

Aromaten(phosphan)metall-Komplexe

XIII *. Osmium(II)- und Osmium(0)-Komplexe mit *p*-Cymen als aromatischem Liganden

H. Werner* und K. Zenkert

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

(Eingegangen den 28. Oktober 1987)

Abstract

An improved synthesis of $[(p\text{-Cym})\text{OsCl}_2]_2$ (**1**) using $\text{OsCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ as the starting material is described. **1** reacts with PMe_3 , PPh_3 and CO by Cl bridge cleavage to give $(p\text{-Cym})\text{OsCl}_2(\text{L})$ (**2–4**). Replacement of the chloride ligands in **1** and **2** ($\text{L} = \text{PMe}_3$) by iodide leads to the formation of $[(p\text{-Cym})\text{OsI}_2]_2$ (**5**) and $(p\text{-Cym})\text{OsI}_2(\text{PMe}_3)$ (**6**), respectively. Both **2** and **6** react with NaBH_4 to give the dihydrido complex $(p\text{-Cym})\text{OsH}_2(\text{PMe}_3)$ (**7**). The ionic compounds $[(p\text{-Cym})\text{OsX}(\text{L})\text{PR}_3]\text{PF}_6$ (**8–15**) are prepared either from $[(p\text{-Cym})\text{OsX}_2]_2$ (**1,5**) or $(p\text{-Cym})\text{OsCl}_2(\text{CO})$ (**4**) and PMe_3 in presence of NH_4PF_6 , or from $(p\text{-Cym})\text{OsX}_2(\text{PR}_3)$ (**2,3,6**), the two-electron donor ligand L (CO, C_2H_4 , C_3H_6) and AgPF_6 . Reduction of **11,13** and **14** with two equivalents of $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ produces the neutral complexes $(p\text{-Cym})\text{Os}(\text{L})\text{PR}_3$ (**19–21**) which are very labile and react smoothly with NH_4PF_6 to give the stable salts $[(p\text{-Cym})\text{OsH}(\text{L})\text{PR}_3]\text{PF}_6$ (**22–24**). The bis(trimethylphosphine) compounds $(\text{ArH})\text{Os}(\text{PMe}_3)_2$ ($\text{ArH} = p\text{-cymene}$, **25**; benzene, **26**) are prepared similarly, and on treatment with NH_4PF_6 are converted into the hydrido complexes $[(\text{ArH})\text{OsH}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**27,28**). Reaction of **22–24** with NaH regenerates the osmium(0) compounds **19–21**.

Zusammenfassung

Eine verbesserte Synthese von $[(p\text{-Cym})\text{OsCl}_2]_2$ (**1**), die von $\text{OsCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ausgeht, wird beschrieben. **1** reagiert mit PMe_3 , PPh_3 und CO unter Spaltung der Chloridbrücken zu den Verbindungen $(p\text{-Cym})\text{OsCl}_2(\text{L})$ (**2–4**). Die Substitution der Chloridliganden in **1** und **2** ($\text{L} = \text{PMe}_3$) durch Iodid führt zur Bildung von $[(p\text{-Cym})\text{OsI}_2]_2$ (**5**) und $(p\text{-Cym})\text{OsI}_2(\text{PMe}_3)$ (**6**). Sowohl **2** als auch **6** reagieren mit

* Für XII. Mitteilung siehe Ref. 1.

NaBH₄ zu dem Dihydrido-Komplex (*p*-Cym)OsH₂(PMe₃) (7). Die ionischen Verbindungen [(*p*-Cym)OsX(L)PR₃]PF₆ (8–15) werden entweder durch Umsetzung von [(*p*-Cym)OsX₂]₂ (1,5) oder (*p*-Cym)OsCl₂(CO) (4) mit PMe₃ in Gegenwart von NH₄PF₆ oder ausgehend von (*p*-Cym)OsX₂(PR₃) (2,3,6), dem entsprechenden Zweielektronen-Donor L (CO, C₂H₄, C₃H₆) und AgPF₆ hergestellt. Die Reduktion von 11, 13 und 14 mit zwei Äquivalenten NaC₁₀H₈ ergibt die Neutralkomplexe (*p*-Cym)Os(L)PR₃ (19–21), die sehr labil sind und mit NH₄PF₆ bereitwillig zu den stabilen Salzen [(*p*-Cym)OsH(L)PR₃]PF₆ (22–24) reagieren. Die Bis(trimethylphosphan)-Verbindungen (ArH)Os(PMe₃)₂ (ArH = *p*-Cymen, 25; Benzol, 26) werden auf ähnliche Weise hergestellt und durch Umsetzung mit NH₄PF₆ in die Hydrido-Komplexe [(ArH)OsH(PMe₃)₂]PF₆ (27,28) überführt. Durch Reaktion von 22–24 mit NaH können die Osmium(0)-Verbindungen 19–21 regeneriert werden.

Aromaten-Metallkomplexe des Rutheniums und Osmiums haben in jüngster Zeit im Zusammenhang mit dem Problem der C–H-Aktivierung [2] und dem Versuch der Modellierung von Teilschritten der Fischer–Tropsch-Synthese [3] ein verstärktes Interesse gefunden. Wir konnten schon vor einigen Jahren zeigen, dass die aus den Dihydrido- und Dihalogeno-Verbindungen (ArH)RuH₂(PR₃) (ArH = C₆H₆, C₆Me₆) und C₆H₆OsI₂(PR₃) erzeugten Zwischenstufen [(ArH)M(PR₃)] in der Lage sind, mit C–H-Bindungen eines freien Aromaten *inter*molekular unter oxidativer Addition und Bildung entsprechender Aryl(hydrido)-Komplexe zu reagieren [4,5]. Ausserdem fanden wir, dass bei der Umsetzung von C₆H₆Os(C₂H₃R)PMe₃ (R = H, Me) mit überschüssigem Trimethylphosphan eine *intra*molekulare C–H-Aktivierung des bereits koordinierten Benzols möglich ist [6].

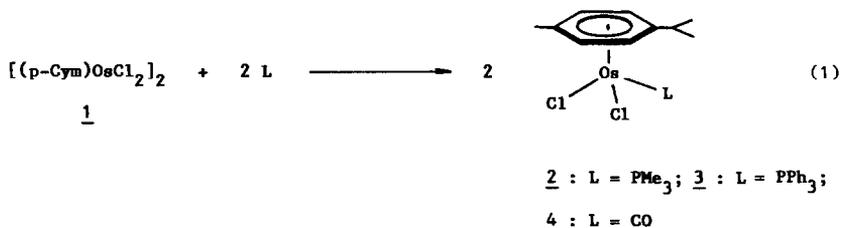
Als Ausgangssubstanzen für die Darstellung der genannten einkernigen Dihydrido-, Dihalogeno- und Olefin-Komplexe mit M = Ru und Os dienen die halogenverbrückten Zweikernverbindungen [(ArH)MX₂]₂, die aus den Metalltrihalogeniden und dem betreffenden Cyclohexadien zugänglich sind [7,8]. Während für M = Ru Derivate mit ArH = C₆H₆, 1,4-C₆H₄MePrⁱ (*p*-Cymen; abgekürzt: *p*-Cym), 1,3,5-C₆H₃Me₃ und C₆Me₆ dargestellt wurden, war für M = Os zu Beginn dieser Arbeit als gut zugängliche Verbindung nur der Zweikernkomplex [C₆H₆OsI₂]₂ bekannt [7a]. Arthur und Stephenson hatten auch die *p*-Cymen-Verbindung [(*p*-Cym)OsCl₂]₂ beschrieben [9], diese allerdings nur in 20% Ausbeute isoliert.

