

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen

CIII *. *cis*-Dimethylbis(2,2-dimethylpropyl)-oxoosmium(VI): Röntgenstrukturanalyse eines gemischtalkylierten Osmiumoxids **

Stefan J. Eder, Wolfgang A. Herrmann und Paul Kiprof

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching bei München (Deutschland)

(Eingegangen den 5. August 1991)

Abstract

Mixed-alkyl osmium oxides of formula $(R^1)_2(R^2)_2Os=O$ accessible along two different synthetic approaches, exhibit *cis* configuration owing to the stereochemistry of the precursor complexes. This geometry has now been shown for the crystalline state by means of an X-ray diffraction study of *cis*-dimethylbis(2,2-dimethylpropyl)oxoosmium(VI) (**4**): monoclinic space group $P2_1/n$; a 565.9(2), b 2650.1(5), and c 962.1(5) pm; β 99.05(2)°; $R=0.027$, $R_w=0.017$. The title compound (**4**) is a mixed-alkyl derivative of tetraalkyloxosmium(VI) complexes and displays a slightly-distorted square pyramidal structure. The oxo ligand is in the apical position ($d(OsO)$ 166.9(3) pm), while the *cis*-oriented alkyl groups are found in the basal positions ($d(OsC)$ 208.3(4) to 212.6(3) pm).

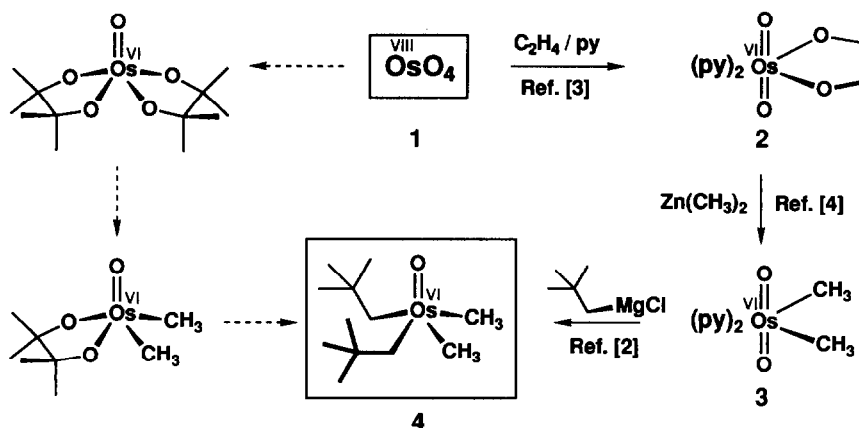
Zusammenfassung

Die auf zwei unterschiedlichen Wegen zugänglichen gemischtalkylierten Osmiumoxide der Formel $(R^1)_2(R^2)_2Os=O$ weisen durch die vorgegebene Konstitution der Ausgangsverbindungen *cis*-Konfiguration auf, was durch eine Röntgenstrukturanalyse von *cis*-Dimethylbis(2,2-dimethylpropyl)oxoosmium(VI) (**4**) jetzt auch im Kristall gezeigt werden konnte (monokline Raumgruppe $P2_1/n$, a 565.9(2), b 2650.1(5) und c 962.1(5) pm, $\beta = 99.05(2)^\circ$, $R = 0.027$, $R_w = 0.017$). Die Titelverbindung **4** ist ein gemischtalkyliertes Beispiel aus der Reihe der Tetraalkyloxosmium(VI)-Komplexe und weist eine etwas verzerrte quadratisch-pyramidale Struktur auf. Der Oxoligand nimmt die Apicalposition ein ($d(OsO)$ 166.9(3) pm). Die paarweise *cis*-ständigen Alkylgruppen besetzen die basalen Positionen ($d(OsC)$ 208.3(4) bis 212.6(3) pm).

Correspondence to: Professor Dr. W.A. Herrmann, Anorganisch-chemisches Institute der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching bei München, Deutschland.

* CII Mitteilung: siehe Lit. 1.

** Herrn Professor Dr. Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet.



Schema 1. py = Pyridin.

