

(Benzol)osmium(II)-Komplexe mit cyclischen Oxycarben- und Vinylether-Liganden

Helmut Werner*, Wolfgang Knaup und Michael Schulz

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, W-8700 Würzburg

Eingegangen am 3. Dezember 1990

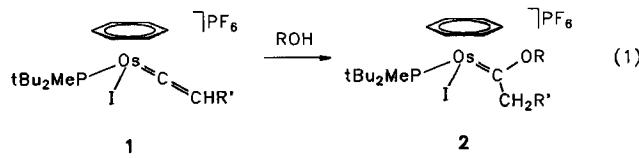
Key Words: Osmium complexes / 1-Alkynols, reactions with / Carbenes, cyclic, five-membered / Vinyl ethers, metal-bound

(Benzene)osmium(II) Complexes with Cyclic Oxycarbenes and Vinyl Ethers as Ligands

The compounds $[C_6H_6Os(PR_3)_2I_2]$ (5, 6) react with 1-alkynols $HC\equiv CCH_2CHR'OH$ (3, 4) in the presence of $AgPF_6$ to give cyclic oxycarbene complexes $[C_6H_6Os(=CCH_2CH_2CHR')O(PR_3)_2]PF_6$ (7–9) in almost quantitative yields. During the reaction vinylideneosmium intermediates are probably formed. Deprotonation of 7–9 with NaH affords the vinyl ether com-

plexes $[C_6H_6Os(C=CHCH_2CHR')O(PR_3)_2]I$ (10–12). Reaction of 10 with methyl triflate (in the presence of NaH) leads to the formation of $[C_6H_6Os(=CCMe_2CH_2CH_2O)(PMetBu_2)_2]PF_6$ (13). The crystal and molecular structure of the oxycarbene complex 7 has been determined.

Von einkernigen Carben-Komplexen des Fischer-Typs $L_nM[=C(OR)R']$ sind für $M = Os$ nur wenige Beispiele bekannt^{1,2)}. Wir haben kürzlich darüber berichtet, daß die aus $[C_6H_6Os(PMetBu_2)_2I_2]$, $AgPF_6$ und 1-Alkinen bequem zugänglichen Vinyliden-Verbindungen 1 mit Methanol und Ethanol bereits bei Raumtemperatur reagieren und sich gemäß Gl. (1) in guten bis sehr guten Ausbeuten die entsprechenden Carben-Komplexe 2 bilden³⁾.

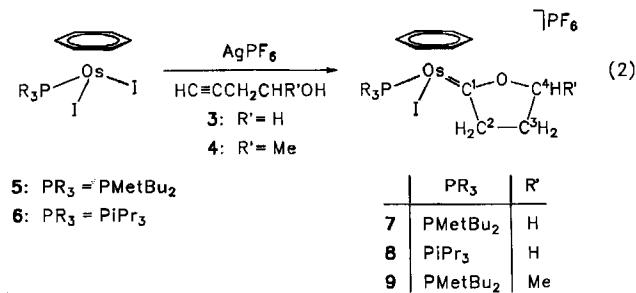


In der vorliegenden Arbeit zeigen wir, daß Osmiumverbindungen mit *cyclischen* Oxycarben-Liganden auch direkt aus $[C_6H_6Os(PR_3)_2I_2]$, $AgPF_6$ und 1-Alkinolen hergestellt werden können und aus ihnen durch Deprotonierung η^1 -Vinylether-Komplexe entstehen. Die Verwendung von 1-Alkinolen zur Synthese von Carben-Komplexen wurde erstmals von Chisholm und Clark beschrieben⁴⁾ und ist inzwischen durch mehrere Beispiele belegt^{1a,5)}.

Synthese der Oxycarben-Komplexe

Nach Zugabe einer Dichlormethan-Lösung der Alkinole 3 bzw. 4 zu einem Gemisch aus 5 bzw. 6 und $AgPF_6$ bei $-78^{\circ}C$ und nachfolgendem Erwärmen auf Raumtemperatur erhält man die cyclischen Oxycarben-Komplexe 7–9 [siehe Gl. (2)] nahezu quantitativ. Es sind gelbe bis orangefarbene, nur wenig lufstempfindliche Feststoffe, die sich in chlorierten Kohlenwasserstoffen wie CH_2Cl_2 oder $CHCl_3$ sowie in Nitromethan gut lösen. Ihre Leitfähigkeit entspricht der von 1:1-Elektrolyten.

