

JOM 23459

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen

CXVI *. Tetrakis(2-methylpropyl)oxoosmium(VI), ein thermisch stabiles, sterisch überladenes d^2 -Alkylmetalloxid mit β -ständigem Wasserstoff **

Wolfgang A. Herrmann **, Stefan J. Eder und Wolfgang Scherer

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

(Eingegangen den 11. November 1992)

Abstract

Treatment of $(py)_2OsO_2(O_2C_2H_4)$ **1** with the Grignard reagent $(CH_3)_2CHCH_2MgCl$ gives the d^2 -osmium(VI) complex tetrakis(2-methylpropyl)oxoosmium (**3**) in 28% isolated yield. The square-pyramidal geometry of **3** of unusual C_4 molecular symmetry has been determined by single crystal X-ray diffraction methods (tetragonal space group $I4$; $a = 1262.21(7)$, $c = 591.99(5)$; $R = 0.017$, $R_w = 0.018$). In spite of the presence of β -hydrogen atoms, no decomposition is observed up to $100^\circ C$ at least.

Zusammenfassung

Den d^2 -Osmium(VI)-Komplex Tetrakis(2-methylpropyl)oxoosmium **3** erhält man durch Umsetzung von $(py)_2OsO_2(O_2C_2H_4)$ **1** mit der Grignardverbindung $(CH_3)_2CHCH_2MgCl$ in einer Reinausbeute von 28%. Der Komplex weist im Festkörper eine quadratisch-pyramidale Struktur mit der ungewöhnlichen C_4 -Molekülsymmetrie auf, was durch eine Röntgenstrukturanalyse gezeigt werden konnte (tetragonale Raumgruppe $I4$; $a = 1262.21(7)$, $c = 591.99(5)$; $R = 0.017$, $R_w = 0.018$). Trotz der Anwesenheit von β -Wasserstoff-Substituenten wird keine Zersetzung bis mindestens $100^\circ C$ beobachtet.

1. Einleitung

Die Frage nach den konstitutionellen Voraussetzungen, unter denen alkylierte Metalloxide stabil sind, kann nach dem heutigen Kenntnisstand nicht eindeutig beantwortet werden [2–4]. Sieht man davon ab, daß die thermische Stabilität konzentrationsabhängig ist (so ist **Ib** in Lösung weitaus beständiger als in kondensierter Phase), dann beschreibt zumindest bei d^0 -Komplexen wie **Ib** die β -Wasserstoff-Umlagerung nicht den

bevorzugten Abbaueg. Vielmehr sind hier Mechanismen unter Radikal-Beteiligung zu diskutieren. Hingegen scheint dies für den d^2 -Ethyl-osmium-komplex **Iib** der Fall zu sein [4]. Wir berichten hier über ein d^2 -Os^{VI}-Derivat der Stoffklasse **II**, das trotz seiner Alkylgruppen mit β -H-Atomen oberhalb $100^\circ C$ unzersetzt sublimierbar ist.

