringer Ausbeute die Verbindung $[\text{Os}_3\text{H}(\text{OH})(\text{CO})_{10}]$, deren genaue Struktur jedoch nicht bekannt ist [38].

Darstellung und Reaktivität von *cis*- $\text{Os}(\text{CH}_3)_2(\text{PMe}_3)_4$

Die einfache Synthese der Dichloro- und Bis(trifluoracetat)-Verbindungen XVI und XIX aus IV regte uns dazu an, durch Austausch der anionischen Liganden auch den Dimethyl-Komplex *cis*- $\text{Os}(\text{CH}_3)_2(\text{PMe}_3)_4$ darzustellen. Wir hatten früher bereits die strukturverwandten Verbindungen $\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{CH}_3)_2\text{PR}_3$ und $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{CH}_3)_2\text{PMe}_3$ synthetisiert und gefunden, dass diese unter ausserordentlich schonenden Bedingungen mit $[\text{CPh}_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$) zu Salzen der Ethylen(hydrido)-Komplekationen $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PR}_3]^+$ [39] und $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_3]^+$ [6,40] reagieren. Die hierbei stattfindende C-C-Verknüpfung (die vermutlich über eine Methyl(methylen)metall-Zwischenstufe und nachfolgende CH_2 -Insertion in eine M- CH_3 -Bindung verläuft) kann als Modellfall für einen Elementarschritt der Fischer-Tropsch-Reaktion angesehen werden [41] und besitzt insofern allgemeine Bedeutung [42].

Die Darstellung von *cis*- $\text{Os}(\text{CH}_3)_2(\text{PMe}_3)_4$ (XXV) bereitet keine Probleme. Es empfiehlt sich dabei, von der Bis(trifluoracetat)-Verbindung XIX auszugehen, da so für die Aufarbeitung weniger störende Neben- und Zersetzungsprodukte gebildet werden. XXV ist ein farbloser, kristalliner Feststoff, der unter N_2 stabil und in allen gängigen organischen Solvenzien gut löslich ist. Die *cis*-Konfiguration wird durch die ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten (Tab. 3) bewiesen. Im ^1H -NMR-Spektrum ergeben die Os- CH_3 -Protonen nahe des TMS-Signals ein komplexes Multipllett, das durch selektive $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -Entkopplung zumindest teilweise aufgelöst werden kann. Die PH-Kopplung zu den Phosphorkernen in 1- und 4-Position (siehe Tab. 3) beträgt 8.1 Hz, diejenige zu den Phosphorkernen ^2P und ^3P in *trans*-Stellung zur jeweiligen Os- CH_3 -Gruppe -3.6 Hz. Diese Werte stimmen mit den Angaben von Wilkinson und Mitarbeitern [31], die die Verbindung XXV unabhängig von uns synthetisierten, gut überein.



Die Versuche zur Umwandlung der Dimethylverbindung XXV in das Ethylen(hydrido)-Kation $[\text{OsH}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_4]^+$ führten zu keinem Erfolg. Bei der Einwirkung von $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$ auf XXV in CH_2Cl_2 tritt zwar bereits bei -78°C eine Reaktion ein (die an dem spontanen Farbumschlag der hellgelben Lösung nach schwarzbraun zu erkennen ist), doch lässt sich auch bei schonender Aufarbeitung kein definiertes Produkt isolieren. Eine sehr ähnliche Farbänderung ist auch bei der unter gleichen Bedingungen durchgeführten Umsetzung von XXV mit AgPF_6 zu beobachten. In diesem Fall bildet sich elementares Silber, was zumindest andeutet, dass ausserdem das Kation $[\text{Os}(\text{CH}_3)_2(\text{PMe}_3)_4]^+$ entstanden sein könnte. In Anbetracht der schon

beschriebenen Darstellung von $[\text{OsCl}_2(\text{PMe}_3)_4]\text{PF}_6$ aus $\text{OsCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ und AgPF_6 [12,20] wäre dies nicht überraschend. Die auch bei -97°C (Schmelzpunkt der CH_2Cl_2 -Lösung von XXV) mit gleichem Ergebnis wiederholten Versuche lassen vermuten, dass das 17-Elektronen-Teilchen $[\text{Os}(\text{CH}_3)_2(\text{PMe}_3)_4]^+$ äusserst labil ist und sehr rasch unter Bildung nicht genauer charakterisierbarer Produkte zerfällt.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ [43] und $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ [44] erfolgte nach Literaturangaben.

