

*Journal of Organometallic Chemistry*, 437 (1992) 363–368  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
JOM 22753

## Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen

### CXV \*. Dihalogenosmium(VI)-Komplexe des Pinakols: Synthese, Spektroskopie und Alkylierung

Wolfgang A. Herrmann und Petra Watzlowik

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

(Eingegangen den 24. Februar 1992)

#### Abstract

New dihalogen osmium(VI) complexes of pinacol (tetramethylglycol) are simply accessible by reaction of  $\text{AlX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) with oxobis(pinacolato)osmium(VI). Alkylation by means of dialkylzinc reagents yields compounds containing two *cis*-oriented alkyl groups in place of the halogen ligands. The perfluorophenyl derivative has become available along this route for the first time.

#### Zusammenfassung

Die neuen Dihalogenosmium(VI)-Komplexe des Pinakols lassen sich in einfacher Weise aus Oxobis(pinakolato)osmium(VI) durch Reaktion mit  $\text{AlX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) synthetisieren. Alkylierung dieser Dihalogen-Derivate mit Zinkalkylen ergibt Komplexe, die zwei *cis*-ständige Alkylgruppen anstelle der Halogen-Liganden enthalten. Das Perfluorphenyl-Derivat konnte über diese Route erstmals dargestellt werden.

---

#### Einleitung

Nur wenige Oxoosmium(VI)-Komplexe mit Halogen-Liganden sind bisher bekannt. Die einfachsten Oxohalogenide sind das Tetrafluorid  $\text{O}=\text{OsF}_4$  und das Tetrachlorid  $\text{O}=\text{OsCl}_4$ , die in geringen Ausbeuten direkt aus  $\text{OsO}_4$  dargestellt werden können [2]. Im folgenden berichten wir über neue Oxohalogen-Komplexe des sechswertigen Osmiums.

---

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

\* CXIV. Mitteilung vgl. Lit. 1.

## Präparative Ergebnisse

In einer vorangegangenen Arbeit [3] haben wir über die Alkylierung von Oxobis(pinakolato)osmium(VI) (**1**) berichtet. Die Umsetzung von **1** mit Di-alkylzink-Reagenzien führt durch Ersatz *eines* Pinakolat-Liganden in guten Ausbeuten zu der Substanzklasse der Dialkyloxoosmium(VI)-Komplexe **2** des Pinakols (Schema 1).

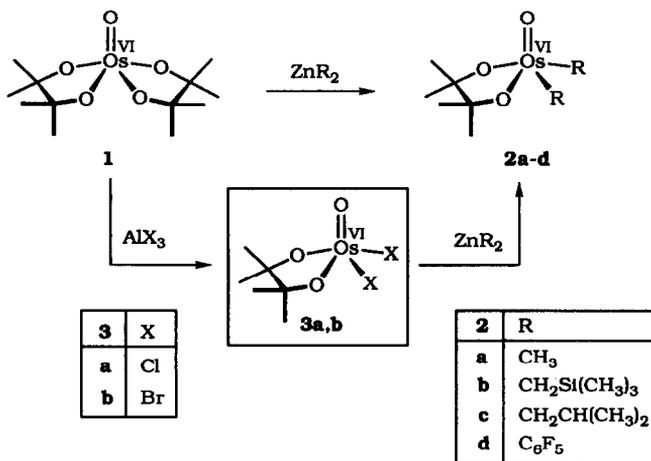
### Dihalogenoxoosmium(VI)-Komplexe des Pinakols

Setzt man **1** bei Raumtemperatur mit Aluminiumtrihalogeniden  $\text{AlX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) um, so erhält man nach Schema 1 die analogen Dihalogenoxoosmium(VI)-Pinakolato-Komplexe **3a, b**. Bei dieser Reaktion wird wiederum nur *ein* Pinakolat-Ligand (durch zwei Halogensubstituenten) ersetzt. Versuche zur Darstellung der analogen Fluor- bzw. Iodverbindungen mit Hilfe von  $\text{AlF}_3$  bzw.  $\text{AlI}_3$  schlugen allerdings fehl. Mit  $\text{AlF}_3$  tritt selbst beim Erwärmen keine Reaktion ein, während  $\text{AlI}_3$  eine Oxidation zu elementarem Jod erfährt. Der Osmium(VI)-Komplex wird dabei zum unlöslichen  $\text{OsO}_2$  reduziert.

