

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

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen

CXV *. Dihalogenoxoosmium(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 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 Dihalogenoxoosmium(VI)-Komplexe des Pinakols lassen sich in einfacher Weise aus Oxobis(pinakolato)osmium(VI) durch Reaktion mit 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 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).

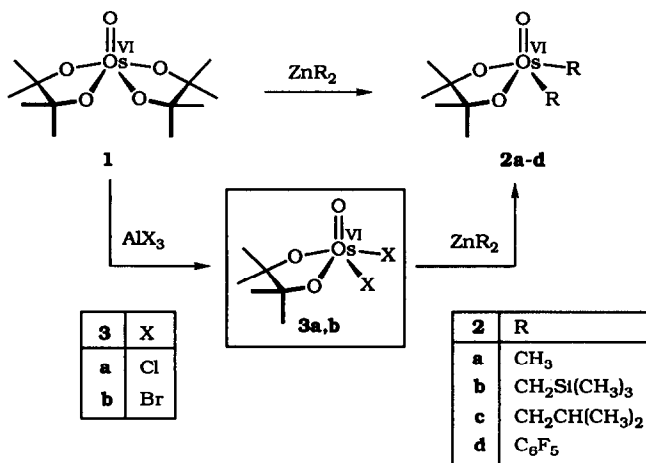
Dihalogenoxoosmium(VI)-Komplexe des Pinakols

Setzt man **1** bei Raumtemperatur mit Aluminiumtrihalogeniden 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 AlF_3 bzw. AlI_3 schlugen allerdings fehl. Mit AlF_3 tritt selbst beim Erwärmen keine Reaktion ein, während AlI_3 eine Oxidation zu elementarem Jod erfährt. Der Osmium(VI)-Komplex wird dabei zum unlöslichen 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 $\nu(\text{Os}=\text{O})$ -Strettschwingung zuzuordnen. Für die neuen Dihalogen-Derivate **3a** und **3b** erscheinen die intensiven Banden bei 988 cm^{-1} , und liegen damit im Vergleich zu **1** um *ca.* 10 cm^{-1} bei längeren Wellenzahlen. Die ^1H - wie auch die ^{13}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
1	1.13	1.09	Toluol- d_8
2a	1.27	0.93	C_6D_6
2b	1.35	1.05	CDCl_3
2c	1.19	0.89	Toluol- d_8
2d	1.25	0.99	C_6D_6
3a	0.91	0.79	Toluol- d_8
3b	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 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 Os^{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-Titrationsen 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 (^1H , ^{13}C), Bruker-AM-360 (^{19}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) 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 (CS_2 , cm^{-1}): 3026w, 2976m, 1366w, 1160w, 1126m, 988m [$\nu(\text{Os}=\text{O})$], 948w, 863s, 728vs, 693w, 630w. ^1H -NMR (400 MHz, Toluol- d_8 , 20°C, δ -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}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 (CS_2 , cm^{-1}): 2976m, 2929w, 1366m, 1197w, 1160w, 1126s, 988s [$\nu(\text{Os}=\text{O})$], 948m, 863vs, 738m, 630vs; ^1H -NMR (400 MHz, Toluol- d_8 , 20°C, δ -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}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°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°C). Man eluiert eine weinrote Phase, im Ölpumpenvakuum bis auf wenige ml eingengt und durch Kühlung auf -78°C (Trockeneis) zur Kristallisation gebracht wird. Rote Kristalle (Zers. ab ca. 150°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, 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°C , δ -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°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°C , ppm gg. ext. Standard H_2O): $\delta(\text{OsO}) = 675$; $\delta(\text{OsOC}) = 226$. EI-MS (70 eV, ^{187}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°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°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°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 (CS_2 , 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°C , δ -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°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}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.