Wir waren aufgrund unserer Arbeiten über Aromatenruthenium-Komplexe [10–12] überzeugt, dass alkylsubstituierte Benzolderivate die Sechsring–Metall-Bindung stabilisieren und versuchten daher, die Palette der *p*-Cymen-Osmiumverbindungen um ein Stück zu erweitern. Unabhängig von uns wurde dieses Ziel auch von Maitlis und Mitarbeitern angestrebt [13]. Wir berichten nachfolgend über zahlreiche neue *p*-Cymen-Osmium(II)- und -Osmium(0)-Komplexe und über eine verbesserte, nahezu quantitativ verlaufende Darstellung von [(*p*-Cym)OsCl₂]₂. Über die ersten Ergebnisse ist bereits eine Kurzmitteilung erschienen [14].

Synthese und Eigenschaften der Neutralverbindungen [(*p*-Cym)OsX₂]₂, (*p*-Cym)OsX₂(L) und (*p*-Cym)OsH₂(PMe₃).

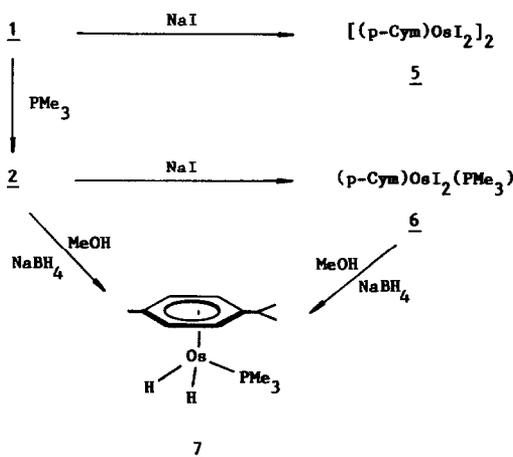
Die Umsetzung von OsCl₃ · 3H₂O mit überschüssigem α -Phellandren in siedendem Ethanol ergibt den Zweikernkomplex [(*p*-Cym)OsCl₂]₂ (1) [9] in 85%iger

Ausbeute. Cabeza und Maitlis [13] haben ein sehr ähnliches Resultat erhalten. **1** reagiert analog wie $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2]_2$ [10b] mit Phosphanen wie PMe_3 und PPh_3 unter Bildung der einkernigen Verbindungen (*p*-Cym)OsCl₂(PR₃) (**2**, **3**). Während die Umsetzung von **1** mit PMe_3 bei 70 °C in Benzol durchgeführt wird, kann bei Verwendung des weniger reaktiven Triphenylphosphans auf CH_2Cl_2 als Solvens zurückgegriffen werden. Wegen der besseren Löslichkeit der Reaktanden erreicht man dadurch eine kürzere Reaktionszeit und eine deutliche Verbesserung der Ausbeute.



Im Gegensatz zu Ethylen, das auch bei höherer Temperatur nicht mit **1** reagiert, bewirkt CO ähnlich wie PMe_3 und PPh_3 ebenfalls eine Spaltung der Chlorbrücken. Bereits bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck entsteht glatt der Komplex **4** (siehe Gl.1), der somit unter wesentlich mildereren Bedingungen als das vergleichbare Benzol-Derivat $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2(\text{CO})$ [15] zugänglich ist.

Analog wie bei den Pentamethylcyclopentadienyl-rhodium- und -iridium-Verbindungen $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{MCl}_2]_2$ (M = Rh, Ir) [16] ist auch im Fall von **1** ein Halogenidaustausch leicht möglich. In einem Solvensgemisch aus CH_2Cl_2 und Methanol bildet sich aus **1** und NaI quantitativ der Zweikernkomplex **5** (siehe Schema 1). Ebenso problemlos entsteht aus **2** und überschüssigem Natriumiodid die Diiodo-Verbindung **6**. Eine analoge Substitution von Chlorid gegen Bromid und Iodid haben Bennett und Smith bei den Rutheniumkomplexen $(\text{ArH})\text{RuCl}_2(\text{L})$ beschrieben [8]. Ein Austausch in umgekehrter Richtung (von Iodid gegen Chlorid) gelingt hier wie auch bei **5** und **6** nicht.

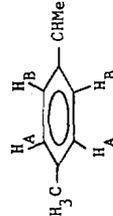


Schema 1

Tabelle 1

¹H-NMR-Daten der Komplexe 1–7 (1–6 in CDCl₃, 7 in C₆D₆; δ in ppm, Standard TMS int.; J in Hz)

Komplex	δ(C ₆ H ₄) ^a	J(HH)	δ(CHMe ₂)	J(HH)	δ(Ring-CH ₃)	δ(CHMe ₂)	J(HH)	δ(PR ₃)	J(PH)
1	6.09 ^b	6.0	2.70(sept)	7.0	2.20(s)	1.28(d)	7.0		
2	5.56 ^c	1.1	2.77(sept)	6.7	2.19(s)	1.23(d)	6.7	1.60(d)	10.4
3	5.30 ^d	6.8	2.77(sept)	7.2	1.98(s)	1.16(d)	7.2	7.80(m) 7.49(m)	
4	5.90 ^e	6.0	2.87(sept)	6.7	2.42(s)	1.33(d)	6.7		
5	6.01 ^f	1.3	2.88(sept)	7.0	2.33(s)	1.24(d)	7.0		
6	5.55 ^e	1.2	3.00(sept)	6.9	2.39(s)	1.27(d)	6.9	1.90(d)	10.0
7 ^g	5.01(m)		2.49(m)		2.40(s)	1.36(d)	6.6	1.63(d)	9.4

^a Zuordnung gemäss ¹³C-NMR. ^b Δ(H_AH_B) = 7.8 Hz. ^c Nicht aufgelöstes AB-System, Erläuterung siehe Text. ^d Δ(H_AH_B) = 13.7 Hz. ^e Δ(H_AH_B) =11.1 Hz. ^f Δ(H_AH_B) = 6.4 Hz. ^g δ(OsH) = 11.16(d), J(PH) 39.0 Hz.

Die Eigenschaften der *p*-Cymenosmium(II)-Verbindungen 1–6 sind denen der entsprechenden Ruthenium-Komplexe sehr ähnlich. Sie sind sämtlich wenig luftempfindlich und in halogenierten Kohlenwasserstoffen gut und unzersetzt löslich. Allgemein ist festzustellen, dass in der Reihenfolge 5 < 1 und 6 < 2 die Löslichkeit z.B. in CH₂Cl₂ und CHCl₃ deutlich zunimmt.