Auch der Einsatz anderer Halogenierungsmittel wie Bortrihalogenide oder  $(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{TiCl}_3$  führt weder zu den entsprechenden Dihalogenverbindungen noch zu den möglichen tetrahalogenierten Derivaten des Typs  $\text{O}=\text{OsX}_4$ . Die neuen Komplexe **3a** und **3b** stellen kristalline, grüne, luft- und hydrolyseempfindliche Verbindungen dar. Auch in Lösung sind sie bei Raumtemperatur nicht über längere Zeit haltbar.

### Spektroskopie

Die charakteristische IR-Absorption dieses Komplextyps ist der  $\nu(\text{Os}=\text{O})$ -Streckschwingung zuzuordnen. Für die neuen Dihalogen-Derivate **3a** und **3b** erscheinen die intensiven Banden bei  $988\text{ cm}^{-1}$ , und liegen damit im Vergleich zu **1** um *ca.*  $10\text{ cm}^{-1}$  bei längeren Wellenzahlen. Die  $^1\text{H}$ - wie auch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **3a** und **3b** zeigen jeweils zwei Signale gleicher Intensität für die vier



Schema 1.

Tabelle 1

Chemische Verschiebungen ( $^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz, 20°C, ppm) der Methylgruppen des Pinakolato-Liganden in den Komplexen **1**, **2a–d** und **3a, b** (vgl. Exp. Teil)

Komplex	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CH}_3')$	Solvens
<b>1</b>	1.13	1.09	Toluol- $d_8$
<b>2a</b>	1.27	0.93	$\text{C}_6\text{D}_6$
<b>2b</b>	1.35	1.05	$\text{CDCl}_3$
<b>2c</b>	1.19	0.89	Toluol- $d_8$
<b>2d</b>	1.25	0.99	$\text{C}_6\text{D}_6$
<b>3a</b>	0.91	0.79	Toluol- $d_8$
<b>3b</b>	0.94	0.84	Toluol- $d_8$

Methylgruppen des Pinakolat-Liganden (Tab. 1). Die Aufspaltung der Signale resultiert aus der unterschiedlichen Stellung bezüglich der durch den  $\text{OsO}_2\text{C}_2\text{-}$ Fünfring gebildeten Ebene: zwei  $\text{CH}_3$ -Gruppen befinden sich oberhalb dieser Ebene und damit näher am (terminalen) Oxoliganden, die anderen beiden unterhalb der Ringebene. Auch im Falle der quadratisch-pyramidalen Komplexe **1** [4] und **4a–d** [3] sind die Methylgruppen NMR-spektroskopisch unterscheidbar (Tab. 1). Somit sollten die neuen Komplexe **3a** und **3b** die gleiche Geometrie (quadratisch-pyramidal) aufweisen.

### Alkylierung

Erwartungsgemäß erfolgt die Alkylierung der Komplexe **3a, b** mit Zinkreagenzien durch Ersatz der Halogen-Liganden (Schema 1). Wie schon bei der Direktalkylierung des Bis(pinakolato)-Komplexes **1** erhält man also Pinakolato-Komplexe des Typs **2**. Auf diesem Wege konnte neben dem Dimethyl-Derivat **2a** auch das Perfluorphenyl-Derivat **2d** als erste Arylverbindung dieser Reihe synthetisiert werden. Dieser Verbindungstyp ist per Direktarylierung nicht zugänglich.

