

## Preliminary communication

### STUDIEN ZUR C—H-AKTIVIERUNG

#### III\*. VORSTUFEN FÜR EIN 16-ELEKTRONEN-FRAGMENT [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Os(PR<sub>3</sub>)] UND BILDUNG VON ARYL(HYDRIDO)OSMIUM(II)- KOMPLEXEN DURCH INTERMOLEKULARE C—H-ADDITION

H. WERNER\* und K. RODER

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

(Eingegangen den 23. November 1984)

#### Summary

Reaction of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>OsI<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>) with NaC<sub>10</sub>H<sub>8</sub>/THF in the presence of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> or C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gives the aryl(hydrido)osmium complexes C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>OsH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)PMe<sub>3</sub> and C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>OsD(C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>)PMe<sub>3</sub>, respectively. The synthesis of the compounds C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Os(CO)PPr<sub>3</sub><sup>i</sup> and C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>OsHI(PPr<sub>3</sub><sup>i</sup>), considered to be possible precursors for the 16-electron intermediate [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Os(PPr<sub>3</sub><sup>i</sup>)], has also been achieved.

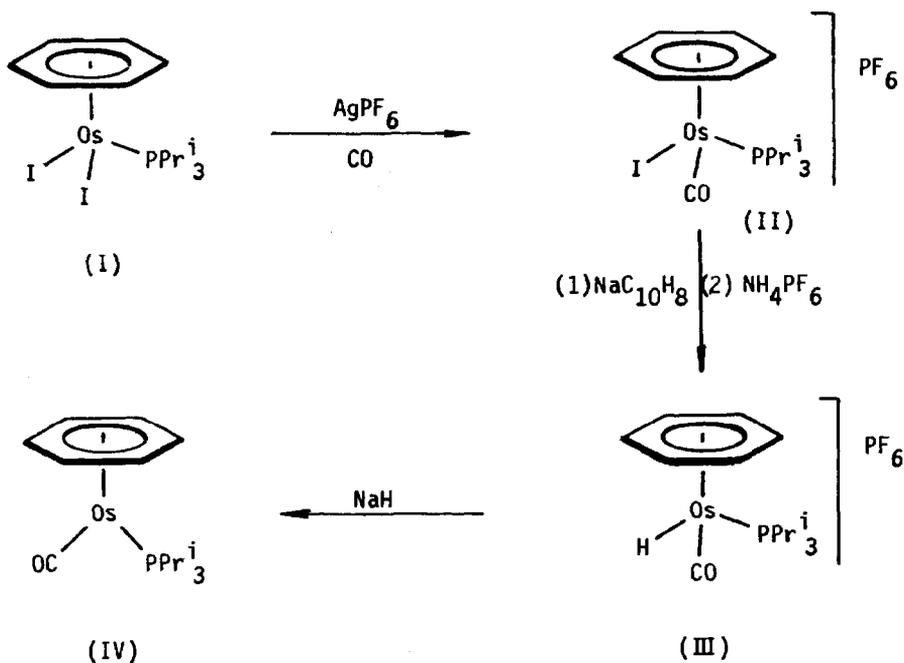
Durch Arbeiten von uns [2] und Morris et al. [3] wurde kürzlich gezeigt, dass die Verbindungen C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>RuH<sub>2</sub>(PPr<sub>3</sub><sup>i</sup>) und C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>RuH<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>) (PR<sub>3</sub> = PMe<sub>3</sub>, PH(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>) bei Photolyse in Benzol bzw. Toluol Aryl(hydrido)ruthenium(II)-Komplexe des Typs C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>RuH(Ar)PPr<sub>3</sub><sup>i</sup> und C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>RuH(Ar)PR<sub>3</sub> bilden. Die Reaktionen verlaufen wahrscheinlich über die Zwischenstufen [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Ru(PPr<sub>3</sub><sup>i</sup>)], und [C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>Ru(PR<sub>3</sub>)], die mit dem Aromaten sehr rasch unter intermolekularer C—H-Addition reagieren.

