

Journal of Organometallic Chemistry, 362 (1989) 321–338
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09761

Studien zur C–H-Aktivierung

V *. Synthese, Eigenschaften und Reaktivität der Hydrido(methyl)osmium-Verbindungen



K. Roder und H. Werner *

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

(Eingegangen den 22. Dezember 1988)

Abstract

The hydrido(iodo)osmium complexes $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{I})(\text{PR}_3)$ (V–VIII) are prepared by reaction of $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2(\text{PR}_3)$ with zinc dust in methanol. The protonation of VI ($\text{R} = \text{Pr}^i$) with HBF_4 leads, possibly via a cationic $\text{Os}(\eta^2\text{-H}_2)$ intermediate, to the dinuclear compound $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{PPr}^i_3)\text{Os}(\mu\text{-I})_2(\text{BF}_4)_2]$ (IX). Treatment of VI, VII ($\text{R} = \text{OPr}^i$) and VIII ($\text{R} = \text{OMe}$) with CH_2N_2 in ether in presence of catalytic amounts of CuSO_4 gives the complexes $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsCH}_3(\text{I})(\text{PR}_3)$ (XI–XIII) which react either with NaBH_4 at -78°C ($\text{R} = \text{Pr}^i$) or with LiAlH_4 at room temperature ($\text{R} = \text{OPr}^i, \text{OMe}$) to produce the title compounds $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{CH}_3)(\text{PR}_3)$ (XIV–XVI). The reaction of XIV or $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsD}(\text{CH}_3)(\text{Pr}^i_3)$ (XIV- d_1) with $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$ gives the PF_6 salts of the cations $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{X})\text{H}\text{OsCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PPr}^i_2]^+$ (XVII: $\text{X} = \text{H}$; XVII- d_1 : $\text{X} = \text{D}$) in which a four-membered OsCCP heterocycle is present. The suggested intermediate $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsCH}_2\text{X}(\text{PPr}^i_3)]^+$ in this intramolecular C–H activation process is trapped with CO or C_2H_4 to form the corresponding carbonyl and ethylene derivatives XX and XXI, respectively. Deprotonation of XVII with NaH affords the neutral complex $\text{C}_6\text{H}_6(\text{CH}_3)\text{OsCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PPr}^i_2$ (XXII). Attempts to eliminate CH_4 from XIV or XV in benzene solution either thermally or photochemically failed. One-electron transfer reagents such as CuCl_2 or CuSO_4 (both containing water as solvate) react with XIV to give the heterometallic compounds XXIII and XXIV which probably contain the fragment $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{PPr}^i_3)\text{OsH}]$ as the building block. Some labeling experiments which could explain the mechanism of formation of these compounds are briefly outlined.

* Für IV. Mitteilung siehe Ref. 1. Die Ergebnisse sind Teil der Dissertation von K. Roder, Universität Würzburg 1987.

** Herrn Professor Dietmar Seyferth mit den besten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

Zusammenfassung

Die Hydrido(iodo)osmium-Komplexe $C_6H_6OsH(I)(PR_3)$ (V–VIII) werden durch Reaktion von $C_6H_6OsI_2(PR_3)$ mit Zinkstaub in Methanol hergestellt. Die Protonierung von VI ($R = Pr^I$) mit HBF_4 liefert, möglicherweise über eine $Os(\eta^2-H_2)$ -Zwischenstufe, die Zweikernverbindung $[C_6H_6(PPr^I_3)Os(\mu-I)]_2(BF_4)_2$ (IX). Bei der Behandlung von VI, VII ($R = OPr^I$) und VIII ($R = OMe$) mit CH_2N_2 in Ether in Gegenwart einer katalytischen Menge $CuSO_4$ entstehen die Komplexe $C_6H_6OsCH_3(I)(PR_3)$ (XI–XIII), die entweder mit $NaBH_4$ bei $-78^\circ C$ ($R = Pr^I$) oder mit $LiAlH_4$ bei Raumtemperatur ($R = OPr^I, OMe$) zu den Titelverbindungen $C_6H_6OsH(CH_3)(PR_3)$ (XIV–XVI) reagieren. Die Umsetzung von XIV oder von $C_6H_6OsD(CH_3)(Pr^I_3)$ (XIV- d_1) mit $[CPh_3]PF_6$ führt zur Bildung der PF_6 -Salze der Kationen $[C_6H_6(CH_2X)HOsCH_2CH(Me)PPr^I_2]^+$ (XVII: $X = H$; XVII- d_1 : $X = D$), in denen ein viergliedriger OsCCP-Heterocyclus vorliegt. Die vermutete Zwischenstufe $[C_6H_6OsCH_2X(PPr^I_3)]^-$ in diesem intramolekularen C–H-Aktivierungsprozeß kann mit CO oder C_2H_4 abgefangen werden, wobei sich die Carbonyl- bzw. Ethylen-Verbindungen XX und XXI bilden. Durch Deprotonierung von XVII mit NaH ist der Neutralkomplex $C_6H_6(CH_3)OsCH_2CH(Me)PPr^I_2$ (XXII) erhältlich. Versuche zur thermischen oder photochemischen Eliminierung von CH_4 aus XIV oder XV in benzolischer Lösung schlugen fehl. Einelektronen-Transfer-Reagenzien wie z.B. $CuCl_2$ oder $CuSO_4$ (beide mit Wasser als Solvat) reagieren mit XIV zu den heterometallischen Verbindungen XXIII und XXIV, die beide wahrscheinlich das Fragment $[C_6H_6(PPr^I_3)OsH]$ als Baustein enthalten. Einige Markierungsexperimente zur Klärung des Bildungsmechanismus dieser Verbindungen werden kurz diskutiert.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur intermolekularen C–H-Aktivierung aromatischer und aliphatischer Kohlenwasserstoffe hatten wir gefunden, daß der Dihydridoosmium-Komplex $C_6H_6OsH_2(PPr^I_3)$ im Gegensatz zu der homologen Rutheniumverbindung $C_6H_6RuH_2(PPr^I_3)$ photochemisch völlig inert ist [1]. Selbst bei Verwendung sehr energiereichen Lichts tritt in Benzol keine H_2 -Abspaltung und Bildung von $C_6H_6OsH(C_6H_5)(PPr^I_3)$ ein. Diese Verbindung ist allerdings nach der Chatt-Methode, d.h. durch Reduktion von $C_6H_6OsI_2(PPr^I_3)$ mit $NaC_{10}H_8$ in Benzol, erhältlich [1]. Ähnlich reaktionsträge wie $C_6H_6OsH_2(PPr^I_3)$ erwies sich auch der Carbonyl(phosphan)-Komplex $C_6H_6Os(CO)(PPr^I_3)$, der weder photochemisch noch thermisch unter Eliminierung von CO reagiert [2,3].

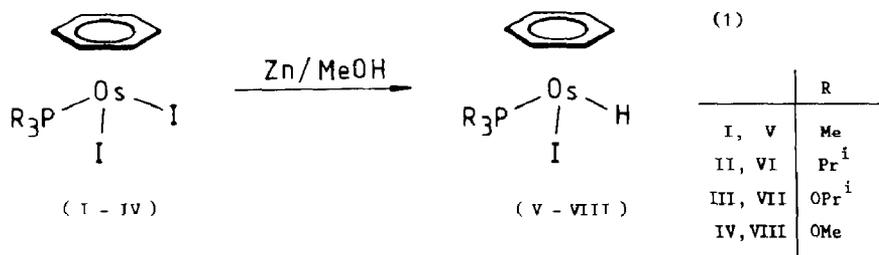
Diese Ergebnisse ließen uns nach einem alternativen Weg zur Erzeugung eines 16-Elektronen-Fragments der Zusammensetzung $[C_6H_6Os(PR_3)]$ suchen. Eine Möglichkeit schien uns die Verwendung einer Alkyl(hydrido)-Verbindung $C_6H_6OsH(R')(PR_3)$ als Ausgangssubstanz zu sein, da sowohl Jones und Feher [4] als auch Bergman und Mitarbeiter [5] gezeigt hatten, daß Rhodium- und Iridiumkomplexe des Typs $C_5Me_5MH(R')(PMe_3)$ ($M = Rh, Ir$; $R' =$ Alkyl oder Cycloalkyl) mit Aromaten zu entsprechenden Aryl(hydrido)metall-Verbindungen reagieren. Untersuchungen von Flood et al. hatten darüberhinaus bewiesen [6], daß eine Alkan-Abspaltung aus *cis*- $OsH(R')(PMe_3)_4$ (d.h. aus Verbindungen, die den Benzol-Komplexen $C_6H_6OsH(R')(PR_3)$ ähnlich sind) möglich ist und das dabei gebil-

dete 16-Elektronen-Fragment $[\text{Os}(\text{PMe}_3)_4]$ sich für eine intermolekulare C–H-Aktivierung eignet [7].