Die Dihalogeno(trimethylphosphan)-Verbindungen 2 und 6 reagieren erwartungsgemäss mit NaBH₄ unter Bildung des Dihydrido-Komplexes (*p*-Cym)OsH₂(PMe₃) (7) (Schema 1). Unter ähnlichen Bedingungen, wie sie bereits zur Darstellung von C₆H₆OsH₂(PPrⁱ₃) verwendet wurden [5,17], erhält man 7 in 75–80% Ausbeute in Form eines farblosen, luftempfindlichen Feststoffes, der sowohl in Benzol als auch in Pentan oder Hexan gut löslich ist. Elementaranalysen und Massenspektrum bestätigen die angegebene Zusammensetzung. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt unter üblichen Messbedingungen ein Singulett, das bei selektiver Entkopplung der Metall-gebundenen Protonen zu einem Triplett aufgespalten wird. Die wie schon bei C₆H₆OsH₂(PPrⁱ₃) beobachtete Stärke der Os–H-Bindungen wird durch die hochfrequente Lage der Os–H-Valenzschwingung bei 1993 cm⁻¹ im IR-Spektrum und durch das inerte Verhalten von 7 bei UV-Bestrahlung belegt.

Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen 1–7 sind in Tab. 1 zusammengestellt. Bemerkenswert ist, dass die Ringprotonen des *para*-disubstituierten Aromaten ein Signal ergeben, das besser einem AB- als einem AA'BB'-Spinsystem zuzuordnen ist. Die Werte für die Differenz der chemischen Verschiebungen δ(H_A) und δ(H_B) sind als Δ(H_AH_B) in Fussnoten angegeben. Aufgrund der kleinen HH-Kopplungskonstanten können für 2 und 6 die beiden äusseren Linien des AB-Systems wegen geringer Intensität nicht mehr beobachtet werden, so dass in diesem Fall eine Angabe der Δ-Werte nicht möglich ist [18]. Im übrigen stimmen die NMR-Daten von 1–4 sehr gut mit den auch von Cabeza und Maitlis [13] gefundenen Werten überein.

Trotz intensiver Bemühungen sind Aromaten-Austauschreaktionen mit den *p*-Cymen-Osmiumkomplexen nicht gelungen. Weder beim Erwärmen noch beim Bestrahlen von 1, 2 oder 3 in *p*-Xylol, *o*-Xylol oder Mesitylen lässt sich eine Verdrängung von *p*-Cymen durch die angegebenen Aromaten nachweisen. Die Anwendung von Ultraschall zur besseren Suspendierung der Ausgangssubstanzen und der Zusatz von Donorsolventien wie Aceton oder Acetonitril brachte ebenfalls keinen Erfolg. Ganz offensichtlich ist die *p*-Cymen-Osmium-Bindung in den Komplexen 1, 2 und 3 erheblich inerte als die Ring-Metall-Bindung in den Ruthenium-Analoga [(*p*-Cym)RuCl₂]₂ und (*p*-Cym)RuCl₂(PR₃), die – wie Bennett und Mitarbeiter zeigen konnten – mit verschiedenen substituierten Aromaten unter Ringaustausch reagieren [8,19].

Bildung und Reaktivität der Komplexsalze [(*p*-Cym)OsX(L)PR₃]PF₆

Die Darstellung der Komplexsalze [(*p*-Cym)OsX(PMe₃)₂]PF₆ (8,9) gelingt ohne Schwierigkeiten durch direkte Umsetzung von 1 bzw. 5 mit überschüssigem PMe₃ in Gegenwart von NH₄PF₆. Die Iodo-Verbindung 9 ist auch durch Halogenidaustausch aus 8 erhältlich (Schema 2). Bei der Reaktion von 4 mit Trimethylphosphan in Methanol unter Zugabe von NH₄PF₆ bildet sich ebenfalls sehr rasch der Komplex [(*p*-Cym)OsCl(CO)PMe₃]PF₆ (10), der jedoch unter den Synthesebedingungen recht labil ist und daher nicht in analytisch reiner Form isoliert werden

Tabelle 2

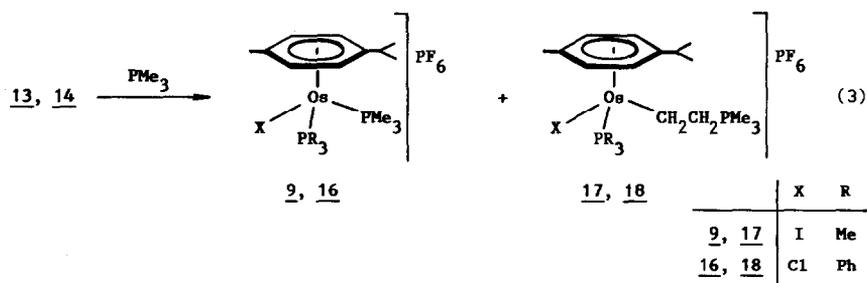
¹H-NMR-Daten der Komplexe **8–16** (**8,9,11,13** in CD₃NO₂, sonst in (CD₃)₂CO; δ in ppm, Standard TMS int.; J und N in Hz)

Kom- plex	δ(C ₆ H ₄)	δ(CHMe ₂)	J(HH)	δ(Ring-CH ₃)	δ(CHMe ₂)	J(HH)	δ(PR ₃)	J(PH)/N
8	6.02(m) 5.77(m)	2.63(sept)	6.4	2.30(s)	1.27(d)	6.4	1.77(vt)	10.8
9	5.87(m) 5.60(m)	2.49(sept)	6.8	2.14(s)	1.17(d)	6.8	1.62(vt)	10.4
10	6.79(m)	2.89(m)		2.40(s)	1.35(d,br)	6.8	2.04(d)	12.2
11	6.44(m)	3.00(m)		2.66(s)	1.34(d,br)	6.8	2.08(d)	11.4
12^a	6.49(m)	2.65(sept)	6.7	2.25(s)	1.34(d)	6.7	1.86(d)	10.9
13^b	6.23(m)	2.94(sept)	6.9	2.43(s)	1.28(d)	6.7	1.88(d)	10.5
14^c	5.98(m)	2.53(m)		2.14(s)	1.29(d)	6.9		
15^d	6.51(m)	2.78(sept)	6.8	2.39(s)	1.19(d,br)	6.4	7.66(m)	11.8
16	5.97(m) 5.57(m)	2.87(m)		2.70(s)	1.26(d)	6.8	2.13(d)	
					1.23(d)	6.8	7.53(m) ^e	
					1.11(d)	7.0	1.51(d) ^f	10.6

^a δ(C₂H₄) 4.16(m,2H) und 3.31(m,2H). ^b δ(C₂H₄) 3.49(m). ^c δ(C₂H₄) 3.23(m). ^d Signale der Propenprotonen nicht genau lokalisierbar. ^e Signal von PPh₃. ^f Signal von PMe₃.

der Iodo- im Vergleich zu den Chloro-Komplexen auf die Verringerung der positiven Ladung am Zentralatom zurückzuführen ist. Bemerkenswert an den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ist weiterhin, dass aufgrund der Chiralität der Kationen $[(p\text{-Cym})\text{OsX}(\text{L})\text{PR}_3]^+$ zumindest im Fall von **12**, **13** und **15** zwei Signale für die CH_3 -Protonen der Isopropylgruppe zu beobachten sind. In den Spektren von **10**, **11** und **14** erscheinen nur etwas verbreiterte Dubletts, was vermutlich durch eine zu kleine Differenz der chemischen Verschiebung der beiden CH_3 -Protonensignale bedingt ist.

