

Journal of Organometallic Chemistry, 65 (1974) 223–234
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

METALLKOMPLEXE MIT TETRAPYRROL-LIGANDEN

IX*. OCTAÄTHYLPORPHINATO-OSMIUM(II)-CARBONYL-KOMPLEXE MIT *trans*-STÄNDIGEN DONATOR-LIGANDEN

JOHANN WALTER BUCHLER und KLAUS ROHBOCK

*Institut für Anorganische Chemie, Technische Hochschule Aachen, D-51 Aachen
 (Deutschland)*

(Eingegangen den 4. Juni 1973)

Summary

By reaction of octaethylporphine [(OEP)H₂] with osmium tetroxide in diethyleneglycol monomethyl ether at temperatures about 200°C, new octaethylporphinatoosmium(II) carbonyl complexes of the type (OEP)Os(CO)X are obtained in good yield after addition of a Lewis base X [where X = MeOH, EtOH, THF, C₅H₅N, PPh₃, and AsPh₃]. Treatment of these complexes with P(OMe)₃ yields (OEP)Os[P(OMe)₃]₂, both axial ligands (CO and X) being replaced. All compounds are fully characterized by elemental analyses, electronic absorption, IR, NMR and mass spectra. The ligand X exerts a *trans*-effect on the carbonyl group: as the back-bonding capacity of X increases the carbonyl stretching frequency rises, indicating diminishing back bonding to the CO group. IR data show that back bonding onto the CO-ligand increases in the porphinatometal carbonyls (P)M(CO)X for different metals M in the order Fe < Ru < Os.

Zusammenfassung

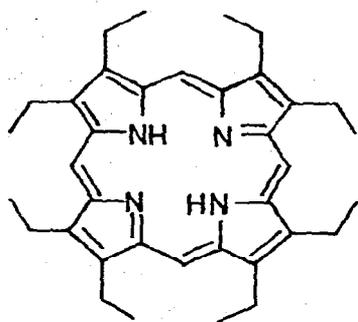
Durch Umsetzung von Octaäthylporphin [(OÄP)H₂] mit Osmiumtetroxid in Diäthylenglykolmonomethyläther bei Temperaturen um 200° erhält man in guten Ausbeuten neue Octaäthylporphinato-osmium(II)-carbonyl-Komplexe des Typs (OÄP)Os(CO)X nach Zugabe einer Lewis-Base X mit X = MeOH, EtOH, THF, C₅H₅N, PPh₃ und AsPh₃. Behandlung dieser Komplexe mit P(OMe)₃ liefert (OÄP)Os[P(OMe)₃]₂ unter Verdrängung beider Axial-Liganden (CO und X). Alle Verbindungen sind durch Elementaranalysen, Elektronen-, IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren vollständig charakterisiert. Der Ligand X

* VIII. Mitteilung: siehe Ref. 1.

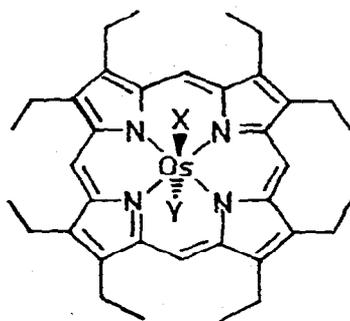
übt einen *trans*-Effekt auf die Carbonylgruppe aus: mit zunehmender Rückbindungskapazität von X steigt die Frequenz der Carbonyl-Streckschwingung. Dies deutet auf eine Abnahme der Rückbindung zur Carbonylgruppe. IR-Daten zeigen, dass die Rückbindung zum CO-Liganden in Porphinatometallcarbonylen (P)M(CO)X für verschiedene Metalle M in der Reihenfolge Fe < Ru < Os stärker wird.

Einleitung

Von den 30 Nebengruppen-Metallen waren bis 1972 nur 4 noch nicht in ein Porphinsystem eingebaut worden, nämlich Yttrium, Lanthan, Technetium und Osmium. Da im Gegensatz zu MoO₃ und H₂WO₄ in geschmolzenem Phenol die Metall-Einführung in Octaäthylporphin [I, (OÄP)H₂*] mittels Re₂O₇ in sehr guter Ausbeute gelungen war [1 - 3], untersuchten wir die Einwirkung von Osmiumtetroxid resp. seiner Zersetzungsprodukte auf (OÄP)H₂ in geschmolzenem Phenol bei 240° (Versuch 1). Aus dem Reaktionsgemisch wurde überraschenderweise ein Os^{II}-Komplex der nicht völlig geklärten Zusammensetzung (OÄP)Os(CO)X (IIa) isoliert. Die kärgliche Ausbeute von 6% d. Th. führten wir darauf zurück, dass bei der Bildung dieses Komplexes das Os-Atom seine Oxidationsstufe um 6 Einheiten ändern musste und dieser lange Weg viele zu Nebenprodukten führende Abzweigungen aufwies [3]. Der mutmasslich aus dem oxidativen Abbau des Phenols stammende Axial-Ligand Y gab sich im IR-Spektrum an einer sehr starken Bande bei 1900 cm⁻¹ und im massenspektrometrischen Fragmentierungsmuster klar als CO zu erkennen. Der Axial-Ligand X war nach der Elementaranalyse nicht zu identifizieren; das NMR-Spektrum zeigte das Vorhandensein aliphatischer und aromatischer Protonen in X.