Unter den gleichen Photolysebedingungen, unter denen aus C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>RuH<sub>2</sub>(PPr<sub>3</sub><sup>i</sup>) und Benzol der Komplex C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>RuH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)PPr<sub>3</sub><sup>i</sup> entsteht [2,4], ist die homologe Osmiumverbindung C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>OsH<sub>2</sub>(PPr<sub>3</sub><sup>i</sup>) [4,5] völlig inert. Selbst bei Bestrahlung mit energiereichem Licht (bei den Wellenlängen 3500 und 2537 Å)\*\* ist keine Veränderung des Dihydrido-Komplexes C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>OsH<sub>2</sub>(PPr<sub>3</sub><sup>i</sup>) zu beobachten [6].

\*Für II. Mitteilung siehe Ref. 1.

\*\*Wir danken Herrn Prof. Dr. W. Adam, Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, für die Ermöglichung dieser Versuche.

Nach dem Scheitern dieser Experimente suchten wir nach Alternativen zur Erzeugung des 16-Elektronen-Fragments  $[C_6H_6Os(PPr_3)]$  und setzten als Ausgangssubstanzen dafür die Verbindungen  $C_6H_6Os(CO)PPr_3$  (IV) und  $C_6H_6OsHI(PPr_3)$  (VI) [6] ein. Der Syntheseweg für den Carbonyl-Komplex IV ist in Schema 1 angegeben. Die Verbindung I, die aus  $[C_6H_6OsI_2]_2$  und  $PPr_3$  in 90%iger Ausbeute zugänglich ist [4], reagiert mit  $AgPF_6$  in Aceton unter CO-Atmosphäre zu dem Komplexsalz II (Ausbeute 52%), dessen Eigenschaften denjenigen der schon früher beschriebenen Verbindungen  $[C_6H_6OsI(CO)PR_3]PF_6$  ( $R = Me, Ph$ ) [7] sehr ähnlich sind. Die Reduktion von II mit  $NaC_{10}H_8$  in THF ergibt den Neutralkomplex IV, der nach Abtrennung der Natriumsalze und Umkristallisieren aus Hexan zunächst noch mit Naphthalin verunreinigt ist und daher mit  $NH_4PF_6$  in die Verbindung III überführt wird. Reduktion mit  $NaH$  in THF liefert schliesslich IV in Form gelber Kristalle (für analytische und spektroskopische Daten siehe Tab. 1 und 2).



Schema 1

Die Versuche, durch Photolyse (oder Thermolyse) aus IV das Fragment  $[C_6H_6Os(PPr_3)]$  zu erzeugen, schlugen fehl. Ähnlich wie der Dihydrido-Komplex  $C_6H_6OsH_2(PPr_3)$  ist auch IV bei Bestrahlung (Philips HPK 125 W, Hanovia 450 W, RPR 3500 und 2537 Å) in  $C_6H_6$  bzw.  $C_6H_{14}/C_6H_6$  inert und zeigt auch nur in sehr geringem Masse Zersetzung. Die Reaktionsträgheit überrascht insofern, als Graham und Mitarbeiter zeigen konnten, dass die mit IV strukturell vergleichbaren Halbsandwich-Verbindungen  $C_5H_5Ir(CO)_2$  und  $C_5Me_5Ir(CO)_2$  photolytisch unter CO-Abspaltung reagieren und die gebildeten Intermediate  $[C_5R_5Ir(CO)]$  sowohl mit Aromaten als auch mit Aliphaten eine C-H-Addition eingehen [8].

TABELLE 1

<sup>1</sup>H- UND <sup>31</sup>P-NMR-DATEN DER KOMPLEXE II–VII (II, III in CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, sonst in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; δ in ppm (<sup>1</sup>H: TMS int.; <sup>31</sup>P: 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.), J in Hz)