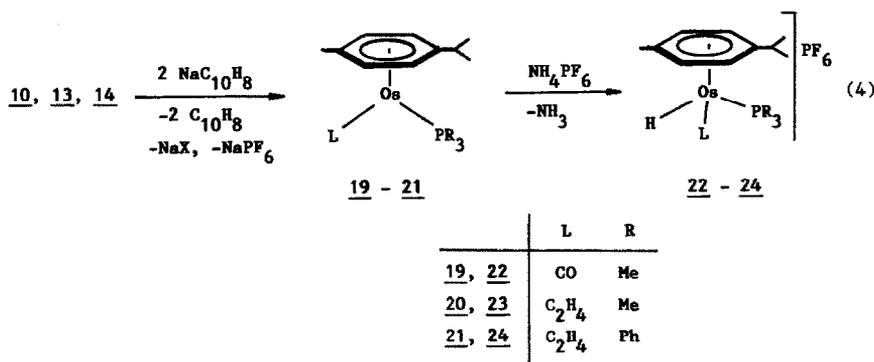
Im Gegensatz zu dem Propen-Komplex **15**, der bei Einwirkung von PMe_3 ausschliesslich **9** liefert, reagieren die Ethylen-Verbindungen **13** und **14** mit Trimethylphosphan unter gleichen Bedingungen zu einem Gemisch aus Substitutionsprodukten $[(p\text{-Cym})\text{OsX}(\text{PMe}_3)\text{PR}_3]\text{PF}_6$ (**9,16**) und Addukten $[(p\text{-Cym})\text{OsX}(\text{C}_2\text{H}_4\text{PMe}_3)\text{PR}_3]\text{PF}_6$ (**17,18**), wobei der Anteil der letzteren in beiden Fällen überwiegt. Eine Verdrängung des aromatischen Liganden, wie sie bei der Umsetzung von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMe}_3]\text{PF}_6$ mit PMe_3 zu $\text{trans-}[\text{OsI}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_4]\text{PF}_6$ beobachtet wird [21], oder eine Addition von PMe_3 am Sechsring findet auch bei Anwendung eines Phosphan-Überschusses nicht statt. Versuche zur Trennung der Produktgemische aus **9** und **17** bzw. **16** und **18** durch fraktionierte Kristallisation oder Chromatographie brachten keinen Erfolg.



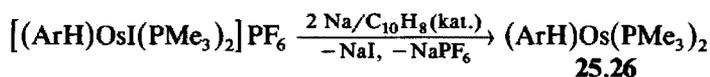
Darstellung und Protonierung der Metall-Basen $(p\text{-Cym})\text{Os}(\text{L})\text{PR}_3$

Die von uns für die Darstellung der Benzol-Osmium(0)-Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{L})\text{PR}_3$ [10c,20] entwickelte Methode hat sich auch für die *p*-Cymene-Komplexe bewährt. Die Umsetzung von **11**, **13** oder **14** mit zwei Moläquivalenten $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ in sorgfältig getrocknetem THF bei -78°C liefert nach entsprechender Aufarbeitung jeweils ein braunes, äusserst oxidationsempfindliches Öl, das den betreffenden Osmium(0)-Komplex **19**, **20** oder **21** neben Naphthalin und schwerer flüchtigen Zersetzungsprodukten enthält. Da Reinigungsversuche, wie auch früher schon [10c,20], erfolglos blieben, wurde das Produktgemisch direkt mit NH_4PF_6 umgesetzt und die Metall-Basen **19**–**21** in die PF_6^- -Salze der korrespondierenden Säuren $[(p\text{-Cym})\text{OsH}(\text{L})\text{PR}_3]^+$ (**22**–**24**) überführt (Gl.4). Diese wurden durch Elementaranalysen und Leitfähigkeitsmessungen charakterisiert.

Bei Änderung der Reaktionsbedingungen gelang es überraschenderweise, auch das Komplexsalz **9** sowie das Benzol-Analogon $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ [10b] zu den entsprechenden Metall(0)-Komplexen **25** und **26** zu reduzieren und diese in situ mit NH_4PF_6 zu **27** und **28** umzusetzen. Dazu wurden nicht zwei Teile $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$, sondern ein Überschuss an Natrium mit einer katalytischen Menge Naphthalin



verwendet und zunächst bei Raumtemperatur gearbeitet. Erst gegen Ende der Reaktion wurde auf -78°C gekühlt, danach das überschüssige Natrium entfernt und das Rohprodukt mit NH_4PF_6 protoniert. Man erhält auf diese Weise **27** und **28** in 10–15% Ausbeute. Bei früheren Versuchen (unter Verwendung stöchiometrischer Mengen $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ und einer Reaktionstemperatur von -78°C) war die Synthese von **26** nicht gelungen. Allgemein lässt sich sagen, dass die Geschwindigkeit der Protonierung mit steigender Metall-Basizität zunimmt, d.h. die Bis(phosphan)-Komplexe deutlich schneller als die Verbindungen $(\text{ArH})\text{Os}(\text{L})\text{PR}_3$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4$) mit NH_4PF_6 reagieren.



Die Hydrido-Komplexe **22–24** und **27, 28** sind farblose, luftempfindliche Feststoffe, die sich in polaren Solvenzien wie Aceton, Nitromethan und Methylchlorid sehr gut lösen, in Lösung aber auch sehr rasch oxidiert werden. Während die CO- und Ethylen-haltigen Verbindungen **22–24** in Festsubstanz bei -78°C einige Tage unzersetzt haltbar sind, bilden sich aus **27** und **28** auch unter diesen Bedingungen relativ rasch tiefblau gefärbte Zersetzungsprodukte. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **19–24** und **27, 28**, die keiner weiteren Kommentierung bedürfen, sind in Tab. 3 zusammengefasst.

Aus den Hydridometall-Kationen von **22–24** lassen sich ähnlich wie im Fall der vergleichbaren Benzol-Osmiumkomplexe [10c,20] mit NaH die Neutralverbindungen **19–21** regenerieren. Beim Stehenlassen gekühlter Pentan-Lösungen erhält man **19–21** in Form hellgelber kristalliner Feststoffe, die allerdings noch empfindlicher als die Benzol-Analoga sind. Der höhere Elektronendruck des *p*-Cymens im Vergleich zum Benzol und die dadurch bedingte leichtere Oxidierbarkeit zu einem entsprechenden Kation machen sich hier bemerkbar. Eine Reduktion von **27** und **28** zu $(\text{ArH})\text{Os}(\text{PMe}_3)_2$ (**25,26**) konnte weder mit NaH noch mit LiBu^t (siehe hierzu [10c]) erreicht werden. Im letzteren Fall resultieren nicht näher identifizierte, Osmium-haltige Produkte, die sich möglicherweise durch Angriff des Carbanions

Tabelle 3

¹H-NMR-Daten der Komplexe **19–24**, **27** und **28** (**19–21** in C₆D₆, **22** und **23** in CD₃NO₂, **24**, **27** und **28** in (CD₃)₂CO; δ in ppm, Standard TMS int.; J und N in Hz)