(I, (OÄP)H₂)



(II, (OÄP)OsXY)

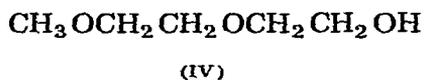
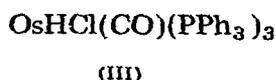
	X	Y
IIa	?	CO
IIb	MeOH	CO
IIc	EtOH	CO
IId	THF	CO
IIE	Py	CO
IIf	AsPh ₃	CO
IIg	PPh ₃	CO
IIh	P(OMe) ₃	P(OMe) ₃

Präparative Ergebnisse

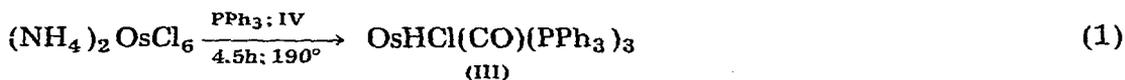
Auf der Suche nach geeigneten Metallspendern mit niedrigeren Oxidationsstufen des Osmiums wurden daraufhin Osmium(III)-acetylacetonat

* Verwendete Abkürzungen: (OÄP)²⁻, Di-Anion des Octaäthylporphins; (TPP)²⁻, Di-Anion des meso-Tetraphenylporphins; (P)²⁻: Di-Anion eines beliebigen Porphins; Py, Pyridin; THF, Tetrahydrofuran.

[Os(Acac)₃], Ammoniumhexachloroosmat [(NH₄)₂OsCl₆], Osmiumtrichlorid und Osmiumdioxid, sämtlich in Phenol, und OsO₄ in Diäthylenglykol mit (OÄP)H₂ oberhalb 200° umgesetzt; für einige dieser Osmiumsalze wurden als Lösungsmittel ausserdem Benzonitril, Pyridin, Chinolin oder Triphenylphosphin verwandt. Jeder dieser Versuche schlug fehl. Da sich Diisobutylaluminiumhydrid sehr gut zum Metall-Einbau eignet [4], stellten wir den Hydridokomplex III her [5], und kochten III mit (OÄP)H₂ längere Zeit in Dimethylformamid, Benzonitril, Chinolin, Phenol und Eisessig ohne jeden Erfolg. III ist möglicherweise wegen der Raumbeanspruchung der Triphenylphosphin-Liganden viel zu reaktionsträge.



Bekanntlich kann die Bildung von III auch nach Reaktion (1) in Diäthylenglykolmonomethyläther (IV) verlaufen; die —CH₂OH-Gruppe in IV liefert das Hydrid-Ion und den Carbonyl-Liganden in III [6].

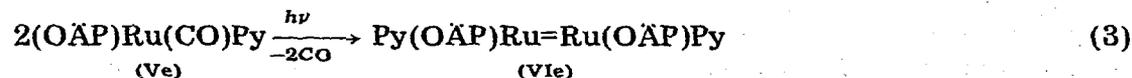


Eine im Vergleich zu III labilere Osmiumverbindung sollte entstehen, wenn man in einer zu (1) analogen Reaktion das Triphenylphosphin weglässt. Aufbauend auf dieser Hypothese entwickelten wir das folgende, sehr einfache Verfahren zur Einführung des Osmiums in (OÄP)H₂ [Reaktion (2), Versuch 2]: Zu einer siedenden Lösung von (OÄP)H₂ in IV tropft man im Verlauf einer Stunde eine kalte Lösung von OsO₄ im gleichen Medium. Man isoliert nach Aufarbeitung, chromatographischer Reinigung und Kristallisation in Gegenwart eines geeigneten Donator-Liganden X einen wohldefinierten, luft- und feuchtigkeitsbeständigen, kristallinen Porphinato-osmium(II)-carbonylkomplex der Zusammensetzung (OÄP)Os(CO)X [Iib, Iic und Iie].



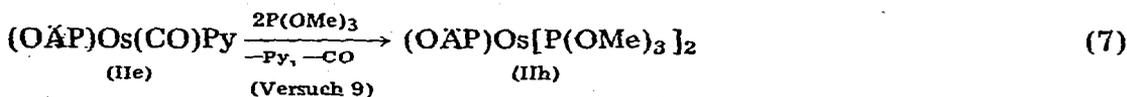
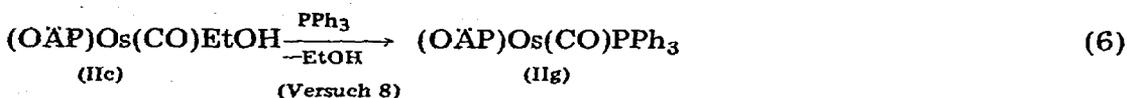
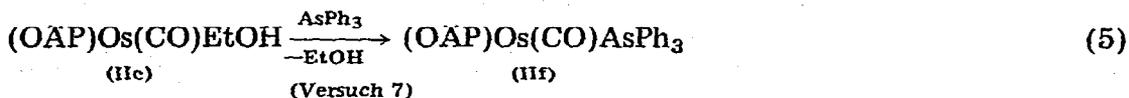
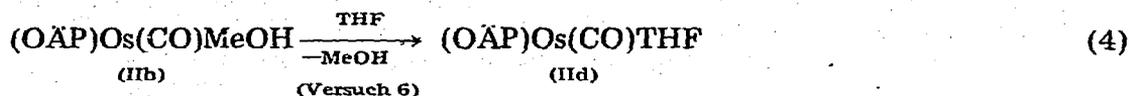
Der (OÄP)-Ligand übernimmt bei Reaktion (2) gewissermassen die Rolle des Triphenylphosphins in Reaktion (1) und fängt das Os^{VI}-Ion ab.

