

Synthese, Struktur und Reaktivität zweikerniger Hydrido- verbrückter Osmium-Komplexe mit Os–Os-Doppel- und Dreifach-Bindung *

M. Schulz, S. Stahl und H. Werner *

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

(Eingegangen den 26. Januar 1990)

Abstract

The dinuclear mesitylene osmium complexes $[(\text{Mes})_2\text{Os}_2(\mu\text{-H})_3]\text{X}$ (**2a,b**) and $[(\text{Mes})\text{OsH}(\mu\text{-H})]_2$ (**3**) are prepared from $[(\text{Mes})\text{OsCl}_2]_n$ (**1**) and NaBH_4 . The complex **2a** ($\text{X} = \text{Cl}$) and its corresponding BF_4 salt **2c** can also be obtained from the reaction of **3** with HCl or HBF_4 , respectively. The structures of **2a** and **3** have been determined by single-crystal X-ray diffraction studies. The cation of **2a** contains two equivalent $(\text{Mes})\text{Os}$ fragments linked by a rather short Os–Os bond (247.41(2) pm) and three bridging hydride ligands. The midpoints of the six-membered rings together with the two osmium atoms form a linear unit. The metal–metal distance in compound **3** (267.34(6) pm) is significantly longer than that in the cation of **2a** and corresponds to an Os–Os double bond. The *trans* arrangement of the mesitylene rings with regard to the metal–metal bond axis indicates that two of the hydride ligands in **3** are terminal and two are bridging. An equilibrium between the *cis* and *trans* isomers of **3** probably exists in CD_2Cl_2 solution. Treatment of $[(\text{Mes})\text{OsCl}_2(\text{PMe}_3)]$ (**4**) with NaBH_4 or LiAlH_4 affords the dihydrido complex $[(\text{Mes})\text{OsH}_2(\text{PMe}_3)]$ (**5**) which is also one of the products of the reaction of **3** with PMe_3 . Compound **5** is photoreactive and on UV irradiation in benzene gives the hydrido phenyl complex $[(\text{Mes})\text{OsH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PMe}_3]$.

Zusammenfassung

Die zweikernigen Mesitylen-Osmiumkomplexe $[(\text{Mes})_2\text{Os}_2(\mu\text{-H})_3]\text{X}$ (**2a,b**) und $[(\text{Mes})\text{OsH}(\mu\text{-H})]_2$ (**3**) werden ausgehend von $[(\text{Mes})\text{OsCl}_2]_n$ (**1**) und NaBH_4 synthetisiert. Die Komplexsalze **2a** und $[(\text{Mes})_2\text{Os}_2(\mu\text{-H})_3]\text{BF}_4$ (**2c**) sind ebenfalls durch Einwirkung von HCl bzw. HBF_4 auf **3** erhältlich. Der Aufbau von **2a** und **3** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Das Kation von **2a** enthält zwei äquiva-

* Professor F. Gordon A. Stone mit den besten Wünschen zum 65. Geburtstag gewidmet.

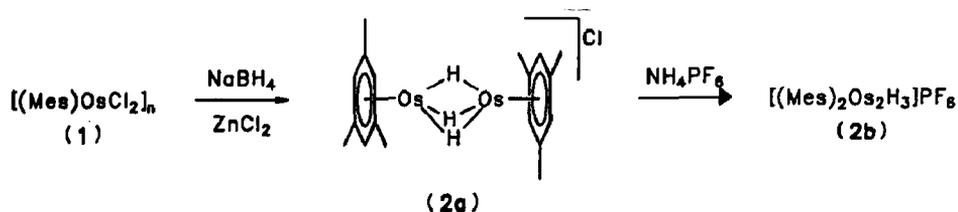
lente (Mes)Os-Einheiten, die durch eine relativ kurze Os–Os–Bindung (247.41(2)pm) und durch drei Hydrid-Brücken verknüpft sind. Die Mittelpunkte der beiden Sechsringe bilden zusammen mit den Osmiumatomen eine lineare Einheit. In der Neutralverbindung **3** ist der Metall–Metall-Abstand (267.34(6) pm) deutlich grösser als in dem Kation von **2a** und entspricht dem Wert einer Os–Os-Doppelbindung. Die *trans*-Stellung der Mesitylenringe bezüglich der Metall–Metall-Achse deutet darauf hin, dass in **3** zwei der Hydrid-Liganden sich in terminaler und zwei in verbrückender Position befinden. In CD₂Cl₂-Lösung liegt wahrscheinlich ein Gleichgewicht zwischen dem *cis*- und dem *trans*-Isomer von **3** vor. Die Reaktion von [(Mes)OsCl₂(PMe₃)] (**4**) mit NaBH₄ oder LiAlH₄ ergibt den Dihydrido-Komplex [(Mes)OsH₂(PMe₃)] (**5**), der auch als eines der Produkte bei der Einwirkung von PMe₃ auf **3** entsteht. **5** ist photoreaktiv und liefert bei UV-Bestrahlung in Benzol den Hydrido(phenyl)-Komplex [(Mes)OsH(C₆H₅)PMe₃].