Darstellung von *trans-RuCl₂(PMe₃)₄* (I) [32]

Die Darstellung erfolgt, ausgehend von 7.6 g (7.9 mMol) $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ und 6.43 ml (63.2 mMol) PMe_3 in 120 ml Hexan, analog wie für andere Verbindungen des Typs *trans-RuCl₂(PR₃)₄* beschrieben [13]. Ausbeute 3.01 g (79%). (Gef.: C, 30.24; H, 7.78; Ru, 21.30. $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{P}_4\text{Ru}$ ber.: C, 30.26; H, 7.63; Ru, 21.22%).

Nach einem Hinweis in Lit. 14 wurde I von Wilkinson et al. auf gleichem Wege erhalten. In der zitierten Arbeit [14] ist eine Synthesevorschrift für I aus $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4\text{Cl}$, LiCl , PMe_3 und Na/Hg angegeben. Nach Schmidbaur und Blaschke [15] ist I auch aus $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$ und PMe_3 in Hexan erhältlich.

Darstellung von *trans-OsCl₂(PMe₃)₄* (II) [23]

Eine Suspension von 1.0 g (0.95 mMol) $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ in 10 ml Hexan wird tropfenweise mit 0.5 ml (4.9 mMol) PMe_3 versetzt und 15 Min bei Raumtemperatur gerührt. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, der abfiltriert, mehrmals mit Hexan gewaschen und aus Aceton umkristallisiert wird. Man erhält orangegelbe Kristalle. Ausbeute 400 mg (75%). Schmp. 144°C (Zers.) (Gef.: C, 25.33; H, 6.39; Cl, 12.41. $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{OsP}_4$ ber.: C, 25.49; H, 6.37; Cl, 12.55%). $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): δ 1.62 (virtuelles Quintett), N 5.6 Hz. $^{31}\text{P-NMR}$ (Aceton- d_6): δ $-49.0(\text{s})$. MS (70 eV): m/e (I_r) 566 (5%; M^+), 490 (55; $M^+ - \text{PMe}_3$), 414 (100; $M^+ - 2 \text{PMe}_3$).

Darstellung von *fac-RuH(η^2 -CH₂PMe₂)(PMe₃)₃* (III)

Eine Lösung von 3.0 g (6.3 mMol) I in 50 ml Benzen wird mit 1%igem Natriumamalgam, hergestellt aus 440 mg (18.9 mMol) Na und 44 g Hg, versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf 70°C erwärmt und eine Woche bei dieser Temperatur kräftig gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur dekantiert man die Lösung von dem hauptsächlich aus Quecksilber bestehenden Bodensatz ab, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und löst den Rückstand in 20 ml Hexan. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht. Es verbleibt ein orangefarbener, luftempfindlicher, etwas oberhalb Raumtemperatur schmelzender Feststoff, der unter N_2 bei 0°C aufbewahrt wird. Ausbeute 2.09 g (82%). (Gef.: C, 35.49; H, 8.97; Ru, 24.25; Mol.-Gew. 420, kryoskopisch in C_6H_6 . $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{P}_4\text{Ru}$ ber.: C, 35.55; H, 8.97; Ru, 24.93%; Mol.-Gew. 405.43). IR (Nujol): $\nu(\text{RuH})$ 1815 cm^{-1} . MS (70 eV): m/e (I_r) 406 (47%; M^+), 330 (100; $M^+ - \text{PMe}_3$), 254 (96; $M^+ - 2\text{PMe}_3$).