Komplex	<sup>1</sup> H-NMR							<sup>31</sup> P-NMR δ
	δ(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	δ(PCHCH <sub>3</sub> )	δ(PCHCH <sub>3</sub> )	J(PH)	J(HH)	δ(OsH)	J(PH)	
II	6.74(s)	2.35(m)	1.38(dd) <sup>a</sup> 1.35(dd) <sup>a</sup>	15.6 14.4	6.6 6.6			16.49(s)
III	6.47(s)	2.42(m)	1.27(dd) <sup>a</sup> 1.25(dd) <sup>a</sup>	15.0 15.0	7.2 7.2	-12.54(d)	26.7	38.96(s) <sup>g</sup>
IV	4.92(s)	2.00(m)	1.21(dd)	13.8	6.8			41.71(s)
V	4.84(dd) <sup>b</sup>	<sup>c</sup>				-10.70(d)	44.0	-51.26(s) <sup>g</sup>
VI	5.04(s)	2.37(m)	1.16(dd)	13.6	6.6	-9.75(d)	42.0	18.59(s) <sup>g</sup>
VII <sup>d</sup>	4.63(dd) <sup>e</sup>	<sup>f</sup>				-9.83(d)	43.6	42.07(s) <sup>g</sup>

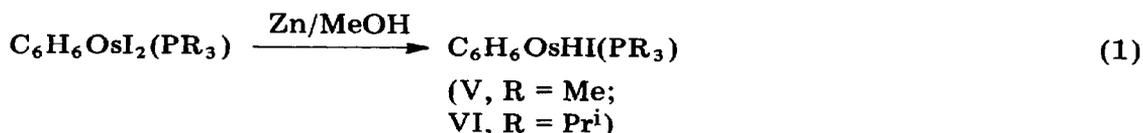
<sup>a</sup> Diastereotope CH<sub>3</sub>-Gruppen. <sup>b</sup> J(PH) 1.0 Hz; J(HH) 0.6 Hz. <sup>c</sup> δ(PMe<sub>3</sub>) 1.55(d), J(PH) 10.2 Hz. <sup>d</sup> δ(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) 7.85(m), 7.00(m). <sup>e</sup> J(PH) 0.9 Hz; J(HH) 0.5 Hz. <sup>f</sup> δ(PMe<sub>3</sub>) 1.13(d), J(PH) 10.0 Hz. <sup>g</sup> Signal erscheint im Off-Resonanz-Spektrum als Dublett.

TABELLE 2

IR-DATEN, ELEMENTARANALYSEN (berechnete Werte in Klammern) UND ÄQUIVALENTLEITFÄHIGKEIT (in CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>) DER KOMPLEXE II–VII (IR: für IV in THF, sonst in KBr; ν in cm<sup>-1</sup>. Λ in cm<sup>2</sup> Ω<sup>-1</sup> Mol<sup>-1</sup>)

Komplex	IR		Analysen (Gef. (ber.) (%))				Λ
	ν(CO)	ν(OsH)	C	H	Os	I	
II	2010		26.75 (26.38)	3.75 (3.74)		17.21 (17.42)	82
III	1959	2130	31.74 (31.89)	4.51 (4.86)	31.75 (31.57)		77
IV	1855		41.87 (42.09)	5.86 (5.96)	41.85 (41.66)		
V		2020	22.46 (22.89)	3.17 (3.41)			
VI		2070	31.99 (32.38)	5.05 (5.07)		23.10 (22.81)	
VII		2015	43.09 (42.64)	5.39 (5.01)	44.63 (45.02)		