Wir haben kürzlich im Zusammenhang mit unseren Arbeiten zur Chemie von Halbsandwichverbindungen mit der Baueinheit [C₆R₆M] [1] eine sehr effiziente Synthese von [(Mes)OsCl₂]_n (**1**) (Mes = Mesitylen = 1.3.5-Trimethylbenzol) beschrieben und daraus zahlreiche neue, teilweise sehr reaktive Mesitylen-osmium(II) – und -osmium(0)-Komplexe hergestellt [2]. Für die Untersuchungen zur C–H-Aktivierung [3] interessierten dabei insbesondere Hydrido-Derivate der Zusammensetzung [(Mes)OsH₂(L)] (L = CO, PR₃ etc.), die ausgehend von den Dihalogeno-Metallverbindungen [(Mes)OsCl₂(L)] durch Reduktion bzw. Ligandenaustausch synthetisiert werden sollten. Da die Verwendung üblicher Hydrid-Spender wie z.B. NaBH₄, LiAlH₄, Na[AlH₂(OC₂H₄OMe)₂] (Red-al) etc. nicht in allen Fällen zum Erfolg führte, nach unseren Beobachtungen aber auch keine unkontrollierte Zersetzung eintrat, versuchten wir herauszufinden, wie sich die zur Herstellung von [(Mes)OsCl₂(L)] verwendete Ausgangsverbindung **1** gegenüber Hydrierungsreaktionen verhält.

Nachfolgend berichten wir über die Isolierung und strukturelle Charakterisierung von zwei Hydrido-verbrückten Osmium-Zweikernkomplexen, die sich durch bemerkenswert kurze Os–Os-Bindungsabstände auszeichnen.

Ergebnisse

Bei der Reaktion von **1** mit NaBH₄ können je nach Reaktionsbedingungen die Komplexe [(Mes)₂Os₂(μ-H)₃]Cl (**2a**) oder [(Mes)OsH(μ-H)₂] (**3**) isoliert werden. **2a** entsteht dabei unter Verwendung eines Gemisches von NaBH₄/ZnCl₂ (2/1) und wird zur Reinigung zweckmässigerweise in das PF₆⁻-Salz **2b** umgefällt (Gl. 1).



Bei **2a** und **2b** handelt es sich um orangefarbene kristalline Feststoffe, die aus CH₂Cl₂/Hexan umkristallisiert werden können. Ihre Zusammensetzung ist durch

Elementaranalysen gesichert. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der beiden Komplexsalze erkennt man neben den Signalen des koordinierten Aromaten ein Singulett bei $\delta -15.1$ für die Hydrid-Liganden, was in guter Übereinstimmung mit dem von Maitlis et al. für den analogen Komplex $[(p\text{-Cym})_2\text{Os}_2(\mu\text{-H})_3]\text{PF}_6$ ($p\text{-Cym} = p\text{-Cymen} = 1\text{-Methyl-4-isopropylbenzol}$) gefundenen Wert ($\delta -14.87$) steht [4].

Um die naheliegende strukturelle Verwandtschaft zu den entsprechenden Iridiumkomplexen $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ir}_2(\mu\text{-H})_3]\text{X}$ [5,6] zu belegen, wurde eine Röntgenstrukturanalyse von **2a** durchgeführt. Geeignete Einkristalle wurden durch Diffusion von Hexan in eine CH_2Cl_2 -Lösung bei Raumtemperatur erhalten. Die asymmetrische Einheit der kubischen Elementarzelle umfasst $1/6$ des Moleküls, wobei das Osmiumatom in der speziellen achtzähligen Position x, x, x auf der kristallographischen $\bar{3}$ -Achse in unmittelbarer Nähe des Inversionszentrums liegt. Von den Mesitylen-C-Atomen treten nur drei (zwei Ring-C-Atome und das C-Atom der Methylgruppe) unabhängig auf; die restlichen C-Atome des Aromaten werden wie der Rest des Moleküls durch Symmetrieoperationen erzeugt. Das Chlorid-Ion liegt in der speziellen vierzähligen Lage $0,1/2,0$.

Der Abstand der beiden Osmiumatome beträgt $247.41(2)$ pm und ist mit dem Metall-Metall-Abstand der entsprechenden Iridiumverbindung $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ir}_2(\mu\text{-H})_3]\text{BF}_4$ (245.5 pm) [6] sehr gut vergleichbar. Formal kann diese Bindung als dreifach protonierte Dreifachbindung [6] aufgefasst werden, obwohl der Os-Os-Abstand, bedingt durch die Hydridbrücken, länger als in anderen Verbindungen mit Os-Os-Dreifachbindungen ist [7]. Aufgrund der gegebenen Symmetrie liegen die Mittelpunkte der aromatischen Ringliganden ebenfalls auf der $\bar{3}$ -Achse und bilden

