

*Journal of Organometallic Chemistry*, 441 (1992) 265–270  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22866

## Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen

### CXI \*. Perfluorpinakolat-Komplexe von Rhenium(VII) und Osmium(VI)

Wolfgang A. Herrmann und Petra Watzlowik

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

(Eingegangen den 23. April 1992)

#### Abstract

The new perfluoropinacolate complexes  $(\text{CH}_3)_x(\text{PFP})\text{ReO}_2$  and  $(\text{PFP})_2\text{OsO} \cdot (4\text{-t-butylpyridine})$  are accessible from  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  and  $\text{OsO}_4$ , respectively, by reaction with perfluoropinacol. In comparison with the nonfluorinated derivatives, these compounds are very water-sensitive (stronger metal Lewis acids!). The nonfluorinated rhenium(VII) complex  $\text{CH}_3\text{ReO}_2(\text{OCMe}_2\text{CMe}_2\text{O})$  shows dynamic structural behaviour on the NMR timescale, while the fluorinated derivative is structurally stable.

#### Zusammenfassung

Die neuen Perfluorpinakolat-Komplexe  $(\text{CH}_3)_x(\text{PFP})\text{ReO}_2$  und  $(\text{PFP})_2\text{OsO} \cdot (4\text{-t-Butylpyridin})$  lassen sich aus  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  bzw.  $\text{OsO}_4$  und Perfluorpinakol darstellen. Im Vergleich zu den nichtfluorinierten Derivaten sind diese Verbindungen stark hydrolyseempfindlich (stärkere Metall-Lewisäuren). Der nichtfluorierte Rhenium(VII)-Komplex  $\text{CH}_3\text{ReO}_2(\text{OCMe}_2\text{CMe}_2\text{O})$  zeigt eine Struktur­dynamik, die auf der NMR-Zeitskala erfaßbar ist. Das fluorierte Derivat ist struktur­stabil.

#### Einleitung

Perfluorpinakol (PFP) bildet als zweizähliger Ligand eine Reihe von Metallkomplexen, die insbesondere von Willis *et al.* untersucht worden sind [2–6]. In diesen Komplexen liegt stets das Dianion  $\text{PFP}^{2-}$  vor, entweder chelatartig oder verbrückend. Bekannt sind homoleptische Anionkomplexe des Typs  $[\text{M}(\text{PFP})_3]^{3-}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Al}$ ) und  $[\text{M}(\text{PFP})_2]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) [2] und Platin(II)-Komplexe

Correspondence to: Prof. Dr. W.A. Herrmann.

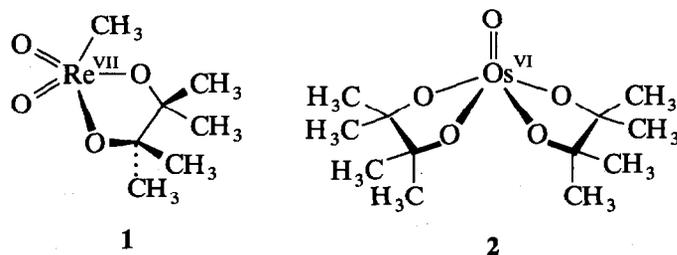
\* CX. Mitteilung vgl. Lit. 1.

der Formel  $(\text{PFP})\text{PtL}_2$  ( $\text{L} = \text{PR}_3, \text{SR}_2, \text{Me}_2\text{SO}$ ) [3]. Der verbrückte zweikernige Molybdän(II)-Komplex  $(\mu\text{-PFP})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  wurde durch Umsetzung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{H}$  mit Hexafluoraceton über eine reduktive CC-Knüpfungsreaktion erhalten [4]. Im besonderen lassen sich hohe Metall-Oxidationsstufen durch diesen Liganden stabilisieren. So bildet Chrom(V) das stabile Anion  $[\text{CrO}(\text{PFP})_2]^-$ , das in  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ - und  $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ -Salzen isoliert werden konnte [5,6]. Weiterhin sind die Wolfram(VI)-Derivate  $(\text{PFP})\text{W}(\text{tBuN})_2(\text{tBuNH}_2)$  [7] und  $(\text{PFP})_2\text{WO}(\text{THF})$  bekannt [8].

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die ersten Perfluorpinakolat-Komplexe von Rhenium und Osmium.

