

Preliminary communication

Osmiumcluster mit 1,2-dipolaren Henkelliganden: Synthese und Molekülstruktur von $\text{HOs}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhNCHCPh}_3)$

Meinhard Langenbahn, Helen Stoeckli-Evans und Georg Süss-Fink *

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel (Suisse)

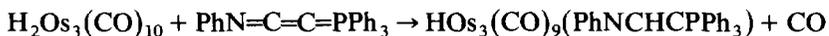
(Eingegangen den 24. Oktober 1990)

Abstract

The reaction of the heterocumulene $\text{PhN}=\text{C}=\text{C}=\text{PPh}_3$ with $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ yields the cluster $\text{HOs}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhNCHCPh}_3)$ with transfer of a hydride from the metal framework to the ligand. The X-ray crystal structure analysis reveals a triangular osmium cluster with a 1,2-dipolar ligand bridging the three metal atoms.

Dipolare Henkelliganden sind in der Chemie dreikerniger Osmiumcluster nicht unbekannt: Der aus $\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}(\text{CHCH}_2)$ und Dimethylphenylphosphan zugängliche Cluster $\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}(\text{CHCH}_2\text{PMe}_2\text{Ph})$ [1,2] enthält einen 1,3-dipolaren $\mu_2\text{-}\eta^2$ -Liganden. Kürzlich wurde die Synthese von $\text{HOs}_3(\text{CO})_9(\text{PHCCHO})$ aus $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$ und Triphenylphosphoranylidenethanal beschrieben, einem Cluster, der einen 1,2-dipolaren $\mu_3\text{-}\eta^2$ -Liganden enthält [3].

Wir berichten hier über die Synthese von $\text{HOs}_3(\text{CO})_9\text{-}(\text{PhNCHCPh}_3)$ (**1**) in dem der $\mu_3\text{-}\eta^2$ -Henkelligand ebenfalls 1,2-dipolaren Charakter aufweist. Die Verbindung **1** entsteht in mäßigen Ausbeuten bei der Umsetzung von $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ mit dem Heterocumulenen *N*-Phenyl(trisphenylphosphoranyliden)ethenimin [4,5] in Tetrahydrofuranlösung.



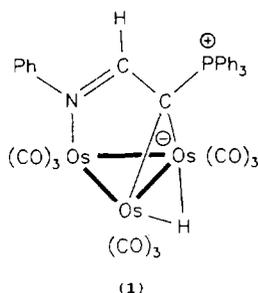
(1)

Der Cluster **1** wird nach chromatographischer Aufarbeitung in Form tieferer quaderförmiger Kristalle erhalten. Im Infrarotspektrum von **1** finden sich sechs Banden im Bereich terminaler Carbonylschwingungen bei 2066s, 2031vs, 2008s, 1979s, 1949m(br) und 1930m(sh) cm^{-1} (in CH_2Cl_2); das ^1H -NMR-Spektrum zeigt neben den Signalen des $\mu_3\text{-}\eta^2$ -Liganden (6.72–7.79m, 20H, C_6H_5 ; 9.81s, 1H, CH) die Resonanz des Hydridliganden bei –12.66 ppm (d, $J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ 11.27 Hz, 1H) (in CDCl_3). Im protonenentkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum gibt sich das Phosphoratom in **1** durch ein Singulett bei 43.9 ppm zu erkennen (in CD_2Cl_2).

Tabelle 1

Wichtige Abstände (Å) und Winkel (°) der Molekülstruktur von $\text{HOs}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhNCHCPh}_3)$

Molekül A		Molekül B	
Os(1)–Os(2)	2.8179(6)	Os(1)–Os(2)	2.8051(7)
Os(1)–Os(3)	2.8077(10)	Os(1)–Os(3)	2.8231(6)
Os(1)–C(1)	2.226(6)	Os(1)–C(1)	2.213(6)
Os(2)–Os(3)	2.8169(7)	Os(2)–Os(3)	2.8102(10)
Os(2)–C(1)	2.246(6)	Os(2)–C(1)	2.205(6)
Os(3)–N(1)	2.151(5)	Os(3)–N(1)	2.151(5)
C(1)–C(2)	1.453(9)	C(1)–C(2)	1.446(8)
C(1)–P(1)	1.777(6)	C(1)–P(1)	1.809(7)
C(2)–N(1)	1.282(8)	C(2)–N(1)	1.298(9)
N(1)–C(3)	1.445(8)	N(1)–C(3)	1.454(8)
Os(2)–Os(1)–Os(3)	60.097(19)	Os(2)–Os(1)–Os(3)	59.907(20)
Os(2)–Os(1)–C(1)	51.27(16)	Os(2)–Os(1)–C(1)	50.45(16)
Os(3)–Os(1)–C(1)	77.29(17)	Os(3)–Os(1)–C(1)	75.80(17)
Os(1)–Os(2)–Os(3)	59.772(20)	Os(1)–Os(2)–Os(3)	60.365(20)
Os(1)–Os(2)–C(1)	50.63(15)	Os(1)–Os(2)–C(1)	50.72(17)
Os(3)–Os(2)–C(1)	76.78(15)	Os(3)–Os(2)–C(1)	76.20(17)
Os(1)–Os(3)–Os(2)	60.132(20)	Os(1)–Os(3)–Os(2)	59.728(19)
Os(1)–Os(3)–N(1)	82.88(15)	Os(1)–Os(3)–N(1)	83.35(14)
Os(2)–Os(3)–N(1)	83.22(13)	Os(2)–Os(3)–N(1)	83.74(14)
Os(1)–C(1)–Os(2)	78.10(20)	Os(1)–C(1)–Os(2)	78.83(21)
Os(1)–C(1)–C(2)	112.3(4)	Os(1)–C(1)–C(2)	113.5(4)
Os(1)–C(1)–P(1)	122.7(3)	Os(1)–C(1)–P(1)	121.8(3)
Os(2)–C(1)–C(2)	111.2(4)	Os(2)–C(1)–C(2)	114.4(4)
Os(2)–C(1)–P(1)	119.4(3)	Os(2)–C(1)–P(1)	118.2(3)
C(2)–C(1)–P(1)	109.8(4)	C(2)–C(1)–P(1)	108.0(5)
C(1)–C(2)–N(1)	123.0(6)	C(1)–C(2)–N(1)	121.3(6)
Os(3)–N(1)–C(2)	118.7(4)	Os(3)–N(1)–C(2)	118.0(4)
Os(3)–N(1)–C(3)	121.1(4)	Os(3)–N(1)–C(3)	123.7(4)
C(2)–N(1)–C(3)	119.7(5)	C(2)–N(1)–C(3)	118.2(5)