Darstellung von fac-OsH(η^2 -CH₂PMe₂)(PMe₃)₃ (IV)

Eine Suspension von 200 mg (0.35 mMol) II in 5 ml THF wird mit 1 mg Naphthalen und 230 mg (10.0 mMol) Na versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt, das Solvens im Vakuum abgezogen und der Rückstand in 5 ml Benzen gelöst. Die Lösung wird filtriert und der nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand auf -195°C gekühlt. Er lässt sich danach pulverisieren (hellbraunes Pulver) und kann in dieser Form bei 10°C unter N₂ aufbewahrt werden. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur entsteht langsam ein zähflüssiges Öl. Ausbeute 118 mg (68%). (Gef.: C, 28.98; H, 7.15; Os, 38.28. C₁₂H₃₆OsP₄ ber.: C, 29.14; H, 7.28; Os, 38.49%). IR (Nujol): $\nu(\text{OsH})$ 1895 cm⁻¹. MS (70 eV): m/e (I_r) 496 (78%; M^+), 418 (100; $M^+ - 2\text{H} - \text{PMe}_3$), 388 (60; $M^+ - 2\text{CH}_4 - \text{PMe}_3$).

Darstellung von fac-RuI(η^2 -CH₂PMe₂)(PMe₃)₃ (V) und cis-RuI₂(PMe₃)₄ (XI)

Eine Lösung von 512 mg (1.26 mMol) III in 5 ml Benzen wird mit 118 μl (1.89 mMol) CH₃I versetzt. Nach 5 Min Rühren bildet sich ein gelber Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird mit 20 ml Hexan versetzt und filtriert. Auf der Fritte verbleibt ein gelbes Kristallpulver (XI), das aus CH₂Cl₂/Ether umkristallisiert wird. Ausbeute 141 mg (17%). (Gef.: C, 21.86; H, 5.52; Ru, 15.33. C₁₂H₃₆I₂P₄Ru ber.: C, 22.19; H, 5.98; Ru, 16.16%). Aus dem Filtrat lässt sich nach Abziehen des Lösungsmittels ein gelber, luftempfindlicher Feststoff (V) isolieren. Ausbeute 484 mg (67%). (Gef.: C, 27.12; H, 6.65; Ru, 19.02. C₁₁H₃₆IP₄Ru ber.: C, 27.02; H, 6.53; Ru, 19.31%). MS (70 eV): m/e (I_r) 532 (22%; M^+), 456 (89; $M^+ - \text{PMe}_3$), 380 (100; $M^+ - 2\text{PMe}_3$).

Darstellung von fac-OsI(η^2 -CH₂PMe₂)(PMe₃)₃ (VIII) und cis-OsI₂(PMe₃)₄ (XIV)

Die Darstellung erfolgt, ausgehend von 330 mg (0.67 mMol) IV und 80 μl (1.28 mMol) CH₃I, analog wie für V, XI beschrieben. Der Komplex XIV wird aus CH₂Cl₂/Hexan umkristallisiert.

VIII: Hellbraunes Pulver. Ausbeute 216 mg (52%). Schmp. 53°C (Zers.). (Gef.: C, 23.45; H, 5.61; I, 20.40. C₁₂H₃₅IOsP₄ ber.: C, 23.23; H, 5.65; I, 20.47%). MS (70 eV); m/e (I_r) 622 (45%; M^+), 546 (100; $M^+ - \text{PMe}_3$), 470 (41; $M^+ - 2\text{PMe}_3$).

XIV: Gelbe Kristalle. Ausbeute 200 mg (40%). Schmp. 239°C (Zers.). (Gef.: C, 19.46; H, 4.96; I, 33.69. C₁₂H₃₆I₂OsP₄ ber.: C, 19.25; H, 4.81; I, 33.93%).

Die Verbindungen VIII und XIV werden ebenfalls bei der Umsetzung von IV mit CH₂I₂ in Benzen erhalten. Die Ausbeuten sind vergleichbar mit denjenigen der Reaktion von IV mit CH₃I.

Darstellung der Komplexe fac-MBr(η^2 -CH₂PMe₂)(PMe₃)₃ (VI, IX), cis-OsBr₂(PMe₃)₄ (XV) und trans-RuBr₂(PMe₃)₄ (XVII)

Eine Lösung von 0.8 mMol III bzw. IV in 5 ml Benzen wird mit 0.28 ml (4.0 mMol) CH₂Br₂ versetzt und 1 h bei 30°C gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Hexan bildet sich ein hellgelber Niederschlag (XII bzw. XV), der abfiltriert, mit Hexan gewaschen und aus CH₂Cl₂/Hexan umkristallisiert wird. Das Filtrat wird zur Trockne gebracht, der Rückstand in wenig Hexan gelöst und die Lösung auf -78°C gekühlt. Man erhält gelbe, luftempfindliche Kristalle (VI bzw. IX), die von der überstehenden Lösung durch Abdekantieren getrennt und im Vakuum getrocknet werden.