Komplex	δ(C ₆ H ₄) ^a	J(HH)	δ(CHMe ₂)	J(HH)	δ(Ring-CH ₃)	δ(CHMe ₂)	J(HH)	δ(C ₂ H ₄)	δ(PR ₃)	J(PH)/N	δ(OsH)	J(PH)
19	4.61 ^b	1.0	2.36(m)		2.13(s)	1.18(d)	6.6	1.67(m)	1.38(d)	9.3		
20 ^c	4.39 ^b	0.5	2.29(sept)	6.8	2.17(s)	1.20(d)	6.8	1.88(m)	1.00(d)	8.4		
21 ^d	4.32 ^b	0.4	2.26(m)		2.10(s)	1.17(d)	6.6		7.70(m)			
22	6.26(br) ^e	8.0	2.97(m)		2.60(s)	1.30(d,br)	6.7	2.03(m)	1.89(d)	11.4	-13.20(d)	30.4
23 ^f	6.48 ^g	6.0	2.75(sept)	6.8	2.53(s)	1.33(d)	6.8		1.53(d)	10.6	-13.73(d)	38.0
	5.75 ^h	6.0				1.30(d)	6.8					
24	6.06(br) ⁱ	7.0	2.73(m)		2.56(s)	1.26(d,br)	7.0	2.30(m)	8.08(m)		-13.45(d)	36.4
									7.54(m)			
27	5.61 ^j	6.0	2.67(sept)	7.0	2.57(s)	1.27(d)	7.0		1.70(vt)	9.8	-13.47(t)	36.0
28									1.80(vt)	10.2	-12.95(t)	34.0

^a Für Zuordnung siehe Fussnote in Tab.1. ^b Nicht aufgelöstes AB-System. ^c δ(PR₃) = 50.24(s), in C₆D₆. ^d δ(PR₃) 16.58(s), in C₆D₆. ^e Δ(H_AH_B) = 20.4 Hz. ^f Spektrum zeigt jeweils zwei Signale für diastereotope C₆H₄- und CHMe₂-Protonen; Differenz der chemischen Verschiebung dieser Signale ist für **22** und **24** zu gering und kann nicht mehr aufgelöst werden. ^g Δ(H_AH_B) = 11.3 Hz. ^h Δ(H_AH_B) = 17.6 Hz. ⁱ Δ(H_AH_B) = 43.4 Hz. ^j Δ(H_AH_B) = 15.1 Hz. ^k δ(C₆H₆) 5.84(s,br).

am Ringligand bilden.

Als bemerkenswertes Resultat sei schliesslich noch erwähnt, dass die Thermolyse von (*p*-Cym)Os(C₂H₄)PMe₃ (**20**) mit überschüssigem Trimethylphosphan in Benzol zu der Hydrido(phenyl)-Verbindung *cis*-OsH(C₆H₅)(PMe₃)₄ und freiem *p*-Cymen führt [14]. Es findet also in diesem Fall im Unterschied zur Reaktion von C₆H₆Os(C₂H₄)PMe₃ mit PMe₃ [6] eine *inter*molekulare C–H-Addition statt, was auch durch Verwendung von C₆D₆ als Lösungsmittel bestätigt wird. Über Details dieser Untersuchungen, insbesondere über kinetische Studien, werden wir demnächst ausführlich berichten.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in Schlenkrohr-Technik unter nachgereinigtem Stickstoff und in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Bestimmung der Leitfähigkeitswerte erfolgte in Nitromethan, die der Schmelzpunkte durch DTA.

Darstellung von [(*p*-Cym)OsCl₂]₂ (**1**)

Die Darstellung erfolgt in Abwandlung einer von Arthur und Stephenson angegebenen Vorschrift [9]. Eine Lösung von 2.0 g (5.69 mmol) OsCl₃ · 3H₂O in 70 ml Ethanol wird mit 20 ml ca. 50%igem α -Phellandren versetzt und 14 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen und Einengen der Lösung auf ca. 15 ml wird diese auf 0 °C gekühlt und die Mutterlauge vom ausgefallenen gelben Niederschlag abdekantiert. Der Rückstand wird dreimal mit je 10 ml Ether gewaschen, getrocknet und aus CH₂Cl₂/Hexan umkristallisiert. Ausbeute 1.9 g (84%).

Darstellung von (*p*-Cym)OsCl₂(PMe₃) (**2**)

Eine Suspension von 395 mg (0.5 mmol) **1** in 20 ml Benzol wird mit 0.82 ml (8.0 mmol) PMe₃ versetzt und 3 h bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch zur Trockne gebracht, der Rückstand in 30 ml CH₂Cl₂ gelöst und die Lösung filtriert. Der Filtrerrückstand wird solange mit CH₂Cl₂ gewaschen, bis die Waschflüssigkeit nahezu farblos ist. Die vereinigten Filtrate werden auf ca. 10 ml eingengt und das Konzentrat mit Hexan versetzt. Es bildet sich ein gelber, mikrokristalliner Feststoff, der mehrmals mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 420 mg (89%). MS: *m/e* (*I_r*) 473 (100; *M*⁺), 397 (61; *M*⁺ – PMe₃), 338 (66; *M*⁺ – *p*-Cym). (Gef.: C, 32.76; H, 4.83; Cl, 14.85. C₁₃H₂₃Cl₂OsP ber.: C, 33.12; H, 4.92; Cl, 15.04%).

Darstellung von (*p*-Cym)OsCl₂(PPh₃) (**3**)

Eine Lösung von 395 mg (0.5 mmol) **1** in 10 ml CH₂Cl₂ wird mit 394 mg (1.5 mmol) PPh₃ versetzt und 3 h bei 40 °C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für **2** beschrieben. Orangegelber Feststoff. Ausbeute 500 mg (76%). Smp. 228 °C (Zers.). ³¹P-NMR (CDCl₃): δ – 13.23(s). (Gef.: C, 50.98; H, 4.33; Cl, 10.63. C₂₈H₂₉Cl₂OsP ber.: C, 51.14; H, 4.45; Cl, 10.78%).

Darstellung von (*p*-Cym)OsCl₂(CO) (**4**)

In eine Suspension von 500 mg (0.63 mmol) **1** in 20 ml Benzol wird bei Raumtemperatur unter Rühren 45 min CO eingeleitet. Dabei tritt eine Farbänderung von Gelb nach Rot auf. Die Suspension wird mit 30 ml Pentan versetzt. Nach kurzem Stehenlassen wird der Niederschlag abfiltriert, mit Pentan mehrmals

gewaschen und aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert. Orangeroter Feststoff. Ausbeute 456 mg (83%). IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1995 cm^{-1} . (Gef.: C, 31.17; H, 3.24; Cl, 16.66. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{OOs}$ ber.: C, 31.21; H, 3.33; Cl, 16.75%).