Wir berichten in der vorliegenden Arbeit über die Synthese und Eigenschaften der Komplexe $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{CH}_3)(\text{PR}_3)$, über ihr Verhalten gegenüber Elektrophilen und stellen einige hydridoverbrückte Heterometall-Zweikernverbindungen vor, die bei den Versuchen zur Abspaltung von CH_4 aus $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{CH}_3)(\text{PR}_3)$ mit Hilfe von Kupfer(II)-Salzen als Einelektronen-Transfer-Reagenzien entstehen. Über erste Resultate dieser Studie liegt bereits eine Kurzmitteilung vor [2].

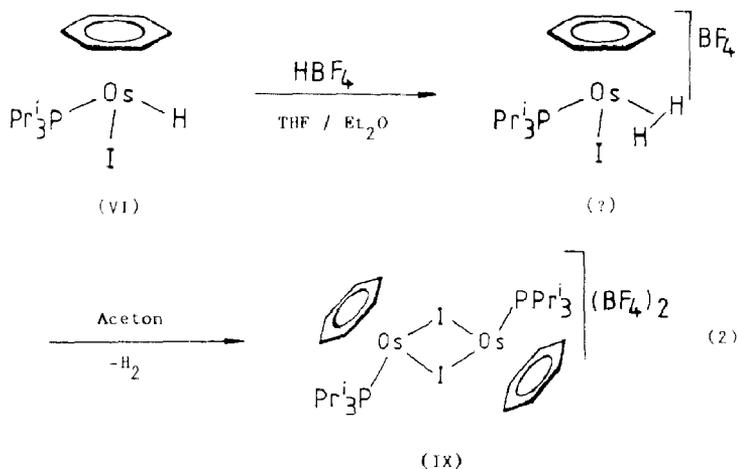
Synthese und Eigenschaften der Hydrido(iodo)-Komplexe $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{I})\text{PR}_3$

Für die selektive Substitution eines Iodid- gegen einen Hydrid-Liganden in den Verbindungen I–IV [1,3,8] wurde eine von Vitulli und Mitarbeitern [9] erstmals beschriebene Methode gewählt. Bei längerem Rühren oder bei Ultraschall-Bestrahlung einer Suspension von I–IV mit Zinkstaub in Methanol entstehen in unterschiedlichen (für $\text{R} = \text{Pr}^i$, OMe , OPr^i sehr guten) Ausbeuten die Hydrido(iodo)osmium(II)-Komplexe V–VIII, die nach chromatographischer Reinigung in Form gelber kristalliner Feststoffe isoliert werden. Sie sind weniger empfindlich als die entsprechenden Dihydrido-Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}_2(\text{PR}_3)$ [1] und können unter Argon längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden. Die spektroskopischen Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Charakteristisch in den ^1H -NMR-Spektren ist das Hydridsignal im Hochfeldbereich bei $\delta -9.75$ bis -10.70 , das aufgrund einer recht starken PH-Kopplung (42.0 bis 50.0 Hz) als Dublett erscheint. Analog ist auch das Signal der PR_3 -Liganden in den ^{31}P -NMR-Spektren unter off-resonance-Bedingungen in ein Dublett aufgespalten.



Eine Abspaltung von Iodwasserstoff aus V–VIII gelang nicht. Weder beim Erwärmen von Benzol-Lösungen auf 45°C in Gegenwart von Triethylamin noch beim Bestrahlen in C_6H_6 oder C_6D_6 (mit einer Philips-Lampe HPK 125 W) ließ sich die Bildung eines 16-Elektronen-Fragments $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{PR}_3)]$ bzw. einer daraus entstehenden Hydrido(phenyl)-Verbindung nachweisen. Die Komplexe V–VIII sind photochemisch offensichtlich ähnlich inert wie die Dihydrido-Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}_2(\text{PR}_3)$.

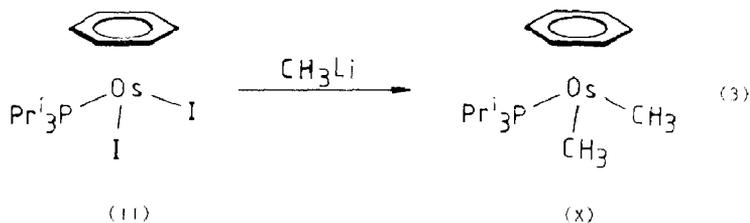
Die Protonierung von VI mit HBF_4 in THF/Ether führt möglicherweise zur Bildung eines kationischen $\text{Os}(\eta^2\text{-H}_2)$ -Komplexes. Der nach Gl. 2 primär erhaltene Feststoff reagiert bei Zugabe von Aceton- d_6 unter H_2 -Entwicklung (Nachweis durch GC) zu der Zweikernverbindung IX, die sehr ähnliche Eigenschaften wie andere bereits früher in unserem Arbeitskreis dargestellte Verbindungen der all-



gemeinen Zusammensetzung $[\text{C}_6\text{R}'_6(\text{PR}_3)_2\text{M}(\mu\text{-X})_2](\text{PF}_6)_2$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) [8,10] besitzt. Auch das IR-Spektrum des Intermediats gibt keine schlüssige Auskunft darüber, ob ein H_2 -Ligand vorliegt oder nicht. Morris et al. haben in jüngster Zeit durch Reaktion oktaedrischer Chloroosmium(II)-Verbindungen mit NaBPh_4 unter H_2 -Atmosphäre stabile kationische $\text{Os}(\eta^2\text{-H}_2)$ -Komplexe hergestellt und NMR-spektroskopisch charakterisiert [11].

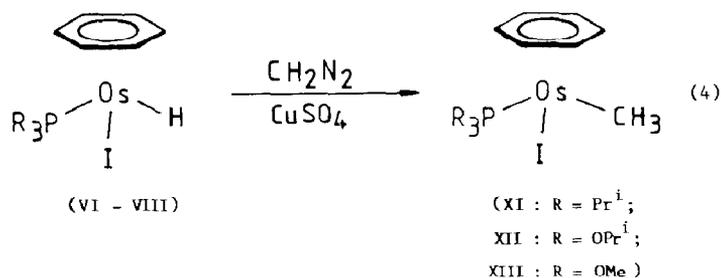
Darstellung von $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{CH}_3)_2(\text{PPr}^i_3)$ und $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsCH}_3(\text{I})(\text{PR}_3)$

Die als Vorstufen für die Hydrido(methyl)-Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{CH}_3)(\text{PR}_3)$ benötigten Iodo(methyl)-Derivate $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsCH}_3(\text{I})(\text{PR}_3)$ sollten am einfachsten aus I-IV und einem Äquivalent Methylolithium zugänglich sein. Diese Erwartung trifft jedoch nicht zu. Bei der exemplarisch durchgeführten Umsetzung von II mit CH_3Li im Molverhältnis 1/1 entsteht hauptsächlich der Dimethylosmium-Komplex $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{CH}_3)_2(\text{PPr}^i_3)$ (X), der chromatographisch von VI abgetrennt werden kann. Er entsteht nahezu quantitativ aus II und überschüssigem Methylolithium (siehe Gl. 3). Die analogen Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{CH}_3)_2(\text{CO})$ [3] und $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{CH}_3)_2(\text{PMe}_3)$ [12] wurden schon früher von uns synthetisiert und auch hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber Elektrophilen untersucht.



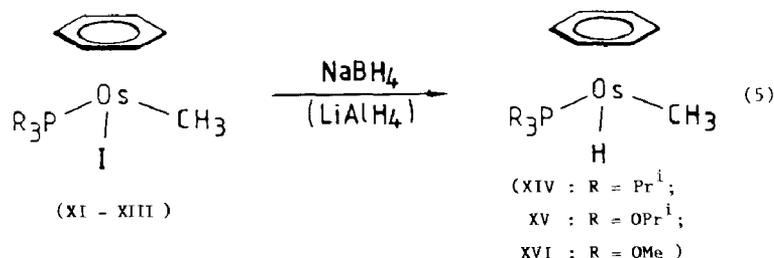
Die als Alternative verwendete Methode zur Darstellung von $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{CH}_3)(\text{PR}_3)$, nämlich die Insertion von CH_2 in die $\text{Os}-\text{H}$ -Bindung der Komplexe $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{I})(\text{PR}_3)$, verlief erfolgreich. Bei Zugabe einer etherischen Lösung von Diazomethan zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von VI-VIII in Gegenwart

katalytischer Mengen CuSO_4 bilden sich unter lebhafter Gasentwicklung die Hydrido(methyl)-Verbindungen XI–XIII (Gl. 4). Im Fall von XII und XIII ist die Ausbeute nahezu quantitativ. Auf ähnliche Weise, d.h. durch Einschlebung von CH_2 in die Metall-Hydrid-Bindungen von $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}_2(\text{PPr}^i_3)$, war uns kürzlich auch die Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CH}_3)_2(\text{PPr}^i_3)$ gelungen [13]. Die Komplexe XI–XIII sind orangefarbene, in Benzol gut und in Hexan mäßig lösliche Feststoffe, deren Zusammensetzung durch Elementaranalyse und Molmassebestimmung gesichert ist. Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten sind aus Tab. 1 zu entnehmen.



