

METALLABIS(PHOSPHONATE) ALS CHELATLIGANDEN

V *. SYNTHESE UND STRUKTUR VON BENZOLBIS(DIMETHYLPHOSPHONAT)OSMIUM(II)-KOMPLEXEN. ANPASSUNG DER KRISTALLSTRUKTUR DES ANIONS $C_6H_6OsI[P(O)(OMe)_2]_2^-$ AN DAS GEGENION H^+ ODER Na^+

U. SCHUBERT, R. WERNER, L. ZINNER ** und H. WERNER*

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

(Eingegangen den 5. März 1983)

Summary

$[C_6H_6OsI(P(OMe)_3)_2]PF_6$ reacts with NaI in acetone to form the sodium salt of the anion $C_6H_6OsI[P(O)(OMe)_2]_2^-$ (III) which crystallizes with one equivalent of NaI. The reaction of III with CF_3CO_2H yields the 1:1-adduct $C_6H_6OsI[P(O)(OMe)_2]_2H \cdot CF_3CO_2H$ (IV). Pyridin reacts with IV to form $C_6H_6OsI[P(O)(OMe)_2]_2H$ (V) which on treatment with thallium acetylacetonate gives $C_6H_6OsI[P(O)(OMe)_2]_2Tl$ (VI). The crystal structures of III and V have been determined. The protonated compound V contains a nearly planar $O=P-Os-P=O$ unit with a short $O \cdots O$ distance of 240 pm. The acidic hydrogen atom probably interacts with both oxygen atoms in a symmetrical manner. In III, intermolecular interactions between the Na^+ ions and a pair of $C_6H_6OsI[P(O)(OMe)_2]_2^-$ anions exist. As a consequence, the $O=P-Os-P=O$ unit is non-planar and the $O \cdots O$ distance elongated to 316 pm compared to 240 pm in V.

Zusammenfassung

$[C_6H_6OsI(P(OMe)_3)_2]PF_6$ reagiert mit NaI in Aceton zum Natriumsalz des Anions $C_6H_6OsI[P(O)(OMe)_2]_2^-$ (III), das mit einem Äquivalent NaI kristallisiert. Die Reaktion von III mit CF_3CO_2H ergibt das 1:1-Addukt $C_6H_6OsI[P(O)(OMe)_2]_2H \cdot CF_3CO_2H$ (IV). Pyridin reagiert mit V unter Bildung von $C_6H_6OsI[P(O)(OMe)_2]_2H$ (V), aus welchem nach Behandlung mit Thalliumacetylacetonat $C_6H_6OsI[P(O)(OMe)_2]_2Tl$ (VI) entsteht. Die Kristallstruktur von III und V wurde bestimmt. Die protonierte Verbindung V enthält eine nahezu planare $O=P-Os-P=O$ -Einheit mit einem kurzen $O \cdots O$ -Abstand von 240 pm. Das acide

* Für IV. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Permanente Adresse: Instituto de Quimica, Universidad Sao Paulo, Sao Paulo (Brazil).

Wasserstoffatom ist wahrscheinlich auf symmetrische Weise an beide Sauerstoffatome gebunden. In III existieren intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Na^+ -Ionen und einem Paar von $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}[\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]_2^-$ -Anionen. Als Folge davon ist die $\text{O}=\text{P}-\text{Os}-\text{P}=\text{O}$ -Einheit nicht planar und der $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstand auf 316 pm aufgeweitet, verglichen mit 240 pm in V.

Kationische Cyclopentadienyl(trimethylphosphit)metall-Komplexe haben in jüngster Zeit mehrfach Verwendung als Ausgangssubstanzen für die Synthese von Dimethylphosphonat-Metallverbindungen gefunden [1–6]. Wir hatten gezeigt [3], dass z.B. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ mit Alkalimetalliodiden MI ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) in zwei Schritten zuerst zu $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_3[\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]\text{P}(\text{OMe})_3$ [2] und danach unter Methylidid-Eliminierung zu $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_3[\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]_2\text{M}$ reagiert. Diese Alkalimetallsalze sind erstaunlicherweise in aromatischen Kohlenwasserstoffen gut löslich und liegen in diesen Lösungen wahrscheinlich in Form von Kontakt-Ionenpaaren vor [3]. Neutrale Cyclopentadienylcobaltbis(dimethylphosphonate) ($\text{C}_5\text{H}_4\text{R}$)- $\text{Co}(\text{PMe}_3)[\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]_2$ komplexieren ebenfalls Alkalimetall-Kationen [1].

Die ähnliche Reaktivität von Cyclopentadienylcobalt- und -rhodium-Komplexen $\text{C}_5\text{H}_5\text{ML}_2$ auf der einen und von Benzolruthenium- und -osmium-Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_6\text{ML}_2$ auf der anderen Seite [7,8] veranlasste uns jetzt, auch das Verhalten des kürzlich von uns beschriebenen Kations $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]^+$ [9] gegenüber Alkalimetalliodiden zu untersuchen. Wir erhofften uns vor allem, von den zu erwartenden Alkalimetall(dimethylphosphonatosmium)-Komplexen Einkristalle zu erhalten und durch die Kristallstrukturbestimmung Aufschluss über die Art der Koordination des Alkalimetallions an den metallorganischen Chelatbildner zu gewinnen.