Darstellung von [(p-Cym)OsI₂]₂ (5)

Eine Lösung von 1.2 g (1.52 mmol) **1** in 20 ml CH_2Cl_2 und 2 ml Methanol wird mit 250 mg (1.67 mmol) NaI versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Solvens im Vakuum wird der Rückstand viermal mit je 20 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden im Vakuum auf ca. 10 ml eingeeengt und das Konzentrat mit 25 ml Hexan versetzt. Es bildet sich ein roter Feststoff, der abfiltriert, dreimal mit je 10 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 1.72 g (98%). Smp. 243 °C (Zers.). MS: m/e (I_r) 580 (100; (p-Cym)OsI₂⁺), 453 (91; (p-Cym)OsI⁺), 446 (82; OsI₂⁺). (Gef.: C, 20.98; H, 2.32. $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{I}_4\text{Os}_2$ ber.: C, 20.77; H, 2.44%).

Darstellung von (p-Cym)OsI₂(PMe₃) (6)

Eine Lösung von 1.3 g (2.76 mmol) **2** in 30 ml CH_2Cl_2 wird mit 826.7 mg (5.52 mmol) NaI versetzt und nach Zugabe von 3 ml Methanol 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für **5** beschrieben. Orangerote Kristalle. Ausbeute 1.77 g (98%). Smp. 209 °C (Zers.). MS: m/e (I_r) 656 (38; M^+), 529 (100; $M^+ - \text{I}$), 522 (13; $M^+ - p\text{-Cym}$), 453 (19; (p-Cym)OsI⁺), 395 (16; OsI(PMe₃)⁺). ³¹P-NMR (CDCl_3): δ -61.27(s). (Gef.: C, 23.66; H, 3.51; I, 39.03. $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{I}_2\text{OsP}$ ber.: C, 23.86; H, 3.54; I, 38.79%).

Darstellung von (p-Cym)OsH₂(PMe₃) (7)

Eine Suspension von 197.5 mg (0.42 mmol) **2** oder 256.8 mg (0.39 mmol) **6** in 10 ml Methanol wird bei Raumtemperatur solange mit NaBH_4 versetzt, bis eine vollständige Entfärbung der Lösung eingetreten ist. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand dreimal mit je 10 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden zur Trockne gebracht, der feste Rückstand wird in 3 ml Pentan gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (Woelm, neutral, Akt.stufe V) chromatographiert. Das Eluat wird auf ca. 2 ml eingeeengt und auf -78 °C gekühlt. Man erhält farblose Kristalle, die abfiltriert, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 75–80%. Smp. 63 °C (Zers.). IR (KBr): $\nu(\text{OsH})$ 1993 cm^{-1} . ³¹P-NMR (C_6D_6): δ -46.69(s; t in off-resonance). MS: m/e (I_r) 404 (60; M^+), 402 (35; $M^+ - \text{H}_2$), 400 (38; $M^+ - 4\text{H}$), 328 (3; $M^+ - \text{PMe}_3$). (Gef.: C, 39.18; H, 6.55; Os, 47.30. $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{OsP}$ ber.: C, 38.79; H, 6.26; Os, 47.25%).

Darstellung von [(p-Cym)OsCl(PMe₃)₂]PF₆ (8)

497.2 mg (0.63 mmol) **1** werden in einer Lösung von 652.0 mg (2.5 mmol) NH_4PF_6 in 15 ml Methanol suspendiert und mit 1.3 ml (12.6 mmol) PMe_3 versetzt. Nach 2 h Rühren bei 50 °C und nachfolgendem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert. Zur Reinigung wird das Produkt in 5 ml Aceton gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (Woelm, neutral, Akt.stufe I, Füllhöhe der Säule 5 cm) mit Aceton als Laufmittel chromatographiert. Das Eluat wird auf ca. 5 ml eingeeengt und das Konzentrat mit 20 ml Ether versetzt. Man erhält einen gelben, mikrokristallinen Feststoff, der abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute 613 mg (74%). Zers.Pkt. 178°C. ^{31}P -NMR (Aceton- d_6): δ -45.35(s). (Gef.: C, 28.90; H, 4.79; Cl, 5.47. $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{ClF}_6\text{OsP}_3$ ber.: C, 29.25; H, 4.91; Cl, 5.41%).

Darstellung von [(p-Cym)OsI(PMe₃)₂]PF₆ (9)

Eine Lösung von 286.4 mg (0.44 mmol) **8** in 8 ml Aceton wird mit 66.0 mg (0.44 mmol) NaI versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird filtriert und im Vakuum auf ca. 3 ml eingengt. Nach Zugabe von 20 ml Ether bildet sich ein gelber, mikrokristalliner Feststoff, der abfiltriert, dreimal mit je 2 ml kaltem Methanol (0°C) und zweimal mit je 5 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 320 mg (97%). ^{31}P -NMR (Aceton- d_6): δ -55.60(s). (Gef.: C, 25.98; H, 4.43. $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{IOsP}_3$ ber.: C, 25.68; H, 4.31%).

Die Darstellung von **9** gelingt auch ausgehend von **5** und PMe_3 , analog wie für **8** beschrieben. Ausbeute 95%.

Reaktion von 4 mit PMe₃ und NH₄PF₆

Eine Lösung von 96.0 mg (0.20 mmol) **4** in 3 ml Methanol wird unter Rühren mit 20 μl (0.20 mmol) PMe_3 und 32.6 mg (0.20 mmol) NH_4PF_6 versetzt. Es tritt eine sofortige Farbaufhellung ein. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert. Laut ^1H -NMR-Spektrum liegt ein Gemisch vor, das als Hauptprodukt [(p-Cym)OsCl(CO) PMe_3]PF₆ (**10**) neben geringeren Mengen **4** und einer η^5 -Cyclohexadienylphosphonium-Verbindung (siehe [12a]) enthält. Trennungsversuche durch fraktionierte Kristallisation oder Chromatographie (siehe Darstellung von **8**) blieben erfolglos. Auch bei Änderung der Mengenverhältnisse von **4**, PMe_3 und NH_4PF_6 sowie bei Verwendung von Ethanol als Lösungsmittel wird ein Produktgemisch erhalten. Für ^1H -NMR-Daten von **10** siehe Tab. 2.

Darstellung von [(p-Cym)OsI(CO)PMe₃]PF₆ (11)

In eine mit CO gesättigte Suspension von 328 mg (0.5 mmol) **6** in 5 ml Aceton tropft man unter Rühren langsam eine Lösung von 126.4 mg (0.5 mmol) AgPF_6 in 5 ml Aceton. Bei der Durchführung der Reaktion und Aufarbeitung wird vorteilhaft unter CO-Atmosphäre gearbeitet. Der ausgefallene Niederschlag von AgI wird abfiltriert und das Filtrat tropfenweise mit 150 ml Ether versetzt. Es fällt ein gelbbrauner Feststoff aus, der durch Abdekantieren von der überstehenden Lösung getrennt, dreimal mit je 5 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 217 mg (62%). Zers.Pkt. 139°C. IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 2002 cm^{-1} . ^{31}P -NMR (CD_3NO_2): δ -42.04(s), (Gef.: C, 24.11; H, 3.34; I, 17.89. $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{F}_6\text{IOOsP}_2$ ber.: C, 24.01; H, 3.31; I, 18.12%).