Einleitung

In einer vorangegangenen Publikation dieser Reihe [2] haben wir über die stereoselektive Synthese von Tetraalkylosmiumoxiden berichtet (Schema 1). Bislang konnte die selektive Bildung der *cis*-Isomeren nur anhand NMR-spektroskopischer Daten gezeigt werden. Es gelang nunmehr auch eine röntgendiffraktometrische Klärung dieses Sachverhalts für den kristallinen Zustand. Die Strukturdaten bestätigen die angenommene paarweise *cis*-Anordnung der Alkylgruppen.

Ergebnisse

Der Titelkomplex *cis*-Dimethylbis(2,2-dimethylpropyl)oxoosmium(VI) (4) wurde ausgehend von OsO_4 (1) dreistufig gemäß Schema 1 in 22% Gesamtausbeute synthetisiert [2–4]. Einkristalle wurden aus Dichlormethan-Lösung bei -78°C gewonnen. Die quadratisch-pyramidale Anordnung der Ligandsphäre in pentakoordinierten Komplexen wird im allgemeinen dann gefunden, wenn ein mehrfach und vier einfach gebundene Liganden vorliegen. Tabelle 1 zeigt einige typische Vertreter dieses Strukturtyps.

Tabelle 1
Ausgewählte Wolfram-, Rhenium- und Osmium-Komplexe der Zusammensetzung $\text{X}=\text{ML}_4$ mit quadratisch-pyramidaler Struktur

M	X	L	$d(\text{X}=\text{M})$ (pm) ^a	$\angle(\text{X}=\text{M}-\text{L})$ (°) ^a	Lit.
W	O	Cl	168.4	102.6	[5]
Re	O	Cl	166.3	105.5	[6]
Re	$\text{O}^- [\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$	Cl	162.7	100.5	[7]
Re	$\text{O}^- 0.5[\text{Mg}(\text{THF})_4]^{2+}$	CH_3	169.4	114.1	[8]
Re	$\text{O}^- 0.5[\text{Mg}(\text{THF})_2]^{2+}$	$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	174.2	111.8	[8]
Os	O	Cl	166.3	108.3	[9]
Os	O	CH_3	168.1	112.2	[10]
Os	O	$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	169.2	110.8	[11]
Os	$\text{N}^- [\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]^+$	$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	163.1	107.7	[12]

^a Bei unterschiedlichen Daten ist das arithmetische Mittel angegeben.

Tabelle 2
Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) des Titelkomplexes 4

<i>Bindungslängen</i>			
Os–O	166.9(3)	Os–C(1)	212.6(3)
Os–C(2)	211.9(4)	Os–C(3)	208.3(4)
Os–C(4)	208.8(4)	C(1)–C(11)	156.1(5)
C(2)–C(21)	155.1(5)		
<i>Bindungswinkel</i>			
O–Os–C(1)	114.1(1)	O–Os–C(2)	111.5(1)
O–Os–C(3)	114.4(2)	O–Os–C(4)	111.5(2)
C(1)–Os–C(2)	84.4(2)	C(1)–Os–C(3)	131.5(2)
C(1)–Os–C(4)	80.6(2)	C(2)–Os–C(3)	81.7(3)
C(2)–Os–C(4)	136.9(2)	C(3)–Os–C(4)	78.6(2)
Os–C(1)–C(11)	116.1(2)	Os–C(2)–C(21)	118.2(2)

Die Struktur der Titelverbindung 4 ist mit diesem Datenmaterial kompatibel, obwohl sie Alkyl-Liganden unterschiedlicher Raumbeanspruchung aufweist. Auch die Bindungslänge $d(\text{OsO})$ 166.9(3) pm reiht sich in die Gruppe analoger Komplexe ein (Tab. 1). Eine statistische Auswertung von Strukturdaten dieses Komplextyps ergab eine sehr geringe Variationsbreite der OsO-Bindungslänge mit einem Mittelwert von 165.4 pm (gewichteter Mittelwert 166.5 pm) [13]. Auch die Bindungsabstände zu den Alkylgruppen zeigen typische Werte um 210 pm (Tab. 2, 3).