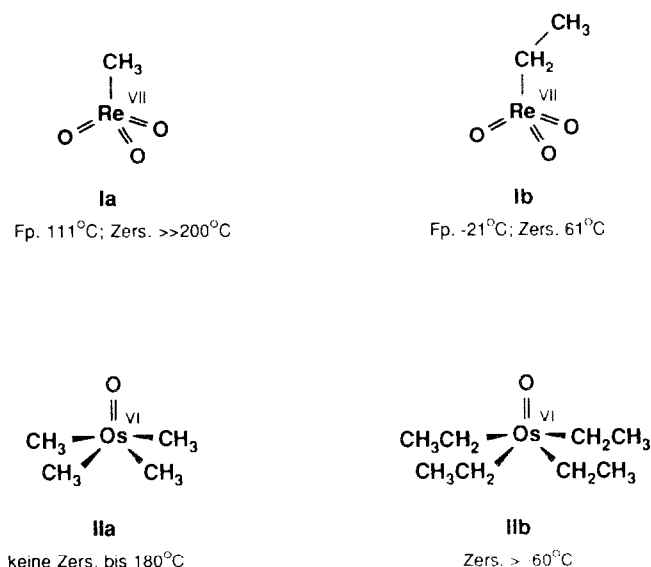
2. Ergebnisse

In einer früheren Veröffentlichung dieser Reihe [5] hatten wir über Synthesewege zu gemischtalkylierten Osmiumoxiden der Formel $O=Os(R)_2(R')$ durch zweistufige Alkylierung von Osmateestern berichtet (1. Stufe: ZnR_2 , 2. Stufe: $R'MgX$). Wird der Osmatester $(py)_2OsO_2(O_2C_2H_4)$ (**1**) direkt mit dem Isobutyl-

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

* CXV. Mitteilung: siehe Ref. [1].

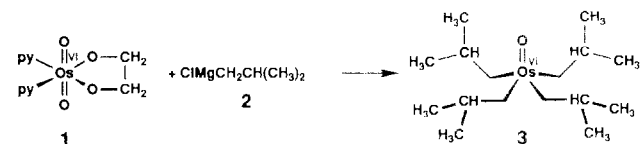
** Herrn Professor Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag in kollegialer Verbundenheit freundschaftlich gewidmet.



Grignardreagens **2** zur Reaktion gebracht, so erhält man nach säulenchromatographischer Reinigung des Rohprodukts das vierfach alkylierte Derivat **3** in 28% Reinausbeute. Alkylrheniumoxide der Formel $R\text{-ReO}_3$ zersetzen sich beim Versuch einer säulenchromatographischen Reinigung an silanisierendem Kieselgel in den meisten Fällen.

Die Titelverbindung ist in kristalliner Form sowohl gegen Luft und Feuchtigkeit als auch gegen Temperaturerhöhung bemerkenswert widerstandsfähig. So tritt beim Erwärmen der orangebraun gefärbten Kristalle bis mindestens 100°C keine Zersetzung auf. Bei höheren Temperaturen beginnt der Komplex unzerlegt zu sublimieren. Thermolyse bei 180°C im geschlossenen System ergibt als gasförmige Zersetzungsprodukte *iso*-Buten (53%) und *iso*-Butan (46%). Diese Produktverteilung spricht für einen thermisch induzierten β -H-Transfer (\rightarrow *iso*-Buten) mit nachgeschalteter reduktiver H/Alkyl-Kupplung (\rightarrow *iso*-Butan) und wendet sich gegen einen Radikalzerfall.

Lösungen des Komplexes in Benzol sind nur begrenzt lagerfähig. Bei Raumtemperatur bildet sich in Stunden ein schwarzer Niederschlag als Anzeichen beginnender Zersetzung. Allerdings ist die Lebensdauer von **3** in Lösung groß genug, daß die gängigen spek-



Schema 1. Darstellung des Isobutyl-Komplexes **3**. Die Mg-haltigen Produkte wurden nicht isoliert und charakterisiert.

TABELLE 1. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel des Titelkomplexes **3**

Bindungslängen (pm)			
Os–O	164,2(7)	C(2)–C(4)	149(2)
Os–C(1)	212,0(5)	C(1)–H(1)	94(6)
C(1)–C(2)	153(1)	C(1)–H(2)	100(6)
C(2)–C(3)	154(1)	C(2)–H(3)	102(5)
O...H(9)	250(10) ^a		
Bindungswinkel (grad)			
O–Os–C(1)	113,3(1)	C(3)–C(2)–C(1)	107,8(12)
C(1)–Os(1)–C(1a)	133,5(3)	C(4)–C(2)–C(1)	111,9(6)
C(1)–Os(1)–C(1b)	81,0(1)	C(3)–C(2)–C(4)	110,5(5)

Symmetricoperationen: (a) = x, + y, z (b) = y, + x, z

^a Nichtbindender Abstand

roskopischen Methoden (NMR, IR) zur Anwendung kommen können.