Darstellung der Dimethylphosphonatosmium-Komplexe

Die Umsetzung von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]\text{PF}_6$ (I) mit NaI in Aceton ergibt in guter Ausbeute das Natriumsalz des Anions $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}[\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]_2^-$. Verfolgt man

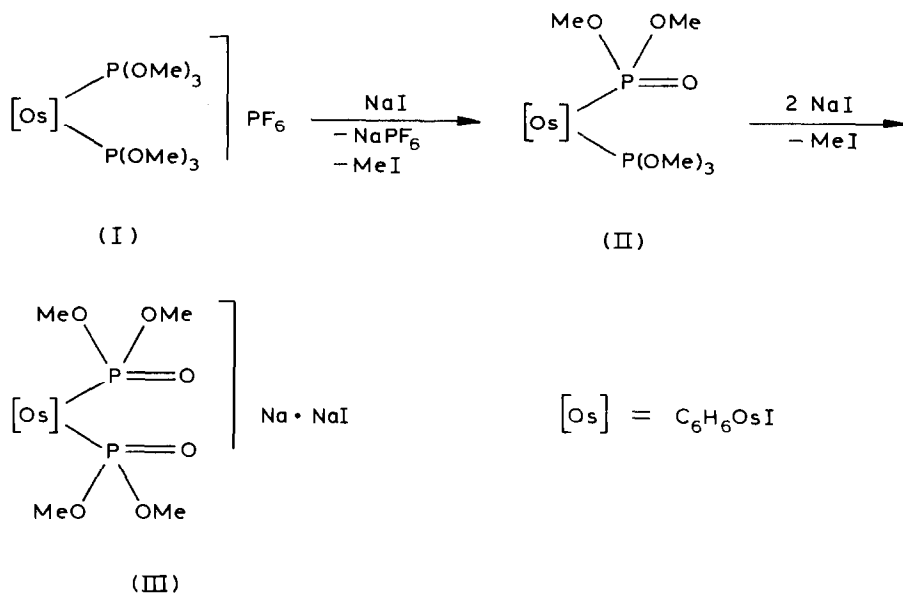
TABELLE 1

^1H - UND ^{31}P -NMR-DATEN DER KOMPLEXE II–VI (^1H : Standard TMS int.; ^{31}P : Standard 85% H_3PO_4 ext.)

Komplex	Solvens	$\delta(\text{C}_6\text{H}_6)$ (ppm)	$J(\text{PH})$ (Hz)	$\delta(\text{PO}(\text{OMe})_2)$ (ppm)	J (Hz)	$\delta(\text{PO}(\text{OMe})_2)$ (ppm)
II ^a	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	6.15(t)	0.4	3.48(d) ^b 3.46(d) ^b		
III	CD_3OD	5.74(t)	0.5	3.58(vt) 3.55(vt)	11.4 11.4	48.79(s)
IV ^c	C_6D_6	5.19(t)	0.5	3.77(vt) 3.50(vt)	11.0 11.0	61.52(s)
V	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	5.88(t)	0.5	3.60(vt) 3.46(vt)	10.8 10.8	62.29(s)
VI	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	5.77(t)	0.4	3.51(vt) 3.48(vt)	10.6 10.6	58.62(s)

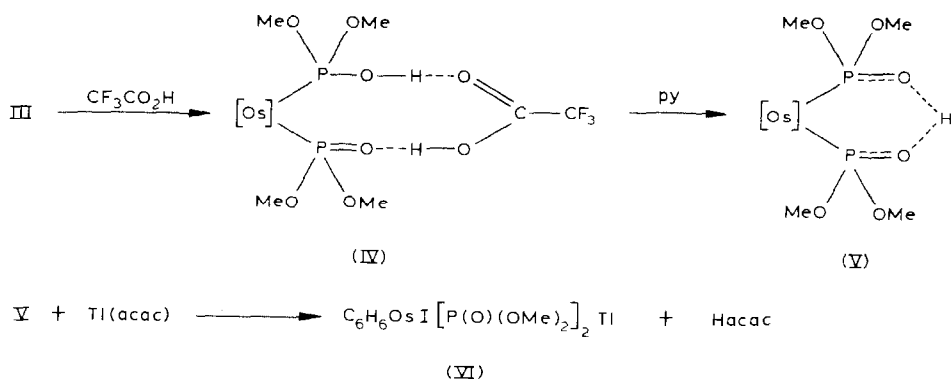
^a $\delta(\text{P}(\text{OMe})_3)$ 3.80(d), $J(\text{PH})$ 11.6 Hz. ^b $J(\text{PH})$ 10.8 Hz. ^c $\delta(\text{OH})$ 13.49(s).

den Reaktionsverlauf NMR-spektroskopisch, so lässt sich intermediär die Bildung der Neutralverbindung $C_6H_6OsI[P(O)(OMe)_2][P(OMe)_3]$ (II) nachweisen. Ihre 1H -NMR-Daten sind in Tab. 1 angegeben. Das nach längerem Rühren (bei Raumtemperatur mehrere Tage, bei $55^\circ C$ 5 h) isolierte Produkt III enthält, wie die Elementaranalyse und die Kristallstrukturbestimmung zeigt, noch ein Äquivalent NaI. Die nach der Fällung mit Ether zunächst erhaltenen orangefarbenen Kristalle sind solvathaltig und verwittern beim Trocknen im Vakuum rasch zu einem gelben Pulver. Das 1H -NMR-Spektrum von III zeigt für die aus Symmetriegründen nur paarweise äquivalenten Methoxiprotone der $P(O)(OMe)_2$ -Liganden zwei virtuelle Triplets, die sich überlagern und nur durch 0.03 ppm voneinander getrennt sind.