Kürzlich ist eine bemerkenswerte Photo-Dimerisierung von (OÄP)Ru(CO)Py (Ve), des leichteren Homologen von Iie, gemäss Reaktion (3) gefunden worden [7]:



Das Photo-Dimere VIe soll durch Ru=Ru-Doppelbindungen zusammengehalten werden. Sowohl Bildungsweise als auch Stabilität von VIe sollen sich durch einen Austausch der Pyridin-Liganden mit anderen Donatoren beeinflussen lassen [7]. Um die entsprechenden Phänomene an Iie überprüfen zu können, schien es uns zunächst ratsam, weitere Komplexe des Typs (OÄP)Os(CO)X

zu bereiten. Dies gelang gemäss den Gleichungen (4) bis (7) in Ausbeuten zwischen 70 und 85%:



Bei verschiedenen weiteren Kristallisationsversuchen wurde festgestellt, dass die Affinität des Axial-Liganden X zum (OAP)Os(CO)-Fragment in der Reihe OR_2 [$\text{OR}_2 = \text{MeOH}, \text{EtOH}, \text{THF}$] $< \text{Py} < \text{AsPh}_3 < \text{PPh}_3 < \text{P(OMe)}_3$ zunimmt. P(OMe)_3 verdrängt bei Raumtemperatur nicht nur alle anderen Liganden X, sondern auch noch den CO-Liganden und gibt (OAP)Os[P(OMe)₃]₂ (IIh). Alle Komplexe kristallisieren gut und sind im festen Zustand luftbeständig.

Konstitution der Komplexe IIb bis IIh

Die Konstitution der Komplexe (OAP)OsXY (IIb bis IIh) ist durch Elementaranalysen, Massenspektren, Electronenspektren, ¹H-NMR- und IR-Spektren gesichert. Der dem Komplex IIc entsprechende oktaedrische Koordinations-Typ ist in der Tetraphenylporphin-Reihe an (TPP)Ru(CO)EtOH durch eine Kristall-Strukturanalyse bewiesen [8].

Massenspektren

Die Massenspektren zeigten das für (OAP)-Komplexe charakteristische Bild [9]. Die Haupt-Ionen sind in Tabelle 1 zusammengestellt, die stereotype Fragmentierung des OAP-Liganden ist weggelassen. Den Basis-Peak bildete mit Ausnahme von IIh das Ion (OAP)Os⁺, das beide Axial-Liganden verloren hatte. Offensichtlich wurde der zum CO *trans*-ständige Ligand X in den meisten Fällen thermisch abgespalten. Die Ionen X⁺ traten daher mit der höchsten, aber nicht konstanten relativen Intensität auf, wodurch das Vorhandensein der Liganden X in allen Komplexen bewiesen ist.

Die weiter vorn gegebene Affinitätsreihe der Liganden X kam in grossen Zügen auch hier zum Ausdruck. Nur bei IIe, IIg und IIh wurden Ionen beob-

achtet, die noch den Axial-Liganden X am Osmium-Ion trugen. Dabei fällt auf, dass in der Reihe der CO-Komplexe nur IIg ein Ion bildete, bei dem der CO-Ligand vor X abgespalten wurde. Da in IIg kein intaktes Molekül-Ion auftrat, wurde vermutet, dass PPh_3 und CO bereits in vergleichbarer Geschwindigkeit thermisch entfernt wurden. Eine Überprüfung dieser Annahme durch präparative Thermolyse von IIg bei 170° im Vakuum gelang nicht, da sich hierbei auch der $(\text{OÄP})\text{Os}$ -Rumpf zersetzte. Die grosse Affinität von $\text{P}(\text{OMe})_3$ zum $(\text{OÄP})\text{Os}$ -System geht daraus hervor, dass im Gegensatz zu den Carbonyl-Komplexen das Ion $(\text{OÄP})\text{OsX}^+$ den Basis-Peak in Spektrum von IIh bildete. Ausserdem erschienen die intakten Molekül-Ionen $(\text{OÄP})\text{Os}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2^{n+}$ ($n = 1, 2$), was sonst nur noch für $(\text{OÄP})\text{Os}(\text{CO})\text{Py}^+$ der Fall war. Bei Iif, IIg und IIh wurden in geringer Intensität Ionen beobachtet, die durch eine Ausstossung der Fragmente AsPh_2 in Iif, PPh_2 in IIg und $\text{P}(\text{OMe})_2$ in IIh unter Rücklassung des dritten, am P- bzw. As-Atom haftenden Substituenten hervorgerufen werden könnten (s. Tabelle 1). Bei IIg zeigte sich auch der schrittweise Abbau des koordinierten PPh_3 . Intensive metastabile Ionen traten für den Übergang $(\text{P})\text{OsX}^+ \rightarrow (\text{P})\text{Os}^+$ bei IIg ($A \approx 530$) und IIh ($A \approx 618$) auf.

Elektronenspektren

Octaalkylporphinatometallkomplexe $(\text{P})\text{MX}_n$ sind im Normalfall stets durch drei charakteristische Banden im Elektronen-Anregungsspektrum charakterisiert [10]: α - und β -Bande bei 570 und 530 nm ($\log \epsilon \approx 4$), Soret-Bande um 400 nm ($\log \epsilon \approx 5$). Diese Banden sind für Zentralmetall-Ionen mit d^6 - bis d^9 -Konfigurationen hypsochrom verschoben [10] und zwar am stärksten bei den Platinmetall-Ionen, z.B. in $(\text{OÄP})\text{Pt}$ [11]: α , 536; β , 503; Soret, 382 nm. Die Osmiumkomplexe $(\text{OÄP})\text{Os}(\text{CO})\text{X}$ (IIa bis IIg) zeigen im Einklang hiermit folgenden Spektralbefund (s. Versuche 3 bis 9): α , 541; β , 510; Soret, 391 nm. Die Bandenlagen zeigen eine nur unerhebliche Abhängigkeit vom Liganden X in den CO-Komplexen.