Synthese der Hydrido(methyl)-Komplexe $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{CH}_3)(\text{PR}_3)$

Für die Umwandlung der Iodo(methyl)- in die gesuchten Hydrido(methyl)-osmium(II)-Komplexe erwies sich in Abhängigkeit vom PR_3 -Liganden entweder NaBH_4 oder LiAlH_4 als Mittel der Wahl. Während die Triisopropylphosphan-Verbindung XIV ausgehend von XI und überschüssigem NaBH_4 in einem Ethanol/Hexan-Solvengemisch in ca. 70% Ausbeute entsteht, sind XII und XIII unter den gleichen Bedingungen gegenüber NaBH_4 inert. Erst bei Verwendung des stärkeren Hydrid-Donors LiAlH_4 (in Ether) findet eine Substitution statt, die allerdings nur in Ausbeuten von 15–25% zu den Komplexen XV und XVI führt. Diese sind, ebenso wie XIV, in Benzol und gesättigten Kohlenwasserstoffen gut löslich und fallen bei der Darstellung zumeist als gelbe luftempfindliche Öle an. Durch Abkühlen einer Hexan-Lösung auf -78°C können sie in kristalliner Form erhalten werden.



Die NMR-Daten von XIV–XVI sind ebenfalls in Tab. 1 angegeben. Bei einem Vergleich mit denjenigen der entsprechenden Iodo(methyl)-Verbindungen XI–XIII fällt auf, daß die Signale der metallgebundenen CH_3 - und C_6H_6 -Protonen nach höherem Feld verschoben sind, was vermutlich auf den entschirmenden Einfluß des Halogeno-Liganden zurückzuführen ist.

Ein Syntheseversuch von $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{CH}_3)(\text{PPr}^i_3)$ (XIV) ausgehend von $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{I})(\text{PPr}^i_3)$ (VI) lieferte kein befriedigendes Ergebnis. Nach Zugabe von Methylolithium zu VI in Toluol bei -78°C und langsamem Erwärmen auf Raum-

Tabelle 1

¹H- und ³¹P-NMR-Daten der Komplexe V–XVI (für IX in CD₃NO₂, sonst in C₆D₆ bzw. C₆H₆; ¹H: δ in ppm, TMS intern; ³¹P: δ in ppm, 85% H₃PO₄ extern; *J* in Hz)

Komplex	¹ H-NMR		³¹ P-NMR							
	δ(C ₆ H ₆) ^a	δ(PR ₃)	<i>J</i> (PH)	<i>J</i> (HH)	δ(OsH)	<i>J</i> (PH)	δ(OsCH ₃)	<i>J</i> (PH)	<i>J</i> (HH)	δ
V	4.84(dd) ^a	1.55(d)	10.2		-10.70(d)	44.0				-51.26(s) ^b
VI	5.04(s)	2.37(m) [PCH] 1.16(dd) [CH ₃]	13.6	6.6	-9.75(d)	42.0				18.59(s) ^b
VII	5.14(s)	5.07(m) [POCH] 1.34(d) [CH ₃]	12.0	6.0	-10.20(d)	50.0				85.63(s) ^b
VIII	5.05(s)	3.59(d)			-10.29(d)	48.0				100.00(s) ^b
IX	6.43(s)	2.97(m) [PCH] 1.37(dd) [CH ₃]	13.8	7.3						45.67(br)
X	4.74(s)	2.35(m) [PCH] 1.12(dd) [CH ₃]	12.0	6.0			^c			
XI	4.90(d) ^d	2.50(m) [PCH] 1.06(dd) [CH ₃]	12.4	7.1			2.03(d)	6.0		-10.70(s)
XII	5.04(d) ^d	0.97(dd) [CH ₃] 4.94(m) [POCH] 1.42(d) [CH ₃] 1.25(d) [CH ₃]	12.4	7.1			2.04(d)	7.5		75.16(s)
XIII	4.99(d) ^d	3.55(d)								
XIV	4.84(d) ^d	2.10(m) [PCH] 1.14(dd) [CH ₃] 1.12(dd) [CH ₃]	11.4	6.1						
XIV-d ₁	4.80(m)	2.10(m) [PCH] 1.19(dd) [CH ₃] 1.14(dd) [CH ₃]	12.4	7.1	-10.11(d)	42.0		7.0	1.7	83.41(s) 25.78(s) ^{b, c}
XV	4.94(m)	2.10(m) [PCH] 1.19(dd) [CH ₃] 1.14(dd) [CH ₃]	12.5	7.0			0.96(dd)	5.6		
XV	4.94(m)	4.87(m) [POCH] 1.35(d) [CH ₃]	12.6	7.2	-10.38(d)	48.4		6.0	1.2	101.47(s) ^b
XVI	4.90(m)	3.50(d)	12.0	6.0	-10.34(d)	48.0		5.6	1.6	

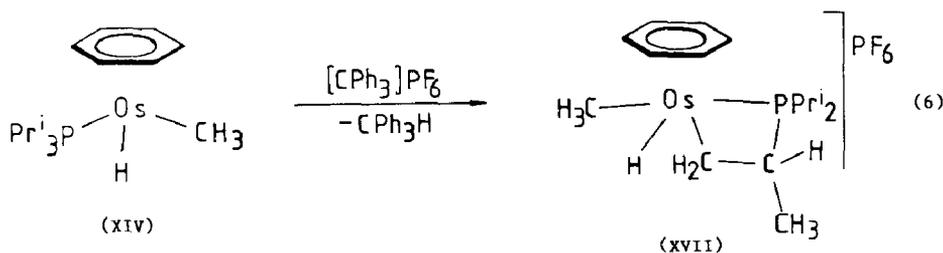
^a *J*(PH) = 1.0. *J*(HH) = 0.6 Hz. ^b In off-resonance Dublett. ^c Signal der beiden OsCH₃-Gruppen von Phosphansignalen verdeckt. ^d *J*(PH) 0.4 Hz. ^e ³¹P-NMR-Spektrum in C₆D₁₁CD₃. ^f In off-resonance Triplett.

temperatur erhält man eine goldgelbe Lösung, aus der nach Protolyse des überschüssigen CH_3Li mit Methanol ein gelbes Öl isoliert werden kann, das laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei Aromatenkomplexe mit Os-H-Bindungen enthält. Eine Trennung der thermolabilen Produkte ließ sich weder durch fraktionierte Tieftemperatur-Kristallisation noch durch Chromatographie an Al_2O_3 bei -20°C mit Hexan/Toluol als Laufmittel erreichen. Die Beobachtung, daß bei der Umsetzung des Gemisches mit CH_2I_2 hauptsächlich die Iodo(methyl)-Verbindung XI entsteht, weist darauf hin, daß das primär gebildete Produkt als Hauptkomponente den Hydrido(methyl)-Komplex XIV enthält. Die Darstellung nach Gl. 5 ist auf jeden Fall günstiger.

Reaktionen von $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{CH}_3)(\text{PPr}^i_3)$

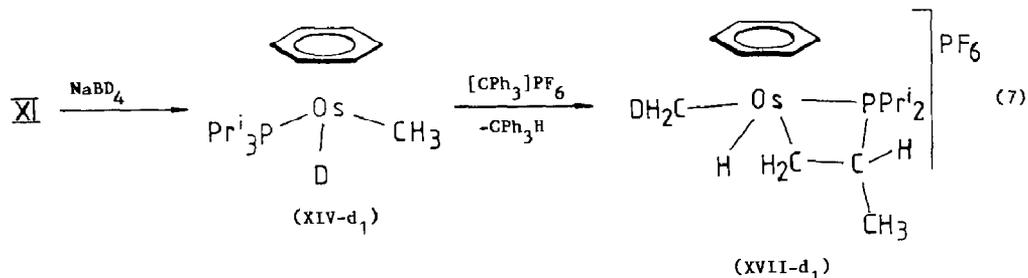
Im Gegensatz zu $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}_2(\text{PPr}^i_3)$, aus dem bei Umsetzung mit HBF_4 oder NH_4PF_6 Komplexsalze des Typs $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}_3(\text{PPr}^i_3)]\text{X}$ entstehen [14], reagiert die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{CH}_3)(\text{PPr}^i_3)$ (XIV) mit Brönsted-Säuren nicht zu einem entsprechenden Dihydrido(methyl)osmium(IV)-Kation $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}_2(\text{CH}_3)(\text{PPr}^i_3)]^+$. Gegenüber NH_4PF_6 ist XIV völlig inert. Die Einwirkung von etherischer HBF_4 auf XIV in Ether führt bei -78°C zur Bildung eines ockergelben Niederschlags, der laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Gemisch verschiedener Verbindungen enthält. Trennungsversuche brachten keinen Erfolg.