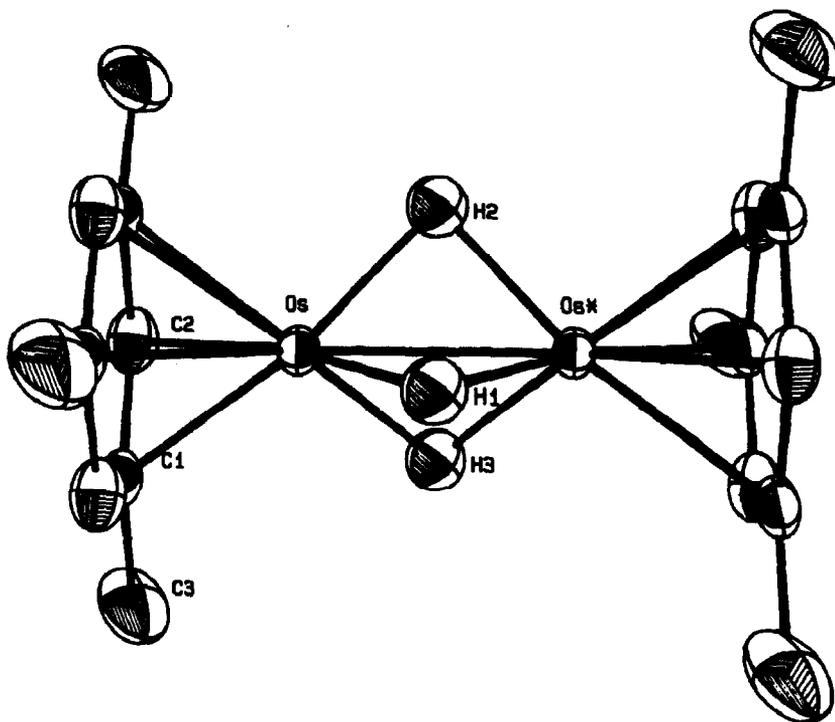


Fig. 1. Molekülstruktur des Kations von **2a**.

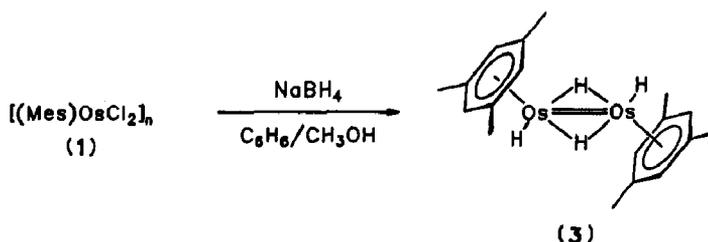
Tabelle 1

Ausgewählte Bindungsabstände (pm)

	2a	3
Os–Os	247.41(2)	267.34(6)
Os–C(1)	223.0(8)	221(1)
Os–C(2)	221.6(8)	220(2)
Os–C(3)		219(1)
Os–C(4)		219(1)
Os–C(5)		226(2)
Os–C(6)		219(1)
Os–H(1)	185.5	171.2(1)
Os–H(2)	185.5	184.6
Os–H(3)	185.5	
Os–Mes(Ringmitte)	170.85(1)	168.12(5)

zusammen mit den Osmiumatomen eine lineare Einheit (siehe Fig. 1). Die Lage der Hydrid-Liganden wurde nicht gefunden. Daher wurde die Position eines verbrückenden H-Atoms mit minimaler potentieller Energie mit dem Programm HYDEX [8] berechnet. Symmetriebedingt ergeben sich insgesamt sechs äquivalente Hydridpositionen, von denen jedoch nur drei in Form eines gleichseitigen Dreiecks besetzt sein können. Dieses Modell steht in Einklang mit den durch Neutronenbeugung gefundenen Hydrid-Lagen in $[(C_5Me_5)_2Ir_2(\mu-H)_3]BF_4$ [6]. Die Abstände der Metallatome zu den Ring-Kohlenstoffatomen (Tab. 1) entsprechen der Erwartung und sind z.B. mit denen in dem Kation $[(Mes)Os(\eta^3-C_{10}H_{13})]^+$ [9] gut vergleichbar.

Die Umsetzung von 1 mit $NaBH_4$ in Benzol/Methanol (30/1) liefert nicht ein Komplexsalz wie 2a, sondern eine in Benzol und Pentan lösliche Neutralverbindung, die nach Kristallisation aus Hexan bei $-78^\circ C$ in Form dunkelroter Nadeln isoliert wird. Ihre analytischen Daten belegen die Zusammensetzung $[(Mes)OsH_2]_2$ (3). Nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist ein Aufbau, wie in Gl. 2 gezeigt, anzunehmen. Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle von 3 umfasst nur eine Hälfte des Moleküls, wobei das Osmiumatom in unmittelbarer Nähe des Inversionszentrums liegt. Die zweite Hälfte des Moleküls wird durch diese Symmetrieoperation erzeugt.



Der Os–Os-Abstand in 3 ist wesentlich grösser als in dem Kation von 2a und entspricht mit 267.34(6) pm fast exakt demjenigen in den Verbindungen $[(C_5Me_5)Os(CO)(\mu-H)]_2$ (267.73(6) pm) [10] und $[Os_3(CO)_{10}(\mu-H)_2]$ (268.1(1) pm) [11,12]. Die Abstandsverlängerung gegenüber 2a bedeutet eine Abnahme der Bindungsordnung von einer Dreifach- zu einer Doppelbindung, die im vorliegenden Fall auch als 4-Zentren-4-Elektronen-Bindung [12] interpretiert werden kann.