VI: Ausbeute 198 mg (51%). Schmp. 92°C (Zers.). (Gef.: C, 30.09; H, 7.49; Ru, 20.66. $C_{12}H_{35}BrP_4Ru$ ber.: C, 29.76; H, 7.28; Ru, 20.87%). MS (70 eV): m/e (I_r) 486 (23%; M^+), 410 (76; $M^+ - PMe_3$), 334 (100; $M^+ - 2 PMe_3$).

IX: Ausbeute 243 mg (53%). Schmp. 128°C (Zers.). (Gef.: C, 24.81; H, 6.23; Br, 13.86. $C_{12}H_{35}BrOsP_4$ ber.: C, 25.14; H, 6.15; Br, 13.94%). MS (70 eV): m/e (I_r) 576 (40%; M^+), 500 (100; $M^+ - PMe_3$), 424 (47; $M^+ - 2 PMe_3$).

XV: Ausbeute 105 mg (20%). Schmp. 173°C (Zers.). (Gef.: C, 22.01; H, 5.65; Br, 24.63. $C_{12}H_{36}Br_2OsP_4$ ber.: C, 22.03; H, 5.55; Br, 24.43%).

XVII: Ausbeute 81 mg (18%). Schmp. 151°C (Zers.). (Gef.: C, 25.24; H, 5.97; Br, 28.45. $C_{12}H_{36}Br_2P_4Ru$ ber.: C, 25.78; H, 6.37; Br, 28.27%). 1H -NMR (CH_2Cl_2): δ 1.55 (virtuelles Quintett), N 8.9 Hz. ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): δ 18.87(s).

Darstellung der Komplexe fac-MCl(η^2 - CH_2PMe_2)(PMe_3)₃ (VII, X) und cis-MCl₂(PMe_3)₄ (XIII, XVI)

Eine Lösung von 0.8 mMol III bzw. IV in 5 ml Benzen wird mit 0.25 ml (4.0 mMol) CH_2Cl_2 versetzt und 6 h bei 50°C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt analog wie für VI, IX bzw. XV, XVII beschrieben.

VII: Gelbe Kristalle. Ausbeute 218 mg (62%). Schmp. 157°C (Zers.). (Gef.: C, 32.99; H, 8.09; Ru, 22.81. $C_{12}H_{35}ClP_4Ru$ ber.: C, 32.77; H, 8.02; Ru, 22.98%). MS (70 eV): m/e (I_r) 440 (15%; M^+), 364 (58; $M^+ - PMe_3$), 288 (100; $M^+ - 2PMe_3$).

X: Gelbe Kristalle. Ausbeute 229 mg (54%). Schmp. 196°C (Zers.). (Gef.: C, 27.34; H, 6.68; Os, 35.70. $C_{12}H_{35}ClOsP_4$ ber.: C, 27.25; H, 6.67; Os, 35.96%). MS (70 eV): m/e (I_r) 530 (43%; M^+), 454 (100; $M^+ - PMe_3$), 378 (49; $M^+ - 2PMe_3$).

XIII: Hellgelbes mikrokristallines Pulver. Ausbeute 72 mg (19%). (Gef. C, 29.51; H, 7.75; Ru, 21.48. $C_{12}H_{36}Cl_2P_4Ru$ ber.: C, 30.26; H, 7.63; Ru, 21.22%).

XVI: Hellgelbes mikrokristallines Pulver. Ausbeute 109 mg (24%). Schmp. 149°C (Zers.). (Gef.: C, 25.28; H, 6.46; Os, 33.81. $C_{12}H_{36}Cl_2OsP_4$ ber.: C, 25.49; H, 6.37; Os, 33.63%). MS (70 eV): m/e (I_r) 566 (10%; M^+), 534 (23; $M^+ - 2CH_4$), 490 (56; $M^+ - PMe_3$), 458 (46; $M^+ - 2CH_4 - PMe_3$), 414 (100; $M^+ - 2PMe_3$).