Mit Trifluoressigsäure gelingt eine Protonierung des in dem Natriumsalz III vorliegenden Bis(dimethylphosphonat)metall-Anions. Bei Verwendung von Benzol als Solvens erhält man einen gelben kristallinen Feststoff IV, der – wie die Elementaranalyse belegt – das 1:1-Addukt des erwarteten Komplexes $C_6H_6OsI[P(O)(OMe)_2]_2H$ (V) und CF_3CO_2H ist. Während die Molmassebestimmung von IV den berechneten Wert ergibt, findet man im Massenspektrum die Bruchstücke $C_6H_6OsI[P(O)(OMe)_2]_2H$ und CF_3CO_2H sowie die daraus entstehenden Fragmente. Im 1H -NMR-Spektrum von IV beobachtet man für die Methoxi-Protonen wiederum 2 virtuelle Triplets mit allerdings stark unterschiedlicher chemischer Verschiebung. Dieser Unterschied verringert sich bei Zusatz von Trifluoressigsäure. Das Signal der Brücken-H-Atome von IV erscheint bei δ 13.49, d.h. um ca. 4 ppm tieffeldverschoben gegenüber freier CF_3CO_2H vergleichbarer Konzentration.

Bei der Umsetzung von IV mit Pyridin entsteht quantitativ die säurefreie Verbindung $C_6H_6OsI[P(O)(OMe)_2]_2H$ (V). Sie stellt einen in Benzol nur mässig löslichen Feststoff dar, der kurzzeitig an Luft handhabbar ist. In dem in Aceton- d_6 aufgenommenem 1H -NMR-Spektrum lässt sich das Signal des POH-Protons nicht genau lokalisieren. Auf eine ähnliche Schwierigkeit hatten wir bereits früher bei der



Untersuchung der Palladiumkomplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pd}[\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2]_2\text{H}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) und $(2\text{-MeC}_3\text{H}_4)\text{Pd}[\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]_2\text{H}$ hingewiesen [10]. Wir nehmen an, dass das betreffende Wasserstoffatom in Lösung eine symmetrische Lage in bezug auf die $\text{P}=\text{O}$ -Sauerstoffatome einnimmt, wofür auch die Beobachtung eines einzigen scharfen Signals im ^{31}P -NMR-Spektrum von V spricht.

Mit Thalliumacetylacetonat reagiert der Komplex V zu gelbem, kristallinem $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}[\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]_2\text{Tl}$ (VI). Im Massenspektrum dieser Verbindung tritt der Molpeak mit relativ hoher Intensität auf, was darauf hindeutet, dass stärkere kovalente Bindungsanteile zwischen dem Thalliumion und den Phosphonatsauerstoffatomen vorliegen. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt auch für VI nur ein Signal; die vollständigen NMR-Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Kristallstruktur-Untersuchungen

Die Struktur des Natriumsalzes III (Fig. 1) konnte aufgrund der im Experimentellen Teil geschilderten Schwierigkeiten nur soweit bestimmt werden, dass Aussagen zur gegenseitigen Anordnung und Wechselwirkung der Ionen im Kristallgitter, nicht jedoch zu strukturellen Details innerhalb des Komplex-Anions, möglich sind. Letztere konnten aber durch die Strukturanalyse von V (Fig. 2) mit guter Genauigkeit erhalten werden. Danach besitzt V ein nahezu unverzerrt pseudooktaedrisch koordiniertes Zentralatom und eine nicht-kristallographische Spiegelebene durch Os, I und die Mitte des C_6H_6 -Rings. Durch den unterschiedlichen *trans*-Effekt des Iod- und der Phosphonat-Liganden sind die $\text{Os}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_6)$ -Abstände *trans* zu I durchschnittlich 7 pm kürzer als die übrigen $\text{Os}-\text{C}$ -Abstände.

Aufgrund der Symmetrie des Komplexes unterscheiden sich Abstände, Winkel und die Beträge der Torsionswinkel innerhalb der beiden Dimethylphosphonat-Liganden von V kaum. Die paarweise unterschiedlichen $\text{Os}-\text{P}-\text{O}$ -Bindungswinkel resultieren aus einer unterschiedlichen Orientierung der Methoxigruppen: Wenn die Methylgruppe zum C_6H_6 -Liganden hin gerichtet ist ($\text{C}(12), \text{C}(22)$), wird der betreffende $\text{Os}-\text{P}-\text{O}$ -Bindungswinkel auf ca. 117° aufgeweitet, verglichen mit ca. 108° für die umgekehrte Situation ($\text{C}(13), \text{C}(23)$).

Die $\text{O}(11)-\text{P}(1)-\text{Os}-\text{P}(2)-\text{O}(21)$ -Einheit ist in V nahezu planar; $\text{O}(11)$ und $\text{O}(21)$ liegen nur $+2.5(8)$ bzw. $-11.5(0)$ pm ausserhalb der $\text{P}(1), \text{Os}, \text{P}(2)$ -Ebene. Trotz Aufweitung der Winkel $\text{O}(11)-\text{P}(1)-\text{Os}$ und $\text{O}(21)-\text{P}(2)-\text{Os}$ auf $119.3(4)^\circ$ nähern sich die beiden Sauerstoffatome $\text{O}(11)$ und $\text{O}(21)$ noch auf $240(1)$ pm. Die nahelie-