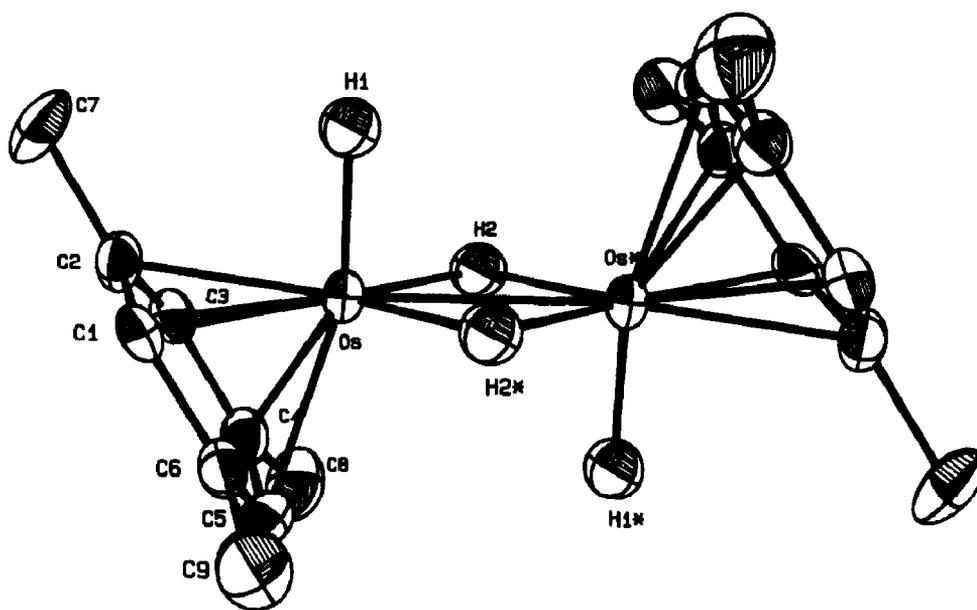


Fig. 2. Molekülstruktur von 3.

Die Mesitylen-Ringe stehen bezüglich der Os–Os-Bindung in *trans*-Stellung zueinander (Winkel Os–Os–Ringmitte = 147°), ähnlich wie die Pentamethylcyclopentadienyl-Ringe in $[(C_5Me_5)Os(CO)(\mu-H)]_2$ [10]. Die Position des am Osmium terminal gebundenen Hydrid-Liganden wurde einer Differenz-Fourier-Synthese unter Einschluss aller Nicht-Wasserstoffatome entnommen und die Lage der verbrückenden Hydrid-Liganden unter Berücksichtigung der Lage der terminalen H-Atome mit dem Programm HYDEX [8] berechnet.

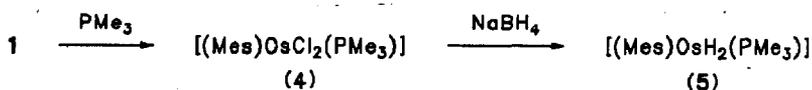
Die in Fig. 2 wiedergegebene Struktur von 3 wird auch durch die spektroskopischen Daten bestätigt. Im 1H -NMR-Spektrum können bei Raumtemperatur lediglich die Signale des koordinierten Aromaten beobachtet werden. Bei $-60^\circ C$ in Toluol- d_8 erkennt man zusätzlich zwei Triplets gleicher Intensität bei $\delta -17.03$ und $+5.30$ ($J(HH)$ 6.2 Hz), während bei $+90^\circ C$ statt dieser Signale ein breites Singulett bei ca. $\delta -6.4$ erscheint. Bei höherer Temperatur findet offensichtlich ein rascher Austausch (bezogen auf die NMR-Zeitskala) der endständigen und verbrückenden Hydrid-Liganden statt, wofür es auch andere Beispiele gibt [13]. Bemerkenswert ist jedoch die ungewöhnliche Tieffeld-Verschiebung des bei $\delta +5.30$ gefundenen Signals für ein H-Atom an einem elektronenreichen Übergangsmetall. Da die in 3 vorliegende $Os(\mu-H)_2Os$ -Einheit sich auch in den oben erwähnten Komplexen $[(C_5Me_5)Os(CO)(\mu-H)]_2$ und $[Os_3(CO)_{10}(\mu-H)_2]$ wiederfindet und in den 1H -NMR-Spektren dieser Verbindungen das Signal der verbrückenden Hydrid-Liganden im erwarteten Bereich ($\delta -18.6$ [10] bzw. -11.4 [14]) auftritt, nehmen wir an, dass die Hydrid-Resonanz bei $\delta +5.30$ im Spektrum von 3 den terminalen H-Atomen zuzuordnen und die Tieffeld-Verschiebung entweder auf den Anisotropieeffekt der Metall–Metall-Bindung [15] oder auf den Einfluss der aromatischen Liganden zurückzuführen ist.