Die Molekülkonstitution läßt sich aus den IR-, NMR- und Massenspektren ableiten. Elementaranalyse und MS (Molekül-Ion) ergeben die Bruttoformel $C_{16}H_{36}OOS$. Damit ist sichergestellt, daß kein Solvenskomplex vorliegt. Eine starke Bande [ν (Os=O)] bei 990 cm^{-1} im IR-Spektrum (CS_2) ist typisch für Alkylosmiumoxide der Formel $\text{O}=\text{OsR}_4$ (vgl. $\text{R} = \text{CH}_3$, 1013 cm^{-1} , CS_2 [4]; $\text{R} = \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 1054 cm^{-1} , KBr [6]; $\text{R}/\text{R}' = \text{CH}_3/\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 997 cm^{-1} , CS_2 [5]). Die Kernresonanzspektren zeigen bei Raumtemperatur vier auf der NMR-Zeitskala äquivalente Isobutyl-Gruppen. Im zeitlichen Mittel verwirklicht der Titelkomplex in Lösung die höchstmögliche Symmetrie: C_{4v} . Wie eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigte, verringert sich im Festkörper die Symmetrie durch die gleichsinnige Verdrehung der Alkylgruppen bezüglich der OsC-Achsen von C_{4v} auf C_4 . Der OOsCC-Torsionswinkel beträgt hierbei 32,3°.

Moleküle mit kristallographischer C_4 -Symmetrie sind mit Ausnahme von Porphyrin-Komplexen sehr selten. Das Fragment $\text{O}=\text{Os}-\text{C}(1)_4$ bildet eine ideale quadratische Pyramide (Tabelle 1), wobei die Längen der Os–C-Einfachbindung 212,0(5) pm und der Os=O-Doppelbindung 164,2(7) pm im Erwartungsbereich vergleichbarer Osmium-Komplexe liegen [7,8]. Bezüglich der durch die C1-Atome aufgespannten Ebene (Abb. 1 und 2) stehen die Isopropyl-Gruppen nach oben, sind also zum Sauerstoffatom hin ausgerichtet. Das Osmiumatom liegt 83,7 pm oberhalb der definierten Ebene. Die Wasserstoffatome H(9) ($d(\text{O}\cdots\text{H})$ 250(10) pm) befinden sich dabei deutlich näher am Sauerstoffatom als die anderen Wasserstoffe der acht Methylgruppen. Dieser Sachverhalt könnte als ein Anzeichen für elektrostatische Wechselwirkungen gewertet werden. Dagegen gibt es für Osmium-H-Brückenbindungen keine sicheren strukturellen und spektroskopi-

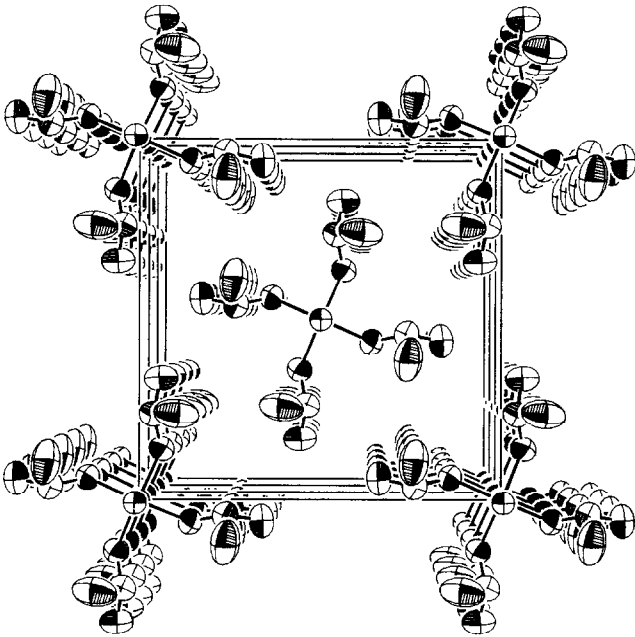


Abb. 1. Perspektivische ORTEP-Darstellung von drei hintereinander liegenden Elementarzellen der Kristallstruktur von Tetrakis(isobutyl)oxoosmium(VI). Stapelung in Richtung der z-Achse. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 75% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