Eine eindeutige Reaktion findet bei Zugabe von $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$ zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von XIV in Dichlormethan statt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Ausfällen mit Ether wird ein cremefarbener Feststoff (XVII) isoliert, dem laut Elementaranalyse und spektroskopischen Daten die in Gl. 6 gezeigte Struktur zukommt. Das Auftreten nur eines Hydridsignals im Hochfeldbereich sowie nur eines einzigen Singulets (off-resonance: Dublett) im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum weist darauf hin, daß die Umsetzung von XIV mit $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$ diastereoselektiv verläuft und wahrscheinlich das sterisch am wenigsten gehinderte Teilchen, in dem die Methylgruppe am Ring-C-Atom vom koordinierten Benzol wegzeigt, gebildet wird. Bei der Photolyse von $\text{C}_6\text{H}_6\text{RuH}_2(\text{PPr}^i_3)$ entsteht der mit XVII vergleichbare Metalla-Heterocyclus $\text{C}_6\text{H}_6(\text{H})\text{RuCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PPr}^i_2$ im Diastereomerenverhältnis 70/30, wobei vermutlich auch hier das sterisch günstigere Molekül mit einer Vierring-Konstitution wie in XVII im Überschuß vorliegt [1].



Im Bereich von 1 bis 4 ppm zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von XVII ein recht kompliziertes Signalmuster (siehe Tab. 2). Die Protonen der CH_2 -Gruppe des Metalla-Heterocyclus ergeben zwei Signale bei deutlich unterschiedlicher chemischer Verschiebung, die durch PH- und HH-Kopplungen aufgespalten sind. Aufgrund des Ringschlusses sind die vier Methylgruppen der beiden Isopropylreste stereoche-

misch verschieden und ergeben daher vier Dubletts-von-Dubletts zwischen 1.07 und 1.58 ppm. Das Signal der metallgebundenen CH₃-Gruppe erscheint bei tieferem Feld. Das ¹H-NMR-Spektrum des aus C₆H₆OsD(CH₃)(PPrⁱ₃) (XIV-d₁) und [CPh₃]PF₆ erhaltenen Komplexes XVII-d₁ (Gl. 7) ist demjenigen von XVII sehr ähnlich und beweist, daß in dem Isotopomeren keine Os–D- sondern eine Os–H-Bindung vorhanden ist.



Bei den Reaktionen von XIV und XIV-d₁ mit [CPh₃]PF₆ entsteht als weiteres Produkt Triphenylmethan. Weder NMR-spektroskopisch noch massenspektrometrisch lassen sich CPh₃ oder CPh₃CH₃ nachweisen. Die Umsetzung von XIV mit [CPh₃]PF₆ in CD₂Cl₂ liefert ebenfalls nur CPh₃, so daß eine Beteiligung des Lösungsmittels an der Produktbildung auszuschließen ist.

Ein Vorschlag für den Bildungsmechanismus der Metalla-Heterocyclen XVII und XVII-d₁ ist in Schema 1 angegeben. Bezüglich des Primärschritts nehmen wir an, daß das Trityl-Kation entweder direkt an der Os–CH₃-Gruppe angreift und ein Hydridion abspaltet oder zunächst ein Einelektronen-Transfer stattfindet und sich durch eine nachfolgende Radikalreaktion CHPh₃ bildet. Obwohl in der entstehenden Hydrido- bzw. Deuterido(methylen)osmium-Zwischenstufe XVIII bzw. XVIII-d₁ das Metall eine 18-Elektronen-Konfiguration besitzt, d.h. elektronisch gesättigt ist, vermuten wir, daß die Os(=CH₂)X-Spezies mit den entsprechenden Methyltautomeren XIX und XIX-d₁ im Gleichgewicht stehen. Letztere stabilisieren sich in Abwesenheit einer Lewis-Base unter Cyclometallierung der Triisopropylphosphanliganden. Bei Gegenwart von CO oder Ethylen reagiert die Zwischenstufe XIX unter Addition der Lewis-Base und Bildung der Komplexsalze XX und XXI. Diese sind kristalline, luftstabile Feststoffe, die sehr ähnliche Eigenschaften wie ihre Analoga [C₆H₆OsCH₃(CO)(PMe₃)]PF₆ [15] und [C₆H₆OsCH₃(C₂H₄)(PMe₃)]PF₆ [16] haben.

Die in Schema 1 erwähnte Möglichkeit, daß die Reaktion von [CPh₃]⁺ mit dem Hydrido- bzw. Deuterido(methyl)-Komplex durch eine Einelektronen-Übertragung eingeleitet wird, findet in dem Vergleich der Cyclovoltammogramme von XIV und [CPh₃]PF₆ eine Stütze. Die Strom-Spannungskurve von XIV in einem 1/1-Gemisch von Benzol und Acetonitril läßt bei einem Spannungsvorschub von 100 mV/s und einer Empfindlichkeit von 20 µA eine irreversible Oxidation bei einem anodischen Spitzenpotential von +0.33 V erkennen. Dementsprechend findet man bei der kathodischen Rückführung des Potentials auf den Ausgangswert von –1.6 V nur Strommaxima bei –1.00 und –1.39 V, die auf elektroaktive Folgeprodukte zurückzuführen sind. Dies wird durch ein CV-Experiment im Potentialbereich von –1.6 bis 0 V belegt, das zeigt, daß keine Oxidation von XIV eintritt und keine Strompeaks im negativen Spannungsbereich auftreten. Das Redoxpotential von

Tabelle 2

¹H-NMR-Daten der Komplexe XVII, in CD₃NO₂, und XXII, in C₆D₆ (δ in ppm, TMS intern; J in Hz)

	XVII			XXII		
	δ	J(PH)	J(HH)	δ	J(PH)	J(HH)
C ₆ H ₆	6.15(s)			5.04(s)		
OsH	-12.87(dd)	23.2	4.9			
OsC(H)H	3.95(dd)	30.4	2.0	1.97(dd)	37.7	2.0
OsC(H)H	2.66(ddd)	6.6	2.0; 4.9	1.57(dd)	22.9	1.9
OsCH ₃	2.13(d)	8.1		2.17(d)	7.5	
C-CH(Me)-P	2.20(m)			1.69(m)		
C-CH(Me)-P	1.26(dd)	13.3	7.3	1.01(dd)	12.1	6.9
PCH(CH ₃) ₂	2.52(dsept)	10.6	7.2	1.80(dsept)	10.1	7.3
	2.22(dsept)	6.9	6.9	1.45(dsept)	6.2	6.9
PCH(CH ₃) ₂	1.97(dd)	21.3	7.2	1.19(dd)	13.3	6.9
	1.58(dd)	16.0	6.9	1.12(dd)	14.2	7.3
	1.50(dd)	18.7	7.3	1.06(dd)	16.5	7.3
	1.08(dd)	18.7	6.9	0.98(dd)	18.1	6.9

[CPh₃]PF₆ liegt unter gleichen Meßbedingungen bei +0.496 V, d.h. daß das Trityl-Kation ein besseres Oxidationsmittel als [C₆H₆OsH(CH₃)(PPr¹₃)]⁺ ist. Wie eine genaue Verfolgung des Cyclovoltammograms zeigt, sind auch hier die Reversibilitätskriterien nicht streng erfüllt, was mit einer teilweisen Dimerisierung der erzeugten Tritylradikale zusammenhängen könnte.

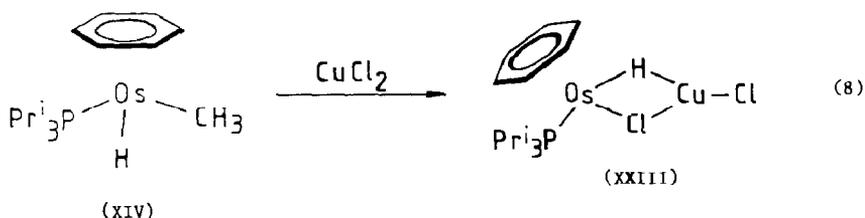
Durch Deprotonierung des in XVII vorliegenden Hydrido(methyl)-Kations mit NaH in THF ist die entsprechende Neutralverbindung XXII erhältlich (siehe Schema 1). Sie wurde als gelbes, äußerst luftempfindliches Öl isoliert und durch das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum charakterisiert. Eine Reihe von Ähnlichkeiten zu den Daten von XVII (siehe Tab. 2) ist offensichtlich. Eine thermische oder photochemische Übertragung der metallgebundenen Methylgruppe auf das Kohlenstoffatom der Ring-CH₂-Gruppe unter Ringöffnung und Bildung eines 16-Elektronen-Fragments [C₆H₆Os(PPr¹₂CH(Me)Et)] gelingt nicht. Auch bei längerem Bestrahlen in Benzol läßt sich kein Hydrido(phenyl)-Komplex C₆H₆OsH(C₆H₅)(PPr¹₂R) (R = CH(Me)Et) nachweisen.