In CD_2Cl_2 zeigt das 1H -NMR-Spektrum von 3 bei $-80^\circ C$ einen doppelten Signalsatz, was auf das Vorliegen zweier Isomere hinweist. Während die Resonanzen

der CH- und CH₃-Ringprotonen im üblichen Bereich liegen, werden auch hier je zwei Triplets bei δ -19.25 und +3.10 ($J(\text{HH})$ 4.9 Hz) bzw. bei δ -18.06 und +3.89 ($J(\text{HH})$ 6.4 Hz) gefunden. Wie die Strukturanalyse von **3** belegt, liegt im festen Zustand ausschliesslich das *trans*-Isomer vor. Da im ¹H-NMR-Spektrum bei -80°C in Toluol-*d*₈ nur ein einfacher Signalsatz beobachtet wird, ist davon auszugehen, dass in diesem Lösungsmittel keine *cis/trans*-Isomerisierung eintritt, während sich in einem polarerem Solvens wie CD₂Cl₂ ein Gleichgewicht zwischen den beiden vermuteten Strukturisomeren einstellt.

Der Komplex **1** reagiert bereitwillig mit Neutralliganden L wie z.B. CO oder DMSO zu einkernigen Verbindungen der Zusammensetzung [(Mes)OsCl₂(L)] [2,16]. Mit Trimethylphosphan erhält man die Verbindung [(Mes)OsCl₂(PMe₃)] (**4**) in 85% Ausbeute. Im Gegensatz zu dieser Umsetzung entstehen bei der Reaktion von **3** mit PMe₃ mehrere Produkte, die weder durch fraktionierende Kristallisation noch chromatographisch getrennt werden können. In dem Reaktionsgemisch lässt sich jedoch der Komplex [(Mes)OsH₂(PMe₃)] (**5**) spektroskopisch eindeutig nachweisen. Er entsteht ebenfalls bei der Umsetzung von **4** mit NaBH₄ oder LiAlH₄ (siehe Gl. 3) und konnte auf diese Weise isoliert und charakterisiert werden. **5** ist ein farbloses, sehr luftempfindliches Öl, das bei Raumtemperatur auch unter Schutzgas nur eine begrenzte Zeit haltbar ist.

Im Gegensatz zu [(C₆H₆)OsH₂(PⁱPr₃)] [17] erweist sich der Dihydrido-Komplex **5** als photoreaktiv. Beim Bestrahlen einer Lösung von **5** in Benzol wird H₂ abgespalten und Benzol oxidativ addiert. Die Bildung von [(Mes)OsH(C₆H₅)(PMe₃)] erfolgt allerdings deutlich langsamer als diejenige von [(Mes)OsH(C₆H₅)(CO)] aus [(Mes)OsH₂(CO)] und Benzol [2]. Über weitere Ergebnisse dieser Untersuchungen zur C-H-Aktivierung werden wir demnächst ausführlich berichten.



Ausgehend von der Neutralverbindung **3** können auch Salze des Kations [(Mes)₂Os₂(μ-H)₃]⁺ erhalten werden. Die ursprünglich geplante Synthese von **2b** aus **3** und [CPh₃]PF₆ gelingt zwar nicht, doch ist bei Einwirkung von Brönsted-Säuren wie z.B. HCl oder HBF₄ auf **3** die Abstraktion eines Hydrid-Ions problemlos möglich. Es entstehen dabei, neben H₂, die Komplexsalze [(Mes)₂Os₂(μ-H)₃]Cl (**2a**) bzw. [(Mes)₂Os₂(μ-H)₃]BF₄ (**2c**), wobei für **2a** dieser Syntheseweg der Umsetzung von **1** mit NaBH₄/ZnCl₂ vorzuziehen ist.

Die bisher von uns durchgeführten Versuche zur Darstellung eines einkernigen Mesitylen-osmium-hydrids, für das gemäss der 18-Elektronen-Regel die Zusammensetzung [(Mes)OsH₄] zu erwarten ist, haben bisher zu keinem Erfolg geführt. Bergman und Mitarbeiter hatten die entsprechende Iridiumverbindung [(C₅Me₅)IrH₄] ausgehend von [(C₅Me₅)₂Ir₂(μ-H)₃]PF₆ und LiHBt₃ synthetisiert [18]. Bei der Reaktion von **2a**, **2b** oder **3** mit LiHBR₃ (R = Et, ⁿBu) kann NMR-spektroskopisch zwar die Bildung einer neuen Mesitylen-osmium-Verbindung nachgewiesen werden, doch gelang es nicht, diese aus der Reaktionsmischung zu isolieren. Möglicherweise handelt es sich hierbei um eine ähnliche Zwischenstufe wie [(C₅Me₅)IrH₃]⁻[Li(THF)_x]⁺, die auf dem Weg von [(C₅Me₅)₂Ir₂(μ-H)₃]⁺ zu [(C₅Me₅)IrH₄] entsteht [18b].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon in Schlenkrohrtechnik durchgeführt. Die Ausgangsverbindung **1** wurde nach Literaturvorschrift [2] hergestellt. NMR-Spektren wurden mit den Geräten Jeol FX 90 Q und Bruker AC 200, IR Spektren mit den Perkin-Elmer-Geräten 397 und 1420 und Massenspektren mit dem Gerät Varian CH7 MAT aufgenommen. Die Röntgen-Strukturanalysen erfolgten mit einem Enraf-Nonius-Vierkreis-Diffraktometer CAD4 unter Verwendung des Programmpakets SDP der Fa. Enraf-Nonius.