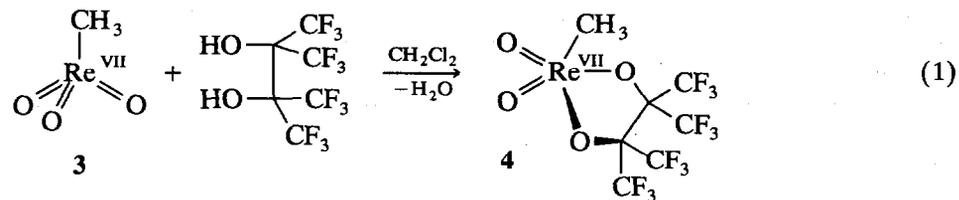
### Präparative Ergebnisse

In vorangegangenen Arbeiten wurde über die Synthese der nichtfluorierten Verbindungen Methylendioxo(pinakolato)rhenium(VII) (1) [9] und Bis(glykolato)oxoosmium(VI) (2) [10,11] berichtet, so daß die Darstellung der fluorierten Derivate nahelag.



#### Methylendioxo(perfluorpinakolato-O,O)rhenium(VII) (4)

Methyltrioxorhenium(VII) (3) reagiert in siedender Methylenchlorid-Lösung mit Perfluorpinakol gemäß Gl. 1 zum einkernigen Rhenium(VII)-Komplex 4, wenn man Molekularsieb als Wasserfänger zusetzt.



Der in 31% Reinausbeute erhältliche orangerote Komplex 4 ist im Gegensatz zum nichtfluorierten Derivat 1 extrem hydrolyseempfindlich. Das Infrarotspektrum (KBr) von 4 ist geprägt von zwei sehr starken Absorptionen bei 1662 und 1224  $\text{cm}^{-1}$ , die den C-F-Valenzschwingungen zuzuordnen sind. Die  $\nu(\text{Re}=\text{O})$ -Bande erscheint bei 942  $\text{cm}^{-1}$ .

Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum erscheinen vier intensitätsgleiche Signale, d. h. die vier  $\text{CF}_3$ -Gruppen unterscheiden sich in ihrer chemischen Umgebung. Die vier Methylgruppen der Verbindung 1 ergeben im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 20°C dagegen nur

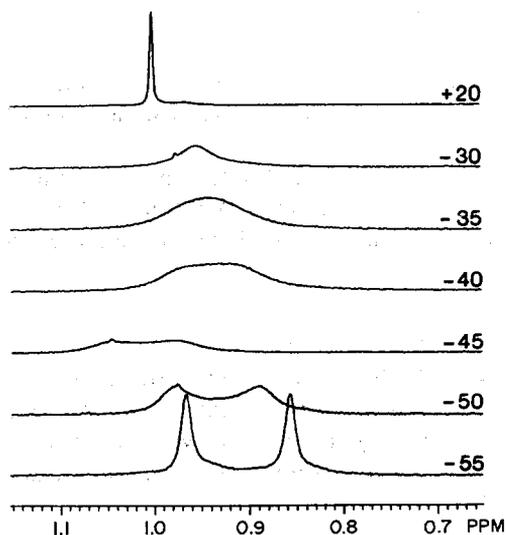
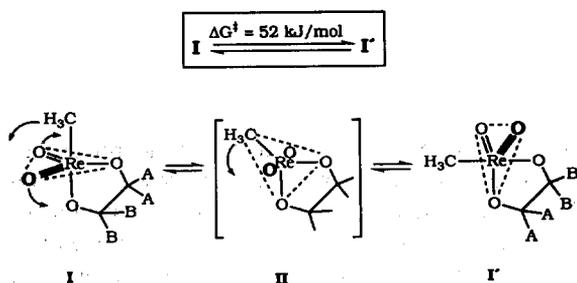


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **4** (400 MHz, Toluol- $d_8$ ,  $-55$  bis  $20^\circ\text{C}$ ,  $\delta$  in ppm).

ein Singulett bei 0.96 ppm (Toluol- $d_8$ ). Temperaturabhängige NMR-Studien für **1** zeigen allerdings bei Temperaturen unterhalb  $-60^\circ\text{C}$  eine Aufspaltung der Signale in zwei scharfe Resonanzlinien bei  $\delta = 0.83$  und  $\delta = 0.95$  ppm (Toluol- $d_8$ ). Dieser dynamische Prozess ist reversibel im betrachteten Temperaturbereich, der Koaleszenzpunkt liegt bei  $-40^\circ\text{C}$  (Fig. 1). Auch die Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum spalten für beide Sorten C-Atome in jeweils zwei Signale auf ( $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_2) = 99.25/91.20$  ppm,  $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_2) = 26.19/23.46$  ppm; Toluol- $d_8$ ,  $20^\circ\text{C}$ ).