TABELLE 2
ATOMPARAMETER VON III

Atom	x/a	y/b	z/c	B
Os	0.1897(1)	0.2608(1)	-0.0214(1)	
I(1)	0.2941(2)	0.2190(2)	0.0903(2)	
I(2)	0.8945(3)	0.4552(2)	0.2345(3)	
P(1)	0.1536(10)	0.3642(8)	0.0718(8)	
P(2)	0.1188(9)	0.1762(7)	0.0601(8)	
O(11)	0.174(2)	0.367(2)	0.168(2)	2.5(7)
O(12)	0.174(2)	0.451(2)	0.023(2)	3.0(7)
C(12)	0.157(3)	0.528(3)	0.066(4)	3.9(13)
O(13)	0.071(2)	0.373(2)	0.082(2)	2.2(7)
C(13)	0.026(3)	0.383(3)	0.008(3)	3.1(12)
O(21)	0.104(2)	0.192(2)	0.155(2)	2.0(6)
O(22)	0.045(2)	0.167(2)	0.007(2)	3.0(7)
C(22)	-0.013(3)	0.120(3)	0.040(3)	3.7(13)
O(23)	0.143(2)	0.083(2)	0.064(2)	2.9(8)
C(23)	0.155(3)	0.032(3)	-0.008(3)	3.3(12)
C(1)	0.173(3)	0.186(3)	-0.146(3)	2.3(11)
C(2)	0.122(3)	0.254(3)	-0.145(3)	2.9(10)
C(3)	0.147(3)	0.338(3)	-0.135(3)	3.5(13)
C(4)	0.234(3)	0.351(3)	-0.134(3)	2.4(11)
C(5)	0.286(3)	0.279(3)	-0.127(3)	3.4(12)
C(6)	0.249(3)	0.200(2)	-0.137(3)	1.1(9)
Na(1) ^a	0.194(1)	0.25	0.25	2.4(5)
Na(2) ^a	0.165(2)	0.446(2)	0.286(2)	2.6(8)
Na(3) ^a	0.045(2)	0.311(2)	0.217(2)	2.5(8)
Na(4) ^a	0.060(2)	0.403(3)	0.245(4)	4.9(10)
O(111) ^a	0.941(3)	0.25	0.25	4.9(10)
O(112) ^a	0.079(3)	0.532(3)	0.276(3)	0.4(10)

Anisotrope Temperaturparameter^b

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Os	5.7(1)	1.60(7)	0.70(6)	-0.4(1)	1.0(1)	0.35(7)
I(1)	5.3(2)	2.8(2)	3.1(2)	0.4(2)	0.3(2)	0.1(1)
I(2)	10.1(4)	3.0(2)	3.8(2)	-1.2(2)	-2.3(2)	0.9(2)
P(1)	8.3(14)	1.3(5)	0.9(6)	-0.1(7)	0.7(7)	0.5(4)
P(2)	4.4(10)	1.8(5)	0.7(5)	-0.1(6)	-0.7(6)	-0.5(4)

^a $G = 0.5$. ^b Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert: $T = \exp[-1/4(a^{*2}h^2B_{11} + b^{*2}k^2B_{22} + c^{*2}l^2B_{33} + 2a^*b^*hkB_{12} + 2a^*c^*hlB_{13} + 2b^*c^*klB_{23})]$; B_{ij} in 10^4 pm^2 .

gende Erklärung dafür ist, dass die Wechselwirkung des röntgenographisch nicht lokalisierbaren P–O–H Wasserstoffatoms mit beiden Sauerstoffatomen diese Anordnung erzwingt. Interessanterweise findet sich ein identischer O–O-Abstand in dem Metalla- β -diketon-Derivat *cis*-(CO)₄Re(CMeO)₂H [11], in dem die O=C–Re–C=O-Einheit ebenfalls planar ist. Die Frage, ob das Wasserstoffatom in kristallinem V eine symmetrische Lage bezüglich der beiden P=O-Sauerstoffatome einnimmt, lässt sich nicht mit letzter Sicherheit beantworten. Die ohne größere Abweichungen realisierte Spiegelsymmetrie von V, die gleichlangen Abstände P(1)–O(11) und P(2)–O(21) und deren merkliche Verlängerung gegenüber den

TABELLE 3
ATOMPARAMETER VON V^a

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{24}	B_{23}
Os	0.26423(5)	0.15535(3)	0.10402(3)	1.72(2)	2.13(2)	1.84(2)	0.04(2)	0.68(1)	-0.17(2)
I	0.38786(11)	0.30421(6)	0.21931(6)	3.80(4)	3.51(4)	3.62(4)	-0.82(3)	0.16(3)	-1.14(3)
P(1)	0.0248(4)	0.2502(2)	0.0480(2)	2.3(1)	2.7(1)	2.3(1)	0.5(1)	0.5(1)	-0.1(1)
P(2)	0.1407(4)	0.0932(2)	0.2095(2)	2.9(1)	3.2(1)	2.1(1)	-0.1(1)	1.1(1)	0.3(1)
O(11)	-0.1208(9)	0.2427(6)	0.0899(6)	2.3(3)	4.5(4)	4.8(5)	0.6(3)	1.7(3)	0.8(3)
O(12)	0.0489(10)	0.3681(5)	0.0464(5)	3.6(4)	2.6(4)	3.4(4)	0.6(3)	1.3(3)	0.5(3)
C(12)	0.169(2)	0.410(1)	0.003(1)	6.3(9)	3.2(6)	7.2(9)	0.5(6)	3.3(7)	1.6(6)
O(13)	-0.0438(11)	0.2232(6)	-0.0543(5)	4.2(4)	4.7(5)	2.4(3)	1.1(4)	-0.2(3)	-0.7(3)
C(13)	-0.195(2)	0.271(1)	-0.1084(9)	5.0(8)	9.0(10)	2.4(6)	2.7(7)	-1.4(5)	1.2(6)
O(21)	-0.0299(10)	0.1346(7)	0.2151(6)	3.8(4)	6.7(6)	4.1(4)	0.9(4)	2.5(3)	1.6(4)
O(22)	0.2465(11)	0.1032(6)	0.3108(5)	4.6(4)	4.6(4)	1.9(3)	0.0(4)	0.8(3)	0.0(3)
C(22)	0.410(2)	0.063(1)	0.3394(8)	5.1(8)	5.9(8)	3.0(6)	1.2(6)	1.0(5)	0.6(5)
O(23)	0.1240(11)	-0.0234(6)	0.1967(5)	6.0(5)	3.4(4)	2.7(4)	-1.7(4)	1.9(3)	0.3(3)
C(23)	0.050(2)	-0.083(1)	0.255(1)	11.5(13)	4.1(8)	4.9(8)	-2.7(8)	4.2(8)	-0.9(6)
C(1)	0.428(2)	0.0197(9)	0.1110(8)	5.2(7)	3.2(6)	3.4(6)	2.5(6)	2.0(6)	0.4(5)
C(2)	0.279(2)	0.0079(9)	0.0478(8)	3.9(6)	2.9(6)	4.3(6)	0.5(5)	1.9(5)	-0.7(5)
C(3)	0.233(2)	0.0779(10)	-0.0233(8)	3.7(6)	4.6(7)	3.0(6)	0.1(5)	1.4(5)	-2.0(5)
C(4)	0.337(2)	0.1607(10)	-0.0268(8)	3.6(6)	4.4(6)	3.6(6)	0.9(6)	2.2(5)	0.0(5)
C(5)	0.480(2)	0.1731(10)	0.0410(9)	3.2(6)	5.7(8)	4.8(7)	-1.0(5)	2.7(5)	-1.4(6)
C(6)	0.531(1)	0.101(1)	0.1113(8)	2.3(5)	7.7(9)	2.5(5)	2.2(6)	0.5(4)	0.0(6)