Darstellung der Komplexe [(p-Cym)OsX(L)PR₃]PF₆ (12,14,15)

In eine mit C_2H_4 bzw. C_3H_6 gesättigte Suspension von 0.5 mmol **2**, **3** bzw. **6** in 5 ml Aceton tropft man unter Rühren langsam eine Lösung von 126.4 mg (0.5 mmol) AgPF_6 in 5 ml Aceton. Die Aufarbeitung (unter C_2H_4 bzw. C_3H_6 -Atmosphäre) erfolgt analog wie für **11** beschrieben. Man erhält gelbe bis ockerfarbene Feststoffe, die aufgrund ihrer Labilität nicht elementaranalytisch sondern nur ^1H -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnten. Ausbeute 40–50%.

Darstellung von [(p-Cym)OsI(C₂H₄)PMe₃]PF₆ (13)

Die Darstellung erfolgt ausgehend von 328 mg (0.5 mmol) **6** und 126.4 mg (0.5 mmol) AgPF₆ unter C₂H₄-Atmosphäre, analog wie für **11** beschrieben. Ockerfarbene Kristalle. Ausbeute 196 mg (56%). ³¹P-NMR (CD₃NO₂): δ -47.03(s). (Gef.: C, 25.38; H, 3.87; I, 18.30. C₁₅H₂₇F₆IOsP₂ ber.: C, 25.72; H, 3.89; I, 18.12%).

Reaktion von [(p-Cym)OsI(C₃H₆)PMe₃]PF₆ (15) mit PMe₃

Eine Lösung von 143 mg (0.2 mmol) **15** in 5 ml Aceton wird mit 0.1 ml (0.98 mmol) PMe₃ versetzt und 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und des überschüssigen Trimethylphosphans im Vakuum wird der Rückstand in 15 ml Aceton gelöst, die Lösung filtriert und auf ca. 5 ml eingeeengt. Zugabe von 30 ml Ether führt zur Bildung eines gelben Niederschlags, der ¹H-NMR-spektroskopisch als **9** identifiziert wird. Ausbeute 140 mg (93%).

Reaktionen der Komplexe [(p-Cym)OsX(C₂H₄)PR₃]PF₆ (13,14) mit PMe₃

Eine Lösung von 0.15 mmol **13** bzw. **14** in 3 ml Aceton wird mit 0.1 ml (0.98 mmol) PMe₃ versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und des überschüssigen Trimethylphosphans im Vakuum verbleibt ein gelber Rückstand, der aus CH₂Cl₂/Pentan umkristallisiert wird. Laut ¹H-NMR-Spektrum liegt, ausgehend von **13**, ein Gemisch von **9** und [(p-Cym)OsI(C₂H₄)PMe₃]PMe₃]PF₆ (**17**) bzw., ausgehend von **14**, ein Gemisch von [(p-Cym)OsCl(PMe₃)(PPh₃)]PF₆ (**16**) und [(p-Cym)OsCl(C₂H₄)PMe₃]PPh₃]PF₆ (**18**) vor. Trennversuche durch fraktionierte Kristallisation oder Chromatographie an Al₂O₃ (Woelm, neutral, Akt.stufe I) mit Aceton oder CH₂Cl₂ als Laufmittel blieben erfolglos. ¹H-NMR von **17**, in (CD₃)₂CO: δ(C₆H₄) 5.58(m, 2H) und 5.23(m, 2H); δ(Ring-CH₃) 2.21(s); δ(CHMe₂) 1.27(d) und 1.20(d), J(HH) jeweils 6.9 Hz; δ(PMe₃) 1.67(d), J(PH) 9.9 Hz; δ(C₂H₄) 1.87(d), J(PH) 14.1 Hz; Signale von CHMe₂ und C₂H₄PMe₃ überlappen, genaue Zuordnung nicht möglich. ¹H-NMR von **18**, in (CD₃)₂CO: δ(C₆H₄) 4.91(m, 2H) und 4.50(m, 2H); δ(CHMe₂) 2.45, Signal überlappt mit Signal der C₂H₄-Protonen; δ(Ring-CH₃) 1.84(s); δ(CHMe₂) 1.20(d, br), J(HH) 6.8 Hz; δ(PPh₃) 7.53(m); δ(C₂H₄) 2.53, Signal überlappt mit Signal des CHMe₂-Protons; δ(C₂H₄) 1.66(d), J(PH) 14.1 Hz.

*Reduktion der Komplexe **11**, **13** und **14** mit NaC₁₀H₈*

Zu einer Suspension von 0.25–0.35 mmol **11**, **13** oder **14** in 2 ml THF tropft man bei -78°C 1.45–2.05 ml einer 0.4 molaren Lösung von NaC₁₀H₈ in THF, die durch 12 h Rühren von 535 mg Naphthalin mit überschüssigem Natrium (Draht) in 10 ml THF hergestellt wird. Das Lösungsmittel wird sofort nach beendeter Zugabe im Vakuum entfernt und der braune Rückstand 10–15 min (nicht länger) im Hochvakuum getrocknet. Er wird danach mit 10 ml eines Gemisches aus Benzol/Pentan 3/1 extrahiert. Die Extraktionslösung wird filtriert und das Solvens im Vakuum entfernt. Man erhält ein gelbes bis braunes Produktgemisch, das extrem luftempfindlich ist und laut ¹H-NMR-Spektrum die Verbindungen (p-Cym)Os(L)PR₃ (**19–21**) enthält. Um Ausbeuteverluste zu vermeiden, wird es sofort weiter umgesetzt.

*Reduktion von **9** mit Natrium und katalytischen Mengen C₁₀H₈*

Eine Suspension von 225 mg (0.3 mmol) **9** in 2 ml THF wird mit 2 g Natriumdraht versetzt und auf -78°C gekühlt. Nach Zugabe von 5 mg Naphthalin wird die

Reaktionsmischung unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Sobald eine Grünfärbung der Lösung zu beobachten ist, wird rasch auf -78°C gekühlt und das überschüssige Natrium durch Abdekantieren entfernt. Die Lösung wird bei -78°C zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 10 ml kaltem Pentan extrahiert. Der hellbraun gefärbte Extrakt wird über Filterflocken filtriert und das Lösungsmittel vom Filtrat entfernt. Der verbleibende hellgelbe, etwas schmierige Feststoff (**25**) wird sofort weiter zu **27** umgesetzt.

Auf analoge Weise erhält man durch Reduktion von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ [10b] den Komplex $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{PMe}_3)_2$ (**26**), der mit NH_4PF_6 zu $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**28**) umgesetzt wird. Ausbeute an **28** ca. 10% (bez. auf $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$). Für $^1\text{H-NMR}$ -Daten siehe Tab. 3.