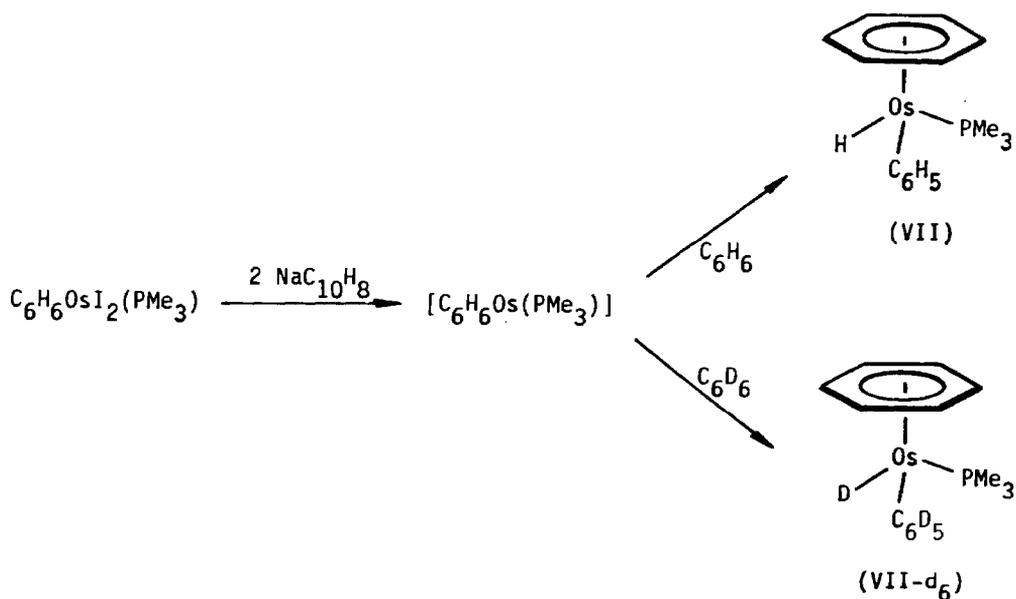
Die Zwischenstufe [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Os(PPr<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] liess sich bisher ebenfalls nicht durch HI-Eliminierung aus dem Hydrido(iodo)-Komplex C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>OsHI(PPr<sub>3</sub>) (VI) gewinnen. Die Darstellung von VI (Ausbeute 71%) erfolgt durch Reaktion von I mit Zinkstaub in Methanol, d.h. nach einem Verfahren, nach dem früher bereits Rutheniumverbindungen des Typs C<sub>6</sub>R<sub>6</sub>RuHX(PR<sub>3</sub>) (X = Cl, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) synthetisiert worden sind [4,9]. Für die Reinigung hat sich die Säulenchromatographie mit Benzol als Laufmittel bewährt [6]. Der zu VI analoge Trimethylphosphan-Komplex C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>OsHI(PMe<sub>3</sub>) (V) ist auf gleiche Weise (allerdings mit geringer Ausbeute) erhältlich.



Mit Stickstoffbasen wie  $\text{NEt}_3$  reagieren die Verbindungen V und VI nicht. Auch bei Bestrahlung tritt keine Abspaltung von Iodwasserstoff ein. Bei Einwirkung von Methylolithium auf VI in Toluol bei  $-78 \dots +25^\circ\text{C}$  entsteht ein Produktgemisch, dessen Hauptbestandteil der Hydrido(methyl)-Komplex  $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{CH}_3)\text{PPr}_3^i$  ist ( $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{C}_6\text{H}_6)$  4.84(dd),  $J(\text{PH})$  und  $J(\text{HH})$  0.4 Hz;  $\delta(\text{PCHCH}_3)$  2.10(m);  $\delta(\text{PCHCH}_3)$  1.19(dd) und 1.14(dd),  $J(\text{PH})$  12.6 Hz,  $J(\text{HH})$  7.2 Hz;  $\delta(\text{OsCH}_3)$  0.96(dd),  $J(\text{PH})$  5.7 Hz,  $J(\text{HH})$  1.7 Hz;  $\delta(\text{OsH})$   $-10.11(\text{d})$ ,  $J(\text{PH})$  42.0 Hz). Die bisher durchgeführten Untersuchungen deuten darauf hin, dass möglicherweise als eines der Nebenprodukte die zu  $\text{C}_6\text{H}_6\text{RuH}(\text{CH}_2\text{CHMePPr}_2)$  [2] homologe Osmiumverbindung  $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{CH}_2\text{CHMePPr}_2)$  entsteht. Ihre Bildung aus der Zwischenstufe  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{PPr}_3^i)]$  durch intramolekulare C—H-Addition wäre plausibel.