schen Indizien. Agostische Wechselwirkungen liegen demnach wohl nicht vor. Der kürzeste Os \cdots H-Abstand (Os \cdots H(2)) beträgt 258(6) pm, während das β -ständige H(3)-Atom sogar 312(4) pm vom Osmiumatom entfernt ist (allenfalls van-der-Waals-Kontakte).

Die Komplexgeometrie verhindert somit jeden Kontakt der β -ständigen H-Atome mit dem Metallzentrum, so daß diese trotz Erfüllung der elektronischen Voraussetzungen (d^2 -Konfiguration) für eine β -H-Umlagerung nicht zugänglich sind. Diese Komplexgeometrie könnte durch die beschriebene Wechselwirkung der Wasserstoffatome H(9) mit dem Sauerstoffatom erzwungen sein. Ähnliche geometrische Verhältnisse findet man beispielsweise bei der Rhenium-Verbindung $\text{ReO}(\text{o-MeC}_6\text{H}_4)_4$ [9].

3. Schlußfolgerung und Perspektive

Die Titelverbindung ist das erste in Substanz unter Normalbedingungen lagerfähige Alkylosmiumoxid mit β -ständigem Wasserstoff im organischen Rest. Die große thermische Beständigkeit im Gegensatz zum Ethyl-Analogen **IIb** erklären wir mit einer gegenseitigen sterischen Hinderung der *sperrigen Isobutyl*-Gruppen. Offenbar gelangen die β -H-Atome erst bei Energiezufuhr in eine für die Übertragung an das d^2 -konfigurierte Metall günstige Position. Neben der sterischen Hinderung ist die Komplexgeometrie vermutlich durch zusätzliche elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem Sauerstoffatom und den dazu orientierten vier Methylgruppen stabilisiert.

4. Experimenteller Teil

Bezüglich der allgemeinen Arbeitstechnik sei auf vorangegangene Publikationen dieser Reihe verwiesen

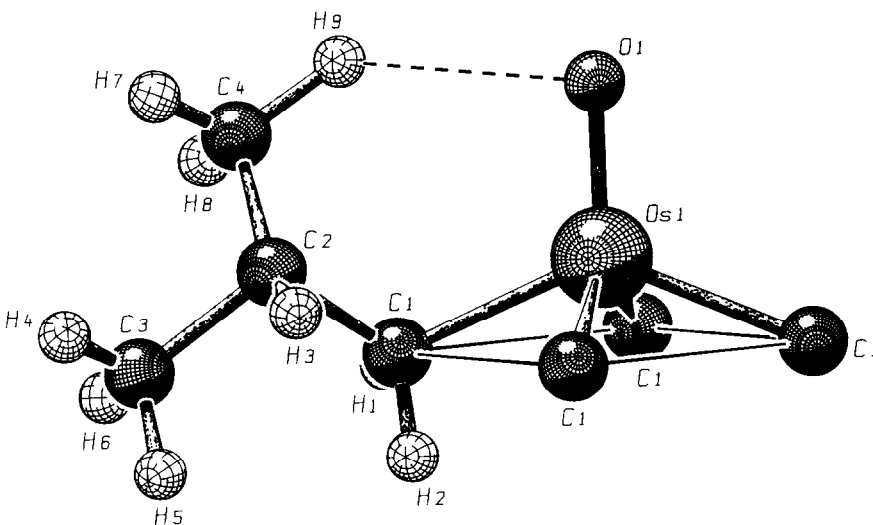


Abb. 2. SCHAKAL-Darstellung der Molekülstruktur von Tetrakis(isobutyl)oxoosmium(VI) (3). Zur Verdeutlichung der Komplexgeometrie ist nur eine der vier Isobutylgruppen vollständig abgebildet.

