

## AROMATEN(PHOSPHAN)METALL-KOMPLEXE

### XI \*. FÜNFGLIEDRIGE OSMÄ-HETEROCYCLEN DURCH ALKIN- INSERTION IN EINE Os–I- ODER Os–H-BINDUNG

H. WERNER\*, R. WEINAND und H. OTTO

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

(Eingegangen den 25. November 1985)

#### Summary

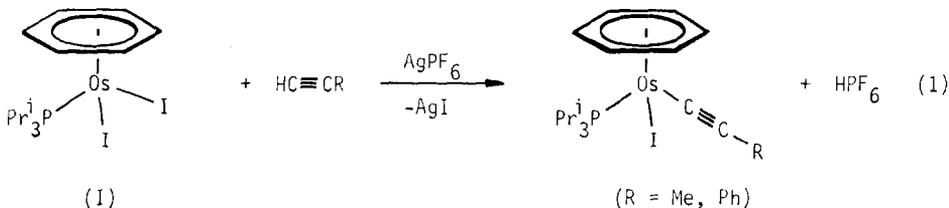
The reaction of equimolar amounts of  $C_6H_6Os(PPr_3^i)_2$ ,  $AgPF_6$  and an alkyne  $RC\equiv CCO_2Me$  ( $R = H, Me, CO_2Me$ ) gives the complexes  $[C_6H_6(PPr_3^i)-OsC(R)=C(I)C(OMe)=O]PF_6$  (II–IV). Analogously, the reaction of  $C_6H_6OsH(PPr_3^i)_2$ ,  $AgPF_6$  and  $HC\equiv CCO_2Me$  produces the compound  $[C_6H_6(PPr_3^i)-OsCH=CHC(OMe)=O]PF_6$  (V). The X-ray structure analysis of II ( $R = H$ ) shows that the cation contains a five-membered metalla heterocycle which is obtained by insertion of the alkyne into one of the Os–I bonds. The  $OsC_3O$  ring is almost planar. The distance Os–C(1) (202(1) pm) lies between that of a Os–C single and a Os=C double bond thus indicating that for the bonding pattern of the heterocycle a resonance form with a metal–carbene bond must be considered.

#### Zusammenfassung

Die Reaktion äquimolarer Mengen  $C_6H_6Os(PPr_3^i)_2$ ,  $AgPF_6$  und einem Alkin  $RC\equiv CCO_2Me$  ( $R = H, Me, CO_2Me$ ) führt zu den Komplexen  $[C_6H_6(PPr_3^i)-OsC(R)=C(I)C(OMe)=O]PF_6$  (II–IV). In analoger Weise entsteht aus  $C_6H_6OsH(PPr_3^i)_2$ ,  $AgPF_6$  und  $HC\equiv CCO_2Me$  die Verbindung  $[C_6H_6(PPr_3^i)-OsCH=CHC(OMe)=O]PF_6$  (V). Die Röntgenstrukturanalyse von II ( $R = H$ ) zeigt, dass das Kation einen fünfgliedrigen Metalla-Heterocyclen enthält, der durch Insertion des Alkins in eine der Os–I-Bindungen entstanden ist. Der  $OsC_3O$ -Fünfring ist nahezu planar. Der Os–C(1)-Abstand (202(1) pm) liegt zwischen dem einer Os–C-Einfach- und einer Os=C-Doppelbindung, so dass zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse im Heterocyclen auch eine Grenzformel mit einer Metall–Carben-Bindung berücksichtigt werden muss.

\* Für X. Mitteilung siehe Ref. 22.

Bei den Versuchen zur Synthese von Benzol(vinyliden)osmium-Komplexen hatten wir kürzlich gefunden [1], dass die dafür als Vorstufen benötigten Alkynyl-Verbindungen  $C_6H_6Os(C_2R)(PPr_3^i)I$  am vorteilhaftesten durch Reaktion von  $C_6H_6Os(PPr_3^i)_2I_2$  mit  $HC\equiv CR$  ( $R = Me, Ph$ ) in Gegenwart von  $AgPF_6$  erhältlich sind. Diese Methode des Austausches eines Halogenid- gegen einen Alkynyl-Liganden geht auf Arbeiten von Reger [2] und Riera [3] zurück und liefert wesentlich bessere Ausbeuten an  $C_6H_6Os(C_2R)(PPr_3^i)I$  als die direkte Umsetzung von  $C_6H_6Os(PPr_3^i)_2I_2$  mit  $LiC_2R$  oder  $CuC_2R$  [4].



Bei der beabsichtigten Anwendung des in Gl. 1 beschriebenen Synthesepinzips auf Propiolsäuremethylester  $HC\equiv CCO_2Me$  erlebten wir eine Überraschung. Statt des erwarteten neutralen Alkynyl-Komplexes erhielten wir ein salzartiges Produkt, das formal durch Substitution eines Iodid-Liganden in I gegen das Alkin (und nicht gegen das Alkynylanion) entstanden ist. Über die Eigenschaften und die Struktur dieser Verbindung sowie über die Darstellung verwandter Komplexe wird in der vorliegenden Mitteilung berichtet.