Dieses Phänomen kann als eine Art Berry-Pseudorotation gedeutet werden (Schema 1). Bei tiefen Temperaturen ist das Molekül starr bezüglich der NMR-Zeitskala: Es gibt zwei Paare von Methylgruppen (A und B), die sich in ihrer Lage bezüglich der metallständigen Methylgruppe unterscheiden. Erhöht man die Temperatur, so beginnt die Methylgruppe am Rhenium zwischen den terminalen Oxoliganden durchzuschwingen. Die Strukturen I und I' sind identisch (verzerrt trigonal-bipyramidal), nur die Methylgruppen A und B haben bezüglich der



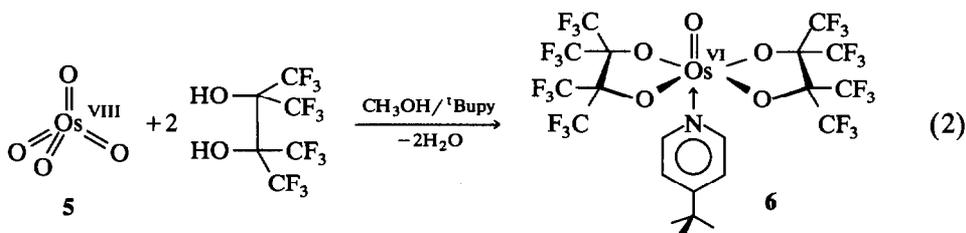
Schema 1.

metallständigen Methylgruppe die Plätze getauscht. Diese Bewegung führt bei Raumtemperatur zur Äquivalenz der Methylgruppen A und B. Im Übergangszustand II bildet die rhenium-gebundene Methylgruppe mit den Pinakolat-Sauerstoffatomen die trigonale Ebene, die terminalen Oxo-Liganden stehen darauf senkrecht.

Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **4** beobachtet man selbst bei  $100^\circ\text{C}$  kein Zusammenfallen der Signale. Es erscheinen immer noch vier separate Multipletts für die  $\text{CF}_3$ -Gruppen. Die Aktivierungsbarriere für die analoge Pseudorotationsbewegung muß deshalb oberhalb 69 kJ liegen.

(4-*t*-Butylpyridin)(oxo)bis(perfluorpinakolato-*O,O*)osmium(VI) (**6**)

Den Osmium(VI)-Komplex **6**, eine tiefviolette, luft- und feuchtigkeitsbeständige Substanz, erhält man gemäß Gl. 2 durch Umsetzung von Osmiumtetroxid **5** mit PFP. Die unvermeidliche Reduktion des achtwertigen Osmiums wird durch Verwendung von Methanol als Lösungs- und Reduktionsmittel in übersichtliche Bahnen gelenkt (Ausb. 77%).



Das Kondensationsprodukt wird durch Zugabe der Base 4-*t*-Butylpyridin stabilisiert und ist danach luft- und hydrolyseresistent. Eine derartige Basenstabilisierung ist beim Pinakolat-Komplex **2** nicht erforderlich und auch gar nicht möglich (keine Reaktion mit der Pyridinbase). Dieses Verhalten überrascht zunächst, da bisher von keinem einzigen  $14e$ -Komplex des Typs  $\text{O}=\text{OsX}_4$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3, \text{OR}$ ) ein Basenaddukt isolierbar war. Auch existieren keine  $[\text{O}=\text{OsX}_5]^-$ -Komplexe, obwohl die Nitrido-Analoga  $[\text{N}=\text{OsX}_5]^{2-}$  bekannt sind [11]. Man muß dieses Verhalten also dem stark elektronenziehenden Effekt des perfluorierten Liganden zuschreiben.