Eine intermolekulare Reaktion eines  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{PR}_3)]$ -Fragments mit einem Aromaten konnte bei Reduktionsversuchen von  $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2(\text{PMe}_3)$  nachgewiesen werden. Dazu wurde eine bei  $-78^\circ\text{C}$  eingefrorene Suspension von  $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2(\text{PMe}_3)$  [7] in Benzol mit einer THF-Lösung von  $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$  überschichtet und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Entfernung von  $\text{NaI}$  und Umkristallisieren des Rohprodukts aus Benzol erhält man die Verbindung VII, die allerdings noch mit Naphthalin verunreinigt ist. Dieses kann durch HV-Sublimation ( $25^\circ\text{C}$ ,  $10^{-6}$  Torr) abgetrennt werden. Nach säulenchromatographischer Reinigung ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Akt.stufe V, Laufmittel Benzol) liegt der Hydrido(phenyl)-Komplex VII analysenrein vor (Tab.2). Bei Verwendung von  $\text{C}_6\text{D}_6$  entsteht die Verbindung VII- $d_6$ , die sich NMR-spektroskopisch durch das Fehlen des Hydridsignals bei  $\delta -9.83$  ppm von VII unterscheidet. Eine Umwandlung von VII in VII- $d_6$  und umgekehrt findet auch bei längerem Rühren der jeweiligen Ausgangsverbindung in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_6$  nicht statt.

Ähnlich wie die 16-Elektronen-Fragmente  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ir}(\text{PMe}_3)]$  [10] und  $[\text{C}_5\text{R}_5\text{Ir}(\text{CO})]$  [8] scheint die bei der Reduktion von  $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2(\text{PMe}_3)$  mit



NaC<sub>10</sub>H<sub>8</sub> in THF entstehende Zwischenstufe [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Os(PMe<sub>3</sub>)] auch mit Cyclohexan zu reagieren. Man erhält ein sehr luftempfindliches Produktgemisch, dessen Reinigung auf üblichem Wege (unter Verwendung ausschliesslich aliphatischer oder cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel) bisher nicht gelang. Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Akt.stufe V) mit Benzol als Eluierungsmittel ergibt den Hydrido(phenyl)-Komplex VII. Er könnte sich ausgehend von dem vermuteten Primärprodukt C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>OsH(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)PMe<sub>3</sub> über [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Os(PMe<sub>3</sub>)] und eine ( $\eta^2$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Os-Zwischenstufe bilden. Für die Existenz eines solchen Teilchens hatten bereits frühere Untersuchungen aus unserem Arbeitskreis zur Darstellung von *cis*-OsH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub> aus C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Os(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)PMe<sub>3</sub> und Trimethylphosphan Hinweise gegeben [11]. Wie neueste Arbeiten von Graham et al. zeigen, ist ein stabiler Cyclohexyl-(hydrido)osmium-Komplex durch Photolyse von C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>OsH<sub>2</sub>(CO) in Cyclohexan erhältlich [12].

**Dank.** Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der DEGUSSA AG unterstützt. Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C.P. Kneis danken wir für NMR-Messungen, Frau U. Neumann für die Durchführung von Elementaranalysen, und Frl. S. Schaack für geschickte experimentelle Mitarbeit.

## Literatur

- 1 H. Werner und J. Gotzig, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) im Druck.
- 2 H. Kletzin und H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 873.
- 3 R.H. Morris und M. Shiralian, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) C47.
- 4 H. Kletzin, Dissertation Universität Würzburg 1984.
- 5 H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 927.
- 6 K. Roder, Diplomarbeit Universität Würzburg 1984.
- 7 H. Werner und R. Werner, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3766.
- 8 J.K. Hoyano und W.A.G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3723; J.K. Hoyano, A.D. McMaster und W.A.G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 7190; A.J. Rest, I. Whitwell, W.A.G. Graham, J.K. Hoyano und A.D. McMaster, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1984) 624.
- 9 P. Pertici, G. Vitulli und L. Porri, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1975) 846.
- 10 A.H. Janowicz und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 352; 105 (1983) 3929.
- 11 R. Werner und H. Werner, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 826; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 793; siehe auch: R. Werner, Dissertation Universität Würzburg 1981.
- 12 W.A.G. Graham, Hauptvortrag auf der II. Internationalen Konferenz über "The Chemistry of the Platinum Group Metals", Edinburgh, 1.—6. Juli 1984.