Auffällig ist das Spektrum von $(\text{OÄP})\text{Os}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ (IIh): α - und β -Banden sind hypsochrom auf 523 bzw. 500 nm, die Soret-Bande bathochrom auf 406 nm verschoben. Das Spektrum weist insgesamt breitere Banden und niedrigere Extinktionskoeffizienten am Maximum auf. Dass in der vermessenen verdünnten Lösung Komplexe wie $(\text{OÄP})\text{OsP}(\text{OMe})_3$ oder $(\text{OÄP})\text{Os}(\text{H}_2\text{O})\text{P}(\text{OMe})_3$ vorlagen, liess sich ausschliessen, da eine Messung in Gegenwart von überschüssigem Trimethylphosphit das Spektrum nicht beeinflusste. Da auch an $(\text{TPP})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2$ eine ähnliche Verschiebung des Spektrums auftrat [12], scheint das Phänomen für diese Bisphosphin-Komplexe typisch zu sein.

¹H-NMR-Spektren

Wegen der geringen Löslichkeit und der Assoziationsneigung der Porphine und ihrer Metallkomplexe [13] erfordert ihre vollständige NMR-Analyse eine besondere Sorgfalt. Die in Tabelle 2 vorgelegten, noch nicht in allen Einheiten geklärten NMR-Befunde genügen aber im Zusammenhang mit den anderen Methoden für den Konstitutionsbeweis der Osmiumkomplexe IIb bis IIh.

TABELLE 1
MASSENSPEKTROMETRISCHE DATEN DER OCTAÄTHYLPORPHIN-KOMPLEXE (OÄP)OsXY (II)

Komplex Nr.	X	Y	Relative Intensitäten der Haupt-Ionen (%) bezogen auf 100 Os							X ⁺	
			(P)OsXY ⁺	(P)OsX ⁺	(P)OsY ⁺	(P)Os ⁺	(P)OsXY ²⁺	(P)OsX ²⁺	(P)OsY ²⁺		(P)Os ²⁺
IIb	MeOH	CO		16	100			3		22	260
IIc	EtOH	CO		20	100			3		25	146
IIId	THF	CO		21	100			3		24	129
IIe	Py	CO	1	20	100			4		28	110
IIf	AsPh ₃ ^a	CO		16	100			2		18	100
IIg	PPh ₃ ^b	CO		51	100			12		13	100
IIh	P(OMe) ₃ ^c	P(OMe) ₃	3	100	63	1		27		3	21

^a Zusätzlich bemerkenswert: A 801 [7%, (OÄP)OsPh⁺]; 400,5 [2%, (OÄP)OsPh²⁺]. ^b Zusätzlich bemerkenswert: A 909 [1%, (OÄP)OsPh₂⁺]; 832 [1%, (OÄP)OsPPH⁺]; 801 [3%, (OÄP)OsPh⁺]; 400,5 [1%, (OÄP)OsPh⁺]. ^c Zusätzlich bemerkenswert: A 755 [4%, (OÄP)OsOMe⁺].

TABELLE 2

¹H-NMR-DATEN DER OCTAÄTHYLPORPHIN-KOMPLEXE (OÄP)OsXY (II)

Komplex Nr.	X	Y	(OÄP)-Protonen-Signale ^d		Protonen-Signale des Liganden X ^e (ggfs. auch Y)		c · 10 ² [mol/l]
			=CH-(s)	-CH ₂ -(q)	-CH ₃ (t) ^b		
IIb	MeOH	CO	9,92	4,01	1,94	-1,71, -1,78 (dt, 2,1; breit; Δν = 4,5 Hz)	3,8
IIc	EtOH	CO	9,89	4,00	1,92	-1,93 (m, 2,2); -1,54 (m, 1,8)	5,1
IIId	THF	CO	9,58	3,99	1,91	-0,40 (m, 7,3)	4,3
IIe	Py	CO	9,64	3,90	1,83	0,85 (d, 2,3); 4,85 (m, 2,2); 5,80 (m, 1,2)	4,0
IIf	AsPh ₃	CO	9,58	3,87	1,85	0,90 (m, 2,1); 4,27 (m, 4,9); 6,6 (m, 7,3)	3,1
IIg	PPh ₃	CO	9,39	3,83	1,83	1,20 (m, 1,1); 3,88 (q, 3,5); 6,5 (m, 7,1)	3,1
IIh	P(OMe) ₃	P(OMe) ₃	9,07	3,77	1,72	0,64 (s, 15,5) ^c	2,7

^a Chemische Verschiebungen δ (ppm) gemessen in CDCl₃ gegen int. TMS; in Klammern: Multiplizität^b; Protonenzahl (bezogen auf die 24 Protonen der Äthylgruppen, siehe Text).

^b s, Singulett; t, Triplett; q, Quadruplett, m, Multipllett. Bei nicht analysierten Multiplletts wurde δ für das intensivste Signal angegeben.

^c Das Signal ist nahe der Grundlinie einseitig zu höherem Felde etwas verbreitert.

Die erwarteten Methin-, Methylen- und Methyl-Protonensignale des (OAP)-Liganden waren im korrekten Intensitätsverhältnis vorhanden. Die in Relation zu den OAP-Protonenzahlen durch Integration ermittelten Protonenzahlen der Axial-Liganden fielen durchweg zu klein aus, da deren Signale an der Empfindlichkeitsgrenze des Geräts registriert werden mussten. Die Signale erscheinen wegen des Porphin-Ringstrom-Effektes bei abnorm hohen Feldstärken und sind wegen der relativ zum Abschirmkegel des Porphinliganden unterschiedlichen räumlichen Lagen der Protonen gespreizt [1].