^a Definition des anisotropen Temperaturfaktors s. Tab. 2.

TABELLE 4

INTRAMOLEKULARE ABSTÄNDE (in pm) UND WINKEL (in Grad) IN III UND V

	III	V
Os-C(1)	228(5)	226(1)
Os-C(2)	230(5)	219(1)
Os-C(3)	229(5)	221(1)
Os-C(4)	241(5)	228(1)
Os-C(5)	246(5)	226(1)
Os-C(6)	232(4)	228(1)
Os-I	271.3(5)	271.3(1)
Os-P(1)	231(1)	231.8(2)
Os-P(2)	230(1)	231.2(3)
P(1)-O(11)	153(3)	151.1(9)
P(1)-O(12)	164(3)	160.3(8)
P(1)-O(13)	159(4)	159.5(8)
P(2)-O(21)	150(3)	153.3(10)
P(2)-O(22)	164(4)	160.1(8)
P(2)-O(23)	159(4)	158.6(8)
I-Os-P(1)	90.7(4)	88.64(8)
I-Os-P(2)	86.6(4)	87.18(8)
P(1)-Os-P(2)	85.6(5)	89.0(1)
Os-P(1)-O(11)	123(1)	119.3(4)
Os-P(1)-O(12)	106(1)	117.2(3)
Os-P(1)-O(13)	115(1)	107.2(3)
Os-P(2)-O(21)	122(1)	119.3(4)
Os-P(2)-O(22)	107(1)	116.8(3)
Os-P(2)-O(23)	115(1)	108.0(3)

P=O-Abständen in Phosphonat-Komplexen ohne derartige O-H-Wechselwirkungen (ca. 148 pm) [12] lassen jedoch den ziemlich eindeutigen Schluss zu, dass das Wasserstoffatom symmetrisch angeordnet ist. Fehlordnung, die zu einer scheinbaren Symmetrie führen könnte, lässt sich aufgrund der Temperaturparameter (vgl. Tab. 3) ausschließen. Für intermolekulare O-H-O-Wechselwirkungen gibt es bei V keinen Anhaltspunkt. Insgesamt dürfte die Bindungssituation mit der in *cis*-(CO)₄Re(CMeO)₂H [11] und verwandten Verbindungen vergleichbar sein.

Für die Wechselwirkung des Komplex-Anions C₆H₆Os(I)[P(O)(OMe)₂]₂⁻ mit den Kationen im Natriumsalz III bietet sich ein völlig anderes Bild: Das O=P-Os-P=O-System kann sich offensichtlich nicht so stark ändern, dass es als Chelat-Ligand für ein einzelnes Natrium-Ion wirken kann. Statt dessen werden intermolekulare Wechselwirkungen ausgebildet, die sich jedoch auf ein Komplexanionen-Paar beschränken (Fig. 1). Für diese Wechselwirkungen, die sehr komplex sind und deren Analyse durch eine Fehlordnung der Natrium-Ionen noch erschwert wird, ist die Anwesenheit zusätzlicher Natrium-Ionen offensichtlich vorteilhaft. Der Bedarf an Natrium-Ionen wird durch den Einbau von NaI ins Kristallgitter gedeckt; die "überschüssigen" Iodid-Ionen gehen keine oder allenfalls Van der Waals-Wechselwirkungen ein.

Wegen der Präferenz für intermolekulare Na-O-Wechselwirkungen entfällt bei III die Notwendigkeit, dass der Abstand zwischen O(11) und O(21) kurz ist. Es ist ausführlich untersucht worden [13], welche Änderungen von Strukturparametern in