Darstellung von $[(Mes)_2Os_2(\mu-H)_3]X$ (**2a-c**)

(1) ($X = PF_6$; **2b**) Eine Suspension von 100 mg **1** (0,13 mmol für $n = 2$) in 5 ml Benzol wird mit 3 Spatelspitzen einer Mischung von $NaBH_4$ und $ZnCl_2$ (2/1) sowie 0,5 ml MeOH versetzt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur hat sich ein orangerotes Öl abgeschieden. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 5 ml Petrolether gewaschen und mit 10 ml Methylenchlorid extrahiert. Der Extrakt, der laut 1H -NMR-Spektrum überwiegend **2a** enthält, wird im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in wenig Methanol gelöst, die Lösung mit NH_4PF_6 versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Es bildet sich dabei ein orangeroter Niederschlag, der abfiltriert, mit Ether gewaschen und nochmals aus CH_2Cl_2 /Hexan umkristallisiert wird. Ausbeute 56 mg (55%).

(2) ($X = BF_4$; **2c**) Eine Lösung von 31 mg **3** (0,05 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 wird bei $-78^\circ C$ mit etherischer HBF_4 -Lösung versetzt und unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung wird danach auf ca. die Hälfte des Volumens eingeeengt. Nach Zugabe von Ether fällt ein orangeroter Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Ether und Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 20 mg (56%).

(3) ($X = Cl$; **2a**) Analog wie unter (2) beschrieben, mit gasförmigem HCl statt HBF_4 . Man erhält einen orangeroten Feststoff. Ausbeute 22 mg (67%).

1H -NMR (δ) Solvens	1H -NMR (δ)			Analyt. Daten (gef. (ber.) (%))	
	$C_6H_3Me_3$	$C_6H_3Me_3$	$OsHOs$	C	H
2a CD_2Cl_2	5.66	2.60	-15.11	32.53 (32.79)	4.01 (4.13)
2b CD_2Cl_2	5.66	2.60	-15.10	27.51 (28.12)	3.34 (3.54)
2c $(CD_3)_2CO$	5.95	2.62	-15.08	-	-

Darstellung von $[(Mes)OsH(\mu-H)]_2$ (**3**)

Eine Suspension von 115 mg **1** (0,15 mmol für $n = 2$) in 10 ml Benzol wird mit ca. 100 mg $NaBH_4$ und 0,2 ml MeOH versetzt. Die Reaktionsmischung wird 1,5 h bei Raumtemperatur gerührt, danach das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der dunkelbraune Rückstand mit 60–80 ml Hexan extrahiert. Aus dem orangefarbenen Extrakt kristallisieren nach Abkühlen auf $-78^\circ C$ dunkelrote Nadeln. Ausbeute 36 mg (38%). Schmp. $94^\circ C$ (Zers.). 1H -NMR (Toluol- d_8 ; $-60^\circ C$; 90 MHz): δ 5.30 (t; $J(HH)$ 6.2 Hz; 2H), 4.91 (s; 6H; $C_6H_3Me_3$), 2.23 (s; 18H; $C_6H_3Me_3$), -17.03 (t; $J(HH)$ 6.2 Hz, 2H). ^{13}C -NMR (C_6D_6 ; $25^\circ C$; 50.3 MHz): δ 89.3 (s; CCH_3), 72.4 (s; CH), 23.1 (s; CH_3). MS (70 eV): m/z 628 (0.5; M^+), 120 (57; Mes^+), 105 (100; $C_6H_3Me_2^+$). (Gef.: C, 34.26; H, 4.54; Os, 60.35. $C_{18}H_{28}Os_2$ ber.: C, 34.60; H, 4.52; Os, 60.88%).

Darstellung von [(Mes)OsCl₂(PMe₃)₂] (4)

Eine Suspension von 518 mg **1** (0,68 mmol für $n = 2$) in 30 ml Benzol wird mit 0.75 ml PMe₃ (561 mg; 7.4 mmol) versetzt und 3 h bei 65°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die kräftig gelbe Lösung vom dunkelgrünen Niederschlag abfiltriert und der Rückstand zweimal mit je 5 ml Methylenchlorid gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden auf ca. 5 ml eingeeengt und durch Zugabe von 15 ml Hexan ein gelber Feststoff ausgefällt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der gelbe Rückstand dreimal mit je 5 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 528 mg (85%). ¹H-NMR (CDCl₃; 25°C; 90 MHz): δ 5.23 (s; 3H; C₆H₃Me₃), 2.28 (s; 9H; C₆H₃Me₃); 1.59 (d; $J(\text{PH})$ 11.0 Hz; 9H; PMe₃). ³¹P-NMR (CDCl₃; 25°C; 36.2 MHz): δ -39.46 (s). MS (70 eV): m/z 458 (87; M^+), 382 (100; $M^+ - \text{PMe}_3$). (Gef.: C, 31.43; H, 4.68. C₁₂H₂₁Cl₂OsP ber.: C, 31.57; H, 4.63%).