Darstellung der Komplexe XIII, XV–XVII durch Reaktion von III, IV mit HX

Eine Lösung von 0.2 mMol III bzw. IV in 3 ml Ether wird mit einem Überschuss einer Lösung von HCl bzw. HBr in Ether versetzt. (Die etherische Lösung von HBr wurde durch Ausschütteln einer wässrigen HBr-Lösung mit Ether erhalten). Unter Gasentwicklung bilden sich hellgelbe Niederschläge, die abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert werden. Ausbeute 89% (XIII), 90% (XV), 91% (XVI) und 87% (XVII). Die Identifizierung erfolgt durch Spektrenvergleich mit den aus III, IV und CH_2Br_2 bzw. CH_2Cl_2 erhaltenen Produkten.

Darstellung von cis-M(CF_3CO_2)₂(PMe_3)₄ (XVIII, XIX)

Eine Lösung von 0.2 mMol III bzw. IV in 3 ml Ether wird tropfenweise mit 30.6 μ l (0.4 mMol) CF_3CO_2H versetzt. Unter lebhafter Gasentwicklung bilden sich farblose Niederschläge, die wie oben für XIII, XV–XVII beschrieben aufgearbeitet werden.

XVIII: Ausbeute 117 mg (93%). Schmp. 189°C (Zers.). (Gef.: C, 30.09; H, 6.13; Ru, 15.85. $C_{16}H_{36}F_6O_4P_4Ru$ ber.: C, 30.44; H, 5.75; Ru, 16.01%). MS (70 eV): m/e (I_r) 556 (40%; $M^+ - PMe_3$), 480 (88; $M^+ - 2PMe_3$) 443 (79; $M^+ - PMe_3 -$

CF_3CO_2), 366 (100; $M^+ - 2\text{PMe}_3 - \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$), 252 (54; $M^+ - 2\text{PMe}_3 - 2\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$).

XIX: Ausbeute 127 mg (88%). Schmp. 191°C (Zers.). (Gef.: C, 26.93; H, 5.04; Os, 26.59. $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{O}_4\text{OsP}_4$ ber.: C, 26.67; H, 5.04; Os, 26.40%). MS (70 eV): m/e (I_r) 722 (2%; M^+), 646 (66; $M^+ - \text{PMe}_3$), 570 (58; $M^+ - 2\text{PMe}_3$), 533 (85; $M^+ - \text{PMe}_3 - \text{CF}_3\text{CO}_2$), 496 (5; $M^+ - 2\text{CF}_3\text{CO}_2$), 458 (100; $\text{Os}(\text{PMe}_3)_2^+$).

Darstellung der Komplexe cis-Os(C₂Ph)₂(PMe₃)₄ (XX) und trans-Ru(C₂Ph)₂(PMe₃)₄ (XXI)

Eine Lösung von 0.3 mMol III bzw. IV in 5 ml Benzen wird mit 65.9 μl (0.6 mMol) PhC_2H versetzt und 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen der Lösung auf ca. 2 ml und Zugabe von 5 ml Hexan bilden sich beigefarbene Feststoffe, die mehrmals mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

XX: Ausbeute 163 mg (78%). Schmp. 167°C (Zers.). (Gef.: C, 48.22; H, 6.89; Os, 27.32. $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{OsP}_4$ ber.: C, 48.28; H, 6.88; Os, 27.31%). IR (Nujol): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2050 cm^{-1} . MS (70 eV): m/e (I_r) 698 (30%; M^+), 622 (100; $M^+ - \text{PMe}_3$), 546 (28; $M^+ - 2\text{PMe}_3$), 520 (18; $M^+ - \text{PMe}_3 - \text{HC}_2\text{Ph}$), 418 (12; $M^+ - \text{PMe}_3 - 2\text{HC}_2\text{Ph}$).