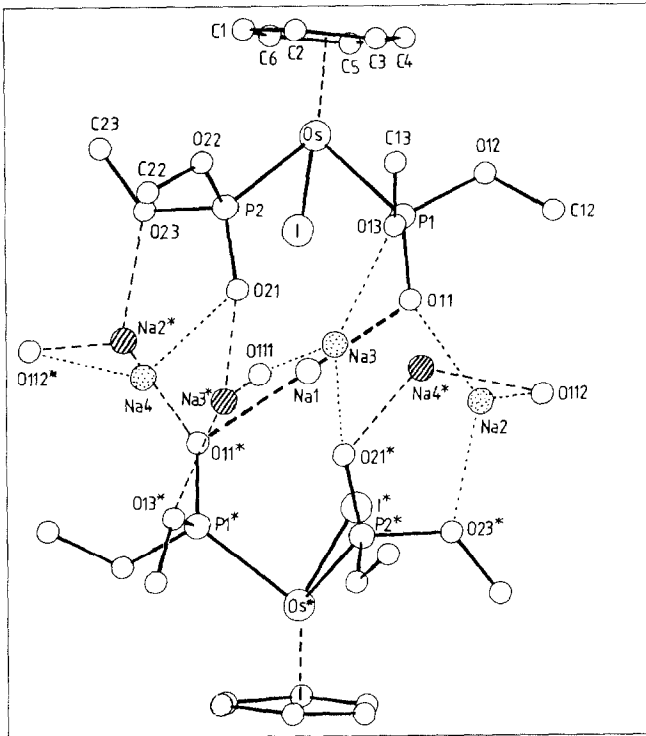


Fig. 1. Natrium-Komplexanion-Wechselwirkungen in III. Das untere Komplexanion wird aus dem oberen durch Anwendung der Symmetrieoperation $x, 0.5 - y, 0.5 - z$ erzeugt. Schraffierte und gepunktete Na-Lagen sind alternative Positionen. Ebenso sind gestrichelt und gepunktet eingezeichnete O-Na-Wechselwirkungen alternativ (siehe Text). Die Iodidionen sind der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet.

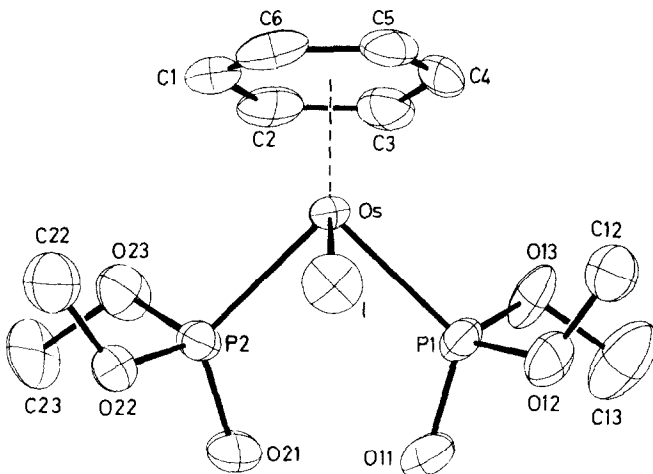


Fig. 2. Projektion von V ungefähr auf die O=P-Os=P=O-Ebene. Das P-O-H-Proton konnte nicht lokalisiert werden.

einer cyclischen Anordnung von fünf Atomen $\overline{A-B-X-X-B}$ (auf III und V bezogen: $\overline{Os-P-O \cdots O-P}$) zur Vergrößerung des X-X-Abstandes bei konstanten A-B- und B-X-Bindungslängen führen. Bei III wird die Verlängerung des O(11)-O(21)-Abstandes auf 316 pm (gegenüber 240 pm bei V) im wesentlichen durch ein Aufklappen der Ebene P(1), Os, P(2) gegenüber der Ausgleichsebene von P(1), O(11), P(2) und O(21) um 37° erreicht (bei V ca. 0°). Abstände und Winkel in III sind gegenüber V kaum verändert, soweit sich das aufgrund der hohen Standardabweichungen beurteilen lässt.

Im Kristallgitter von III sind je zwei Komplex-Anionen durch O-Na-O-Wechselwirkungen miteinander verknüpft (siehe Tab. 5 und Fig. 1). Zwischen den beiden Komplex-Anionen, die durch die Symmetrieoperation $x, 0.5 - y, 0.5 - z$ ineinander überführt werden können, sind vier Natrium-Ionen auf sieben Lagen verteilt; daneben finden sich noch drei (ebenfalls unterbesetzte) Sauerstoff-Lagen von Lösungsmittel-Molekülen (siehe Experimenteller Teil). Eines der Natrium-Ionen (Na(1)) (ausserdem das Sauerstoffatom O(11)) liegt auf der zwischen den beiden Komplex-Anionen verlaufenden zweizähligen Drehachse. Die Wechselwirkung von Na(1) mit den P=O-Sauerstoffatomen O(11) und, symmetriebedingt, O(11)* (in Fig. 1 mit kräftigen Strichen gezeichnet) ist die dominierende Wechselwirkung, da sie keiner Fehlordnung unterliegt. Die übrigen drei Natrium-Ionen können sich entweder auf den Lagen Na(2), Na(3) und Na(4) (in Fig. 1 gepunktet gezeichnet) oder auf den Lagen Na(2)*, Na(3)* und Na(4)* (in Fig. 1 schraffiert gezeichnet) befinden. Andere Kombinationen würden zu kurzen Na-Na-Kontakten führen und sind daher nicht möglich. Die alternativen Na-O-Wechselwirkungen sind in Fig. 1 mit gepunkteten bzw. gestrichelten Linien eingezeichnet. Dabei zeigt sich, dass die Natrium-Ionen nicht nur mit den P=O-Sauerstoffatomen in Wechselwirkung stehen, sondern auch mit den Sauerstoffatomen von Methoxigruppen. Bei beiden Wechselwirkungen treten annähernd gleich lange Na-O-Abstände auf. Pro Phosphonat-Ligand ist eine Methoxigruppe in derartigen Kontakten engagiert, und zwar jeweils diejenige, deren Methylgruppe zum C_6H_6 -Liganden hin gerichtet ist.