*Darstellung der Komplexe $[(p\text{-Cym})\text{OsH}(\text{L})\text{PR}_3]\text{PF}_6$ (**22–24**)*

Eine durch Reduktion von 0.25–0.35 mmol **11**, **13** oder **14** frisch hergestellte Lösung von **19**, **20** oder **21** in 3 ml THF wird bei -78°C mit 49–65 mg (0.3–0.4 mmol) NH_4PF_6 versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Der nach Zugabe von 20 ml Ether gebildete Niederschlag wird durch Abdekantieren von der überstehenden Lösung getrennt, dreimal mit je 5 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Feststoff wird in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (Woelm, neutral, Akt.stufe I, Füllhöhe 3 cm, Durchmesser der Säule 0.5 cm) chromatographiert. Das Eluat wird auf ca. 2 ml eingengt und das Konzentrat mit 10 ml Ether versetzt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, in 5 ml Aceton gelöst und die Lösung noch einmal unter den oben genannten Bedingungen chromatographiert. Nach Einengen des Eluats auf ca. 3 ml und Zugabe von 25 ml Ether bildet sich ein farbloser bis hellbrauner luftempfindlicher Feststoff, der dreimal mit je 5 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

22: Ausbeute 29 mg (17%; bez. auf **11**). Zers.Pkt. 99°C . IR (KBr): $\nu(\text{OsH})$ 2090, $\nu(\text{CO})$ 1965 cm^{-1} . $^{31}\text{P-NMR}$ (Aceton- d_6): δ $-36.85(\text{s}; \text{d in off-resonance}, J(\text{PH})$ 30.4 Hz). (Gef.: C, 28.91; H, 3.90; Os, 33.25. $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{OOSp}_2$ ber.: C, 29.27; H, 4.21; Os, 33.11%).

23: Ausbeute 42 mg (21%; bez. auf **13**). Zers.Pkt. 118°C . IR (KBr): $\nu(\text{OsH})$ 2080 cm^{-1} . $^{31}\text{P-NMR}$ (Aceton- d_6): δ $-34.44(\text{s}; \text{d in off-resonance}, J(\text{PH})$ 38.0 Hz). Gef.: C, 31.67; H, 5.00; Os, 33.15. $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{OSp}_2$ ber.: C, 31.36; H, 4.91; Os, 33.11%).

24: Ausbeute 53 mg (28%; bez. auf **14**). Zers.Pkt. 186°C . IR (KBr): $\nu(\text{OsH})$ 2095 cm^{-1} . $^{31}\text{P-NMR}$ (Aceton- d_6): δ 17.02(s; d in off-resonance, $J(\text{PH})$ 36.4 Hz). (Gef.: C, 47.41; H, 4.35. $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{F}_6\text{OSp}_2$ ber.: C, 47.37; H, 4.51%).

*Darstellung der Verbindungen $(p\text{-Cym})\text{Os}(\text{L})\text{PR}_3$ (**19–21**) aus **22–24***

Eine Lösung von 0.1 mmol **22**, **23** oder **24** in 2 ml THF wird bei Raumtemperatur portionsweise mit überschüssigem NaH (ca. 30 mg) versetzt. Nach beendeter Gasentwicklung wird die Lösung noch 5 min gerührt und danach das Solvens im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 10 ml Pentan extrahiert, die Pentanlösung filtriert, auf ca. 3 ml eingengt und auf -78°C gekühlt. Man erhält hellgelbe Kristalle, die äusserst luftempfindlich sind und sich bereits bei Raumtemperatur unter N_2 langsam zersetzen. **19** und **21** wurden daher nur NMR-spektroskopisch charakterisiert. Ausbeute 85–95%. **20**: Smp. 40°C (ab 25°C langsame Zersetzung). MS: m/e (I_r) 430 (80; M^+), 402 (33; $M^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 354 (21; $M^+ - \text{PMe}_3$), 296 (2; $M^+ - p\text{-Cym}$).

Darstellung von [(p-Cym)OsH(PMe₃)₂]PF₆ (27)

Eine durch Reduktion von 225 mg (0.3 mmol) **9** frisch hergestellte Lösung von **25** in 3 ml THF wird bei -78°C mit 54 mg (0.33 mmol) NH_4PF_6 versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgt analog wie für **22–24** beschrieben. Hellbrauner Feststoff. Ausbeute 22 mg (12%; bez. auf **9**). Zers.Pkt. 197°C . ^{31}P -NMR (Aceton- d_6): $\delta -47.52(\text{s}; \text{d in off-resonance, } J(\text{PH}) 36.0 \text{ Hz})$. (Gef.: C, 30.91; H, 5.28. $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{F}_6\text{OsP}_3$ ber.: C, 30.87; H, 5.34%).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich sind wir für die Massenspektren, Herrn Dr. W. Buchner für die ^{31}P -NMR-Spektren, Frau U. Neumann, Frau R. Schedl und Herrn C.P. Kneis für die Durchführung der Elementaranalysen und vor allem Frau G. Paul für hilfreiche experimentelle Mitarbeit sehr zu Dank verbunden. Ein besonderer Dank gilt den Firmen DEGUSSA und BASF für mehrere grosszügige Chemikalienspenden.

Literatur

- 1 R. Weinand und H. Werner, Chem. Ber., 119 (1986) 2055.
- 2 W.A.G. Graham, J. Organomet. Chem., 300 (1986) 81.
- 3 K. Roder und H. Werner, Angew. Chem., 99 (1987) 719; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 26 (1987) 686.
- 4 H. Kletzin und H. Werner, Angew. Chem., 95 (1983) 916; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 873.
- 5 H. Werner und K. Roder, J. Organomet. Chem., 281 (1985) C38.
- 6 R. Werner und H. Werner, Angew. Chem., 93 (1981) 826; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 20 (1981) 793.
- 7 (a) G. Winkhaus, H. Singer und M. Kricke, Z. Naturforsch. B, 21 (1966) 1109; (b) G. Winkhaus und H. Singer, J. Organomet. Chem., 7 (1967) 487.
- 8 M.A. Bennett und A.K. Smith, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1974) 233.
- 9 T. Arthur und T.A. Stephenson, J. Organomet. Chem., 208 (1981) 369.
- 10 (a) H. Werner und R. Werner, Angew. Chem., 90 (1978) 721; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 17 (1978) 683; (b) H. Werner und R. Werner, Chem. Ber., 115 (1982) 3766; (c) R. Werner und H. Werner, Chem. Ber., 115 (1982) 3781.
- 11 H. Werner und R. Werner, J. Organomet. Chem., 174 (1979) C63.
- 12 (a) H. Werner und R. Werner, Chem. Ber., 117 (1984) 142; (b) H. Werner, R. Werner und Ch. Burschka, Chem. Ber., 117 (1984) 152.
- 13 J.A. Cabeza und P.M. Maitlis, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1985) 573.
- 14 H. Werner und K. Zenkert, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1985) 1607.
- 15 K. Roder, Dissertation Universität Würzburg 1987.
- 16 (a) J.W. Kang, K. Moseley und P.M. Maitlis, J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 5970; (b) P.M. Maitlis, Acc. Chem. Res., 11 (1978) 301.
- 17 H. Kletzin, Dissertation Universität Würzburg 1984.
- 18 H. Günther, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973.
- 19 M.A. Bennett, T.W. Matheson, G.B. Robertson, A.K. Smith und P.A. Tucker, Inorg. Chem., 19 (1980) 1014.
- 20 R. Werner und H. Werner, Chem. Ber., 116 (1983) 2074.
- 21 H. Werner, K. Zenkert und R. Werner, Publikation in Vorbereitung; siehe auch: K. Zenkert, Dissertation Universität Würzburg 1987.