XXI: Ausbeute 137 mg (75%). Schmp. 154°C (Zers.). (Gef.: C, 55.19; H, 7.43; Ru, 16.50. $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{P}_4\text{Ru}$ ber.: C, 55.37; H, 7.63; Ru, 16.65%). IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2070 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta(\text{PMe}_3)$ 1.57 (virtuelles Quintett), N 5.1 Hz; $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.1–7.3 (m). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): -4.13 (s). MS (70 eV): m/e (I_r) 608 (1%; M^+), 532 (19; $M^+ - \text{PMe}_3$), 507 (19; $M^+ - \text{C}_2\text{Ph}$), 456 (100; $M^+ - 2\text{PMe}_3$), 406 (1; $M^+ - 2\text{C}_2\text{Ph}$), 380 (20; $M^+ - 3\text{PMe}_3$), 330 ($M^+ - 2\text{C}_2\text{Ph} - \text{PMe}_3$).

Darstellung von cis-OsH(OH)(PMe₃)₄ (XXIV)

Eine Lösung von 90 mg (0.18 mMol) IV in 2 ml Benzen wird mit 3.3 μl (0.18 mMol) H_2O (N_2 -gesättigt) versetzt und 30 Min bei 70°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel entfernt und der braune schmierige Rückstand mit 3 ml Hexan gerührt. Es bildet sich ein brauner Feststoff, der abfiltriert, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Die etwas klebrige Substanz enthält laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben *cis-OsH(OH)(PMe₃)₄* (XXIV) noch geringe Mengen an IV und $\text{H}_2\text{Os}(\text{PMe}_3)_4$. MS (70 eV) von XXIV: m/e (I_r) 514 (6%; M^+), 496 (83; $M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 418 (100; $M^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{PMe}_3 - 2\text{H}$), 388 (32; $M^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{PMe}_3 - 2\text{CH}_4$).

Darstellung von cis-Os(CH₃)₂(PMe₃)₄ (XXV)

Eine Suspension von 360 mg (0.5 mMol) XIX in 5 ml Ether wird bei -78°C mit 10 ml einer 0.6 molaren Lösung von LiCH_3 in Ether versetzt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 5 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 20 ml Pentan versetzt und die Lösung filtriert. Das (blaue) Filtrat wird mit 0.1 ml Wasser 30 Min gerührt. Die Lösung wird danach von einem schmierigen Bodensatz abdekantiert, auf ca. 2 ml eingengt und über Al_2O_3 (Woelm, Akt. stufe V) mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. Das Eluat wird zur Trockne gebracht und der farblose Rückstand mehrere Tage am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 115 mg (44%). Schmp. 92°C (Zers.). (Gef.: C, 32.10; H, 8.29; Os, 36.35. $\text{C}_{14}\text{H}_{42}\text{OsP}_4$ ber.: C, 32.05; H, 8.01; Os, 36.28%). MS (70 eV): m/e (I_r) 526 (21%; M^+), 450 (67; $M^+ - \text{PMe}_3$), 434 (15; $M^+ - \text{PMe}_3 - \text{CH}_4$), 374 (27; $M^+ - 2\text{PMe}_3$), 356 (100; $M^+ - 2\text{PMe}_3 - \text{CH}_4 - 2\text{H}$).

Dank

Unser Dank richtet sich in erster Linie an die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Frau Dr. G. Lange danken wir für die Massenspektren, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C.P. Kneis für NMR-Messungen sowie Frau U. Neumann für die Durchführung der Elementaranalysen. Die Firma Degussa hat die vorliegenden Untersuchungen durch grosszügige Chemikalienspenden unterstützt, wofür ebenfalls herzlich gedankt sei. Zu Dank verbunden sind wir auch Herrn Dr. J.F. Nixon, University of Sussex, Brighton, der uns über die Ergebnisse seiner NMR-Untersuchungen an III und IV informierte.