TABELLE 2. Fraktionelle Atomkoordinaten des Titelkomplexes und äquivalente thermische Auslenkungsparameter

Atom	x	y	z	U_{eq}^a (Å ²) ^a
Os(1)	0	0	0,1250	0,0426
O(1)	0	0	0,402(1)	0,0532
C(1)	0,1411(4)	-0,0624(4)	0,0164(9)	0,0526
C(2)	0,2396(3)	-0,0410(3)	0,127(3)	0,0618
C(3)	0,3377(5)	-0,0597(7)	-0,023(2)	0,0844
C(4)	0,2436(6)	-0,1102(9)	0,331(1)	0,1008

^a U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur der orthogonalisierten U -Matrix.

[4,5]. Die Startverbindung **1** wurde gemäß Ref. 10 hergestellt, **2** war ein handelsübliches Präparat (Fa. Aldrich GmbH).

4.1. Tetrakis(2-methylpropyl)oxoosmium(VI) (**3**)

440 mg (1.0 mmol) **1** werden in 10 ml absol. THF suspendiert bei -78°C vorgelegt und mit 2.0 ml einer 2.0-M Lösung (4.0 mmol) von Isobutylmagnesiumchlorid in Diethylether zur Reaktion gebracht. Nach 3 h Rühren wird über Nacht in der Kühltruhe (-35°C) gelagert. Das Eluat aus der säulenchromatographischen Aufarbeitung (silanisierter Kieselgel, Toluol, -20°C) wird aufkonzentriert und bei -78°C zur

Kristallisation gebracht. Es resultieren 120 mg (28%) orangebraune Kristalle, die bei 125°C unter Normaldruck sublimieren. Die Ausbeuten wurden nicht optimiert.

Elementaranalyse. Gef.: C, 43.7; H, 8.31. C₁₆H₃₆O₅ (434.66) ber.: C, 44.21; H, 8.35%.

Spektroskopische Daten. IR [$\nu(\text{Os}=\text{O})$], (CS₂): 2950vs, 2917m, 2860m, 1378w, 1360w, 1213w, 1166w, 1156w, 990s cm⁻¹. ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 20°C): δ 3.24 (d, 2H, ³J(H,H) = 6 Hz, CH₂); 2.87 (m, 1H, ³J(H,H) = 6 Hz, CH); 1.22 (d, 6H, ³J(H,H) = 7 Hz, CH₃) ppm. ¹³C-NMR (100.5 MHz, C₆D₆, 20°C): δ 62.21 (t, ¹J(C,H) = 131 Hz, CH₂); 32.92 (d, ¹J(C,H) = 127 Hz, CH); 26.28 (q, ¹J(C,H) = 125 Hz, CH₃) ppm. EI-MS (70 eV, bzgl. ¹⁹²Os): m/z = 436 ([M]⁺, 2%), 374 (1%), 330 (7%), 321 ([M - C₄H₉ - C₄H₁₀]⁺, 49%), 318 (77%), 302 (56%), 263 ([M - C₄H₉ - 2 C₄H₁₀]⁺, 100%), 57 ([C₄H₉]⁺, 29%).

4.1. Kristallstrukturanalyse

Braunes Kristallbruchstück (0.05 × 0.20 × 0.25 mm), aus Toluol bei -78°C.

Raumgruppe *I*₄ (tetragonal, Int. Tab. Nr. 79). Die Gitterkonstanten wurden durch least-squares-Verfeinerungen aus 25 Reflexlagen ermittelt: $a = 1262.21(7)$