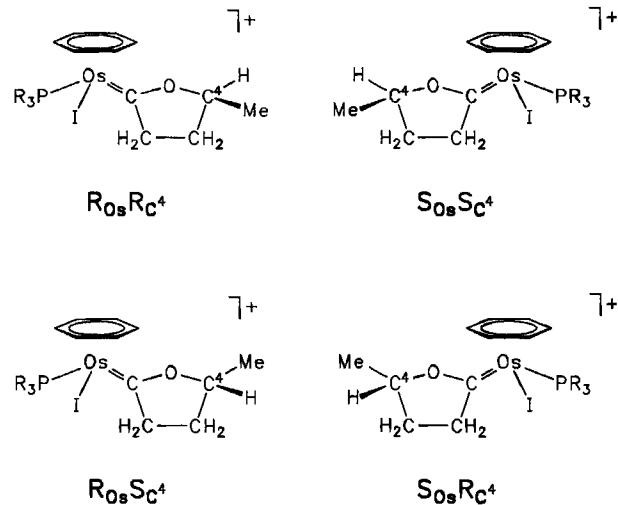
Als Strukturbeweis für die in Gl. (2) angegebenen Verbindungen können vor allem die ^{13}C -NMR-Spektren dienen, in denen für die C-1-Atome der 2-Oxacyclopentyliden-Liganden Dubletts bei $\delta = 260$ –285 gefunden werden. Werte in diesem Bereich sind für Carbenkomplexe des Fischer-Typs charakteristisch^{1,6)}. In den 1H -NMR-Spektren von 7 und 8 sind für die $PCCH_3$ - bzw. $PCHCH_3$ -Protonen des Phosphans jeweils zwei Signale zu beobachten (siehe Tab. 1), wie es aufgrund der Chiralität der beiden Komplexkationen zu erwarten ist. Die CH_2 -Protonen der Kohlenstoffatome C-2 und C-4 des Carbenliganden von 7 und 8 sind ebenfalls diastereotop und sollten daher ein AA'XX'-Aufspaltungs muster ergeben. Selbst in den 200-MHz-Spektren treten jedoch nur tripllettartige Signale auf, so daß eine genaue Angabe der Kopplungskonstanten nicht möglich ist.



Für die Verbindung 9, die mit dem Metall und dem Atom C-4 des Fünfrings zwei optisch aktive Zentren besitzt, wird nicht nur im 1H -, sondern auch im ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektrum ein doppelter Liniensatz für alle Signale beobachtet. Dies weist darauf hin, daß zwei Enantiomerenpaare $R_{Os}S_{C1}/S_{Os}R_{C4}$ und $R_{Os}R_{C1}/S_{Os}S_{C4}$ (Schema 1) vorliegen, die sich in ihren spektroskopischen Daten unterscheiden. Das Verhältnis der beiden Isomerenpaare beträgt ca. 53:47, so daß eine optische Induktion durch das chirale Metallkom-

plexfragment bei der Bildung des cyclischen Carbenliganden praktisch nicht nachweisbar ist. Alle Versuche, die beiden Diastereomeren durch Chromatographie oder fraktionierende Kristallisation zu trennen, blieben erfolglos.

Schema 1. Struktur der Enantiomerenpaare des Komplexkations von **9**

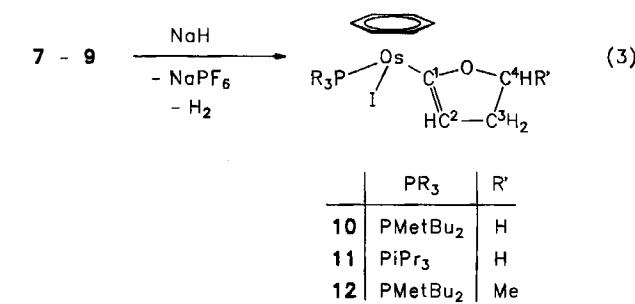


Bezüglich des Bildungsmechanismus von **7–9** nehmen wir im Einklang mit früheren Vorschlägen an^{4,5)}, daß sich aus dem 16-Elektronen-Teilchen $[C_6H_6Os(PR_3)_2I]^+$ und **3** bzw. **4** zuerst ein π -Alkin-Komplex bildet, der sich sehr rasch in die isomere Vinyliden-Verbindung umlagert. Das Auftreten dieser Zwischenstufe ließ sich zwar spektroskopisch nicht eindeutig nachweisen, doch deutet eine kurzzeitig sichtbare tiefrote bis violette Farbe der Reaktionslösung darauf hin, daß ein Vinyliden-Komplex intermedial entsteht. (Die von uns synthetisierten Verbindungen $[C_6H_6Os(=C=CHR')(PR_3)_2I]PF_6$ ($R = H, Me, nBu, tBu$) sind violett³⁾). Wie an der praktisch spontan erfolgenden

Farbänderung nach Gelb zu erkennen ist, tritt wahrscheinlich durch intramolekularen nucleophilen Angriff der Hydroxylfunktion am α -C-Atom des Vinylidenliganden eine Umlagerung ein, die zu der cyclischen Carbengruppierung führt. Der Versuch der Bildung eines entsprechenden Vierlings durch Umsetzung von **5** mit $HC\equiv CCH_2OH$ bzw. $HC\equiv CC(CH_3)_2OH$ brachte keinen Erfolg.