Besonders merkwürdig war das Bild der Methanol- resp. Athanol-Protonensignale in Iib resp. Iic. In Iib erschienen 2 fast gleich starke, verbreiterte Signale mit $\Delta\nu$ 4.5 Hz. Die in (TPP)Ru(CO)EtOH als Triplet und Quartett kenntlichen Signale [8] waren in Iic zu unregelmässigen Signalhaufen deformiert. Auf Zusatz eines Tropfens Athanol zur Mess-Lösung verschwanden diese Signale vollständig, während bei 0.9 ppm das verbreiterte Triplet der CH_3 -Gruppe, bei 1.17 ppm das OH-Signal und bei 3.12 ppm das CH_2 -Signal des Athanols erschien. Die beiden letzten Signale waren strukturlos mit einer Halbwertsbreite von 14 bzw. 23 Hz. Offensichtlich wurden die Abnormitäten überwiegend durch Austauschprozesse hervorgerufen, die im einzelnen noch untersucht werden müssen.

Die für Iie aufgeführten Signale des koordinierten Pyridin-Liganden erscheinen im Einklang mit früheren Beobachtungen [14,15] durch den Ringstrom-Effekt des Porphin-Liganden relativ zu den Signalen des freien Pyridins zu höherem Feld verschoben. Gleiches gilt für Liganden mit dem Strukturelement $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_5$: bei zahlreichen Phenoxokomplexen des Typs $(\text{OAP})\text{M}(\text{OPh})_n$ ($n = 1, 2$) [1] fanden wir die Phenylprotonen-Signale je nach Art des Zentralmetalls und der betrachteten Protonen zwischen 1.3 und 5.8 ppm. Vor einer Spezifikation der Signale des AsPh_3 - resp. PPh_3 -Liganden in Iif resp. Iig glauben wir daher, dass alle in Tabelle 2 für X aufgeführten Signale vom koordinierten Strukturelement $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_5$ herrühren.

Auffallend ist schliesslich die von Iib bis Iih zunehmende Abschirmung der Porphin-Protonen, die regelmässig wird, wenn man Iid und Iie vertauscht. Da die Konzentration in gleicher Richtung kleiner wird, kann es sich nicht um einen Assoziationseffekt handeln, der ebenso wirken würde; vielmehr dürfte hier eine Transmission des elektronischen Effektes von X über das Os^{II} -Ion zum Porphin-Liganden vorliegen (*cis*-Effekt). An Fe^{III} -Porphinen [16] sowie Co^{III} -Organylen des Bis(acetylacetonato)äthylendiimins und des Bis(salicylaldehyd)äthylendiimins [17] ist eine zunehmende Abschirmung der Protonensignale des äquatorialen Liganden mit steigender Basizität der axialen Donator-Liganden festgestellt worden. Damit sollte die σ -Donatorstärke der in Tabelle 2 aufgeführten Liganden gegenüber dem Osmium-Ion, grob gesagt, von oben nach unten zunehmen. Diese Interpretation muss allerdings an Hand weiterer Messwerte erhärtet werden, wobei Konzentrationseffekte und eine möglicherweise in Lösung verlaufende teilweise Substitution der Liganden X zu berücksichtigen sind.

Infrarot-Spektren

Die in Tabelle 3 aufgeführten, zusätzlich zu den charakteristischen Banden

TABELLE 3
CHARAKTERISTISCHE IR-BANDEN DER KOMPLEXE (OÄP)OsXY (II)

Komplex Nr.	X	Y	Banden-Lagen (cm ⁻¹)	
			$\nu(\text{CO})$	Typische Banden für X
Ila	?	CO	1891	2910, 1480, 1530
Ilb	MeOH	CO	1898	3560(O—H)
Ilc	EtOH	CO	1899	3560(O—H)
Ild	THF	CO	1897	1085
Ile	Py	CO	1902	1600, 1483
Ilf	AsPh ₃	CO	1914	1480, 1430, 470
Ilg	PPh ₃	CO	1926	1475, 1425, 515
Ilh	P(OMe) ₃	P(OMe) ₃	—	1030, 730, 505

des (OAP)-Systems auftretenden Banden sind in Iib bis Iih für die axialen Liganden X und Y diagnostisch [3,18]. Wegen der meist komplizierten Liganden erscheint uns nur die Zuordnung von $\nu(\text{CO})$ und $\nu(\text{OH})$ sinnvoll. Die Lage der recht scharfen $\nu(\text{OH})$ entspricht der mit 3580 cm^{-1} für (OAP)CrOPh(PhOH) gefundenen [1], (OAP)Os(CO)MeOH (Iib) zeigte gelegentlich bei der Aufnahme der IR-Spektren Schultern an den Flanken der CO-Bande, die wie bei (TPP)Ru(CO)MeOH und (TPP)Ru(CO)EtOH durch Annahme einer teilweisen Verdrängung des Alkohol-Liganden durch einen anderen, z.B. H₂O, gedeutet werden können [8].

In Iia bis Iid zeigt die verhältnismässig niedrige, unter 1900 cm^{-1} liegende $\nu(\text{CO})$ eine starke Rückbindung zwischen Os und CO an. Diese unterliegt einem deutlichen *trans*-Effekt: Je stärker das π -Acceptor-Verhalten des zur CO-Gruppe *trans*-ständigen Liganden X ist, desto geringer ist die durch ein zunehmendes $\nu(\text{CO})$ gekennzeichnete Rückbindung, die vom CO-Liganden ausgeht.