### Synthese und Eigenschaften der Insertionsprodukte

Die Reaktion äquimolarer Mengen  $C_6H_6Os(PPr_3^i)_2I_2$  (I),  $AgPF_6$  und Propiolsäuremethylester in  $CH_2Cl_2$  führt nach Abtrennen des in feinverteilter Form ausgefallenen Silberiodids zu einem gelben Feststoff, der die analytische Zusammensetzung  $[C_6H_6Os(HC_2CO_2Me)I]PF_6$  (II) besitzt. Die bis  $140^\circ C$  stabile Verbindung ist in polaren organischen Solventien (Aceton,  $CH_2Cl_2$ ,  $CH_3NO_2$ ) gut löslich und verhält sich in Nitromethan wie ein 1:1-Elektrolyt.

Aus den IR-Daten von II geht eindeutig hervor, dass es sich bei dem Produkt weder um einen Alkin- noch um einen Alkynyl-Komplex handelt. Auffallend ist vor allem die deutliche Verschiebung der CO-Valenzschwingung der Methoxycarbonyl-Gruppe zu kleineren Wellenzahlen, was auf eine Schwächung der C=O-Bindung – möglicherweise hervorgerufen durch Koordination an das Metall – schließen lässt [5]. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum (siehe Tab. 1) zeigt neben den Signalen der Benzol- und Phosphanprotonen ein scharfes Singulett für die  $CO_2Me$ -Methylgruppe sowie ein Dublett für ein einzelnes Proton bei  $\delta$  12.07 ppm. Bei ähnlich tiefem Feld sind nicht nur die Signale acider Protonen [6] sondern auch diejenigen  $\alpha$ -ständiger Vinylprotonen in Übergangsmetall-Vinylverbindungen (siehe z.B. [1]) zu finden. Charakteristisches Merkmal des  $^{13}C$ -NMR-Spektrums (Tab. 2) ist das tieffeldverschobene Signal bei  $\delta$  208.23 ppm, das unter "off-resonance"-Bedingungen als Dublett-von-Dubletts, bedingt durch PC- und HC-Kopplung, erscheint und einem vinylischen C-Atom zuzuordnen ist.

Der sich aus den spektroskopischen Daten ergebende Strukturvorschlag für den Komplex II ist in Gl. 2 skizziert. In bezug auf den Bildungsmechanismus nehmen

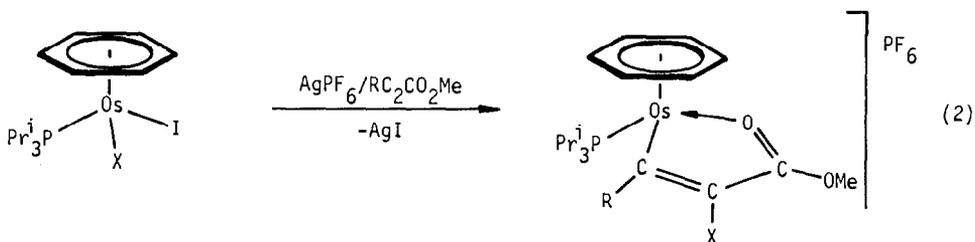
TABELLE 1

$^1\text{H}$ - UND  $^{31}\text{P}$ -NMR-DATEN DER KOMPLEXE II-V IN  $\text{CD}_3\text{NO}_2$  ( $\delta$  in ppm, TMS int. ( $^1\text{H}$ ) bzw. 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext. ( $^{31}\text{P}$ );  $J$  in Hz)

Komplex	$^1\text{H}$ -NMR							$^{31}\text{P}$ -NMR
	$\delta(\text{C}_6\text{H}_6)$	$\delta(\text{PCH})$	$\delta(\text{PCHCH}_3)$	$J(\text{HH})$	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{OMe})$	$\delta(\text{R})$	$\delta(\text{PPr}_3^i)$
II	5.96(s)	2.26(m)	1.26(dd) <sup>a</sup>	6.7	14.2	4.06(s)	12.07(d) <sup>b</sup>	15.70(s)
III	6.11(s)	2.39(m)	1.26(dd)	7.1	14.7	4.13(s)	3.19(s)	8.98(s)
			1.25(dd)	7.2	14.2			
IV	6.07(s)	2.43(m)	1.28(dd)	6.9	14.6	4.13(s)	3.96(s)	9.80(s)
			1.22(dd)	7.2	14.2			
V <sup>c</sup>	6.02(s)	2.50(m)	1.27(dd) <sup>a</sup>	6.8	14.1	3.89(s)	7.35(dd) <sup>d</sup>	