Versuche zur CH₄-Abspaltung aus C₆H₆OsH(CH₃)(PR₃)

Für die Versuche zur Erzeugung eines 16-Elektronen-Fragments [C₆H₆Os(PR₃)] aus einer Hydrido(methyl)osmium-Vorstufe wurden exemplarisch die Komplexe C₆H₆OsH(CH₃)(PPr¹₃) (XIV) und C₆H₆OsH(CH₃)[P(OPr¹)₃] (XV) als Testsubstanzen verwendet. Benzol-Lösungen von XIV und XV sind bei Raumtemperatur über Tage stabil. Beim Erwärmen auf 60–70 °C nimmt die Konzentration der Edukte langsam ab, ohne daß die Bildung einer entsprechenden Hydrido(phenyl)-Verbindung C₆H₆OsH(C₆H₅)(PR₃) nachzuweisen wäre. Für R = Pr¹ ist ein solches Produkt bekannt [1]. Auch bei der Photolyse einer Lösung von XIV in C₆H₆ ist keine CH₄-Abspaltung unter nachfolgender Addition des Benzols zu beobachten. Es tritt lediglich Zersetzung ein. Die hierdurch angezeigte geringe Tendenz der Komplexe C₆H₆OsH(CH₃)(PR₃) zur reduktiven Eliminierung entspricht dem Verhalten von C₅Me₅IrH(CH₃)(PMe₃) [5], nicht jedoch dem anderer Hydrido(methyl)-

Verbindungen des Eisens [18], Osmiums [19] und Rhodiums [20] und könnte auf eine recht hohe Os-H- und/oder Os-CH₃-Bindungsenergie zurückzuführen sein (siehe hierzu [17]).

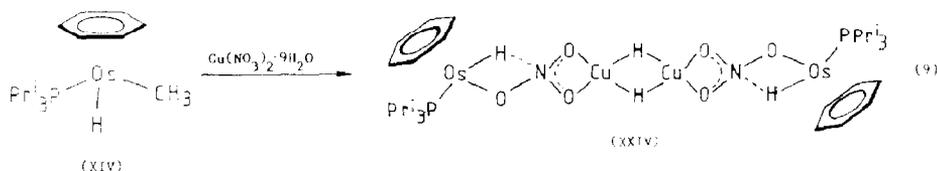
Die Beobachtung, daß das beim Elektronenstoß im Massenspektrometer erzeugte Molekülion von XIV sehr leicht CH₄ verliert, veranlaßte uns weiterhin, auf chemischem Wege das Teilchen [C₆H₆OsH(CH₃)(PPrⁱ₃)]⁺ zu erzeugen und dieses hinsichtlich seiner Fähigkeit zu einer C-H-Aktivierung zu testen. Auf die Möglichkeit der Oxidation von XIV zu dem entsprechenden Radikalkation hatten die oben schon erwähnten cyclovoltammetrischen Messungen aufmerksam gemacht. Tatsächlich beobachtet man bei Zugabe von CuCl₂ (entwässert, Restwassergehalt laut TG 2%), zu einer benzolischen Lösung von XIV sofort eine kräftige Gasentwicklung, die nach wenigen Minuten beendet ist. Bei dem Gas handelt es sich um Methan (Nachweis durch GC und ¹H-NMR). Ethan, Methylchlorid und H₂ sind nicht nachweisbar. Das ¹H-NMR-Spektrum des gebildeten Produktes zeigt ein neues Hydridsignal bei δ -12.28, das bei deutlich höherem Feld als dasjenige von XIV (δ -10.11) liegt, allerdings nicht demjenigen von C₆H₆OsH(C₆H₅)(PPrⁱ₃) (δ -9.92) [1] entspricht. Laut Elementaranalyse ist ein Os-Cu-Zweikernkomplex der Zusammensetzung C₆H₆(PPrⁱ₃)Os(μ-H)(μ-Cl)CuCl (XXIII) entstanden (siehe Gl. 8), der vermutlich ähnlich wie die Verbindung C₆H₆(PPrⁱ₃)Ru(μ-H)₂CuCl [14a] aufgebaut ist.



Das Lösungsmittel ist an der Bildung des Zweikernkomplexes wahrscheinlich nicht beteiligt, das auch in C₆D₆ XXIII und nicht C₆H₆(PPrⁱ₃)Os(μ-D)(μ-Cl)CuCl entsteht. Das Isotopomer XXIII-d₁ bildet sich jedoch glatt aus XIV-d₁ und CuCl₂ in Benzol. Als gasförmiges Produkt ist auch hier nur CH₄ nachweisbar. Wir nehmen an, daß bei der Einwirkung von CuCl₂ auf XIV bzw. XIV-d₁ zwar primär der erwartete Einelektronen-Transfer von der Osmiumverbindung auf das Kupferchlorid stattfindet, danach aber nicht *intramolekular* sondern *intermolekular* (unter Beteiligung des Restwassers oder des Lösungsmittels) Methan abgespalten wird und das [C₆H₆OsH(PPrⁱ₃)]-Fragment sich durch Addition von CuCl₂ (bzw. [CuCl₂]⁻) stabilisiert. Auf die Tatsache, daß Organometallkomplexe in vielen Fällen gute Elektronen-Donoren sind, hat unlängst erst wieder Kochi aufmerksam gemacht [21].

Auch bei der Umsetzung einer benzolischen Lösung von XIV mit wasserhaltigem Kupfer(II)nitrat findet spontan eine Gasentwicklung (CH₄) statt, die zugleich von der Bildung eines Niederschlags begleitet ist. Dieser läßt sich eindeutig als Cu₂O identifizieren. Aus der Reaktionslösung wird ein beigefarbener Feststoff isoliert, der laut Elementaranalyse die Zusammensetzung C₆H₆OsH₂(PPrⁱ₃) · CuNO₃ (XXIV) besitzt. Da die Intensität des Hydridsignals bei δ -7.22 *einem* Proton (und nicht zwei) pro Benzolring entspricht, liegt vermutlich in der Heterometallverbindung nicht die Baueinheit C₆H₆(PPrⁱ₃)OsH₂, sondern wie in XXIII das Fragment [C₆H₆(PPrⁱ₃)OsH] vor, das über ein Sauerstoffatom des Nitrats mit dem Kupfer

verknüpft ist. Mit der gebotenen Vorsicht schlagen wir daher eine Struktur, wie in Gl. 9 gezeigt, vor, weisen jedoch darauf hin, daß ein Signal für die Brückenprotonen der $\text{Cu}(\mu\text{-H})_2\text{Cu}$ -Einheit nicht zu beobachten ist. Möglicherweise ist es von den Signalen der Phosphanprotonen verdeckt, da z.B. in dem Komplex $\{(\text{tripod})\text{CuH}\}_2$ ($\text{tripod} = \text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$), der auch eine $\text{Cu}(\mu\text{-H})_2\text{Cu}$ -Baugruppe enthält, das entsprechende Signal bei $\delta +1.83$ erscheint [22]. Wie das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von XXIV zeigt, sind die Methylgruppen des Phosphanliganden wie in XIV prochiral, was mit dem Strukturvorschlag übereinstimmt.



Versuche zur Klärung des Bildungsmechanismus von XXIV haben zu dem Ergebnis geführt, daß der am Osmium gebundene Hydridligand sehr wahrscheinlich aus dem Kristallwasser des Kupfer(II)nitrats stammt. Sowohl bei der Reaktion von XIV mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in C_6D_6 als auch bei derjenigen von XIV- d_1 unter gleichen Bedingungen entsteht XXIV, während als gasförmige Produkte CH_4 bzw. CH_3D nachzuweisen sind. Konsequenterweise findet zwischen XIV und wasserfreiem $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (hergestellt aus Cu und N_2O_4 bei -15°C) keine Umsetzung statt, d.h. beide Verbindungen liegen auch nach zweitägigem Rühren in C_6D_6 unverändert nebeneinander vor. Die ursprünglich naheliegende Vermutung, daß auf dem Weg von XIV (bzw. XIV- d_1) zu XXIV das Fragment $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{PPr}^i_3)]$ auftritt, konnten wir nicht bestätigen. Bei der Reaktion von XIV mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in einer CO-Atmosphäre entsteht ebenfalls der Os-Cu-Zweikernkomplex und nicht die schon früher beschriebene Verbindung $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{CO})(\text{PPr}^i_3)$ [3].