Literatur

- 1 L. Hofmann und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 141.
- 2 R. Werner und H. Werner, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3781.
- 3 R. Werner und H. Werner, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 2074.
- 4 H. Werner und R. Weinand, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1518.
- 5 H. Werner und K. Roder, *J. Organomet. Chem.*, 281 (1985) C38.
- 6 H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 927.
- 7 (a) H.H. Karsch, H.-F. Klein und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 630; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 637; (b) H.H. Karsch, H.-F. Klein und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 2200; (c) H.H. Karsch, *Inorg. Synth.*, 20 (1980) 59.
- 8 (a) J.W. Rathke und E.L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3272; (b) T.V. Harris, J.W. Rathke und E.L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 6966.
- 9 Die Bildung von $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_5$ aus Eisenatomen und PMe_3 wurde kurz erwähnt, doch fehlen jegliche Angaben über Eigenschaften und Reaktivität der Verbindung: P.L. Timms, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 273.
- 10 R. Werner und H. Werner, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 826; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 793.
- 11 H. Werner und R. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) C60.
- 12 H. Werner und J. Gotzig, *Organometallics*, 2 (1983) 547.
- 13 W.J. Sime und T.A. Stephenson, *J. Organomet. Chem.*, 161 (1978) 245.
- 14 R.A. Jones, F.M. Real, G. Wilkinson, A.M.R. Galas, M.B. Hursthouse und G.M. Abdul-Malik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 511.
- 15 H. Schmidbaur und G. Blaschke, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 584.
- 16 A.S. Alves, D.S. Moore, R.A. Andersen und G. Wilkinson, *Polyhedron*, 1 (1982) 83.
- 17 W. Gausing und G. Wilke, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 186.
- 18 H. Werner, J. Gotzig und R. Werner, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 19 (a) J. Chatt und J.M. Davidson, *J. Chem. Soc.*, (1965) 843; (b) C.A. Tolman, S.D. Ittel, A.D. English und J.P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 4080.
- 20 H. Werner und J. Gotzig, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) 73.
- 21 C.E. Greimann und M.L.H. Green, *J. Organomet. Chem.*, 275 (1984) C12.
- 22 J.F. Nixon, persönliche Mitteilung.
- 23 J. Gotzig, Diplomarbeit Universität Würzburg 1982.
- 24 R.P. Stewart, L.R. Isbrandt und J.J. Benedict, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2011.
- 25 H.H. Karsch, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 783 und dort zitierte Literatur.
- 26 H.H. Karsch, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 2699.
- 27 D.L. Thorn und T.H. Tulip, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 2448.
- 28 V.C. Gibson, P.D. Grebenik und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1101.
- 29 C. Pascual, J. Meier und W. Simon, *Helv. Chim. Acta*, 49 (1966) 164.
- 30 V.V. Mainz und R.A. Andersen, *Organometallics*, 3 (1984) 675.
- 31 T. Behling, G.S. Girolami, G. Wilkinson, R.G. Somerville und M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 877.
- 32 R. Werner, Dissertation Universität Würzburg 1981.

- 33 R.A. Jones, G. Wilkinson, I.J. Colquhoun, W. McFarlane, A.M.R. Galas und M.B. Hursthouse, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1980) 2480.
- 34 H.-F. Klein, Angew. Chem., 82 (1970) 885; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 9 (1970) 903.
- 35 (a) T. Yoshida, T. Okano und S. Otsuka, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1976) 996; (b) D.P. Arnold und M.A. Bennett, J. Organomet. Chem., 199 (1980) 119.
- 36 G.L. Hillhouse und J.E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 5472 und dort zitierte Literatur.
- 37 T. Yoshida, T. Matsuda, T. Okano, T. Kitani und S. Otsuka, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 2027.
- 38 C.R. Eady, B.F.G. Johnson und J. Lewis, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1977) 838.
- 39 H. Kletzin, H. Werner, O. Serhadli und M.L. Ziegler, Angew. Chem., 95 (1983) 49; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 46.
- 40 H. Kletzin, Dissertation Universität Würzburg 1984.
- 41 (a) R.C. Brady III und R. Pettit, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 6181; (b) K. Isobe, D.G. Andrews, B.E. Mann und P.M. Maitlis, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1981) 809.
- 42 (a) H. Berke und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 7224; (b) W.A. Herrmann, Angew. Chem., 94 (1982) 118; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21 (1982) 117.
- 43 T.A. Stephenson und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem., 28 (1966) 945.
- 44 P.R. Hoffmann und K.G. Caulton, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 4221.