Metall-Komplexe des Perfluorphenyl-Liganden beschränken sich hauptsächlich auf niedrige Metall-Oxidationsstufen. Neben dem Osmium(VI)-Komplex  $\text{py}_2\text{O}_2\text{Os}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  [5] und dem Rhenium(VII)-Komplex  $(\sigma\text{-C}_6\text{F}_5)\text{ReO}_3$  [6] stellt **2d** eine der sehr wenigen Verbindungen dieses Liganden mit Metallen in Oxidationsstufen höher als +IV dar. **2d** ist wie die analogen Alkyl-Derivate **2a–c** rotbraun gefärbt und hydrolyseempfindlich.

### Schlußbetrachtung

Der Umweg über *cis*-Dihalogeno-Komplexe vom Typ **3** erscheint lohnend, wenn Arylgruppen gezielt an  $\text{Os}^{\text{VI}}$ -Zentren fixiert werden sollen. Bezogen auf die Ausgangsverbindung **1** vermindert sich allerdings die Ausbeute für die Alkylierung um etwa die Hälfte.

### Experimenteller Teil

Alle nachfolgend beschriebenen Umsetzungen wurden in standardisierten Glasapparaturen (Schlenk-Technik) unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Zur Verwendung kamen stickstoffgesättigte organische

Lösungsmittel, deren Wassergehalt nach Karl-Fischer-Titrationen unterhalb 5 ppm lag. Zur säulenchromatographischen Aufarbeitung der Reaktionsprodukte kam silanisierter Kieselgel zum Einsatz (0.063–0.200 mm, Merck No. 7719), das durch viertägiges Ausheizen bei 200°C im Hochvakuum von Sauerstoff und Feuchtigkeit befreit wurde. **1** wurde nach einer Vorschrift von Criegee [7] dargestellt. Die verwendeten Zinkreagenzien wurden durch Umsetzung von Grignard-Vorstufen mit  $\text{ZnCl}_2 \cdot (1,4\text{-Dioxan})$  erhalten [8]. IR: Perkin–Elmer FT-IR 1650; NMR: JEOL-JNM-GX-400 ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), Bruker-AM-360 ( $^{19}\text{F}$ ); Massenspektren: Varian MAT 90 (EI, 70 eV). Schmelzpunkte (unkorrigiert): Büchi SMP-200. Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts durchgeführt (Leitung: M. Barth).

*cis-Dichloro(2,3-dimethylbutan-1,2-diolato)oxoosmium(VI) (3a)*

Zu einer Suspension von 340 mg (2.5 mmol)  $\text{AlCl}_3$  in 25 ml Toluol fügt man bei Raumtemperatur unter Rühren 440 mg (1.0 mmol) der Verbindung **1** hinzu. Es erfolgt sofort eine intensive Grünfärbung der anfangs farblosen Suspension. Nach 2 h Reaktionszeit wird das Produkt säulenchromatographisch abgetrennt (silanisierter Kieselgel, Toluol, 5°C). Es wird eine grasgrüne Phase eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man einen dunkelgrünen Feststoff (Zers. ab ca. 87°C). Ausb. 240 mg (61%).

Elementaranalyse: Gef.: C, 18.81; H, 3.14.  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Cl}_2\text{Os}$  (393.26) ber.: C, 18.33; H, 3.08%.

Spektroskopische Daten: IR ( $\text{CS}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3026w, 2976m, 1366w, 1160w, 1126m, 988m [ $\nu(\text{Os}=\text{O})$ ], 948w, 863s, 728vs, 693w, 630w.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Toluol- $d_8$ , 20°C,  $\delta$ -Werte in ppm gg. TMS):  $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 0.91$  (s, 6H);  $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 0.79$  (s, 6H).  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz, Toluol- $d_8$ , 20°C):  $\delta(\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 101.25$ ;  $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 24.57$ ;  $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 24.20$ . EI-MS (70 eV, bzgl.  $^{192}\text{Os}$ ):  $m/z = 336$  ( $[\text{M} - \text{OC}(\text{CH}_3)_2]^+$ , 65%), 278 ( $[\text{M} - 2\text{OC}(\text{CH}_3)_2]^+$ , 100%).