<sup>a</sup> Unterschied der chemischen Verschiebung für Signale der diastereotopen  $\text{CH}_3$ -Protonen ist zu gering, um beobachtet werden zu können. <sup>b</sup>  $J(\text{PH})$  1.7 Hz. <sup>c</sup>  $\delta(\text{C}_\beta\text{H})$  6.34(dd),  $J(\text{HH})$  0.9,  $J(\text{PH})$  3.4 Hz. <sup>d</sup>  $J(\text{HH})$  0.9,  $J(\text{PH})$  5.1 Hz.

wir an, dass sich nach der Substitution eines Iodid-Liganden in I durch den Propiolsäureester eine Insertion des Alkins in die noch vorhandene Os–I-Bindung anschliesst. Durch gleichzeitige oder nachfolgende Wechselwirkung des Carbonyl-Sauerstoffatoms mit dem Metall wird das metallacyclische Fünfringsystem gebildet. Einen Rutheniumkomplex mit einem ähnlichen fünfgliedrigen Metalla-Heterocyclus haben Blackmore, Bruce und Stone [7] vor einigen Jahren durch Umsetzung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{H}$  mit  $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$  synthetisiert. Weiterhin konnten Alt und Mitarbeiter [8] kürzlich zeigen, dass mit II strukturverwandte Molybdän- und Wolframverbindungen des Typs  $\text{Cp}(\text{CO})_2\overline{\text{M}}\text{C}(\text{R}')=\text{C}(\text{R}'')-\text{C}(\text{R})=\text{O}$  durch photoinduzierte Reaktion von  $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{R}$  ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}, \text{C}_5\text{Me}_5$ ;  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{R} = \text{Alkyl}$ ) mit Alkinen  $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CR}''$  zugänglich sind. Die intermediäre Bildung eines Alkin(acyl)-Komplexes, aus dem durch Insertion des Alkins in die  $\text{M}-\text{C}(=\text{O})\text{R}$ -Bindung das Fünfringsystem entsteht, erscheint hierbei plausibel.



Die Reaktion von I mit den  $\text{CO}_2\text{Me}$ -substituierten Alkinen  $\text{MeC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$  und  $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$  verläuft in Gegenwart von  $\text{AgPF}_6$  analog wie diejenige von I mit  $\text{HC}_2\text{CO}_2\text{Me}$  und führt zu den Verbindungen III und IV. Auf ähnliche Weise bildet sich aus  $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{PPr}_3)\text{I}$  [9] und Propiolsäuremethylester der Komplex V. In allen Fällen erfolgt eine *trans*-Addition der  $[\text{Os}]-\text{X}$ -Gruppierung an die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifach-

TABELLE 2  
 $^{13}\text{C}$ -NMR-DATEN DER KOMPLEXE II UND III IN  $\text{CD}_3\text{NO}_2$  ( $\delta$  in ppm, TMS int.;  $J$  in Hz)

Komplex	$\delta(\text{C}_6\text{H}_6)$	$\delta(\text{PCHCH}_3)$	$J(\text{PC})$	$\delta(\text{PCHCH}_3)$	$\delta(\text{C}_\alpha)$	$J(\text{PC})$	$\delta(\text{C}_\beta)$	$\delta(\text{C}(\text{O})\text{OMe})$	$\delta(\text{OMe})$	$\delta(\text{R})$
II	83.42(s)	26.58(d)	28.4	20.03(s) <sup>a</sup> 19.82(s)	208.23(d) <sup>b</sup>	12.9	66.47(s)	184.70(s)	57.44(s)	
III	83.27(s)	27.60(d)	27.5	20.46(s) <sup>a</sup> 19.73(s)	219.57(d)	9.2	73.02(s)	185.37(s)	57.18(s)	44.48(s)

<sup>a</sup> 2 Signale wegen Diastereotopie der  $\text{CH}_3$ -Gruppen. <sup>b</sup> Im "off-resonance"-Spektrum als Dublett-von-Dubletts.

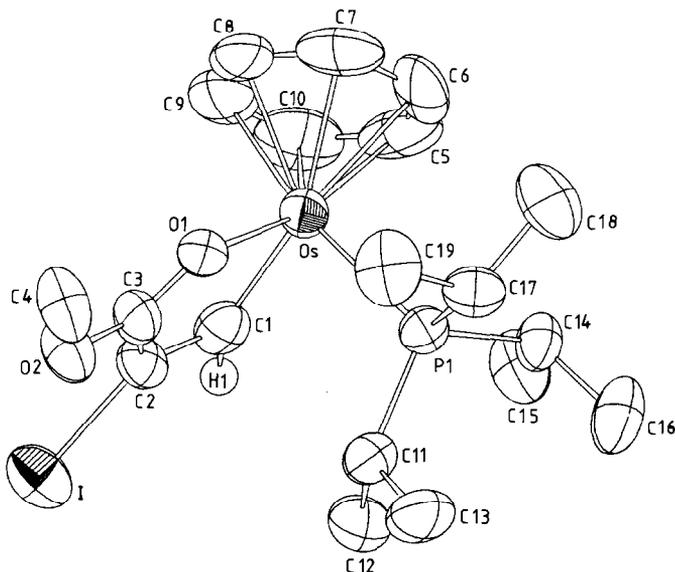


Fig. 1 Struktur des Kations von II.