Auch bei Einwirkung anderer Oxidationsmittel auf XIV ließ sich kein schlüssiger Beweis für die intermediäre Bildung einer zur C-H-Aktivierung geeigneten Zwischenstufe finden. Die Umsetzung von XIV mit Bleitetraacetat in Benzol liefert über eine NMR-spektroskopisch nachweisbare Hydridometall-Zwischenstufe [$\delta -7.5(\text{d})$, $J(\text{PH}) = 44.0$ Hz] schließlich die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{OCOCH}_3)_2(\text{PPr}^i_3)$, die bereits auf anderem Wege erhalten wurde [23]. Auf ähnliche Weise entsteht aus XIV und $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ der η^2 -Sulfato-Komplex $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\eta^2\text{-O}_2\text{SO}_2)(\text{PPr}^i_3)$, der auch aus $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2(\text{PPr}^i_3)$ (II) und Ag_2SO_4 zugänglich ist [23]. Als gasförmige Produkte bilden sich bei der Reaktion von XIV mit wasserhaltigem Cer(IV)sulfat H_2 und CH_4 (Nachweis durch GC). Gegenüber wasserfreiem $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ist XIV inert. Die Umsetzung von XIV mit $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{BF}_4$ in Benzol führt unter lebhafter Gasentwicklung (CH_4) zu Ferrocen und einem schwerlöslichen öligen Produkt, dessen genaue Zusammensetzung nicht bekannt ist. Es enthält geringe Mengen $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}_2(\text{PPr}^i_3)$ [1], jedoch kein $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PPr}^i_3)$.

Als Fazit dieser Untersuchungen ist festzuhalten, daß die in dieser Arbeit vorgestellten Hydrido(methyl)osmium(II)-Verbindungen vermutlich keine geeigneten Vorstufen zur Erzeugung eines reaktiven, zur C-H-Aktivierung fähigen Intermediats der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{L})]$ sind. Vielversprechender scheinen in dieser Hinsicht Komplexe wie z.B. $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)$ [24] als Ausgangssubstanzen zu sein, die bei Tieftemperatur-Photolyse selbst mit gesättigten

Kohlenwasserstoffen reagieren. Über die Ergebnisse dieser Studien werden wir demnächst ausführlich berichten [25].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (Argon) und in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen $C_6H_6OsI_2(PR_3)$ (I–IV) erfolgte nach Literaturangaben [1,3,8]. Die Bestrahlungen wurden, wenn nicht anders vermerkt, mit einer Quecksilberdampfampe Philips HPK 125 W durchgeführt. Schmelzpunktsbestimmungen durch DTA. Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden mit einem Gerät PAR 170 der Firma Princeton Applied Research durchgeführt, wobei als Arbeitselektrode eine Platinelektrode, als Gegenelektrode ein Wolframstift und als Referenzelektrode eine Ag/AgCl-Elektrode verwendet wurde. Als Leitsalz diente $[NBu^n_4]BF_4$.

Darstellung der Verbindungen $C_6H_6OsH(I)(PR_3)$ (V–VIII)

Eine Lösung bzw. Suspension von I–IV in Methanol (für genaue Angaben siehe Tab. 3) wird mit Zinkstaub (ca. 200–300 mg) versetzt und längere Zeit kräftig gerührt oder in einem Ultraschallbad bestrahlt. Das Reaktionsgemisch wird zur Trockne gebracht und der Rückstand mehrmals mit Benzol extrahiert. Der Extrakt wird filtriert, das Filtrat im Vakuum auf ca. 5 ml eingengt und das Konzentrat über Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe III) mit Benzol als Laufmittel chromatographiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man gelbe, kristalline Feststoffe.

$C_6H_6OsH(I)(PMe_3)$ (V): Schmp. $133^\circ C$ (Zers.) (Gef.: C, 22.46; H, 3.17. $C_9H_{16}IOsP$ ber.: C, 22.89; H, 3.41%). IR (KBr): $\nu(OsH)$ 2020 cm^{-1} .

$C_6H_6OsH(I)(PPr^i_3)$ (VI): Schmp. $139^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 31.99; H, 5.05; I, 23.10. $C_{15}H_{28}IOsP$ ber.: C, 32.38; H, 5.07; I, 22.81%). IR (KBr): $\nu(OsH)$ 2070 cm^{-1} .

$C_6H_6OsH(I)[P(OPr^i)_3]$ (VII): Schmp. $113^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 30.15; H, 4.85; I, 21.11. $C_{15}H_{28}IO_3OsP$ ber.: C, 29.81; H, 4.67; I, 20.11%). MS (70 eV): m/z (%) 606 (100; M^+), 397 (81; $M^+ - H - P(OPr^i)_3$). IR (KBr): $\nu(OsH)$ 2045 cm^{-1} .

$C_6H_6OsH(I)[P(OMe)_3]$ (VIII): Schmp. $108^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 21.16; H, 3.28; I, 24.65. $C_9H_{16}IO_3OsP$ ber.: C, 20.78; H, 3.10; I, 24.39%). MS (70 eV): m/z (%) 522 (72; M^+), 490 (54; $M^+ - MeOH$), 397 (100; $M^+ - H - P(OMe)_3$), 395 (80; $M^+ - I$). IR (KBr): $\nu(OsH)$ 2040 cm^{-1} .

Tabelle 3

Synthesebedingungen für die Verbindungen V–VIII

Edukt E	Menge E (mg (mmol))	MeOH (ml)	Zeit	Ausbeute (mg (%))
I	200 (0.33)	40	4 d	8 (5)
II	216 (0.32)	40	11 h	126 (71)
III	200 (0.27)	10	5 h	138 (85)
IV	200 (0.31)	15	12 h	141 (88)

Darstellung von $[C_6H_6(PPr^i)_3Os(\mu-I)]_2(BF_4)_2$ (IX)

Eine Lösung von 72 mg (0.13 mmol) VI in 2 ml THF wird bei $-78^\circ C$ mit 20 μ l (0.13 mmol) 50%iger BF_4 in Ether versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei tritt eine Farbänderung von Gelb nach Rot ein. Es scheidet sich ein Niederschlag ab, dessen Bildung durch Zugabe von Ether vervollständigt wird. Er wird abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält einen hellbraunen, mikrokristallinen Feststoff. Ausbeute 64 mg (76%). (Gef.: C, 28.48; H, 4.55; I, 20.02. $C_{30}H_{54}B_2F_8I_2Os_2P_2$ ber.: C, 28.05; H, 4.24; I, 19.76%.)

Darstellung von $C_6H_6Os(CH_3)_2(PPr^i)_3$ (X)

Eine Suspension von 125 mg (0.18 mmol) II in 5 ml Benzol wird mit 1.14 ml (0.73 mmol) 0.64 molarer Methyllithium-Lösung in Ether versetzt und 10 min gerührt. Die klare orangegelbe Lösung wird zur Trockne gebracht und mit 2 ml Hexan versetzt. Zur Hydrolyse des überschüssigen Methyllithium wird vorsichtig desaktiviertes Al_2O_3 (Aktivitätsstufe V) hinzugegeben und das Gemisch nach beendeter Gasentwicklung auf eine Säule mit Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe III) aufgebracht. Nach Chromatographie mit Hexan erhält man eine gelbe Fraktion, von der das Solvens im Vakuum entfernt wird. Es verbleibt ein hellgelber, nur wenig luftempfindlicher Feststoff. Ausbeute 68 mg (80%). (Gef.: C, 44.48; H, 7.59; Os, 41.30. $C_{17}H_{33}OsP$ ber.: C, 44.52; H, 7.25; Os, 41.47%.)

Darstellung der Verbindungen $C_6H_6OsCH_3(I)(PR^i)_3$ (XI–XIII)

Eine Suspension von 0.35 mmol VI–VIII in 7.5 ml Ether wird bei $0^\circ C$ mit 7.5 ml einer 0.5 molaren Lösung von CH_2N_2 in Ether versetzt. Nach Zugabe von ca. 10 mg $CuSO_4$ (wasserfrei) tritt eine heftige Gasentwicklung sowie eine allmähliche Farbänderung von Gelb nach Orange ein. Die Lösung wird 1 h bei $0^\circ C$ gerührt, danach langsam auf Raumtemperatur erwärmt und im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in 5 ml Benzol gelöst und die Lösung filtriert. Das auf ca. 1 ml eingeeengte Filtrat wird zur Reinigung über Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe III) mit Benzol als Laufmittel chromatographiert. Das Eluat wird zur Trockne gebracht, der orangegelbe Rückstand mit kaltem Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

$C_6H_6OsCH_3(I)(PPr^i)_3$ (XI): Ausbeute 156 mg (78%). Schmp. $125^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 33.89; H, 5.55; I, 22.50. $C_{16}H_{30}IO_3OsP$ ber.: C, 33.69; H, 5.30; I, 22.25%). MS (70 eV): m/z (%) 572 (8; M^+), 557 (12; $M^+ - CH_3$), 397 (13; $M^+ - CH_3 - PPr^i_3$).