*cis-Dibromo(2,3-dimethylbutan-1,2-diolato)oxoosmium(VI) (3b)*

Die Darstellung erfolgt wie für **3a** beschrieben. Man erhält einen dunkelgrünen Feststoff (Zers. ab ca. 104°C). Ausb. 310 mg (65%).

Elementaranalyse: Gef.: C, 15.12; H, 2.57; O, 10.50; Br, 33.22.  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Br}_2\text{Os}$  (482.17) ber.: C, 14.95; H, 2.51; O, 9.95; Br, 33.14%.

Spektroskopische Daten: IR ( $\text{CS}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2976m, 2929w, 1366m, 1197w, 1160w, 1126s, 988s [ $\nu(\text{Os}=\text{O})$ ], 948m, 863vs, 738m, 630vs;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Toluol- $d_8$ , 20°C,  $\delta$ -Werte in ppm gg. TMS):  $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 0.94$  (s, 6H);  $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 0.84$  (s, 6H).  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz, Toluol- $d_8$ , 20°C):  $\delta(\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 100.77$ ;  $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 24.53$ ;  $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 24.24$ . EI-MS (70 eV, bzgl.  $^{192}\text{Os}$ ):  $m/z = 426$  ( $[\text{M} - \text{OC}(\text{CH}_3)_2]^+$ , 60%), 368 ( $[\text{M} - 2\text{OC}(\text{CH}_3)_2]^+$ , 100%).

*Dimethyl(2,3-dimethylbutan-2,3-diolato)oxoosmium(VI) (2a)*

300 mg (0.76 mmol) der Verbindung **3a** werden in 25 ml Toluol vorgelegt. Bei  $-78^\circ\text{C}$  gibt man langsam 0.5 ml (1.6 mmol) einer 4 M Lösung von Dimethylzink in Tetrahydrofuran hinzu. Man läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch 12 h bei dieser Temperatur weiter. Die Isolierung des Reaktionspro-

dukts erfolgt säulenchromatographisch (silanisiertes Kieselgel, *n*-Pentan,  $-8^{\circ}\text{C}$ ). Man eluiert eine weinrote Phase, im Ölpumpenvakuum bis auf wenige ml eingengt und durch Kühlung auf  $-78^{\circ}\text{C}$  (Trockeneis) zur Kristallisation gebracht wird. Rote Kristalle (Zers. ab ca.  $150^{\circ}\text{C}$ , sublimierbar bei  $50^{\circ}\text{C}/10$  Torr). Ausb. 150 mg (56%).

Elementaranalyse: Gef.: C, 26.93; H, 5.19.  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Os}$  (352.43) ber.: C, 27.26; H, 5.15%.

Spektroskopische Daten: IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2945\text{s}$ , 2890m, 1261s, 1130s, 1019s  $[\nu(\text{Os}=\text{O})]$ , 950s, 880s, 671m.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Benzol- $d_6$ ,  $20^{\circ}\text{C}$ ,  $\delta$ -Werte in ppm gg. TMS):  $\delta(\text{OsCH}_3) = 3.87$  (s, 6H);  $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 1.27$  (s, 6H);  $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 0.93$  (s, 6H).  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz, Benzol- $d_6$ ,  $20^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 90.94$ ;  $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 25.80$ ;  $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 24.63$ ;  $\delta(\text{OsCH}_3) = 18.28$ .  $^{17}\text{O-NMR}$  (54.2 MHz, *n*-Pentan,  $20^{\circ}\text{C}$ , ppm gg. ext. Standard  $\text{H}_2\text{O}$ ):  $\delta(\text{OsO}) = 675$ ;  $\delta(\text{OsOC}) = 226$ . EI-MS (70 eV,  $^{187}\text{Re}$ ):  $m/z = 354$  ( $[M]^+$ , 5%), 339 ( $[M - \text{CH}_3]^+$ , 7%), 296 ( $[M - \text{OC}(\text{CH}_3)_2]^+$ , 100%), 278 (17%), 269 (29%), 238 ( $[M - 2\text{OC}(\text{CH}_3)_2]^+$ , 45%), 223 (3%).