bindung des Alkins und Ringschluss über das C=O-Sauerstoffatom. Bemerkenswert ist dabei vor allem die bereitwillige Bildung der Metallacyklen mit C-I-Bindung. Während nämlich Insertionsreaktionen von Alkinen in M-H- und M-C-Bindungen schon häufig beobachtet wurden und auch mechanistisch gut untersucht sind [10,11], liegen über vergleichbare Vorgänge unter Beteiligung von Metall-Halogen-Bindungen nur spärliche Informationen vor. Canziani und Mitarbeiter fanden, dass  $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$  zu der Verbindung  $\text{Pt}[\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{CCl}(\text{CO}_2\text{Me})](\text{CO})_2\text{Cl}$  reagiert [12]. Auch bei der Umsetzung von  $\text{PtCH}_3(\text{dipy})\text{I}$  mit Acetylendicarbonsäuredimethylester findet eine Insertion in die Pt-Halogen- und nicht in die Pt-C-Bindung statt [13].

Aufgrund des vorliegenden Kenntnisstandes [10] überrascht es nicht, dass der Hydrido(iodo)-Komplex  $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{PPr}_3)_3\text{I}$  gegenüber  $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$  reaktiver als I ist, obwohl die Energie einer Os-H-Bindung die einer Os-I-Bindung vermutlich übertrifft [14]. Gerade bei der Umsetzung von  $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{PPr}_3)_3\text{I}$  mit Propiolsäuremethylester ist auch unbedingt darauf zu achten, dass das Alkin nicht im Überschuss eingesetzt wird, da sonst Folgereaktionen des gebildeten Produkts V eintreten. Im Gang befindliche Untersuchungen sollen klären, ob möglicherweise hierbei eine Zweitinsertion stattfindet und so aus dem metallacyclischen Fünfring ein entsprechender Siebenring entsteht.

### Kristallstruktur von II

Die Röntgenstrukturanalyse von II bestätigt den in Gl. 2 gezeigten Strukturvorschlag und gibt zugleich auch Hinweise auf die Bindungsverhältnisse in dem metallacyclischen Fünfringssystem. Der Aufbau des Kations ist in Fig. 1, die wichtigsten Abstände und Winkel sind in Tab. 3 wiedergegeben. Der Osmia-Heterocyclus ist nahezu planar; die Abweichungen (in pm) der Ringatome und der am

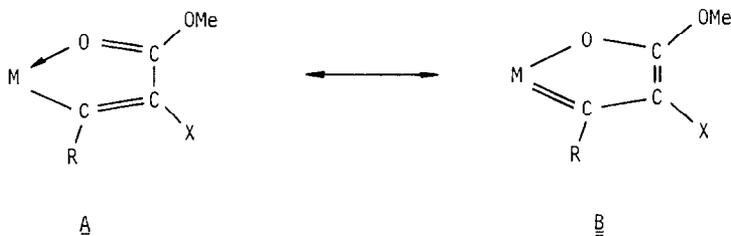
TABELLE 3

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND -WINKEL (Grad) IM KATION VON II (M repräsentiert den Schwerpunkt des C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Rings)

Os-P(1)	238.3(3)	Os-M	173	C(1)-Os-O(1)	76.9(4)	C(1)-C(2)-C(3)	113(1)
Os-C(1)	202(1)	C(1)-C(2)	136(2)	C(1)-Os-P(1)	90.7(4)	C(1)-C(2)-I	125.9(9)
Os-O(1)	211.1(8)	C(1)-H(1)	107	O(1)-Os-P(1)	88.3(2)	C(3)-C(2)-I	120.7(9)
Os-C(5)	218(2)	C(2)-I	209(1)	M-Os-C(1)	125.9	C(2)-C(3)-O(1)	118(1)
Os-C(6)	224(2)	C(2)-C(3)	143(2)	M-Os-O(1)	127.1	C(2)-C(3)-O(2)	119(1)
Os-C(7)	227(2)	C(3)-O(1)	125(2)	M-Os-P(1)	131.3	O(1)-C(3)-O(2)	121(1)
Os-C(8)	222(2)	C(3)-O(2)	132(2)	Os-C(1)-C(2)	116.1(9)	Os-O(1)-C(3)	114.4(8)
Os-C(9)	222(2)	O(2)-C(4)	146(2)	Os-C(1)-H(1)	141	C(3)-O(2)-C(4)	119(1)
Os-C(10)	218(2)			C(2)-C(1)-H(1)	102		