Umwandlung der Oxycarben- in Vinylether-Komplexe

Die cyclischen Oxycarben-Komplexe **7–9** können im Gegensatz zu den nicht-cyclischen Analoga **2³** durch NaH deprotoniert werden und liefern so die neutralen Vinylether-Osmium(II)-Verbindungen **10–12**. Die in Gl. (3) gezeigte Umwandlung ist reversibel, so daß aus **10–12** und HBF_4 die BF_4 -Salze der in **7–9** vorliegenden Komplexkationen entstehen. Eine ganz ähnliche Deprotonierungs- (und in umgekehrter Richtung Protonierungs)-Reaktion ist erstmals von Wada und Mitarbeitern an quadratisch-planaren Carbenkomplexen des zweiwertigen Nickels, Palladiums und Platins beobachtet worden⁷⁾ und wurde wenig später auch mit fünf- und sechs-gliedrigen cyclischen Derivaten durchgeführt⁸⁾. Die Umwandlung der von Bruce et al. beschriebenen und mit **7–9** strukturell gut vergleichbaren Rutheniumverbindungen $[C_5H_5Ru(=C(CH_2)_nCH_2O)(PPh_3)_2]X$ in entsprechende Vinylether-Komplexe ist dagegen nicht gelungen⁹⁾.



Tab. 1. 1H -NMR-Daten von **7–9** in CD_3NO_2 (200 MHz; δ -Werte, TMS int.; J in Hz)

	$\delta(C_6H_6)$	$\delta(PCH_3)$	$J(PH)$	$\delta(PCH_3)$	$J(PH)$	$\delta(C^2H_2)$	$\delta(C^3H_2)$	$\delta(C^4H_n)$
7	6.28 (s)	1.86 (d)	9.4	1.38 (d) 1.09 (d)	13.8 13.8	3.45 ^{a)}	2.08 (q) ^{b)}	4.95 ^{a)}
8	6.12 (d) ^{a)}	^{a)}		1.31 (dd) ^{a)} 1.22 (dd) ^{a)}	13.9 14.5	3.41 ^{a)}	2.11 (q) ^{c)}	5.11 ^{a)}
9	6.37 (s)	1.94 (d)	9.5	1.41 (d) 1.15 (d)	13.7 13.8	3.85 (m)	2.91 (m)	5.28 (m) ^{d)}
	6.35 (s)	1.93 (d)	9.6	1.41 (d) 1.14 (d)	13.7 13.8	3.85 (m)	2.91 (m)	5.28 (m) ^{d)}

^{a)} Tripletartiges Signal, $J(HH)$ ca. 8 Hz. — ^{b)} $J(HH) = 8.2$ Hz. — ^{c)} $J(HH) = 0.2$ Hz. — ^{d)} $\delta(PCH) = 2.81$ (m). — ^{e)} $J(HH) = 7.2$ Hz. — ^{f)} $J(HH) = 7.9$ Hz. — ^{g)} $\delta(CHCH_3) = 1.62$ (d), $J(HH) = 6.4$ Hz. — ^{h)} $\delta(CHCH_3) = 1.61$ (d), $J(HH) = 6.3$ Hz.

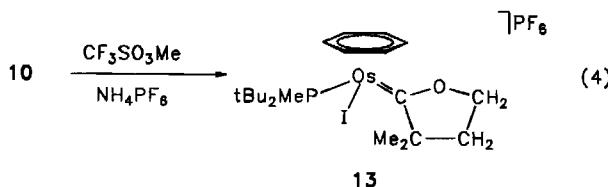
Tab. 2. ^1H -NMR-Daten von **10–12** in CDCl_3 (60 MHz; δ -Werte, TMS int.; J in Hz)

	δ (C ₆ H ₆)	\underline{J} (PH)	δ (PCH ₃)	\underline{J} (PH)	δ (PCCH ₃)	\underline{J} (PH)	δ (C ² H)	δ (C ³ H ₂)	δ (C ⁴ H ₂)
10	5.70 (d)	0.2	1.80 (d)	9.4	1.40 (d) 1.13 (d)	12.4 12.6	5.31 (dt) ^{a)}	2.47 (m)	4.08 (m) ^{b)}
11	5.68 (d)	0.3	— ^{c)}	—	1.40 (dd) ^{a)} 1.14 (dd) ^{a)}	12.7 12.3	5.13 (dt) ^{a)}	— ^{c)}	4.06 (m) ^{b)}
12	5.91 (d)	0.2	1.87 (d)	9.7	1.47 (d) 1.18 (d)	12.6 12.4	5.34 (m)	2.39 (m)	4.46 (m) ^{a)}
	5.87 (d)	0.3	1.89 (d)	9.7	1.48 (d) 1.19 (d)	12.5 12.3	5.34 (m)	2.39 (m)	4.46 (m) ^{a)}

^{a)} $J(\text{PH}) = 1.7$, $J(\text{HH}) = 2.9$ Hz. – ^{b)} AA'XX'-System, unter Meßbedingungen nicht aufgelöst. – ^{c)} $\delta(\text{PCH}) = 2.77$ (m). – ^{d)} $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz. – ^{e)} $J(\text{PH}) = 1.4$, $J(\text{HH}) = 3.1$ Hz. – ^{f)} Signal ist von Signal der PCH-Protonen verdeckt. – ^{g)} $\delta(\text{CHCH}_3) = 1.28$ (d), $J(\text{HH}) = 6.3$ Hz; zweites Signal wahrscheinlich vom Signal der PCCH₃-Protonen verdeckt.