Die Röntgenstrukturanalyse von **1** zeigt in der triklinen Elementarzelle zwei leicht unterschiedliche Moleküle A und B (Raumgruppe $P\bar{1}$). Die beiden Moleküle unterscheiden sich im wesentlichen durch die Lage der Kohlenstoffbrücke C(1) über der Os(1)–Os(2)-Kante und damit verbunden durch leicht unterschiedliche Kantenlängen aller drei Osmiumseiten sowie kleine Verzerrungen im organischen Liganden selbst (Tab. 1).

Signifikant ist dabei die Verkürzung aller Osmium–Osmium-Kanten von 2.877(3) Å im $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ [2,6] auf im Mittel 2.814 Å durch die klammernde Wirkung des

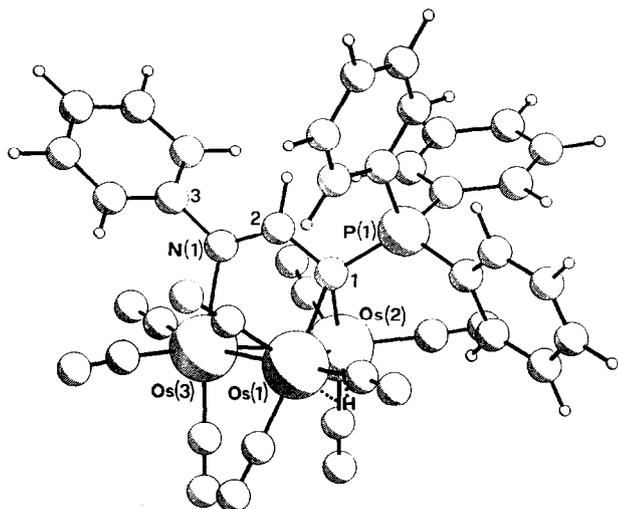


Fig. 1. PLUTO-Zeichnung [12] von $\text{HOs}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-PhNCHCPh}_3)$.

Organophosphorliganden. Im Molekül A (Fig. 1) kann der $\mu_2\text{-H}$ -Ligand über der $\text{Os}(1)\text{-Os}(2)$ -Kante gefunden werden; er sitzt ebenso wie das $\text{C}(1)$ -Atom nicht exakt symmetrisch. Der Carbonyl-Osmium-Abstand in beiden Molekülen liegt im üblichen Bereich [2] zwischen 1.863(8) Å und 1.927(7) Å. Der PhNCHCPh_3 -Ligand steht zentral über dem Osmiumdreieck und kann als 1,2-dipolare Spezies beschrieben werden [3,7]. Dabei fällt der kleine Winkel $\text{Os}(1)\text{-C}(1)\text{-Os}(2)$ mit $78.10(20)^\circ$ (Molekül A) bzw. $78.83(21)^\circ$ (Molekül B) besonders auf. Das Phosphoratom $\text{P}(1)$ ist verzerrt tetraedrisch umgeben; die Phenylgruppen sind zusammengedrängt worden, so daß der Tetraederwinkel für $\text{C}(\text{Ph}^1)\text{-P}(1)\text{-C}(\text{Ph}^2)$ deutlich unterschritten wird. Die Phenylgruppen am Phosphor stehen, bezogen auf $\text{C}(2)$, auf Lücke. Die Abstände $\text{P}(1)\text{-C}(1)$ von 1.777(6) Å (Molekül A) und 1.809(7) Å (Molekül B) sind als Einfachbindung (Mittel 1.80 Å) [2,7] im Sinne der 1,2-dipolaren Form zu interpretieren. Damit konform geht ein Tetraederwinkel $\text{C}(2)\text{-C}(1)\text{-P}(1)$ von $109.8(4)^\circ$ bzw. $108.0(5)^\circ$ in beiden Molekülen. Das $\text{C}(2)$ -Atom wie auch das $\text{N}(1)$ -Atom sind trigonal-planar koordiniert; die Summe der Winkel ergibt $360^\circ (\pm 0.5^\circ)$. Der Abstand $\text{C}(2)\text{-N}(1)$ ist mit 1.282(8) Å (Molekül A) und 1.298(9) Å (Molekül B) im typischen Bereich einer C=N -Doppelbindung [8].