Das in der "spektrochemischen IR-Reihe" [19,20] über allen erwähnten Liganden stehende Trimethylphosphit schwächt offensichtlich die Rückbindung eines *trans*-ständigen CO-Liganden so sehr, dass dessen Verdrängung durch überschüssiges Phosphit im Gegensatz zu den anderen Donatoren schon bei Raumtemperatur eintritt. Bemerkenswert ist, dass in Iih trotz der starken Rückbindung zwei Phosphit-Liganden in *trans*-Stellung koexistieren. Offenbar wird die gegenseitige Behinderung in der π -Acceptor-Wirkung, die die Anlagerung eines zweiten CO-Liganden in *trans*-Stellung zum schon vorhandenen vereitelt [12,21], durch den starken σ -Donator-Charakter der P(OMe)₃-Liganden aufgehoben. Dessen Zunahme wird unseres Erachtens auch in den NMR-Spektren in der beim Übergang von Iib bis Iih zunehmenden Abschirmung der (OAP)-Protonen offenkundig, die ja einen Zufluss von Elektronen bedeutet, obwohl gleichzeitig durch die ebenfalls starke Rückbindung Elektronendichte vom Metall-Ion abgezogen wird.

Während Ru(CO)₅ [$\nu(\text{CO})$ bei 2035 und 1999 cm^{-1}] und Os(CO)₅ [$\nu(\text{CO})$ bei 2034 und 1991 cm^{-1}] in Hexan praktisch keine Metall-Abhängigkeit der CO-Frequenz zeigen [22], sinkt die letztere im Porphinkomplex beim Austausch von Ru^{II} gegen Os^{II} erheblich ab: $\nu(\text{CO})$ liegt in (OAP)Ru(CO)Py [7] (Ve) bei 1932 cm^{-1} , in (OAP)Os(CO)Py bei 1902 cm^{-1} . Schon beim Übergang von Eisen(II)- zu Ruthenium(II)-carbonylporphinen war eine Zunahme der Rückbindung in der M—CO-Gruppe festgestellt worden [12], die

nun auch für den Übergang vom Ru^{II}- zum Os^{II}-System zu bemerken ist. Für diese beiden Ionen ist zwar ein fast gleich grosser Radius zu erwarten, jedoch scheint der Porphinligand die zur Rückbindung befähigten, grösseren d_{xz} -, d_{yz} -Orbitale des Osmiums so einzuschnüren, dass sie sich in z-Richtung bevorzugt ausdehnen, während sie in den Pentacarbonylen nur diffuser werden.

Beschreibung der Versuche

Das verwendete Octaäthylporphin [(OÄP)H₂] stammte von der Badischen Anilin und Soda Fabrik AG, das Osmiumtetroxid von der Degussa AG.

Zur Säulenchromatographie verwendete man Kieselgel (Aktiv.-Stufe I; Woelm), im Massenverhältnis 1/500 und für die präparative Schichtchromatographie Kieselgel H (Merck).

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte: Varian CH-5 (Massenspektren; 70 eV, Direkteinlass, 200 bis 250°C), Perkin-Elmer 521 (IR-Spektren an KBr-Presslingen), Jeol JNM-C-60-HL (¹H-NMR-Spektren bei 60 MHz in CDCl₃ mit TMS als internem Standard), Unicam SP 800B [Elektronenspektren ("ES") in CH₂Cl₂ der Qualität Uvasol von Merck]. Die Elementaranalysen führte H. Bernhardt, Engelskirchen, aus.

Die Zersetzungspunkte wurden durch rasches Aufheizen der Substanzen auf einem Kofler-Block bestimmt. Bei den angegebenen Temperaturen zersetzen sich die Komplexe unter Abspaltung des Axial-Liganden X (Bildung eines farblosen Kondensats, in dem sich unzersetztes IIf, IIG oder IIh teilweise auflöste; Geruch nach P(OMe)₃ bei IIh!). Bei weiterem Erhitzen trat nur noch Sintern und Bildung unlöslicher Produkte ein. Bei langsamem Aufheizen beobachtete man nur Sintern.

Metall-Einführung

Versuch 1: Metall-Einführung in Phenol

In einem offenen Reaktionsgefäss heizte man eine Mischung von 300 mg (0.56 mmol) (OÄP)H₂ und 222 mg (0.88 mmol) OsO₄ in 1.0 g Phenol während 30 min langsam auf 240° auf und hielt die Schmelze 2.5 h bei dieser Temperatur. Anschliessend destillierte man das Phenol i. Vak. bei 100° ab, nahm das Produkt in CH₂Cl₂ auf, filtrierte vom schwarzen Rückstand ab und chromatographierte das Filtrat an Al₂O₃ (Aktiv.-Stufe III). Mit CH₂Cl₂ eluierte man 210 mg (70%) nicht umgesetztes (OÄP)H₂ und mit CH₂Cl₂/CH₃OH (99.5/0.5) den noch mit etwas (OÄP)H₂ verunreinigten Os-Komplex; dieser wurde durch präparative Schichtchromatographie (Kieselgel-Platte 20 × 100 cm; Schichtdicke 0.5 mm; CH₂Cl₂) gereinigt. Der Eindampfrückstand des Eluats wurde i. Vak. bei 100° getrocknet, dabei destillierte ein gelbliches Öl ab. Aus der Lösung des Rückstandes in 2 ml CH₂Cl₂/CH₃OH (1/1) kristallisierten 40 mg (6%; bez. auf eingesetztes OsO₄) violettfarbendes (OÄP)Os(CO)X(IIa) aus. ES: $\lambda_{m\max}$ (log ϵ) 576 (3.10); 540 (4.09); 509 (3.90); 393 (5.19); 372 (4.52; Schulter); 350 nm (4.13). ¹H-NMR: δ 0.93 (m); 1.27 (s); 1.88 (t, C₂H₅); 3.91 (q, C₂H₅); 9.65 ppm (s, =CH—). Massenspektrum: A 752 [17%; (OÄP)¹⁹²OsCO⁺], 724 [100%, (OÄP)Os⁺], 376 [2%; (OÄP)OsCO²⁺], 362 [23%; (OÄP)Os²⁺]