Ring gebundenen Atome I und O(2) von der besten Ebene, die durch Os, C(1), C(2), C(3) und O(1) definiert ist, betragen 0 (für Os), -9.0 (für C(1)), -0.6 (für C(2)), 0 (für I), +2.4 (für C(3)), -3.8 (für O(1)) und +1.5 (für O(2)). Der Winkel, den die durch Os, C(1), C(2), C(3), O(1) und durch C(3), O(2), C(4) gebildeten Ebenen einschliessen, beträgt 1.0°, d.h. dass sich auch das Methyl-C-Atom der Methoxycarbonylgruppe in der Ebene des Fünfrings befindet.

Für die Diskussion der Bindungsverhältnisse in dem Heterocyclen ist vor allem von Bedeutung, dass der Abstand Os-C(1) mit 202(1) pm zwischen dem einer Os-C-Einfachbindung (z.B. 213.7 pm in OsH(CS<sub>2</sub>Me)(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [15] oder 223.6 und 225.3 pm in Os[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>](PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [16]) und dem einer Os=C-Doppelbindung (z.B. 192 pm in Os(=CH<sub>2</sub>)(NO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl [17]) liegt. Für die Bindungsbeschreibung muss daher neben **A** auch die Grenzformel **B** berücksichtigt werden. Im Gegensatz zu der Situation bei den oben erwähnten Molybdän- und Wolfram-Verbindungen Cp(CO)<sub>2</sub>MC(R')=C(R'')C(R)=O [8] dürfte im Fall von II allerdings **A** das grössere Gewicht zukommen, was auch an dem Wert der chemischen Verschiebung für das <sup>13</sup>C-NMR-Signal des C<sub>α</sub>-Kohlenstoffatoms (für II: δ 208.23; für die Mo- und W-haltigen Heterocyclen: δ 240-265 [8]) zu erkennen ist. Die Abstände C(1)-C(2) (136(2) pm) und C(2)-C(3) (143(2) pm) liegen ebenfalls zwischen denen einer Einfach- und einer Doppelbindung, zeigen jedoch an, dass C(1)-C(2) einen wesentlich stärkeren Doppelbindungscharakter besitzt.



Der Abstand C(3)-O(1) (125(2) pm) ist im Vergleich zu dem C=O-Abstand einer nicht koordinierten CO<sub>2</sub>Me-Gruppe (z.B. in C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>3</sub>WOC(=O)Me: C=O 117(4) pm [18] oder in C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)Co(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>: C=O 121(1) pm [19]) deutlich aufgeweitet, was auch die niedrige ν(CO)-Frequenz im IR-Spektrum (1549 cm<sup>-1</sup>) erklärt. Ausserdem zeigt die Bindungslänge Os-O(1) (211.1(8) pm), dass die Vinylester-

Gruppierung nicht nur über C(1) sondern auch über das Carbonyl-Sauerstoffatom an das Metall gebunden ist.

Der koordinierte Benzolring ist praktisch planar. Die Abweichungen (in pm) der C-Atome von der besten Ebene betragen 0 (für C(5)), +1.4 (für C(6)), -0.8 (für C(7)), -0.7 (für C(8)), +2.3 (für C(9)) und -1.9 (für C(10)). Die Os-C-Abstände schwanken zwischen 218(2) und 227(2) pm und spiegeln den unterschiedlichen *trans*-Einfluss der Vinylgruppe, des C=O-Sauerstoffatoms und des Phosphanliganden wieder. Die kürzesten Abstände (Os-C(5) und Os-C(10)) finden sich *trans* zu O(1), der längste Abstand (Os-C(7)) *trans* zu C(1). Eine ähnliche Situation liegt in verschiedenen Cyclopentadienylcobalt- und -rhodium-Komplexen vor, in denen das Metallatom Teil eines fünfgliedrigen Metalla-Heterocyclus ist [20].

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N<sub>2</sub>-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen I [21] und C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>OsH(PPR<sub>3</sub>)I [9] erfolgte nach Literaturangabe. Bestimmung der Zersetzungspunkte durch DTA. Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$  in Nitromethan.

### Darstellung der Komplexe $[C_6H_6(PPR_3)OsC(R)=C(X)C(OMe)=O]PF_6$ (II-V)

Ein Gemisch von 0.25 mmol C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>OsX(PPR<sub>3</sub>)I (X = I, H) und 63.2 mg (0.25 mmol) AgPF<sub>6</sub> wird bei -78°C mit einer Lösung von 0.25 mmol des Alkins RC≡CCO<sub>2</sub>Me in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt. Unter Rühren wird die Lösung langsam (während ca. 45 min) auf Raumtemperatur erwärmt und danach filtriert. Das Filtrat wird auf ca. 5 ml eingengt und über eine ca. 1.5 cm hohe Schicht von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) filtriert. Nach Zugabe von Pentan zu der klaren Lösung bildet sich ein gelber Niederschlag, der dreimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Der auf diese Weise erhaltene Komplex II enthält pro Formeleinheit noch ein Molekül CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die solvatreie Verbindung entsteht nach Umkristallisation aus Aceton/Ether.

II · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: Zers.Pkt. 163°C.  $\Lambda$  72 cm<sup>2</sup> Ω<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. IR (KBr):  $\nu$ (CO) 1549, 1366 cm<sup>-1</sup>. (Gef.: C, 27.62; H, 3.80; Os, 21.70. C<sub>20</sub>H<sub>33</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>6</sub>IO<sub>2</sub>OsP<sub>2</sub> ber.: C, 27.63; H, 3.83; Os, 21.88%).

II: (Gef.: C, 29.45; H, 4.19. C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>F<sub>6</sub>IO<sub>2</sub>OsP<sub>2</sub> ber.: C, 29.05; H, 3.98%).

III: Zers. Pkt. 142°C.  $\Lambda$  84 cm<sup>2</sup> Ω<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. IR (KBr):  $\nu$ (CO) 1530, 1358 cm<sup>-1</sup>. (Gef.: C, 29.72; H, 3.90; Os, 23.95. C<sub>20</sub>H<sub>33</sub>F<sub>6</sub>IO<sub>2</sub>OsP<sub>2</sub> ber.: C, 30.08; H, 4.17; Os, 23.82%).

IV: Zers.Pkt. 147°C.  $\Lambda$  79 cm<sup>2</sup> Ω<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. IR (KBr):  $\nu$ (CO) 1709, 1555, 1365, 1219 cm<sup>-1</sup>. (Gef.: C, 30.34; H, 3.79; Os, 22.30. C<sub>21</sub>H<sub>33</sub>F<sub>6</sub>IO<sub>4</sub>OsP<sub>2</sub> ber.: C, 29.94; H, 3.95; Os, 22.58%).

V: Zers.Pkt. 122°C.  $\Lambda$  87 cm<sup>2</sup> Ω<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. IR (KBr):  $\nu$ (CO) 1546, 1371 cm<sup>-1</sup>. (Gef.: C, 35.06; H, 4.94; Os, 29.65. C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>F<sub>6</sub>O<sub>2</sub>OsP<sub>2</sub> ber.: C, 34.65; H, 4.90; Os, 28.88%).

### Röntgenstrukturanalyse von II

Durch Diffusion von Ether in eine Acetonlösung wurden gelbe Einkristalle erhalten. Ein Exemplar mit den Abmessungen 0.2 × 0.2 × 0.05 mm wurde unter Stickstoff in eine Glaskapillare eingeschmolzen und auf einem Syntex P2<sub>1</sub>-Vierkreis-Diffraktometer montiert. Nach Bestimmung und Verfeinern der Zellkons-

(Fortsetzung s.S. 58)

TABELLE 4

ATOMPARAMETER VON II (Der anisotrope Temperaturparameter ist definiert:  $T = \exp[-1/4(h^2a^{*2}B_{11} + k^2b^{*2}B_{22} + l^2c^{*2}B_{33} + 2hka^*b^*B_{12} + 2hla^*c^*B_{13} + 2klb^*c^*B_{23})]$ ;  $B_{ij}$  in  $10^4 \text{ pm}^2$ . Die 10 Fluorpositionen wurden mit einem jeweiligen Gewicht von 0.71(5), 0.88(5), 0.78(15), 0.64(7), 0.46(8), 0.82(8), 0.32(8), 0.57(8), 0.64(16) und 0.43(8) verfeinert)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Os	0.22349(4)	0.12212(4)	0.12565(3)	3.47(2)	4.92(3)	3.00(2)	-0.14(2)	0.71(1)	0.27(2)
I	-0.0516(1)	-0.06939(7)	0.24647(7)	6.68(5)	5.16(5)	5.81(5)	-1.65(5)	2.08(4)	-0.45(4)
P(1)	0.3825(3)	0.1152(2)	0.2513(2)	3.5(1)	3.3(1)	3.3(1)	0.2(1)	0.5(1)	-0.1(1)
P(2)	0.7301(4)	0.1922(3)	0.0194(3)	4.4(2)	7.6(3)	5.2(2)	-0.1(2)	1.1(1)	0.7(2)
F(1)	0.626(2)	0.136(2)	-0.018(2)	8.3(9)	18.9(32)	14.7(2)	-8.3(16)	3.5(12)	-10.2(21)
F(2)	0.841(1)	0.250(1)	0.059(1)	7.7(9)	13.0(14)	17.3(2)	-2.9(9)	0.5(9)	-3.5(12)
F(3)	0.687(4)	0.202(4)	0.110(2)	35.5(49)	35.1(50)	5.2(18)	-6.7(29)	3.7(15)	-4.3(18)
F(4)	0.782(3)	0.162(2)	-0.058(2)	15.7(23)	16.5(28)	7.8(15)	2.1(18)	6.0(13)	-2.9(14)
F(5)	0.826(4)	0.137(3)	0.076(3)	12.2(27)	13.7(43)	5.5(25)	8.1(28)	-0.7(17)	1.9(21)
F(6)	0.643(5)	0.256(3)	-0.021(2)	26.6(39)	33.6(38)	9.5(17)	23.0(32)	0.7(19)	6.2(19)
F(7)	0.676(7)	0.122(5)	0.065(8)	15.0(51)	14.8(56)	19.6(99)	4.0(41)	6.5(54)	15.8(68)
F(8)	0.761(6)	0.251(3)	-0.046(3)	23.7(43)	14.9(37)	14.6(31)	-2.2(30)	9.9(32)	7.0(24)
F(9)	0.653(9)	0.240(9)	0.070(9)	18.8(45)	47.9(99)	45.6(99)	-22.5(53)	26.1(65)	-41.1(99)
F(10)	0.837(4)	0.118(2)	0.027(8)	8.0(23)	7.7(19)	17.6(87)	0.7(19)	5.5(41)	-3.2(35)