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale für die  $\text{CF}_3$ -Gruppen des PFP-Liganden bei  $\delta = 5.97$  und  $5.96$  ppm (ext. Standard:  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ), was auf einen  $C_{2v}$ -symmetrischen Komplex hinweist. Die Aminbase sollte also in *trans*-Position bezüglich der Oxogruppe koordiniert sein.

### Schlußbetrachtung

Mit den neuen Derivaten **4** und **6** konnte die Reihe der Perfluorpinakolat-Komplexe auf die Übergangsmetalle Rhenium und Osmium erweitert werden. Der stark elektronenziehende Einfluß des PFP-Liganden bedingt eine Verringerung der Elektronendichte am Metallzentrum, was mit größerer Lewis-Acidität gleichbedeutend ist. Die größere Hydrolyselabilität (**4**) wird ebenso verständlich wie die verstärkte Neigung zur Reaktion mit Pyridinbasen (**6**).

## Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden in standardisierten Glasapparaturen (Schlenk-Technik) unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Zur Verwendung kamen stickstoffgesättigte Lösungsmittel, deren Wassergehalte nach Karl-Fischer-Titrationen unterhalb 5 ppm lagen. Das verwendete Molekularsieb 3 Å (Fa. Roth) wurde durch mehrtägiges Ausheizen im Hochvakuum bei 230°C aktiviert. Als stationäre Phase bei der Säulenchromatographie diente silanisierter Kieselgel (0.063–0.200 mm, Merck No. 7719), das durch viertägiges Ausheizen bei 200°C im Hochvakuum von Sauerstoff und Feuchtigkeit befreit wurde. Die Ausgangsverbindung **3** wurde nach Lit. 12 dargestellt. OsO<sub>4</sub> war ein Präparat der Fa. Degussa AG, der Ligand Perfluorpinakol ein Präparat der Fa. Hoechst AG. IR: Nicolet 5DX FT-IR und Perkin-Elmer FT-IR 1650, NMR: JEOL-JNM-GX-400 (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) und Bruker-AM-360 (<sup>19</sup>F), Massenspektren: Varian MAT 90 (EI, 70 eV) und Varian MAT 311A (CI). Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts durchgeführt (Leitung: M. Barth). *Vorsicht*: Perfluorpinakol ist extrem giftig und erfordert deshalb Schutzmaßnahmen (Abzug, Handschuhe).

### *Methyldi-oxo(perfluorpinakolato-O,O)rhenium(VII) (4)*

Zu einer Lösung von 500 mg (2.0 mmol) **3** in 20 ml Dichlormethan gibt man bei Raumtemp. 670 mg (2.0 mmol) Perfluorpinakol. Das bei der Reaktion entstehende Wasser wird durch Zugabe von etwas Molekularsieb 3 Å abgefangen. Man erhitzt 2 d unter Rückfluß und rührt dann noch weitere 24 h bei Raumtemp. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung von farblos nach gelborange. Nach Filtration über eine Kanüle werden die flüchtigen Komponenten im Ölpumpenvak. entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (silanisierter Kieselgel, n-Pentan, –5°C). Man eluiert eine orange Phase, die im Ölpumpenvak. bis auf wenige ml eingengt und durch Kühlung auf –78°C (Trockeneis) zur Kristallisation gebracht wird. Ausb. 350 mg (31%) orangefarbene Kristalle; Fp. 104°C.

*Spektroskopische Daten.* IR (KBr) (cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 2953w, 2921w, 2851w; 1262sst$  und  $1224sst [\nu(C-F)]; 1057st, 1029st, 942m [\nu(Re=O)], 874m.$  <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C):  $\delta = 3.00 [s, 3H, ReCH_3],$  <sup>19</sup>F-NMR (235.34 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C, ppm, ext. Standard CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H):  $\delta = 9.15 [m, 3F, C(CF_3)], 8.65 [m, 3F, C(CF_3)], 8.55 [m, 3F, C(CF_3)], 7.17 [m, 3F, C(CF_3)].$  CI-MS (Isobuten, <sup>187</sup>Re):  $m/z$  (%) = 566 (100) [*M*]<sup>+</sup>, 400 (10) [*M* – OC(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 385 (8) [*M* – OC(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Gef.: C, 15.00; H, 0.68; F, 39.50. C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>F<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Re (565.28) ber.: C, 14.87; H, 0.53; F, 40.33%.