Die Verbindungen **10 – 12** sind ähnlich wie **7 – 9** nur wenig oxidationsempfindlich, zersetzen sich aber langsam in Lösung. Ihre Zusammensetzung ist durch Elementaranalysen und Massenspektren belegt. In den ^1H -NMR-Spektren (Tab. 2) ist das Signal für das an C-2 gebundene Proton nach tieferem Feld (verglichen mit dem Signal der CH_2 -Protonen von **7 – 9**) verschoben, was mit der Änderung des Hybridisierungsgrades übereinstimmt. Für **12** resultiert wiederum, wie im Fall von **9**, sowohl im ^1H - als auch im ^{31}P -NMR-Spektrum ein doppelter Signalsatz, so daß auch nach der Deprotonierung noch zwei Enantiomerenpaare vorliegen.

Bei Zugabe von Methyltriflat zu einer aus 7 und NaH bereiteten Lösung von **10** findet überraschenderweise nicht nur eine Einfach-, sondern eine Zweifach-Methylierung am Kohlenstoffatom C-2 des Vinyletherliganden statt. Man erhält mit 50% Ausbeute den Carbenkomplex **13** [Gl. (4)], der sehr ähnliche Eigenschaften wie die Verbindungen **7–9** besitzt. Die Bildung von **13** dürfte schrittweise über eine an C-2 monomethylierte Zwischenstufe erfolgen, die mit in Lösung noch vorhandenem NaH unter Deprotonierung und danach mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ unter nochmaliger Methylierung reagiert. Eine ähnliche spontane Zweifach-Methylierung (ebenfalls bei Verwendung von Methyltriflat im Molverhältnis 1:1) ist von Grötzsch und Malisch beobachtet und ausgehend von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{C}(\text{OMe})=\text{CH}_2)(\text{PR}_3)(\text{CO})]$ zur Synthese kationischer Alkyl(methoxy)carben-Eisenkomplexe genutzt worden¹⁰.



Kristallstruktur von 7

Die Röntgenstrukturanalyse von 7 bestätigt den in Gl. (2) gezeigten Strukturvorschlag. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tab. 3 zusammengestellt. Das Komplexkat-

ion enthält (siehe Abb. 1) ein quasi-okaedrisch koordiniertes Metallatom, was an den nur wenig von 90° abweichenden Bindungswinkeln $\text{I}-\text{Os}-\text{P1}$, $\text{I}-\text{Os}-\text{C1}$ und $\text{P1}-\text{Os}-\text{C1}$ zu erkennen ist. Drei Koordinationsstellen werden von dem Iod-, dem Phosphor- und dem Carben-C-Atom und drei vom Sechsring besetzt. Der Abstand $\text{Os}-\text{C1}$ ist dem in anderen Carben-Osmiumkomplexen [z.B. $[\text{Os}(\text{=CF}_2)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ 1.915(15)^{6b}; $[\text{Os}(\text{=CF}_2)(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ 1.967(6)^{2c}; $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{=C}(\text{OMe})\text{Me})(\mu-\text{H})(\mu-\text{COMe})]$ 1.99(2) Å¹¹] vergleichbar.

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]
für 7

Os—I	2.7248(4)	Os—C10	2.221(5)	C3—C4	1.49(1)
Os—P1	2.400(3)	P1—C11	1.820(7)	C5—C6	1.39(1)
Os—C1	1.953(2)	P1—C12	1.894(8)	C5—C10	1.399(9)
Os—C5	2.211(8)	P1—C16	1.906(8)	C6—C7	1.38(2)
Os—C6	2.279(9)	O—C1	1.322(3)	C7—C8	1.40(2)
Os—C7	2.230(9)	O—C4	1.477(8)	C8—C9	1.376(7)
Os—C8	2.32(1)	C1—C2	1.504(3)	C9—C10	1.403(7)
Os—C9	2.343(4)	C2—C3	1.522(7)		
I—Os—P1	90.72(7)	Os—C1—O	124.5(2)		
I—Os—C1	88.16(4)	Os—C1—C2	128.4(1)		
P1—Os—C1	90.13(8)	O—C1—C2	106.9(2)		
Os—P1—C11	113.6(2)	C1—C2—C3	106.1(3)		
Os—P1—C12	114.4(3)	C2—C3—C4	104.2(5)		
Os—P1—C16	114.6(2)	O—C4—C3	104.0(6)		
C1—O—C4	114.6(4)				

Die Bindungslängen des Osmiums zu den Ring-C-Atomen schwanken zwischen 2.21 und 2.34 Å und spiegeln den unterschiedlichen *trans*-Einfluß des Carben-, Phosphan- und Iodo-Liganden wider. Die kürzesten Abstände (Os—C5 und Os—C10) werden *trans* zu Iod, die längsten (Os—C8 und Os—C9) *trans* zu C1 gefunden. Eine ähnliche Situation liegt in der Iodo(phosphan)vinyl-Verbindung $[C_6H_6Os-(CH=CHPh)(PiPr_3)I]$ vor¹². Die Abstände Os—I, Os—P und C1—O entsprechen der Erwartung^{1a, 11—13} und bedürfen keiner weiteren Diskussion.