O(1)	0.0985(7)	0.1627(6)	0.2055(5)	3.6(4)	4.4(4)	3.4(4)	0.0(4)	0.7(3)	0.6(3)
O(2)	-0.0522(9)	0.1240(6)	0.2780(6)	4.6(4)	4.8(5)	6.4(5)	-0.5(4)	2.5(4)	-0.4(4)
C(1)	0.147(1)	0.0176(9)	0.1596(7)	4.3(6)	4.9(7)	3.0(5)	0.0(6)	0.0(5)	-0.2(5)
C(2)	0.052(1)	0.0258(8)	0.2053(8)	4.0(6)	3.7(6)	3.7(5)	-1.1(5)	0.4(5)	-0.3(5)
C(3)	0.031(1)	0.1081(9)	0.2282(8)	3.4(5)	5.1(7)	4.0(6)	0.1(6)	1.5(5)	0.0(5)
C(4)	-0.072(1)	0.2086(9)	0.302(1)	4.5(7)	4.6(8)	8.1(9)	-0.9(6)	2.7(7)	-1.6(7)
C(5)	0.335(2)	0.106(2)	0.025(1)	9.3(13)	10.4(15)	3.6(7)	5.2(13)	3.1(8)	2.9(9)
C(6)	0.346(2)	0.190(2)	0.0495(9)	5.0(8)	16.8(2)	3.6(7)	-2.6(13)	2.0(6)	1.5(9)
C(7)	0.238(2)	0.2237(1)	0.0480(9)	11.0(15)	8.0(1)	3.3(7)	0.6(12)	2.4(8)	1.7(7)
C(8)	0.123(2)	0.198(2)	0.019(1)	5.3(9)	13.5(18)	5.3(9)	2.8(12)	2.5(7)	5.6(11)
C(9)	0.134(2)	0.118(2)	-0.008(1)	7.7(12)	11.4(16)	4.1(8)	-2.8(14)	-0.3(7)	2.5(9)
C(10)	0.216(3)	0.070(1)	-0.003(1)	11.6(16)	8.7(13)	3.1(7)	0.0(14)	1.6(9)	-0.3(8)
C(11)	0.336(1)	0.0594(8)	0.3442(8)	4.1(6)	4.7(7)	4.0(6)	0.4(6)	0.6(5)	0.5(5)
C(12)	0.342(2)	-0.035(1)	0.332(1)	5.7(8)	5.0(8)	7.7(9)	0.0(7)	1.5(7)	2.1(7)
C(13)	0.401(2)	0.087(1)	0.4341(9)	6.6(8)	7.7(9)	4.0(6)	0.9(8)	0.7(6)	1.7(7)
C(14)	0.531(1)	0.0738(8)	0.2292(9)	3.1(5)	3.9(6)	5.6(7)	0.4(5)	0.6(5)	-0.5(6)
C(15)	0.521(1)	-0.0101(9)	0.183(1)	5.6(7)	4.4(7)	8.5(9)	0.1(7)	3.0(7)	-1.5(7)
C(16)	0.636(1)	0.073(1)	0.312(1)	3.7(6)	6.7(9)	8.9(9)	1.1(7)	0.5(7)	-0.8(8)
C(17)	0.429(1)	0.2163(8)	0.2290(9)	5.8(7)	3.5(6)	4.4(6)	0.1(6)	1.0(6)	0.3(5)
C(18)	0.506(2)	0.267(1)	0.246(1)	7.1(9)	4.6(8)	8.7(9)	-2.4(8)	2.3(8)	-1.0(7)
C(19)	0.316(2)	0.2640(9)	0.314(1)	6.3(8)	5.0(8)	7.0(9)	0.7(7)	2.2(7)	-2.2(7)