### *(4-t-Butylpyridin)(oxo)bis(perfluorpinakolato-O,O)osmium(VI) (6)*

250 mg (1.0 mmol) OsO<sub>4</sub> werden in 10 ml Methanol vorgelegt. Man gibt 840 mg (2.5 mmol) Perfluorpinakol dazu und rührt 5 h bei Raumtemp. Dabei färbt sich die anfangs gelbe Lösung tief violett. Nun setzt man 4-t-Butylpyridin im Überschuß zu (0.25 ml; 1.5 mmol). Nach 15 h werden die flüchtigen Komponenten im Ölpumpenvak. entfernt. Der feste Rückstand wird mehrmals mit n-Pentan und Toluol gewaschen. Nach Trocknen im Ölpumpenvak. erhält man **6** als schwarzes Pulver; Ausb. 780 mg (77%); Zers. ab ca. 280°C.

*Spektroskopische Daten.* IR (KBr) (cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 2969st, 1615st, 1500m, 1431m; 1255sst$  und  $1223sst [\nu(C-F)]; 1062st, 987m [\nu(Os=O)], 938m, 870m, 838m, 707m.$

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 8.42$  [dd, 2H, py (*o*-H)], 7.46 [dd, 2H, py (*m*-H)], 1.34 [s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ].  $(^1\text{H})^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 149.8$  [py, *o*-C], 125.0 [py, *p*-C], 122.57 [py, *m*-C], 34.90 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 30.77 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ].  $^{19}\text{F-NMR}$  (235.3 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ; ext. Standard  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ):  $\delta = 5.97$  [s, 12F,  $\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CF}_3)'$ ], 5.96 (s, 12F,  $\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CF}_3)'$ ). EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 166 (2) [ $\text{OC}(\text{CF}_3)_2$ ] $^+$ , 135 (40) [t-Butylpyridin] $^+$ , 120 (97) [t-Butylpyridin -  $\text{CH}_3$ ] $^+$ , 97 (47) [ $\text{OC}(\text{CF}_3)$ ] $^+$ , 69 (100) [ $\text{CF}_3$ ] $^+$ . Gef.: C, 25.22; N, 1.74.  $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{F}_{24}\text{O}_5\text{NOs}$  (1005.50) ber.: C, 25.09; N, 1.39%.

## Dank

Für die großzügige Förderung unserer Forschungsarbeiten über Metallorganische Oxide danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), der Degussa AG und der Hoechst AG.

## Literatur

- 1 W.A. Herrmann, S. Bogdanović, J. Behm und M. Denk, *J. Organomet. Chem.*, 430 (1992) C33.
- 2 M. Allan und C.J. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1986) 5343.
- 3 R.T. Boéré und C.J. Willis, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 1059.
- 4 C.J. Willis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 944.
- 5 P.F. Bramman, T. Lund, J.B. Raynor und C.J. Willis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 45.
- 6 M.I. Bruce, B.L. Goodall, D.N. Sharrocks und F.G.A. Stone, *J. Organomet. Chem.*, 39 (1972) 139.
- 7 D.M.T. Chan, W.C. Fultz, W.A. Nugent, D.C. Roe und T.H. Tulip, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 251.
- 8 F. Edelmann, H. Plenio, K. Keller und H.W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 565 (1988) 111.
- 9 W.A. Herrmann, P. Watzlowik und P. Kiprof, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 1101.
- 10 (a) R. Criegee, *Liebigs Ann. Chem.*, 522 (1936) 75; (b) R. Criegee, B. Marchand und H. Wannowius, *Liebigs Ann. Chem.*, 550 (1942) 99.
- 11 (a) K. Rypdal, W.A. Herrmann, S.J. Eder, R.W. Albach, P. Watzlowik, H. Bock und B. Solouki, *Organometallics*, 10 (1991) 1331; (b) A.S. Alves, D.S. More, R.A. Anderson und G. Wilkinson, *Polyhedron*, 1 (1982) 83; (c) W.P. Griffith, in G. Wilkinson (Hrsg.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, Bd. 4, Pergamon Press, Oxford, 1987, S. 560 ff.
- 12 (a) W.A. Herrmann, J.G. Kuchler, J.K. Felixberger, E. Herdtweck und W. Wagner, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 420; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 394; (b) W.A. Herrmann, F. Kühn, R.W. Fischer, W. Thiel und C.C. Romao, *Inorg. Chem.*, im Druck.