Neu an der Geometrie der Titelverbindung ist das Vorliegen zweier unterschiedlicher Alkyl-Liganden wodurch die Symmetrie von C_{4v} nach C_s erniedrigt ist (das korrespondierende *trans*-Isomer hätte C_{2v} -Symmetrie). Der Komplex verwirrt im Kristall auch in Bezug auf die Stellung der Neopentyl-Gruppen (beide OOsCC-Torsionswinkel sind sehr klein: 7.65 bzw. -15.0°) nahezu diese Spiegelsymmetrie (siehe Fig. 1 und Tab. 2).

Tabelle 3
Fraktionelle Atomkoordinaten des Titelkomplexes und isotrope thermische Auslenkungsparameter ^a

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{eq}} (\text{Å}^2)$
Os	0.15949(3)	0.08193(1)	0.17614(2)	2.240(3)
O	-0.1326(5)	0.0812(1)	0.1851(3)	3.38(7)
Cl	0.3786(7)	0.1047(2)	0.3658(4)	3.0(1)
C2	0.2649(8)	0.1516(2)	0.0969(5)	3.0(1)
C3	0.2459(9)	0.0558(2)	-0.0138(5)	3.9(1)
C4	0.3204(8)	0.0128(2)	0.2372(5)	3.8(1)
C11	0.2496(7)	0.1113(2)	0.4965(4)	2.49(9)
C12	0.4499(9)	0.1249(2)	0.6186(5)	3.9(1)
C13	0.0706(9)	0.1544(2)	0.4773(5)	3.6(1)
C14	0.1292(9)	0.0634(2)	0.5361(5)	3.8(1)
C21	0.0668(8)	0.1873(2)	0.0230(5)	3.0(1)
C22	-0.0809(9)	0.2084(2)	0.1281(5)	4.1(1)
C23	0.195(1)	0.2307(2)	-0.0388(6)	5.0(1)
C24	-0.099(1)	0.1622(2)	-0.0957(5)	4.4(1)

^a B_{eq} ist definiert als: $4/3[B_{11}a^2 + B_{22}b^2 + B_{33}c^2 + B_{12}ab \cos \gamma + B_{13}ac \cos \beta + B_{23}bc \cos \alpha]$.