Darstellung von [(Mes)OsH₂(PMe₃)₂] (5)

(a) Eine Lösung von 31 mg **3** (0.05 mmol) in 5 ml Benzol wird mit einem Überschuss PMe₃ (ca. 25 μl) versetzt und bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der verbleibende Rückstand mit 10 ml Hexan extrahiert und der Extrakt zur Trockne gebracht. In dem so erhaltenen hellbraunen Öl kann **5** spektroskopisch nachgewiesen werden. Eine Reinigung durch Chromatographie (Al₂O₃, Akt.-Stufe III) gelingt nicht.

(b) Eine Suspension von 140 mg **4** (0.31 mmol) in 10 ml Benzol wird bei Raumtemperatur zuerst mit einem Überschuss NaBH₄ (ca. 200 mg) und anschließend tropfenweise mit 1 ml Methanol versetzt und solange gerührt, bis die Gasentwicklung beendet ist (ca. 90 min). Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 10 ml Benzol extrahiert und der Extrakt zur Trockne gebracht. Das resultierende gelbe Öl wird in 5 ml Ether gelöst und die Lösung bei -78°C mit einem Überschuss LiAlH₄ (ca. 200 mg) versetzt. Unter Rühren lässt man langsam erwärmen, wobei Gasentwicklung und Entfärbung der Lösung zu beobachten sind. Nach 1 h wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Hexan extrahiert und der Extrakt im Vakuum bis fast zur Trockne eingeeengt. Nach Chromatographie an Al₂O₃ mit Benzol/Hexan (1/1) und Entfernen des Solvens erhält man **5** als farbloses, extrem luftempfindliches Öl. Ausbeute 73 mg (61%). ¹H-NMR (C₆D₆; 25°C; 90 MHz): δ 4.75 (s; 3H; C₆H₃Me₃), 2.31 (s; 9H; C₆H₃Me₃), 1.44 (d; $J(\text{PH})$ 9.3 Hz; 9H; PMe₃), -11.16 (d; $J(\text{PH})$ 38 Hz; 2H; OsH). ¹³C-NMR (C₆D₆; 25°C; 22.5 MHz): δ 91.6 (d; $J(\text{PC})$ 2.4 Hz; CCH₃), 73.0 (d, $J(\text{PC})$ 3.1 Hz; CH), 28.2 (d; $J(\text{PC})$ 36 Hz; PCH₃), 22.1 (s; CCH₃). ³¹P-NMR (C₆D₆; 25°C; 36.2 MHz): δ -46.3 (s bei Breitband-, t bei selektiver Entkopplung der Phosphanprotonen). IR (Hexan): ν(OsH) 2010 cm⁻¹.

Reaktion von 2 oder 3 mit Li[BHR₃] (R = Et, ^sBu)

Eine Lösung oder Suspension von 0.05 mmol **2b** bzw. **3** in Hexan (oder Toluol, THF, Ether) wird bei -78°C mit 0.2 ml einer 1 molaren Lösung von Superhydrid (R = Et) oder Selectrid (R = ^sBu) in THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren erwärmt und danach das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Aus dem so erhaltenen gelbbraunen öligen Rückstand kann weder durch Chromatographie oder Sublimation (bei verschiedenen Temperaturen) noch durch Methanolyse

bei -78°C und nachfolgende Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln ein definiertes Produkt isoliert werden.

Röntgenstrukturanalyse von **2a** und **3**

Zelldaten

2a: oktaedrischer Kristall ($0.1 \times 0.1 \times 0.2$ mm); kubisch, a 1228.2(1) pm, V 1852.7×10^6 pm³; Raumgruppe $Pa\bar{3}$ (Nr. 205), $Z = 4$, d 2.37 g/cm³.

3: nadelförmiger Kristall ($0.1 \times 0.1 \times 0.45$ mm); monoklin, a 751.7(3), b 1574.2(3), c 757.7(3) pm, β 107.64(2) $^{\circ}$, V 874.7×10^6 pm³; Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 2$, d 2.37 g/cm³.

Datensammlung

Messbereich für **2a**: $2 < \theta < 32^{\circ}$ ($\omega/2\theta$ -scan, T 293 K); für **3**: $2 < \theta < 27^{\circ}$ ($\omega/2\theta$ -scan, T 173 K); Mo- K_{α} -Strahlung (λ 70.930 pm, Graphitmonochromator); **2a** 1211, **3** 1837 unabhängige Reflexe; empirische Absorptionskorrektur (min. Transmission **2a** 0.627, **3** 0.828).

Strukturlösung und Verfeinerung

Die Lage der Osmiumatome wurde nach der Patterson-Methode (für **2a**) bzw. durch direkte Methoden (für **3**, Programm SHELXS-86) bestimmt. Die Positionen der übrigen Nicht-H-Atome wurden mehreren Differenz-Fourier-Synthesen entnommen. Die Mesitylen-H-Atome wurden nach idealer Geometrie (C-H-Abstand 95 pm) berechnet und nach der riding-Methode variiert. Die Verfeinerung der Strukturmodelle über mehrere least-squares-Cyclen führte zu folgender Übereinstimmung: **2a** $R = 0.029$, $R_w = 0.038$ für 811 Strukturfaktoren ($F_o > 3\sigma(F_o)$) und 35 Variablen; abschliessende Atomparameter siehe Tab. 2; **3** $R = 0.051$, $R_w = 0.060$ für 1608 Strukturfaktoren ($F_o > 3\sigma(F_o)$) und 93 Variablen; abschliessende Atomparameter siehe Tab. 3.