tanten (monoklin,  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $a$  1085.0(4),  $b$  1641.6(8),  $c$  1571.6(5) pm,  $\beta$  100.18(3)°,  $V$  2755.1 × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $d(\text{exp})$  1.94 g cm<sup>-3</sup>,  $d(\text{ber})$  1.89 g cm<sup>-3</sup>) wurden 4852 unabhängige Reflexe im Bereich  $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  gemessen (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\lambda$  71.069 pm). Die Daten wurden einer empirischen Absorptionskorrektur ( $\mu$  62.1 cm<sup>-1</sup>) unterworfen. Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur wurde die Struktur mit der Patterson-Methode (für Os) gelöst. Die Koordinaten der restlichen Atome (incl. der Wasserstoffatome) wurden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen. Für das PF<sub>6</sub>-Anion wurde eine starke Fehlordnung festgestellt, so dass für die Beschreibung 10 Positionen herangezogen werden mussten, die zusätzlich mit den in Tab. 4 angegebenen Gewichtungsfaktoren verfeinert wurden ( $\Sigma G = 6.25$ ). Die abschliessenden Verfeinerungen dieses Strukturvorschlags nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix mit anisotropen Temperaturfaktoren (Wasserstoffatome nicht verfeinert, Atomformfaktoren für ungeladene Atome lt. International Tables) konvergierten gegen  $R_1 = 0.057$  und  $R_2 = 0.062$  für 4088 Strukturfaktoren ( $F_0 > 3.92\sigma(F_0)$ ). Eine abschliessende Differenz-Fourier-Synthese ergab keine signifikanten Peaks [23].

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für grosszügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln und der Firma DEGUSSA für eine wertvolle Chemikalienspende. Herrn cand.chem. Joachim Mahr sind wir für tatkräftige Mitarbeit, Herrn Dr. W. Buchner, Herrn Dr. D. Scheutzow und Herrn C.P. Kneis für NMR-Messungen sowie Frau U. Neumann und Frl. R. Schedl für die Durchführung der Elementaranalysen sehr zu Dank verbunden.

## Literatur

- 1 R. Weinand und H. Werner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1145.
- 2 D.L. Reger und C.A. Swift, *Organometallics*, 3 (1984) 876.
- 3 G.A. Carriedo, V. Riera, D. Miguel, A.M. Manotti Lanfredi und A. Tiripicchio, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) C17.
- 4 R. Weinand, Dissertation Universität Würzburg, in Vorbereitung.
- 5 R. Zolk und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) C53.
- 6 D.H. Williams und I. Fleming, *Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1975, Kap. 4.
- 7 T. Blackmore, M.I. Bruce und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 106.
- 8 H.G. Alt, H.E. Engelhardt, U. Thewalt und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 165.
- 9 K. Roder, Diplomarbeit Universität Würzburg 1984; siehe: H. Werner und K. Roder, *J. Organomet. Chem.*, 281 (1985) C38.
- 10 S. Otsuka und A. Nakamura, *Adv. Organomet. Chem.*, 14 (1976) 245.
- 11 E.R. Evitt und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7003 und dort. zit. Lit.
- 12 F. Canziani, L. Garlaschelli und M.C. Malatesta, *J. Organomet. Chem.*, 146 (1978) 179.
- 13 N. Chaudhury und R.J. Puddephatt, *Canad. J. Chem.*, 57 (1979) 2549.
- 14 G. Yoneda und D.M. Blake, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 67.
- 15 J.M. Waters und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 3273.
- 16 T. Behling, G.S. Girolami, G. Wilkinson, R.G. Somerville und M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 877.
- 17 A.F. Hill, W.R. Roper, J.M. Waters und A.H. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5939.
- 18 H. Werner, J. Roll und R. Zolk, Publikation in Vorbereitung; siehe auch: R. Zolk, Dissertation Universität Würzburg 1985.

- 19 H. Werner, L. Hofmann und R. Zolk, Publikation in Vorbereitung; siehe auch: L. Hofmann, Dissertation Universität Würzburg 1984.
- 20 H. Werner, J. Wolf und U. Schubert, Chem. Ber., 116 (1983) 2848; H. Werner, B. Heiser, U. Schubert und K. Ackermann, Chem. Ber., 118 (1985) 1517; H. Werner, B. Heiser und H. Otto, Chem. Ber., 118 (1985) 3932.
- 21 H. Kletzin, Dissertation Universität Würzburg 1984.
- 22 H. Kletzin und H. Werner, J. Organomet. Chem., 291 (1985) 213.
- 23 Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD51760, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.