Experimenteller Teil

Synthese von $\text{HOs}_3(\text{CO})_9(\text{PhNCHCPh}_3)$ (1). Eine Lösung von 150 mg (0.18 mmol) $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ in 25 ml getrocknetem und N_2 -gesättigtem THF wird mit 68 mg (0.18 mmol) PhNCCPh_3 versetzt und 5 min bei 20°C gerührt. Nach dem Farbumschlag nach orange wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand wird mit 3 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und dünnschicht-chromatographisch an Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch von Cyclohexan-Dichlormethan (7:3) getrennt. Das Produkt wird aus der orangeroten Zone mit CH_2Cl_2 eluiert und im Vakuum getrocknet. Tiefrote Kristalle von 1 werden bei -30°C

nach der Diffusionsmethode aus einer Dichlormethanolösung (10 ml), die mit 30 ml Pentan überschichtet wurde, erhalten. Ausbeute 69 mg (32%).

Kristalldaten von 1. $C_{35}H_{22}N_1O_9P_1Os_3$, $M_r = 1202.1$, Raumgruppe $P\bar{1}$, Gitterkonstanten a 9.568(1), b 17.881(2), c 20.538(7) Å, α 91.47(2)°, β 90.82(2)°, γ 90.31(1)°, V 3512.18 Å³, D_c (berechnet für $Z = 4$) 2.272 g cm⁻³, μ 109.4 cm⁻¹; alle Röntgenmessungen mit Mo- K_α -Strahlung (Stoe-Siemens AED 2 Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator, λ 0.71073 Å, Raumtemperatur).

Intensitätsdaten. ω/θ -Betrieb, $2\theta_{max}$ 50°; insgesamt wurden 11572 unabhängige Reflexe erfaßt für ± 11 in h , ± 21 in k und $+ 24$ in l . Es wurden 9227 Reflexe mit $I > 2.5\sigma(I)$ verwendet. Eine numerische Absorptionskorrektur wurde mit SHELX-76 [9] durchgeführt; Transmission 0.530 (max), 0.128 (min). Strukturbestimmung mit SHELXS-86 [10], alle weiteren Berechnungen mit NRCVAX [11] durchgeführt. Für die Wasserstoffatome wurden idealisierte Positionen angenommen mit $U_{iso} = U_{eq}$ (C-Atome) + 0.01 Å²; ein verbrückender Hydridligand (Molekül B) konnte nicht lokalisiert werden; Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren nach dem block-diagonal-Verfahren bis $R = 0.025$ und $R = 0.035$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.00071(F_o^2)$. Restelektronendichte in abschließender Differenztafel +1.260 (max) bei Atom Os(1), und -0.950 (min) e Å⁻³. Die Atomkoordinaten können von der Cambridge Crystallographic Data Centre angefordert werden.

Dank. Für finanzielle Unterstützung sind wir dem Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique, der Stiftung Volkswagenwerk sowie der Degussa Aktiengesellschaft für eine Spende von Osmiumtetroxid zu großem Dank verpflichtet. Für die Möglichkeit der präparativen und analytischen Arbeit danken wir Herrn Prof. Dr. P. Paetzold, dem geschäftsführenden Direktor des Instituts für Anorganische Chemie der RWTH Aachen.

Literatur

- 1 A.J. Deeming und S. Haaso, *J. Organomet. Chem.*, 112 (1976) C36.
- 2 M.R. Churchill und B.G. De Boer, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 1141.
- 3 A.J. Deeming, D. Nuel, N.I. Powell und C. Whittaker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990) 68.
- 4 H.J. Bestmann und G. Schmid, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 274.
- 5 H.J. Bestmann und G. Schmid, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 3369.
- 6 W. Ehrenreich, M. Herberhold und G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 248 (1983) 171.
- 7 H. Burzlaff, E. Wilhelm und H.J. Bestmann, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3168.
- 8 J. March, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, Chichester, 3 Aufl., 1985, S. 19.
- 9 G.M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, UK, 1976.
- 10 G.M. Sheldrick, SHELX-86. Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen, FRG, 1986.
- 11 E.J. Gabe, Y. Le Page, J.P. Charland und F.L. Lee, NRCVAX, *J. Appl. Crystallogr.*, 22 (1989) 384.
- 12 W.D.S. Motherwell und W. Clegg, PLUTO, Program for Plotting Molecular and Crystal Structures, University of Cambridge, UK, 1978.