Während also das Bis(dimethylphosphonat)metall-Anion gegenüber dem Proton

TABELLE 5

KATION-ANION-WECHSELWIRKUNGEN IN III (Abstände in pm, Winkel in Grad)

Na(1)-O(11)	231(3)	Na(3)-O(13)	236(5)
Na(2)-O(11)	221(5)	Na(3)-O(21) ^a	225(5)
Na(2)-O(23) ^a	238(5)	Na(3)-O(111)	228(6)
Na(2)-O(112)	215(6)	Na(4)-O(21)	232(6)
		Na(4)-O(112) ^a	217(6)
O(11)-Na(1)-O(11) ^a	161(1)	P(1)-O(11)-Na(1)	123(2)
O(11)-Na(2)-O(23) ^a	134(2)	P(1)-O(11)-Na(2)	142(2)
O(11)-Na(2)-O(112)	112(2)	P(1)-O(13)-Na(3)	105(2)
O(112)-Na(2)-O(23) ^a	94(2)	P(2)-O(21)-Na(3) ^a	159(2)
O(13)-Na(3)-O(21) ^a	132(2)	P(2)-O(21)-Na(4)	126(2)
O(13)-Na(3)-O(111)	124(2)	P(2)-O(23)-Na(2) ^a	106(2)
O(111)-Na(3)-O(21) ^a	103(2)		
O(21)-Na(4)-O(112) ^a	116(3)		

^a = $x, 0.5 - y, 0.5 - z$.

in V als chelatisierende Gruppe auftritt, ergeben sich gegenüber Natrium-Ionen in III – zumindest im Kristall – eine Reihe von Wechselwirkungs-Möglichkeiten, die energetisch gleich günstig sind. Festzuhalten bleibt jedoch, dass es sich dabei stets um intermolekulare, in keinem Fall um intramolekulare, O–Na–O-Kontakte handelt.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Stickstoff als Inertgas durchgeführt. Die Ausgangsverbindung $[C_6H_6OsI(P(OMe)_3)_2]PF_6$ (I) wurde nach Literaturangabe dargestellt [9]. Für die spektroskopischen Messungen dienten die folgende Geräte: 1H -NMR: Varian T 60 und XL 100; ^{31}P -NMR: Bruker WH 90-FT; MS: Varian MAT CH7.

Darstellung von $C_6H_6OsI[P(O)(OMe)_2]_2Na \cdot NaI$ (III)

Eine Lösung von 158 mg (0.2 mMol) I und 200 mg (1.34 mMol) NaI in 2 ml Aceton wird in einem geschlossenen Schlenkrohr 5 h auf 55°C erhitzt. Dabei scheiden sich hellgelbe Kristalle ab. Nach dem Erkalten wird die überstehende Lösung abgegossen, der Rückstand zweimal mit je 2 ml Aceton und dreimal mit je 2 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 115 mg (73%). (Gef.: C, 15.70; H, 2.74. $C_{10}H_{18}I_2Na_2O_6OsP_2$ ber.: C, 15.28; H, 2.31%).

Darstellung von $C_6H_6OsI[P(O)(OMe)_2]_2H \cdot CF_3CO_2H$ (IV)

Eine Suspension von 200 mg (0.25 mMol) III in 5 ml Benzol wird unter intensivem Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 117 μ l (1.0 mMol) CF_3CO_2H in 2 ml Benzol versetzt. Nach 2 h Rühren wird die klare gelbe Lösung vom Rückstand abgetrennt und zur Trockne gebracht. Der verbleibende Feststoff wird mit Hexan gewaschen, mit 2 ml Benzol versetzt und die Lösung durch Zentrifugieren vom unlöslichen Rückstand getrennt. Langsames Eindiffundieren von Hexan in die Benzollösung ergibt gelbe, nur wenig luftempfindliche Kristalle. Ausbeute 146 mg (80%). Smp. 99°C. (Gef.: C, 19.81; H, 2.81; Os, 26.31; Mol.-Gew. 739, osmometr. in Benzol. $C_{12}H_{20}F_3IO_8OsP_2$ ber.: C, 19.79; H, 2.77; Os, 26.11%; Mol.-Gew. 728.36).

Darstellung von $C_6H_6OsI[P(O)(OMe)_2]_2H$ (V)

Eine Lösung von 200 mg (0.27 mMol) IV in 5 ml Benzol wird mit 0.1 ml Pyridin versetzt. Die beim Stehenlassen bereits erfolgende Abscheidung eines gelben Feststoffes wird nach 2 h durch vorsichtige Zugabe von 5 ml Hexan vervollständigt. Der gelbe Niederschlag wird filtriert, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 116 mg (70%). Smp. 165°C. (Gef.: C, 19.34; H, 3.07; Os, 30.75; Mol.-Gew. 665, osmometr. in Benzol. $C_{10}H_{19}IO_6OsP_2$ ber.: C, 19.55; H, 3.12; Os, 30.96%; Mol.-Gew. 614.30).

MS (70 eV): m/e (I_r) 616 (100, M^+), 584 (29; $M^+ - 2 CH_4$), 538 (3; $M^+ - C_6H_6$), 507 (46; $M^+ - P(O)(OMe)_2$), 457 (20; $M^+ - 2 CH_4 - I$), 397 (61; $C_6H_6OsI^+$).

Darstellung von $C_6H_6OsI[P(O)(OMe)_2]_2TI$ (VI)

Eine Lösung von 307 mg (0.5 mMol) V in 2 ml Aceton wird mit 167 mg (0.55 mMol) Thalliumacetylacetonat versetzt und 30 Min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 10 ml Hexan scheidet sich ein gelber Feststoff ab, der mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 368 mg (90%). Smp. 175°C

(Zers.). (Gef.: C, 14.71; H, 2.45; Os, 23.16. $C_{10}H_{18}IO_6OsP_2TI$ ber.: C, 14.69; H, 2.22; Os, 23.26%).

MS (70 eV): m/e (I_r) 820 (21; M^+), 205 (100; TI^+).