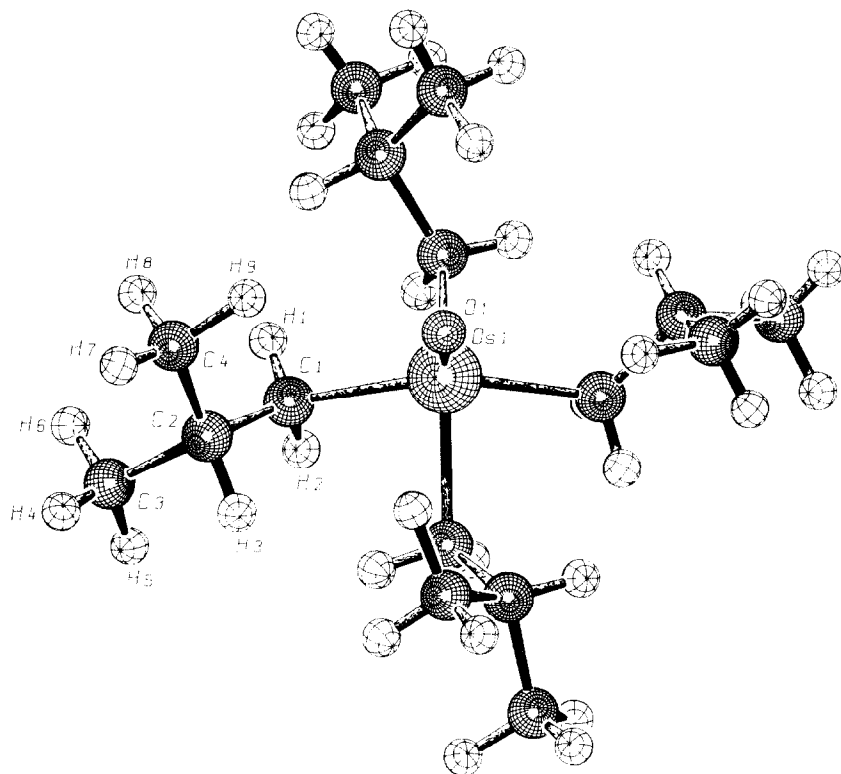


Abb. 3. Vollständige SCHAKAL-Darstellung von **3** einschließlich Wasserstoffatome. Alle vier Isobutylgruppen sind (auch in Lösung, NMR) chemisch äquivalent.

pm, $c = 591.99(5)$ pm; $V = 943.5 \cdot 10^6$ pm³; $Z = 2$; $F(000) = 432$; $\rho(\text{ber.}) = 1.53$ g cm⁻³.

Datensammlung: Enraf-Nonius CAD4; Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.07$ pm); Graphit-Monochromator; $T = 21 \pm 1^\circ\text{C}$; Meßbereich: $1.0^\circ < \theta < 25.0^\circ$; ω -scan; scan-Breite $(1.10 + 0.30 \cdot \tan \theta)^\circ \pm 25\%$ vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung; $t(\text{max}) = 60$ s; Orientierungskontrolle durch je 3 Kontrollreflexe alle 200 Reflexe.

Strukturlösung und Verfeinerung: 1725 gemessene Reflexe h ($-15/15$), k ($0/15$), l ($-7/7$); 819 unabhängige Reflexe mit $I > 0.01$ und 79 Parameter full-matrix least-squares-verfeinert; Reflex-Parameter-Verhältnis 10.4; Patterson-Methode und Differenz-fourier-Technik; empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 67.6$ cm⁻¹); Larsons [11] Extinktionsparameter: 12.01. Alle sechs Schweratome mit anisotropen Temperaturfaktoren; die neun Wasserstofflagen gingen aus Differenz-Fouriersynthesen hervor und wurden mit isotropen Auslenkungsparametern frei verfeinert. Anomale Dispersion ist berücksichtigt [12]. Shift/error < 0.0001 im letzten Verfeinerungszyklus; Resteлектронendichten $+0.76$ e Å⁻³ (86 pm neben Os) und -0.65 eÅ³; $R = \Sigma(\|F_o\| - \|F_c\|) / \Sigma\|F_o\| = 0.017$; $R_w = [\Sigma w(\|F_o\| - \|F_c\|)^2 / \Sigma w\|f_o\|^2]^{1/2} = 0.018$; Tukey und Prince-Gewichtungsschema [13] mit drei verfeinerten Parametern. Bei Verfeinerung des anderen Enantiomeres ergeben sich deutlich schlechtere Übereinstimmungsfaktoren: $R = 0.0284$; $R_w = 0.0344$. Alle Rechnungen erfolgten mit den Programmen SDP [14], CRYSTALS [15], [ORTEP] [16] und SCHAKAL [17].