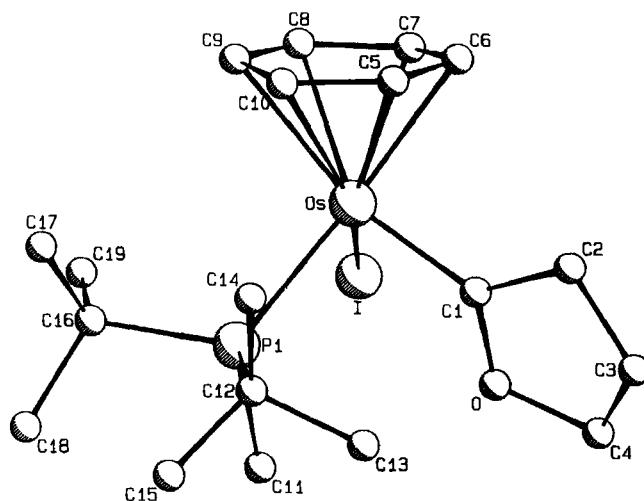


Abb. 1. PLUTO-Zeichnung des Komplexkations von 7

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung sowie der Degussa AG für wertvolle Chemikalienspenden. Für die Aufnahme des Datensatzes sind wir Herrn Dr. M. Dziallas, für die Massenspektren Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich, für NMR-Messungen Frau Dr. M. Treiber, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn Dr. U. Brekau sowie für Elementaranalysen und DTA-Messungen Frau U. Neumann, Frau R. Schedl und Herrn C. P. Kneis zu Dank verbunden. Herrn Dr. J. Wolf danken wir sehr herzlich für zahlreiche wertvolle Ratschläge und hilfreiche Diskussionen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon in Schlenkrohr-Technik durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und mit Argon gesättigt. Die Ausgangsverbindungen **5** und **6**^{3,14} wurden nach Literaturangabe hergestellt. Die Alkinole **3** und **4** waren Handelsprodukte der Fa. Aldrich. Schmelzpunktsbestimmungen erfolgten mit DTA, Leitfähigkeitsmessungen in Nitromethan. — NMR: Varian EM 360 L (¹H), Jeol FX 90 Q (³¹P), Bruker AC 200 (¹H und ¹³C). — MS: Varian MAT CH 7 (70 eV).

Darstellung der Komplexe [C₆H₆Os(=CCH₂CH₂CHR'O)(PR₃)I]PF₆ (7–9): Eine Lösung von 0.25 mmol **3** bzw. **4** in 7 ml CH₂Cl₂ wird bei –78 °C rasch zu einem Substanzgemisch aus 0.25 mmol **5** bzw. **6** und 63 mg (0.25 mmol) AgPF₆ gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird die Reaktionslösung 15 min gerührt, danach über Filterflocken filtriert und das Filtrat zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in 3 ml CH₂Cl₂ gelöst und die Lösung über Al₂O₃ (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 3 cm) mit Dichlormethan chromatographiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisation des Rückstandes aus Aceton/Ether erhält man gelbe bis orangefarbene Kristalle.

7: Ausb. 175 mg (91%), $\Lambda = 69 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. — ¹³C-NMR (200 MHz, CD₃NO₂): $\delta = 264.78$ [d; $J(\text{PC}) = 11.1$ Hz; C-1], 92.95 (s; C₆H₆), 86.96 (s; C-4), 63.96 (s; C-2), 40.57 [d; $J(\text{PC}) = 22.6$ Hz; PCCH₃], 39.80 [d; $J(\text{PC}) = 26.7$ Hz; PCCH₃], 30.81 (s; PCCH₃), 30.08 (s; PCCH₃), 24.03 (s; C-3), 12.58 [d; $J(\text{PC}) = 36.4$ Hz; PCH₃].

C₁₉H₃₃F₆IOOsP₂ (770.5) Ber. C 29.62 H 4.32 I 16.47
Gef. C 29.60 H 4.59 I 16.50

8: Ausb. 163 mg (83%), $\Lambda = 70 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. — ¹³C-NMR (200 MHz, CD₃NO₂): $\delta = 281.47$ [d; $J(\text{PC}) = 13.5$ Hz, C-1], 89.44 [d; $J(\text{PC}) = 1.3$ Hz; C₆H₆], 88.13 (s; C-4), 67.69 (s; C-2), 29.24 [d;

$J(\text{PC}) = 28.6$ Hz; PCH₃], 24.06 (s; C-3), 20.58 (s; PCHCH₃), 20.35 (s; PCH₃).