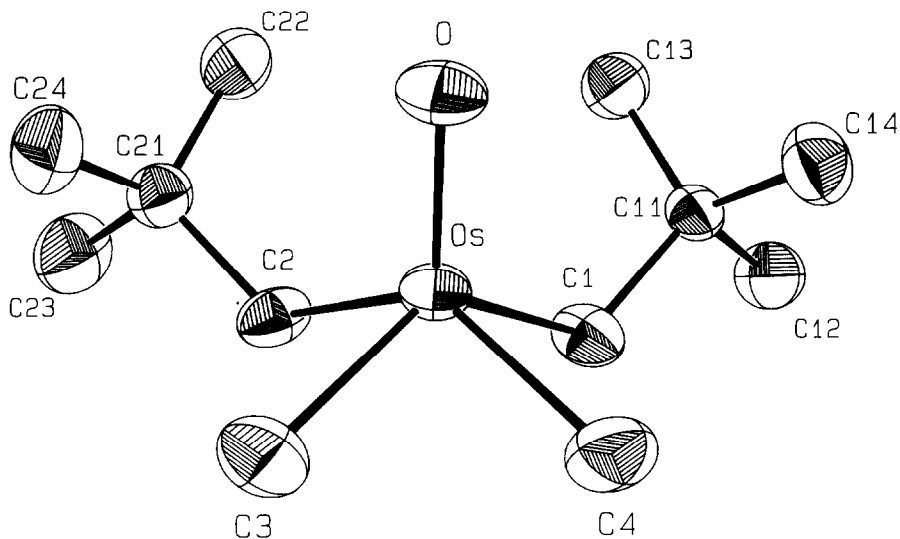


Fig. 1. ORTEP-Darstellung [19] der Molekülstruktur des Titelkomplexes 4. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome weggelassen. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Obwohl beide Neopentyl-Gruppen bezüglich der Ebene, die durch die Kohlenstoffatome 1–4 (Methyl(en)funktionen) aufgespannt wird, nach oben, d.h. zum Sauerstoffatom hin stehen, ergeben sich keine nahen Kontakte zwischen Wasserstoffatomen der Alkylgruppen und der Oxo-Funktion. Agostische Wechselwirkungen können ebenfalls ausgeschlossen werden. Der kürzeste OsH-Abstand beträgt 318.0 pm, d.h. es bestehen zwischen Osmium und allen Wasserstoffatomen allenfalls van-der-Waals-Kontakte. Daß die Verbindungsklasse der Tetraalkylosmium(VI)-Oxide trotz der formalen $14e$ -Konfiguration keine Tendenz zu weiterer koordinativer Absättigung zeigt, wurde bereits berichtet [10,11].

Die gezeigte *cis*-Konfiguration ist sehr stabil. So kann weder auf chemischem Wege noch thermisch die Bildung des *trans*-Isomers erzwungen werden. Die Isomerisierung besitzt offensichtlich eine so hohe Aktivierungsbarriere, daß diese in den Grenzen der Stabilität der Komplexe nicht erreicht wird.

Experimenteller Teil

Zu Darstellung und Spektroskopie der Titelverbindung 4 sei auf Lit. 2 verwiesen. Kristallisation aus Methylenchlorid bei -78°C ergibt orange Quader. Das Format des verwendeten Einkristalls war $0.30 \cdot 0.10 \cdot 0.04$ mm. Summenformel; $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{OOs}$; rel. Molmasse 378.6 a.m.u.; F_{000} : 736. Die beobachteten systematischen Auslöschungen ($h0l$: $h + l = 2n + 1$, $0k0$: $k = 2n + 1$) sind konsistent mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Int. Tab. Nr. 14; ungewöhnliche Aufstellung). Gitterkonstanten wurden einer "least-squares"-Verfeinerung von 25 Reflexlagen entnommen, a 565.9(2), b 2650.1(5), c 962.1(5) pm und β 99.05(2)°; V $1425 \cdot 10^6$ pm³; $Z = 4$; $\rho(\text{ber.}) = 1.76$ g · cm⁻³. Die Datensammlung erfolgte bei $-50 \pm 3^{\circ}\text{C}$ auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit Graphit-Monochromator (Mo- K_{α} , λ 71.07 pm) im Meßbereich $1.0^{\circ} < \theta < 25.0^{\circ}$;

$h(0/21)$, $k(-31/0)$, $l(-11/11)$. Pro Reflex betrug die Meßzeit max. 60 s im ω -scan-Modus mit variabler Scanbreite von $(1.00 + 0.30\text{tg}\Theta)^\circ \pm 25\%$ vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung. Kontrollreflexe wurden angefahren, alle 3600 s je 3 Reflexe auf Zersetzung, alle 200 Reflexe je 3 auf Orientierung. Nach LP-Korrektur, empirischer Absorptionskorrektur (μ 89.4 cm⁻¹, 9 Reflexe), Korrektur einer Intensitätszunahme (42 h, +6.7%) und Mittelung verblieben von 2847 gemessenen Reflexen 2270 unabhängige Reflexe mit $I > 0.0$, von denen 2269 für die Verfeinerung benutzt wurden; Lösung mit der Patterson-Methode [14] und Differenz-Fourier-Technik. 14 Schweratome (anisotrope Temperaturfaktoren) wurden "full matrix least squares" verfeinert mit Atomformfaktoren für Neutralatome [15] und anomaler Dispersion [16]. Die Positionen der Wasserstoffatome sind berechnet und wurden mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Der Auslenkungsparameter eines Wasserstoffatoms wurde fixiert. $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o| = 0.027$; $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2} = 0.017$; $GOF = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2} = 1.819$.