Versuch 2: Allgemeine Vorschrift zur Metall-Einführung in Diäthylenglykolmonomethyläther (IV)

Zu einer Lösung von $(OAP)H_2$ in siedendem IV tropfte man unter Rühren und N_2 -Durchleiten während einer Stunde eine Lösung von OsO_4 in kaltem IV und erhitze noch eine weitere Stunde unter Rückfluss. Die erkaltete Lösung wurde mit 5 ml des Donators X (X = MeOH, EtOH, Py) versetzt. Anschliessend destillierte man das Lösungsmittelgemisch i. Vak. bei 100° ab. Die CH_2Cl_2 -Lösung des Rückstandes wurde an Kieselgel chromatographiert und das Rohprodukt $(OAP)Os(CO)X$ (X = MeOH, EtOH, Py) mit CH_2Cl_2 eluiert.

Isolierung der Osmium-Komplexe

Versuch 3: Carbonyl-methanol-octaäthylporphinatoosmium(II); $(OAP)Os(CO)MeOH$ (IIb)

Aus 750 mg (1.40 mmol) $(OAP)H_2$ in 30 ml IV und 550 mg (2.16 mmol) OsO_4 in 20 ml IV wurde nach Versuch 2 das Rohprodukt $(OAP)Os(CO)MeOH$ (IIb) hergestellt. Kristallisation aus 25 ml $CH_2Cl_2/MeOH$ (4/1) ergab 615 mg (56%) rote Plättchen von IIb. ES: λ_{max} (log ϵ) 541 (4.36), 510 (4.10), 391 (5.51), 372 (4.58, Schulter), 348 (4.23), 336 nm (4.24). Analyse: Gef.: C, 58.76; H, 6.46; N, 7.12. $C_{28}H_{48}N_4O_2Os$ (783.1) ber.: C, 58.29; H, 6.18; N, 7.16%. Zers.-P. $\sim 180^\circ$.

Versuch 4: Carbonyl-äthanol-octaäthylporphinatoosmium(II); $(OAP)Os(CO)EtOH$ (IIc)

Aus 550 mg (1.03 mmol) $(OAP)H_2$ in 30 ml IV und 550 mg (2.16 mmol) OsO_4 in 20 ml IV wurde nach Versuch 2 das Rohprodukt IIc hergestellt. Nach der Kristallisation aus 10 ml $CH_2Cl_2/EtOH$ (1/1) und Waschen mit EtOH erhielt man 601 mg (73%) rote Plättchen von $(OAP)Os(CO)EtOH$ (IIc). ES: λ_{max} (log ϵ) 541 (4.37), 510 (4.11), 391 (5.51), 372 (4.57, Schulter), 348 (4.24), 336 nm (4.24). Analyse: Gef.: C, 58.57; H, 6.44; N, 7.23. $C_{29}H_{50}N_4O_2Os$ (797.1) ber.: C, 58.77; H, 6.32; N, 7.03%. Zers.-P. $\sim 180^\circ$.

Versuch 5: Carbonyl-pyridin-octaäthylporphinatoosmium(II); $(OAP)Os(CO)Py$ (IIe)

Aus 200 mg (0.37 mmol) $(OAP)H_2$ in 20 ml IV und 153 mg (0.6 mmol) OsO_4 in 7 ml IV, wurde nach Kristallisation aus 10 ml $CH_2Cl_2/EtOH/Pyridin$ (6/3/1) 148 mg (48%) rotviolett, schuppiges $(OAP)Os(CO)Py$ (IIe) hergestellt. ES: λ_{max} (log ϵ) 540 (4.31), 510 (4.11), 394 (5.48), 375 (4.58, Schulter), 350 (4.32), 340 nm (4.32). Analyse: Gef.: C, 60.78; H, 6.25; N, 8.55. $C_{42}H_{49}N_5OOs$ (830.1) ber.: C, 60.77; H, 5.95; N, 8.44%. Zers.-P. $\sim 200^\circ$.

Liganden-Verdrängungsreaktionen

Versuch 6: Carbonyl-tetrahydrofuran-octaäthylporphinatoosmium(II); $(OAP)OsCO \cdot THF$ (IIId)

73 mg (0.09 mmol) $(OAP)OsCO \cdot MeOH$ (IIb) wurden in 5 ml THF zum Sieden erhitzt, bis sich Kristalle ausschieden. Man liess erkalten und erhielt

nach dem Waschen mit sehr wenig THF und Petroläther 56 mg (73%) würfelförmiges (OAP)OsCO·THF (IId). ES: λ_{max} (log ϵ) 541 (4.34), 510 (4.08), 391 (5.49), 372 (4.59, Schulter), 348 (4.27), 335 nm (4.26). Analyse: Gef.: C, 60.05; H, 6.05; N, 6.91. $\text{C}_{41}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}_2\text{Os}$ (823.1) ber.: C, 59.83; H, 6.37; N, 6.81%. Zers.-P. $\sim 180^\circ$.

Versuch 7: Carbonyl-triphenylarsin-octaäthylporphinatoosmium(II); (OAP)OsCO·AsPh₃ (IIf)

Eine Lösung von 40 mg (0.05 mmol) (OAP)OsCO·EtOH (IIc) und 60 mg (0.15 mmol) AsPh₃ in 3 ml siedendem Benzol wurde mit 2 ml Petroläther (40 - 60°) versetzt, eingengt, und über Nacht stehen gelassen. Man erhielt 35 mg (75%) violette Nadeln von (OAP)OsCO·AsPh₃ (IIf). ES: λ_{max} (log ϵ) 541 (4.32), 510 (4.05), 391 (5.48), 372 (4.54, Schulter), 348 (4.20), 355 nm (4.21). Analyse: Gef.: C, 61.43; H, 5.64; N, 5.32. $\text{C}_{55}\text{H}_{59}\text{OAsOs}$ (1057.2) ber.: C, 62.49; H, 5.63; N, 5.30%. Zers.-P. $\sim 206^\circ$.