Röntgenstrukturanalyse von III

Zur Röntgenstrukturanalyse verwendbare Kristalle von III wurden durch langsames Eindiffundieren von Ether in eine ethanolische Lösung von III erhalten. Da die Kristalle im trockenen Zustand innerhalb weniger Minuten verwitterten, wurden sie zur Strukturbestimmung zusammen mit etwas Lösungsmittel in Glaskapillaren eingeschmolzen. Ausserdem wurde die Messung der Reflexintensitäten bei $-15^\circ C$ durchgeführt. Das 1H -NMR-Spektrum frisch gezüchteter Kristalle zeigte die Anwesenheit von je 0.5 Mol Aceton und Ethanol an; eine von der gleichen Kristallfraktion durchgeführte C,H-Analyse bestätigte diesen Befund ($III \times 0.5 Me_2CO \times 0.5 EtOH$, Gef.: C, 18.12; H, 3.17. ber.: C, 17.91; H, 2.83%). Diese Kristalle waren orthorhombisch mit a 1909(2), b 1624(1), c 1531(2) pm, V 4746×10^6 pm³ ($-15^\circ C$), Raumgruppe $Pnna$ ($Z = 4$), ρ (ber.) 2.33 g/cm³, ρ (exp.) 2.30 g/cm³.

Bei $-15^\circ C$ wurden 3205 unabhängige Reflexe im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 47^\circ$ gemessen (Mo- K_α -Strahlung, λ 71.069 pm, Graphit-Monochromator). Während der Messung trat leichte Verwitterung der Kristalle, erkennbar an der Abnahme der Intensität von Referenz-Reflexen ein. Deswegen wurde auf eine Absorptions-Korrektur verzichtet. Lösung der Struktur erfolgte nach der Patterson-Methode. Von den Solvat-Molekülen konnten nur zwei Atompositionen sicher bestimmt werden (O(111) und O(112)), die aufgrund der Abstände zu den nächsten Na-Ionen Sauerstofflagen sein dürften. Beide Lagen sind, ebenso wie die Lagen der Natrium-Ionen, nur halbbesetzt (siehe Diskussion). Die restlichen Atome der Solvat-Moleküle konnten nicht lokalisiert werden; starke Fehlordnung solcher Moleküle ist jedoch nicht ungewöhnlich.

Verfeinerung der Struktur nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix (anisotrope Temperaturfaktoren nur für Os, I und P; Atomformfaktoren für ungeladene Atome lt. International Tables) führte zu $R = 0.122$ und $R_w = 0.121$ für 2037 Strukturfaktoren ($F_0 \geq 5\sigma$). Die abschliessenden Atomparameter sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Röntgenstrukturanalyse von V

Kristalle von V wurden durch Eindiffundieren von Hexan in eine benzolische Lösung von V erhalten. Monoklin, a 822.2(1), b 1348.5(2), c 1565.9(3) pm, β $105.21(1)^\circ$, V 1675×10^6 pm³. Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 4$), ρ (ber.) 2.44 g/cm³. Bei Raumtemperatur wurden 2633 unabhängige Reflexe im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ gemessen (Mo- K_α -Strahlung, λ 71.069 pm, Graphit-Monochromator). Nach Lorentz-, Polarisations- und einer empirischen Absorptions-Korrektur erfolgte die Lösung der Struktur nach der Patterson-Methode. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden zum grössten Teil nach idealer Geometrie berechnet. Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nicht-Wasserstoffatome (Wasserstoff-Parameter wurden nicht verfeinert; Atomformfaktoren für ungeladene Atome lt. International Tables) führte zu $R = 0.041$ und $R_w = 0.038$ unter Einschluss von 2193 Strukturfaktoren mit $F_0 \geq 3\sigma$. Die abschliessenden Atomparameter für die Nicht-Wasserstoffatome sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige Unterstützung mit Sachmitteln. Fräulein R. Schedl, Frau M. Rothenburger und Fräulein A. Günther sind wir für die Durchführung von Elementaranalysen, Frau Dr. G. Lange und Frau U. Neumann für die Aufnahme von Massenspektren, Herrn C.P. Kneis für ^{31}P -NMR-Messungen und Herrn J. Riede für Diffraktometermessungen zu besonderem Dank verbunden.

Literatur

- 1 H. Werner und W. Hofmann, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 127.
- 2 H. Neukomm und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 108 (1976) C26; H. Werner, H. Neukomm und W. Kläui, *Helv. Chim. Acta*, 60 (1977) 326.
- 3 H. Werner und R. Feser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 458 (1979) 301.
- 4 H. Werner und B. Juthani, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) 211.
- 5 W. Kläui, H. Otto, W. Eberspach und E. Buchholz, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1922.
- 6 D.K. Towle, S.J. Landon, T.B. Brill und T.H. Tulip, *Organometallics*, 1 (1982) 295.
- 7 $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoL}_2$: H. Werner und W. Hofmann, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3481; *ibid.*, 114 (1981) 2681; $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhL}_2$: H. Werner, R. Feser und W. Buchner, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 834; H. Werner und R. Feser, *J. Organomet. Chem.*, 232 (1982) 351.
- 8 $\text{C}_6\text{H}_6\text{ML}_2$ (M = Ru, Os): R. Werner und H. Werner, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3781.
- 9 H. Werner und R. Werner, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3766.
- 10 H. Werner und Tri Ngo-Khac, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 479 (1981) 134.
- 11 C.M. Lukehart und J.V. Zeile, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 2365.
- 12 D.K. Towle, S.J. Landon, T.B. Brill und T.H. Tulip, *Organometallics*, 1 (1982) 295, *zit. Lit.*
- 13 U. Schubert, D. Neugebauer und A.A.M. Aly, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 464 (1980) 217.