$C_6H_6OsCH_3(I)[P(OPr^i)_3]$ (XII): Ausbeute 188 mg (87%). Schmp. $138^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 31.38; H, 5.10; I, 20.78. $C_{16}H_{30}IO_3OsP$ ber.: C, 31.07; H, 4.89; I, 20.52%). MS (70 eV): m/z (%) 620 (76; M^+), 605 (67; $M^+ - CH_3$), 397 (100; $M^+ - CH_3 - P(OPr^i)_3$).

$C_6H_6OsCH_3(I)[P(OMe)_3]$ (XIII): Ausbeute 80 mg (43%). Schmp. $108^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 22.78; H, 3.50; I, 24.01. $C_{10}H_{18}IO_3OsP$ ber.: C, 22.48; H, 3.40; I, 23.75%). MS (70 eV): m/z (%) 536 (55; M^+), 521 (100; $M^+ - CH_3$), 397 (52; $M^+ - CH_3 - P(OMe)_3$).

Darstellung von $C_6H_6OsH(CH_3)(PPr^i)_3$ (XIV)

(a) Eine Suspension von 170 mg (0.30 mmol) XI in 6 ml Ethanol/Hexan (1/1) wird bei $-78^\circ C$ mit 50 mg (1.32 mmol) $NaBH_4$ versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 1.5 h Rühren wird das Solvens im Vakuum

entfernt und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Die Hexan-Lösung wird filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht. Es verbleibt ein gelbes Öl, das auch nach längerem Stehen nicht kristallisiert. Ausbeute 89 mg (67%). (Gef.: C, 42.77; H, 6.97; Os, 42.55. $C_{16}H_{31}OsP$: ber.: C, 43.22; H, 7.03; Os, 42.78%). MS (70 eV): m/z (%) 430 (65; $M^+ - CH_4$), 16 (16; CH_4^+).

(b) Eine Lösung von 109 mg (0.20 mmol) VI in 5 ml Toluol wird bei $-78^\circ C$ langsam mit 10 ml (5.0 mmol) einer 0.5 molaren Lösung von Methyllithium in Ether versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch 30 h gerührt, überschüssiges Methyllithium vorsichtig mit Methanol zerstört und das Solvens im Vakuum entfernt. Es verbleibt ein gelber, öliges Rückstand, der in ca. 10 ml Hexan gelöst wird. Die Lösung wird filtriert, das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand 1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Als Hauptprodukt ist XIV nachweisbar. Zur Umwandlung in XI wird der Rückstand in 2 ml THF gelöst, die Lösung bei $-78^\circ C$ mit 0.2 ml (2.5 mmol) CH_2I_2 versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 1 h Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das verbleibende Öl in 1 ml Benzol gelöst und die Lösung über Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) mit Benzol chromatographiert. Aus der orangefarbenen Fraktion wird nach Abziehen des Solvens ein orangegelber Feststoff isoliert, der 1H -NMR-spektroskopisch als XI identifiziert wird. Ausbeute 21 mg (18%, bezogen auf VI).

Darstellung von $C_6H_6OsH(CH_3)[P(OPr^i)_3]$ (XV)

Eine Lösung von 100 mg (0.16 mmol) XII in 6 ml Ether/Hexan (1/1) wird bei Raumtemperatur mit 18 mg (0.48 mmol) $LiAlH_4$ versetzt und 20 h gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 10 ml Hexan extrahiert. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht. Man erhält ein gelbes Öl, das auch nach längerem Stehen nicht kristallisiert. Ausbeute 20 mg (26%). (Gef.: C, 38.90; H, 6.23; Os, 38.61. $C_{16}H_{31}O_3OsP$ ber.: C, 39.01; H, 6.34; Os, 38.61%).

Darstellung von $C_6H_6OsH(CH_3)[P(OMe)_3]$ (XVI)

Ausgehend von 140 mg (0.26 mmol) XIII, analog wie für XV beschrieben. Reaktionszeit 4 h. Hellgelbes Öl. Ausbeute 16 mg (15%). Die Charakterisierung erfolgte durch das 1H -NMR-Spektrum (Tab. 1).

Darstellung von $C_6H_6OsD(CH_3)(PPr^i)_3$ (XIV-d₁)

Eine Suspension von 176 mg (0.31 mmol) XI in 5 ml Ethanol wird bei $-78^\circ C$ mit 50 mg (1.19 mmol) $NaBD_4$ versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für XIV beschrieben. Ausbeute 114 mg (83%). Charakterisierung durch das 1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum (Tab. 1).

Darstellung von $[C_6H_6(CH_3)H\overline{OsCH_2CH(Me)PPr^i}_2]PF_6$ (XVII)

Eine Lösung von 129 mg (0.29 mmol) XIV in 3 ml Ether wird bei $-78^\circ C$ mit einer äquimolaren Menge $[CPh_3]PF_6$ (112 mg, 0.29 mmol) in 3 ml CH_2Cl_2 versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei ist eine Farbvertiefung von Gelb nach Braun zu beobachten. Nach 1 h Rühren bei $25^\circ C$ wird die Suspension auf ca. 2 ml eingengt und durch Zugabe von Ether ein Niederschlag gefällt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der Rückstand dreimal mit je 10 ml Ether

gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die abdekantierte Lösung und die Etherextrakte werden vereinigt und zur Trockne gebracht. Der verbleibende Feststoff wird als CPh_3 (MS) identifiziert. Die Reinigung des mit Ether gefällten Rückstandes erfolgt durch Chromatographie an Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe I) mit Aceton als Laufmittel. Das Eluat wird auf ca. 2 ml eingengt, mit Ether versetzt und der gebildete beigefarbene Niederschlag nach mehrmaligem Waschen mit Ether im Vakuum getrocknet. Ausbeute 82 mg (48%). Zers. Pkt. 123°C . (Gef.: C, 32.22; H, 4.68. $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{OsP}_2$ ber.: C, 32.56; H, 5.14%). IR (KBr): $\nu(\text{OsH})$ 1980 cm^{-1} . ^{31}P -NMR (Aceton- d_6): δ 30.83 (s; d in off-resonance).

Darstellung von $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{D})\text{H}\overline{\text{OsCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PPr}^i_2}]\text{PF}_6$ (XVII- d_1)

Ausgehend von 160 mg (0.36 mmol) XIV- d_1 und 139 mg (0.36 mmol) $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$ in 10 ml Ether/ CH_2Cl_2 (1/1), analog wie für XVII beschrieben. Ausbeute 96 mg (45%). Charakterisierung durch ^1H -NMR-Spektrum [$\delta(\text{OsH})$ $-12.87(\text{dd})$, $J(\text{PH}) = 23.6$, $J(\text{HH}) = 5.0$ Hz; zum Vergleich mit XVII siehe Tab. 2].

Darstellung der Komplexe $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsCH}_3(\text{L})(\text{PPr}^i_3)]\text{PF}_6$ (XX, XXI)

In einem Schlenkrohr mit Gaseinleitungsrohr wird eine Lösung von 111 mg (0.25 mmol) XIV in 3 ml Ether bei -78°C zunächst mit CO bzw. C_2H_4 gesättigt, danach mit 97 mg (0.25 mmol) $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$ in 3 ml CH_2Cl_2 versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Aufarbeitung wie für XVII beschrieben (aber: Chromatographie an Al_2O_3 , Aktivitätsstufe V, mit Aceton als Laufmittel) erhält man einen gelben (XX) bzw. beigefarbenen (XXI) Feststoff.

$[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsCH}_3(\text{CO})(\text{PPr}^i_3)]\text{PF}_6$ (XX). Ausbeute 103 mg (67%). Zers. Pkt. 82°C . (Gef.: C, 33.40; H, 4.74; Os, 30.90. $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{OOSp}_2$ ber.: C, 33.12; H, 4.90; Os, 30.84%). IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1976 cm^{-1} . ^1H -NMR (CD_3NO_2): δ 6.43(m) [6H; C_6H_6], 2.57(m) [3H; PCH], 1.27(dd), $J(\text{PH}) = 15.0$, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz [18H; PCHCH $_3$], 0.88(d), $J(\text{PH}) = 4.2$ Hz [3H; OsCH_3]. ^{31}P -NMR (CD_3NO_2): δ 19.07(s).