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum

Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57202, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Der DEGUSSA AG (Prof. Offermanns, Dr. Gerhartz) danken wir für die großzügige Förderung unserer Arbeiten, dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium (S.J.E.).

Literatur

115. Mitteilung: W.A. Herrmann und P. Watzlowik, *J. Organomet. Chem.*, 437 (1992) 363.
- F. Bottomley und L. Sutin, *Adv. Organomet. Chem.*, 28 (1988) 339.
- W.A. Herrmann, C.C. Romão, R.W. Fischer, P. Kiprof und C. de Méric de Bellefon, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 183; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 185.
- K. Rypdal, W.A. Herrmann, S.J. Eder, R.W. Albach, P. Watzlowik, H. Bock und B. Solouki, *Organometallics*, 10 (1991) 1331.
- W.A. Herrmann, S.E. Eder, P. Kiprof und P. Watzlowik, *Organomet. Chem.*, 428 (1992) 187.
- R.W. Marshman, W.S. Bigham, S.R. Wilson und P.A. Shapley, *Organometallics*, 9 (1990) 1341.
- S.J. Eder, W.A. Herrmann und P. Kiprof, *Organomet. Chem.*, 428 (1992) 409.
- (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.
- P.D. Savage, G. Wilkinson, M. Motevalli und M. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 669.
- (a) R. Criegee, *Liebigs Ann. Chem.*, 522 (1936) 75; (b) R. Criegee, B. Marchand und H. Wannowius, *Liebigs Ann. Chem.*, 550 (1942) 99.
- A.C. Larson, *Crystallographic Computing*, Gl. (22), Verlag Munksgaard, Copenhagen, 1969.
- D.T. Cromer, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tab. 2.3.1, Kynoch Press, Birmingham, UK, 1974.
- E. Prince, *Mathematical Technical Techniques in Crystallography*, Springer Verlag, Berlin, 1982.
- B.A. Frenz, *The Enraf-Nonius CAD4 SDP System, Computing in Crystallography*, Delft University Press, Delft, Netherlands, 1978.
- D.J. Watkin, P.W. Betteridge und J.R. Carruthers, *CRYSTALS User Manual*, Oxford University Computing Laboratory, Oxford, 1986.
- C.K. Johnson, ORTEP, *A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge National Laboratories, Tennessee, 1965.
- E. Keller, SCHAKAL, *Ein Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen*, Kristallographisches Institut, Universität Freiburg, 1986/1988.

TABELLE 3. Wasserstoffkoordinaten und isotrope thermale Auslenkungsparameter

Atom	x	y	z	U_{iso} (Å ²) ^a
H(1)	0.131(4)	-0.135(5)	-0.048(9)	0.06(1)
H(2)	0.140(5)	-0.037(5)	-0.18(1)	0.08(2)
H(3)	0.243(3)	0.036(4)	0.075(9)	0.06(1)
H(4)	0.398(5)	-0.043(5)	0.045(9)	0.07(2)
H(5)	0.337(6)	-0.015(6)	-0.17(1)	0.10(2)
H(6)	0.343(7)	-0.139(8)	-0.07(1)	0.11(3)
H(7)	0.306(7)	-0.103(7)	0.40(1)	0.08(2)
H(8)	0.250(9)	-0.183(9)	0.28(1)	0.16(4)
H(9)	0.164(8)	-0.109(8)	0.44(1)	0.12(3)

^a Der Temperaturfaktor ist folgendermaßen definiert: $\text{Exp}(-T)$; $T = 8\pi^2 \cdot U_{\text{iso}} (\sin^2 \theta) / \lambda^2$.