#### *Bis(pentafluorphenyl)(2,3-dimethylbutan-2,3-diolato)oxoosmium(VI) (2d)*

Zu einer Lösung von 210 mg (0.44 mmol) **3b** in 20 ml Diethylether fügt man bei  $-78^{\circ}\text{C}$  400 mg (1.0 mmol) Bis(pentafluorphenyl)zink hinzu und läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Dabei färbt sich die anfangs grüne Lösung rotbraun. Zur Isolierung des Reaktionsprodukts wird eine Säulenchromatographie durchgeführt (silanisiertes Kieselgel, *n*-Pentan,  $-5^{\circ}\text{C}$ ). Es wird eine rotbraune Fraktion eluiert, die im Ölpumpenvakuum auf wenige ml eingengt und auf Trockeneis zur Kristallisation gebracht wird. Man erhält schwarze Kristalle (Fp.  $98^{\circ}\text{C}$ ). Ausb. 150 mg (52%).

Elementaranalyse: Gef.: C, 33.69; H, 2.27.  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{F}_{10}\text{Os}$  (656.47) ber.: C, 32.93; H, 1.84%.

Spektroskopische Daten: IR ( $\text{CS}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2975\text{w}$ , 1368m, 1127m, 1077m, 1023m  $[\nu(\text{Os}=\text{O})]$ , 971s, 870m, 802m, 745m, 690m.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Benzol- $d_6$ ,  $20^{\circ}\text{C}$ ,  $\delta$ -Werte in ppm gg. TMS):  $\delta(\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 1.25$  (s, 6H);  $\delta(\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 0.99$  (s, 6H).  $^{19}\text{F-NMR}$  (235.34 MHz, Benzol- $d_6$ ,  $20^{\circ}\text{C}$ , ppm gg. ext. Standard  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ):  $\delta(\text{C}_6\text{F}_5, \textit{ortho-F}) = -40.68$  (d, 4F);  $\delta(\text{C}_6\text{F}_5, \textit{para-F}) = -74.39$  (t, 2F);  $\delta(\text{C}_6\text{F}_5, \textit{meta-F}) = -82.78$  (t, 4F). EI-MS (70 eV,  $^{192}\text{Os}$ ):  $m/z = 658$  ( $[M]^+$ , 0.2%), 643 ( $[M - \text{CH}_3]^+$ , 0.5%), 600 ( $[M - \text{OC}(\text{CH}_3)_2]^+$ , 100%), 542 ( $[M - 2\text{OC}(\text{CH}_3)_2]^+$ , 94%).

#### Dank

Die Autoren danken dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeiten sowie der Degussa AG für die großzügige Unterstützung durch Chemikalienspenden.

#### Literatur

- 1 CXIV. Mitteilung: W.A. Herrmann, F.E. Kühn, C.C. Romao, H. Tran Huy, M. Wang, R.W. Fischer, P. Kiprof und W. Scherer, Chem. Ber., im Druck.

- 2 (a) W.A. Sunder und F.A. Stevie, *J. Fluorine Chem.*, 6 (1975) 449; (b) R. Colton und R.H. Farthing, *Aust. J. Chem.*, 21 (1968) 589; (c) W. Levason, J.S. Ogden, A.J. Rest und J.W. Turff, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 1877.
- 3 W.A. Herrmann, S.J. Eder, P. Kiprof und P. Watzlowik, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 4 F.L. Phillips und A.C. Skapski, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 31 (1975) 1814.
- 5 W.A. Herrmann, S.J. Eder und P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.*, 412 (1991) 407.
- 6 W.A. Herrmann, C. de Méric de Bellefon, P. Kiprof und C.R. Whitaker, *Organometallics*, (1992) 1072.
- 7 (a) R. Criegee, *Liebigs Ann. Chem.*, 522 (1936) 75; (b) R. Criegee, B. Marchand und H. Wannowius, *Liebigs Ann. Chem.*, 550 (1942) 99.
- 8 K. Nützel, in Houben-Weyl und E. Müller (Hrsg.), *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. XII/2a, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1973, S. 553 ff.