Versuch 8: Carbonyl-triphenylphosphin-octaäthylporphinatoosmium(II); (OAP)OsCO·PPh₃ (IIg)

31 mg (0.04 mmol) (OAP)OsCO·EtOH (IIc) und 60 mg (0.23 mmol) PPh₃ wurden in 3 ml Benzol kurz zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Benzols wurde das überschüssige PPh₃ bei 100° und 10⁻⁴ mm absublimiert. Den Rückstand löste man in 4 ml CH₂Cl₂/CH₃OH (1/1), verdampfte das CH₂Cl₂ in der Siedehitze und erhielt 32 mg (81%) dunkelviolette Nadeln von (OAP)OsCO·PPh₃ (IIg), die mit Methanol gewaschen wurden. ES: λ_{max} (log ϵ) 541 (4.34), 510 (4.10), 391 (5.50), 372 (4.56, Schulter), 348 (4.28), 335 nm (4.28). Analyse: Gef.: C, 62.98; H, 5.46; N, 5.91%. $\text{C}_{55}\text{H}_{59}\text{N}_4\text{OPOs}$ (1013.3) ber.: C, 65.20; H, 5.87; N, 5.53%. Zers.-P. $\sim 186^\circ$.

Versuch 9: Bis(trimethylphosphit)-octaäthylporphinatoosmium(II); (OAP)Os[P(OMe)₃]₂ (IIh)

Eine Lösung von 62 mg (0.07 mmol) (OAP)OsCO·Py (IIe) in 3 ml CH₂Cl₂ und 1 ml P(OMe)₃ wurde über Nacht stehen gelassen. Man erhielt nach dem Waschen mit Methanol 61 mg (84%) schwarzviolette Würfel von (OAP)Os[P(OMe)₃]₂ (IIh). ES: λ_{max} (log ϵ) 522 (4.21), 500 (4.10, Schulter), 406 (5.25), 388 (4.85, Schulter), 348 (4.49), 333 nm (4.46). Analyse: Gef.: C, 52.03; H, 6.40; N, 5.92. $\text{C}_{42}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_2\text{Os}$ (971.1) ber.: C, 51.95; H, 6.44; N, 5.77%. Zers.-P. $\sim 184^\circ$.

Dank

Herrn Prof. Dr. H.H. Inhoffen und Herrn Prof. Dr. H. Pommer (Badische Anilin und Soda Fabrik AG) danken wir für das kostbare Octaäthylporphin. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für eine Sachbeihilfe, der Degussa Wolfgang für die Überlassung von Osmiumtetroxid gedankt. Herrn Dr. H. Maisch sind wir für die Messung der Massenspektren, Herrn Prof. Dr. J.A. Ibers und Herrn Prof. Dr. D.G. Whitten für die Übermittlung von Versuchsergebnissen vor der Publikation verbunden.

Literatur

- 1 J.W. Büchler, L. Puppe, K. Rohbock und H.H. Schneehage, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 2710.
- 2 J.W. Büchler und K. Rohbock, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 8 (1972) 1073.
- 3 J.W. Büchler, L. Puppe, K. Rohbock und H.H. Schneehage, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, im Druck.
- 4 J.W. Büchler, L. Puppe und H.H. Schneehage, *Liebigs Ann. Chem.*, 749 (1971) 134.
- 5 N. Ahmad, S.D. Robinson und M.F. Uttley, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 846.
- 6 L. Vaska, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 1943.
- 7 G.W. Sovocool, F.R. Hopf und D.G. Whitten, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 4350.
- 8 J.J. Bonnett, S.S. Eaton, G.R. Eaton, R.H. Holm und J.A. Ibers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 2141.
- 9 H. Budzikiewicz, in K. Ogata und T. Hayakawa (Eds.), *Recent Developments in Mass Spectroscopy*, Univ. of Tokyo Press, Tokyo, 1970, S.1210.
- 10 A. Treibs, *Liebigs Ann. Chem.*, 728 (1969) 115;
J.E. Falk, *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam und New York, 1964.
- 11 L. Puppe, *Dissertation Technische Hochschule Aachen*, 1972.
- 12 B.C. Chow und I.A. Cohen, *Bioinorg. Chem.*, 1 (1971) 57.
- 13 R.J. Abraham, G.H. Barnett, E.S. Bretschneider und K.M. Smith, *Tetrahedron*, 29 (1973) 553.
- 14 R. Bonnet und M.J. Dimsdale, *J. Chem. Soc. Perkin I*, (1972) 2540.
- 15 J.-H. Fuhrhop, *Z. Naturforsch. B*, 25 (1970) 255.
- 16 H.A.O. Hill und K.G. Morallee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 731.
- 17 H.A.O. Hill, K.G. Morallee, G. Pellizer, G. Mestroni und G. Costa, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 167.
- 18 D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, E. Arnold Publ., London 1967; K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York 1963.
- 19 F. Basolo und R.G. Pearson, *Mechanismen in der anorganischen Chemie* (übersetzt von E. Eich und N. Sütterlin), Thieme/Wiley, Stuttgart und Frankfurt, 1973, S. 442.
- 20 W.D. Horrocks und R.C. Taylor, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 723.
- 21 F. Calderazzo, C. Floriani, R. Henzi und F.L. Epplatenier, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 1378.
- 22 F. Calderazzo und F.L. Epplatenier, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1220.