Weitere Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungs-

Tabelle 2

Atomparameter von **2a**

Atom	x	y	z
Os	0.0581	0.0581	0.05817(2)
C(1)	0.0450(7)	0.1730(7)	0.1983(7)
C(2)	0.0795(7)	0.2313(7)	0.1046(8)
C(3)	-0.0547(9)	0.207(1)	0.2626(9)
H(1)	0.044	-0.092	0.048
H(2)	0.049	0.043	-0.092
H(3)	-0.092	0.048	0.043
H(4)	0.084	0.019	0.286
H(5)	-0.064	0.159	0.322
H(6)	-0.045	0.279	0.289
H(7)	-0.117	0.205	0.217

Tabelle 3

Atomparameter für 3

Atom	x	y	z
Os	0.40445(7)	0.04004(3)	0.09613(7)
C(1)	0.144(2)	0.1091(9)	0.083(2)
C(2)	0.238(2)	0.088(1)	0.265(2)
C(3)	0.430(2)	0.1127(9)	0.343(2)
C(4)	0.522(2)	0.158(1)	0.235(2)
C(5)	0.425(2)	0.182(1)	0.059(2)
C(6)	0.243(2)	0.1537(9)	-0.020(2)
C(7)	0.134(2)	0.037(1)	0.376(2)
C(8)	0.728(2)	0.183(1)	0.315(2)
C(9)	0.141(3)	0.176(1)	-0.215(2)
H(1)	0.293	-0.054	0.106
H(2)	0.636	-0.011	0.145
H(3)	0.017	0.094	0.029
H(4)	0.495	0.099	0.466
H(5)	0.483	0.217	-0.008
H(6)	0.009	0.027	0.303
H(7)	0.196	-0.016	0.412
H(8)	0.133	0.069	0.480
H(9)	0.774	0.162	0.436
H(10)	0.798	0.159	0.244
H(11)	0.739	0.243	0.316
H(12)	0.019	0.152	-0.247
H(13)	0.132	0.236	-0.228
H(14)	0.207	0.153	-0.292

nummer CSD 54452, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln, dem Fonds insbesondere für die Gewährung von zwei Doktorandenstipendien (für M.S. und S.S.). Herrn Prof. Dr. U. Schubert sind wir für zahlreiche wertvolle Ratschläge, Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich für Massenspektren und Frau U. Neumann für die Ausführung der Elementaranalysen zu grossem Dank verbunden. Der Degussa AG danken wir sehr herzlich für Chemikalienspenden.

Literatur

- 1 H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 927.
- 2 S. Stahl und H. Werner, *Organometallics*, im Druck.
- 3 A. McCamley, R.N. Perutz, S. Stahl und H. Werner, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1690.
- 4 J.A. Cabeza, B.E. Mann, P.M. Maitlis und C. Brevard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 629.
- 5 C. White, A.J. Oliver und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1901.
- 6 R. Bau, W.E. Carroll, R.G. Teller und T.F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 3872.
- 7 (a) A.R. Chakravarty, F.A. Cotton und D.A. Tocher, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 4693; (b) P.E. Fanwick, S.M. Tetrick und R.A. Walton, *ibid.*, 25 (1986) 4546.

- 8 A.G. Orpen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 2509.
- 9 M.A. Bennett, I.J. McMahon, S. Pelling, G.B. Robertson und W.A. Wickramasinghe, *Organometallics*, 4 (1985) 754.
- 10 J.K. Hoyano und W.A.G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3722.
- 11 (a) M.R. Churchill, F.J. Hollander und J.P. Hutchinson, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2697; (b) A.G. Orpen, A.V. Rivera, E.G. Bryan, D. Pippard, G.M. Sheldrick und K.D. Rouse, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1978) 723.
- 12 R.W. Broach und J.M. Williams, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 314.
- 13 M. Treiber, *Dissertation, Universität Würzburg*, 1990.
- 14 A.J. Deeming und S. Hasso, *J. Organomet. Chem.*, 114 (1976) 313.
- 15 (a) F.A. Cotton und R.A. Walton, *Multiple Bonds between Metal Atoms*, Wiley, New York, 1982; (b) F.A. Cotton und R.A. Walton, *Struct. Bonding*, 62 (1985) 1.
- 16 S. Stahl, *Diplomarbeit, Universität Würzburg*, 1987.
- 17 H. Werner, H. Kletzin und K. Roder, *J. Organomet. Chem.*, 355 (1988) 401.
- 18 (a) T.M. Gilbert und R.G. Bergman, *Organometallics*, 2 (1983) 1458; (b) T.M. Gilbert, F.J. Hollander und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3508.