C₁₉H₃₃F₆IOOsP₂ (770.5) Ber. C 29.62 H 4.32
Gef. C 30.06 H 4.52

9: Ausb. 173 mg (90%), $\Lambda = 71 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. — ¹³C-NMR (200 MHz, CD₃NO₂): $\delta = 263.72$ [d; $J(\text{PC}) = 10.1$ Hz; C-1], 263.38 [d; $J(\text{PC}) = 9.6$ Hz; C-1], 97.56 (s, br; C-4), 92.92 (s; C₆H₆), 92.86 (s; C₆H₆), 65.05 (s; C-2), 64.41 (s; C-2), 40.30 [d; $J(\text{PC}) = 23.9$ Hz; PCCH₃], 40.28 [d; $J(\text{PC}) = 24.0$ Hz; PCCH₃], 40.17 [d; $J(\text{PC}) = 23.8$ Hz; PCCH₃], 40.08 [d; $J(\text{PC}) = 26.1$ Hz; PCCH₃], 31.73 (s; C-3), 31.23 (s; C-3), 30.91 (s; PCCH₃), 30.41 (s; PCCH₃), 30.35 (s; PCCH₃), 30.26 (s; PCCH₃), 20.13 (s; 4-CH₃), 20.05 (s; 4-CH₃), 12.61 [d, br; $J(\text{PC}) = 34.7$ Hz; PCH₃].

C₂₀H₃₅F₆IOOsP₂ (784.5) Ber. C 30.62 H 4.50
Gef. C 30.50 H 4.52

Darstellung der Komplexe [C₆H₆Os(=CCH₂CH₂CHR'O)(PR₃)I] (**10–12**): Eine Lösung von 0.25 mmol **7–9** in 10 ml CH₂Cl₂ wird bei Raumtemp. mit 1 Spatelspitze (ca. 12 mg, 0.5 mmol) NaH versetzt und 1 h gerührt. Unter Gasentwicklung färbt sich die Lösung tiefrot. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. wird der Rückstand mit 15 ml Benzol extrahiert, der Extrakt i. Vak. auf ca. 2 ml eingeengt und das Konzentrat über Al₂O₃ (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 3 cm) mit Benzol chromatographiert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der verbleibende Feststoff aus CH₂Cl₂/Pentan umkristallisiert. Man erhält orangegelbe (**10, 11**) bzw. ockerfarbene (**12**), kurzzeitig luftstabile Kristalle.

10: Ausb. 84 mg (54%), Schmp. 122 °C (Zers.). — MS: m/z (%) 626 (5) [M⁺], 499 (24) [M⁺ – I], 421 (7) [M⁺ – C₆H₆ – I], 352 (61) [OsPMetBu₂⁺]. — IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1550$, $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1190 \text{ cm}^{-1}$. — ³¹P-NMR (90 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.48$ (s).

C₁₉H₃₂IOOsP (624.5) Ber. C 36.54 H 5.16
Gef. C 36.18 H 5.22

11: Ausb. 65 mg (41%), Schmp. 131 °C (Zers.). — IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1545$, $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1175 \text{ cm}^{-1}$. — ³¹P-NMR (90 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.69$ (s).

C₁₉H₃₂IOOsP (624.5) Ber. C 36.54 H 5.16
Gef. C 36.23 H 5.00

12: Ausb. 80 mg (50%), Schmp. 117 °C (Zers.). — MS: m/z (%) 640 (11) [M⁺], 513 (17) [M⁺ – I], 435 (21) [M⁺ – C₆H₆ – I], 352 (100) [OsPMetBu₂⁺]. — IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1555$, $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1185 \text{ cm}^{-1}$. — ³¹P-NMR (90 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.55$ (s), 1.06 (s).

C₂₀H₃₄IOOsP (638.6) Ber. C 37.62 H 5.37
Gef. C 37.31 H 5.48

Reaktion der Komplexe 10–12 mit HBF₄: Eine Lösung von 0.1 mmol **10–12** in 4 ml CH₂Cl₂ wird bei –78 °C mit 0.11 mmol einer 50proz. Lösung von HBF₄ in Ether versetzt und innerhalb von 30 min auf Raumtemp. erwärmt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird der Rückstand mit Ether und danach mit Pentan gewaschen und getrocknet. Die erhaltenen Feststoffe ergeben ¹H-NMR-Spektren, die mit denen von **7–9** praktisch übereinstimmen. Ausb. 65–70%.