$[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsCH}_3(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPr}^i_3)]\text{PF}_6$ (XXI). Ausbeute 97 mg (63%). Zers. Pkt. 191°C . (Gef.: C, 34.62; H, 5.24. $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{F}_6\text{OsP}_2$ ber.: C, 35.06; H, 5.56%). ^1H NMR (CD_3NO_2): δ 6.27(m) [6H; C_6H_6], 2.60(m) [3H; PCH], 1.23(m) [18H; PCHCH $_3$], 1.02(d), $J(\text{PH}) = 5.0$ Hz [3H; OsCH_3]. ^{31}P -NMR (CD_3NO_2): δ 11.10(s).

Darstellung von $\text{C}_6\text{H}_6(\text{CH}_3)\overline{\text{OsCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{PPr}^i_2}$ (XXII)

Eine Suspension von 163 mg (0.28 mmol) XVII in 4 ml THF wird bei Raumtemperatur mit einem Überschuß NaH (3 Spatelspitzen) versetzt. Man beobachtet eine Gasentwicklung und die Bildung eines hellbraunen Niederschlages. Nach 1 h Rühren wird das Solvens entfernt und der braune Rückstand mit Hexan extrahiert. Die Hexan-Lösung wird filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht. Es verbleibt ein gelbes, äußerst luftempfindliches Öl. Ausbeute 97 mg (78%). ^1H -NMR-Spektrum siehe Tab. 2. $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (C_6D_6): δ 69.77 [C_6H_6], 29.79 und 29.43 [PCHMe $_2$], 23.47, 23.35, 22.70, 21.47, 20.28 und 20.02 [CH $_3$ von PCHMe $_2$, OsCH_3 und C-CH(Me)-P], 16.22 [C-CH(Me)-P], 8.04 [OsCH_2].

Darstellung der Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_6(\text{PPr}^i_3)\text{Os}(\mu\text{-X})(\mu\text{-Cl})\text{CuCl}$ (XXIII, XXIII- d_1)

Eine Lösung von 40 mg (0.09 mmol) XIV bzw. von 30 mg (0.07 mmol) XIV- d_1 in 3 ml Benzol wird mit einem ca. 5-fachen Überschuß Kupfer(II)-chlorid (Wassergehalt 2%, d.h. weniger als ein Kristallwasser pro Mol) versetzt. Dabei tritt eine

Gasentwicklung (CH_4) ein. Nach beendeter Gasentwicklung wird die Lösung filtriert und der Rückstand dreimal mit je 2 ml Benzol extrahiert; dann werden die vereinigten Benzolextrakte im Vakuum zur Trockne gebracht. Der verbleibende beigefarbene Feststoff wird mehrmals mit wenig Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 29 mg (58%). Bei Umsetzung von XIV in C_6D_6 statt C_6H_6 bildet sich ebenfalls XXIII; in Cyclohexan tritt keine Reaktion ein.

XXIII: (Gef.: C, 32.34; H, 5.08. $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{CuOs}$ ber.: C, 31.94; H, 5.00%). $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): δ 4.85(s) [6H; C_6H_6], 1.93(m) [3H; PCH], 1.00(dd), $J(\text{PH}) = 12.6$, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz [9H; PCHCH₃], 0.92(dd), $J(\text{PH}) = 12.6$, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz [9H; PCHCH₃], -12.28(d), $J(\text{PH}) = 34.0$ Hz [1H; OsHCu]. $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): δ 20.04 (s; d in off-resonance).

XXIII-d₁: $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): δ 4.90(s) [6H; C_6H_6], 1.93(m) [3H; PCH], 1.12(dd), $J(\text{PH}) = 13.0$, $J(\text{HH}) = 6.6$ Hz [9H; PCHCH₃], 1.05(dd), $J(\text{PH}) = 13.0$, $J(\text{HH}) = 6.6$ Hz [9H; PCHCH₃], kein Signal im Hochfeldbereich.

Reaktion von $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{CH}_3)(\text{PPr}^i_3)$ (XVII) mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Eine Lösung von 55 mg (0.12 mmol) XIV in 5 ml Benzol wird mit einem Überschuß an $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ca. 100 mg) versetzt. Unter lebhafter Gasentwicklung scheidet sich langsam ein orangefarbener Feststoff ab. Nach 1.5 h Rühren wird dieser abfiltriert und das Filtrat wie für XXIII beschrieben aufgearbeitet. Man erhält einen beigefarbenen mikrokristallinen Feststoff. Ausbeute 34 mg (51%). (Gef.: C, 33.10; H, 5.22; N, 2.49. $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}_2(\text{PPr}^i_3) \cdot \text{CuNO}_3$ ber.: C, 32.40; H, 5.26; N, 2.52%). MS (70 eV): m/z 558 (14; $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{PPr}^i_3)\text{CuNO}_3^+$, für ^{65}Cu), 56 (11; $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{PPr}^i_3)\text{CuNO}_3^+$, für ^{63}Cu). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 4.97(s) [6H; C_6H_6], 1.93(m) [3H; PCH], 0.97(dd), $J(\text{PH}) = 13.5$, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz [9H; PCHCH₃], 0.90(dd), $J(\text{PH}) = 13.5$, $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz [9H; PCHCH₃]; -7.22(d), $J(\text{PH}) = 41.0$ Hz [1H; OsH]. $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): δ 30.96(s, d in off-resonance).

Bei der Umsetzung von XIV mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in C_6D_6 wird ebenso wie bei der Reaktion von XIV-d₁ mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in C_6D_6 das gleiche Produkt erhalten. Die Anwesenheit von CO im Reaktionssystem ändert an dem Ergebnis nichts.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln sowie der DEGUSSA AG für wertvolle Chemikalienspenden. Frau M. Treiber, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C.P. Kneis sind wir für NMR-Messungen, Frau U. Neumann für Elementaranalysen, Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrach für Massenspektren sowie Frau I. Keupp und Herrn St. Stahl für tatkräftige experimentelle Mitarbeit sehr zu Dank verbunden.

Literatur

- 1 H. Werner, H.Kletzin und K. Roder, J. Organomet. Chem., 355 (1988) 401.
- 2 H. Werner und K. Roder, J. Organomet. Chem., 281 (1985) C38
- 3 K. Roder und H. Werner, Chem. Ber., 122 (1989) im Druck.
- 4 W.D. Jones und F.J. Feher, Organometallics, 2 (1983) 686.

- 5 (a) M.J. Wax, J.M. Stryker, J.M. Buchanan, C.A. Kovac und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 1121; (b) J.M. Buchanan, J.M. Stryker und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 1537; (c) R.A. Periana und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 7332; 7346.
- 6 (a) P.J. Desrosiers, R.S. Shinomoto und T.C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 7964; (b) T.G.P. Harper, R.S. Shinomoto, M.A. Deming and T.C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 7915.
- 7 Für die Erzeugung von $[\text{Os}(\text{PMe}_3)_4]$ aus *trans*- $\text{OsCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ und seine Stabilisierung durch intramolekulare C–H-Addition siehe: J. Gotzig, R. Werner und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 290 (1985) 99.
- 8 H. Werner und R. Werner, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3766.
- 9 P. Pertici, G. Vitulli, M. Paci und M. Porri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 1961.
- 10 H. Werner, H. Kletzin und Ch. Burschka, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 231.
- 11 (a) M. Bautista, K.A. Earl, R.H. Morris und A. Sella, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 3780; (b) M.T. Bautista, K.A. Earl, P.A. Maltby und R.H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 4056.
- 12 H. Werner, H. Kletzin, A. Höhn, W. Paul, W. Knaup, M.L. Ziegler und O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.*, 306 (1986) 227.
- 13 H. Werner, J. Wolf, U. Schubert und K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.*, 317 (1986) 327.
- 14 (a) H. Kletzin, Dissertation Universität Würzburg 1984; siehe auch: H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 927; (b) W. Kohlmann, Dissertation Universität Würzburg, in Vorbereitung.
- 15 R. Werner und H. Werner, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3781.
- 16 R. Werner und H. Werner, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 2074.
- 17 S.P. Nolan, C.D. Hoff, P.O. Stoutland, L.J. Newman, J.M. Buchanan, R.G. Bergman, G.K. Yang und K.S. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 3143.
- 18 M.V. Baker und L.D. Field, *Organometallics*, 5 (1986) 821.
- 19 J.R. Norton, *Acc. Chem. Res.*, 12 (1979) 139.
- 20 C. Bianchini, D. Masi, A. Meli, M. Peruzzini, M. Sabat und F. Zanobini, *Organometallics*, 5 (1986) 2557.
- 21 J.K. Kochi, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1227.
- 22 G.V. Goeden, J.C. Huffman und K.G. Caulton, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 2485.
- 23 K. Roder, unveröffentlichte Ergebnisse (1986); K. Roder und H. Werner, Publikation in Vorbereitung.
- 24 K. Roder und H. Werner, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 719; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 686.
- 25 St. Stahl, A. McCamley, R.N. Perutz und H. Werner, unveröffentlichte Ergebnisse.