Der Ausdruck $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$ wurde mit dem Gewichtungsfaktor $w = 1/\sigma^2(F_o)$ verfeinert. Im letzten Verfeinerungszyklus konvergierte die Verfeinerung bei einem shift/error < 0.01. Eine abschließende Differenzfouriersynthese läßt Elektronendichtemaxima und -minima von +0.61 e/Å³ bzw. -1.32 e/Å³ in der Nähe des Osmiumatoms erkennen. Alle Rechnungen erfolgten im Programmsystem STRUX-III [17] unter Verwendung der Programme SDP [18], ORTEP [19], SCHAKAL [20] und PLATON [21] auf einem Computer des Typs MicroVAX 3100.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55955, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Die Autoren danken dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium (S.J.E.) und der Degussa AG für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten durch Chemikalienspenden.

Literatur

- 1 CII. Mitteilung: W.A. Herrmann, N.W. Huber, P. Härter, M. Denk und F. Dyckhoff, Chem. Ber., im Druck.
- 2 W.A. Herrmann, S.J. Eder, P. Kiprof und P. Watzlowik, J. Organomet. Chem., 428 (1992) 183-193.
- 3 (a) R. Criegee, Liebigs Ann. Chem., 522 (1936) 75; (b) R. Criegee, B. Marchand and B. Wannowius, Liebigs Ann. Chem., 550 (1942) 99.
- 4 W.A. Herrmann, S.J. Eder und P. Kiprof, J. Organomet. Chem., 413 (1991) 27.
- 5 K. Iijima und S. Shibata, Chem. Lett., (1972) 1033.
- 6 K. Hagen, R.J. Robson, D.A. Rice und N. Turp, J. Mol. Struct., 128 (1985) 33.
- 7 T. Lis und B. Jezowska-Trzebiatowska, Acta Cryst., B33 (1977) 1248.
- 8 P. Stavropoulos, P.G. Edwards, G. Wilkinson, M. Motevalli, K.M.A. Malik und M.B. Hursthouse, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1985) 2167.
- 9 K. Hagen, R.J. Robson, C.J. Holwill und D.A. Rice, Inorg. Chem., 25 (1986) 3659.

- 10 (a) W.A. Herrmann, S.J. Eder, P. Kiprof, K. Rypdal und P. Watzlowik, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 1460; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 1445; (b) K. Rypdal, W.A. Herrmann, S.J. Eder, R.W. Albach, P. Watzlowik, H. Bock und B. Solouki, *Organometallics*, 10 (1991) 1331.
- 11 (a) A.S. Alves, D.S. Moore, R.A. Andersen und G. Wilkinson, *Polyhedron*, 1 (1982) 83; (b) R.W. Marshman, W.S. Bigham, S.R. Wilson und P.A. Shapley, *Organometallics*, 9 (1990) 1341; (c) R.W. Marshman und P.A. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 8369.
- 12 P.A. Shapley, Z.-Y. Own und J.C. Huffman, *Organometallics*, 5 (1986) 1269.
- 13 (a) J.M. Mayer, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 3899; (b) W.A. Nugent und J.M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley Interscience, New York, 1988.
- 14 G.M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Universität Göttingen, Deutschland, 1986.
- 15 D.T. Cromer und J.T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tab. 2.2.B, Kynoch Press, Birmingham, England (1974).
- 16 D.T. Cromer, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tab. 2.3.1, Kynoch Press, Birmingham, England (1974).
- 17 R.E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, P. Kiprof und E. Herdtweck, *STRUX-III*, Ein Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Universität Marburg (1980) und Technische Universität München (1985, 1989).
- 18 B.A. Frenz, *The Enraf-Nonius CAD4 SDP System*, Computing in Crystallography, Delft University Press, Delft Holland (1978).
- 19 C.K. Johnson, *ORTEP*, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge National Laboratories, Tennessee USA (1965).
- 20 E. Keller, *SCHAKAL*, Ein Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, Kristallographisches Institut, Universität Freiburg (1986, 1988).
- 21 A.L. Spek, *The Euclid Package*, in D. Sayre (Hrsgb.), *Computational Crystallography*, Clarendon Press, Oxford, 1982, S. 528.