Darstellung von [C₆H₆Os(=C(CH₃)₂CH₂CH₂O)(PMetBu₂)I]PF₆ (13): Eine Lösung von 385 mg (0.50 mmol) **7** in 10 ml CH₂Cl₂ wird bei Raumtemp. mit 3 Spatelspitzen (ca. 36 mg, 1.5 mmol) NaH versetzt und 1 h gerührt. Danach wird die Lösung filtriert und das Filtrat mit 81 mg (0.50 mmol) CF₃SO₃Me versetzt. Es tritt ein sehr rascher Farbwechsel nach tiefrot ein. Es wird noch 30 min gerührt, dann das Solvens entfernt und der Rückstand in 5 ml Methanol gelöst. Die Lösung wird mit 80 mg (0.5 mmol) NH₄PF₆ versetzt,

30 min gerührt und i. Vak. zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in 3 ml CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung über Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 5 cm) chromatographiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisation des Rückstands aus Aceton/Ether erhält man orangefarbene, kurzzeitig luftstabile Kristalle. Ausb. 108 mg (50%), $\Lambda = 74 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_3NO_2): $\delta = 6.26$ (s; 6H; C_6H_6), 5.06 (m, AA'XX'-Typ, Feinstruktur nicht aufgelöst; 2H; 4-H), 2.09 (m, AA'XX'-Typ, Feinstruktur nicht aufgelöst; 2H; 3-H), 1.86 [d; $J(\text{PH}) = 8.4 \text{ Hz}$; 3H, PCH_3], 1.41 [d; $J(\text{PH}) = 13.8 \text{ Hz}$; 9H; $t\text{Bu}$], 1.36 (s; 3H; 2-CH₃), 1.33 (s; 3H; 2-CH₃), 1.23 [d; $J(\text{PH}) = 13.9 \text{ Hz}$; 9H; $t\text{Bu}$]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (90 MHz, CD_3NO_2): $\delta = 11.02$ (s).

$\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{F}_6\text{IOOsP}_2$ (798.6) Ber. C 31.58 H 4.67
Gef. C 31.08 H 4.54

Tab. 4. Atomparameter für 7. Die Temperaturfaktoren der anisotrop verfeinerten Atome sind in Form des isotropen äquivalenten Temperaturfaktors B_{eq} angegeben. $B_{\text{eq}} = (4/3) \cdot [a^2 \cdot \beta(1,1) + b^2 \cdot \beta(2,2) + c^2 \cdot \beta(3,3) + ab(\cos \gamma) \cdot \beta(1,2) + ac(\cos \beta) \cdot \beta(1,3) + bc(\cos \alpha) \cdot \beta(2,3)]$

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{eq}
Os	0.33889(3)	0.10570(3)	0.29794(3)	3.387(8)
I	0.31024(5)	0.09841(6)	0.47411(5)	4.76(2)
P1	0.1668(2)	0.1027(2)	0.2379(2)	3.66(5)
P2	0.6246(3)	0.3113(3)	0.5249(2)	5.65(8)
F1	0.6355(9)	0.3088(9)	0.4242(6)	12.7(4)
F2	0.589(1)	0.4102(8)	0.513(1)	21.9(6)
F3	0.5176(8)	0.288(1)	0.502(1)	15.8(5)
F4	0.650(1)	0.2922(8)	0.0274(9)	21.5(4)
F5	0.7291(8)	0.338(1)	0.5472(9)	23.6(6)
F6	0.3871(9)	0.683(1)	0.3780(6)	19.0(6)
O	0.2824(5)	0.2973(5)	0.3542(5)	4.8(2)
C1	0.3353(7)	0.2480(7)	0.3059(6)	3.5(2)
C2	0.3959(8)	0.3215(8)	0.2679(8)	5.2(3)
C3	0.3538(9)	0.4211(9)	0.2827(9)	6.5(3)
C4	0.2983(9)	0.4040(8)	0.3563(9)	6.1(3)
C5	0.4364(7)	0.1036(9)	0.1989(8)	5.4(3)
C6	0.4967(8)	0.120(1)	0.2847(8)	5.6(3)
C7	0.4903(8)	0.0555(9)	0.3552(9)	5.7(3)
C8	0.4363(8)	-0.0306(9)	0.3392(8)	5.6(3)
C9	0.3812(8)	-0.0495(8)	0.2526(8)	5.4(3)
C10	0.3771(9)	0.0207(9)	0.1829(8)	5.9(3)
C11	0.0969(7)	0.1630(9)	0.3121(7)	4.9(3)
C12	0.1261(8)	0.1700(8)	0.1246(7)	4.8(3)
C13	0.1439(9)	0.2819(8)	0.1440(8)	6.0(3)
C14	0.185(1)	0.142(1)	0.0529(8)	6.7(4)
C15	0.016(1)	0.158(1)	0.0832(9)	7.9(4)
C16	0.1103(8)	-0.0244(8)	0.2275(7)	4.9(3)
C17	0.130(1)	-0.0797(9)	0.1448(8)	6.7(3)
C18	-0.0025(9)	-0.021(1)	0.221(1)	7.4(4)
C19	0.153(1)	-0.0811(9)	0.3140(8)	6.2(3)

Kristallstrukturanalyse von 7: $\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{F}_6\text{IOOsP}_2$ (707.48). Einkristalle aus CH_2Cl_2 /Hexan, Kristallgröße $0.25 \times 0.4 \times 0.4 \text{ mm}$, Zellkonstanten: $a = 14.082(5)$, $b = 13.692(5)$, $c = 14.811(5) \text{ \AA}$, $\beta = 102.17(3)^\circ$, $V = 2791.6 \text{ \AA}^3$; Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 4$), $d(\text{ber.}) = 1.83 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 61.2 \text{ cm}^{-1}$. Messung mit Syntex-P2₁-Diffraktometer, Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), Graphitmonochromator, $T = 293 \text{ K}$, ω -Scan, $2\Theta(\text{max}) = 56^\circ$. 3990 Reflexe gemessen, davon 3670 unabhängig, 2969 beobachtet mit $I > 3\sigma(I)$; Reflex/Parameter Verhältnis 9.96; Lp-Korrektur, lineare Zerfallskorrektur (Intensitätsverlust 35.1%) und empirische Absorptions-

korrektur (Programm DIFABS)¹⁵). Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS-86). Alle Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet ($\text{C}-\text{H}$ -Abstand 0.95 Å) und mit dem Riding-Modell in die Verfeinerung einbezogen. $R = 0.035$, $R_w = 0.038$ (298 Parameter, "unit weights", alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, Enraf-Nonius-SDP); Restelektronendichte +0.84/-0.71 eÅ⁻³. 7 kristallisiert mit einem Molekül Dichlormethan in der asymmetrischen Einheit. Die sechs höchsten Peaks der abschließenden Differenz-Fourier-Synthese liegen alle innerhalb von 1.4 Å um das P- bzw. die F-Atome des PF_6^- -Anions. — Tab. 4 enthält die Atomkoordinaten. Weitere Angaben zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54992, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

3: 927-74-2 / 4: 2117-11-5 / 5: 107135-81-9 / 6: 97477-25-3 / 7: 132205-31-3 / 8: 132205-33-5 / 9: 132232-98-5 / 10: 132205-34-6 / 11: 132205-35-7 / 12: 132205-36-8 / 13: 132205-29-9 / AgPF_6 : 26042-63-7

- ¹⁾ ^{1a)} K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983. — ^{1b)} P. J. Brothers, W. R. Roper, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1293.
²⁾ Für Thio- und Aminocarben-Osmiumkomplexe siehe: ^{2a)} T. J. Collins, W. R. Roper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 1044. — ^{2b)} T. J. Collins, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **159** (1978) 73. — ^{2c)} W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **300** (1986) 167.
³⁾ W. Knaup, H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
⁴⁾ ^{4a)} M. H. Chisholm, H. C. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 1532. — ^{4b)} M. H. Chisholm, H. C. Clark, *Acc. Chem. Res.* **6** (1973) 202.
⁵⁾ Neuere Arbeiten: ^{5a)} K. Ouzzine, H. Le Bozec, P. H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.* **317** (1986) C25. — ^{5b)} J. M. O'Connor, L. Pu, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7578. — ^{5c)} K. H. Dötz, W. Sturm, H. G. Alt, *Organometallics* **6** (1987) 1424.
⁶⁾ ^{6a)} G. M. Bodmer, S. B. Kahl, K. Bork, B. N. Storhoff, J. E. Wuller, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 1071. — ^{6b)} W. A. Gallop, W. R. Roper, *Adv. Organomet. Chem.* **25** (1986) 121.
⁷⁾ M. Wada, Y. Koyama, *J. Organomet. Chem.* **201** (1980) 477.
⁸⁾ ^{8a)} M. Wada, Y. Koyama, K. Sameshima, *J. Organomet. Chem.* **209** (1981) 115. — ^{8b)} M. Wada, K. Sameshima, K. Nishiwaki; Y. Kawasaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 793.
⁹⁾ ^{9a)} M. I. Bruce, A. G. Swincer, B. J. Thomson, R. C. Wallis, *Aust. J. Chem.* **33** (1980) 2605. — ^{9b)} M. I. Bruce, D. N. Duffy, M. G. Humphrey, A. G. Swincer, *J. Organomet. Chem.* **282** (1985) 383.
¹⁰⁾ G. Gröttsch, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* **146** (1983) C49.
¹¹⁾ C. M. Jensen, T. J. Lynch, C. B. Knobler, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4679.
¹²⁾ K. Peters, R. Weinand, unveröffentlichte Ergebnisse; siehe R. Weinand, *Dissertation*, Universität Würzburg, 1986.
¹³⁾ ^{13a)} H. Werner, R. Weinand, H. Otto, *J. Organomet. Chem.* **307** (1986) 49. — ^{13b)} H. Werner, W. Knaup, M. Dziallas, *Angew. Chem.* **99** (1987) 277; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 248.
¹⁴⁾ H. Werner, H. Kletzin, K. Röder, *J. Organomet. Chem.* **355** (1988) 401.
¹⁵⁾ N. Walker, A. Stuart, *Acta Cryst. Sect. A*, **39** (1983) 158.

[397/90]