

ÜBERGANGSMETALL-SUBSTITUIERTE ACYLPHOSPHANE UND PHOSPHAALKENE

XI *. PHOSPHAALKENYL-, DISILYLPHOSPHIDO- UND DIACYLPHOSPHIDOKOMPLEXE DES DICARBONYLPENTAMETHYLCYCLOPENTADIENYLOSMIUM. ZUR KENNTNIS VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Os}(\text{CO})_2]_2$

LOTHAR WEBER* und DAGMAR BUNGARDT

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen, Universitätsstrasse 5–7,
D-4300 Essen 1 (Deutschland)*

(Eingegangen den 10. März 1986)

Summary

The reaction of $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ with $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$ in boiling decalin gives the complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{OsH}$ and $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Os}]_2$. Both compounds were converted into $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{OsP}(\text{SiMe}_3)_2$ (III) via the intermediate form $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{OsBr}$. Complex III was treated with $\text{ArC}(\text{O})\text{Cl}$ ($\text{Ar} = \text{Ph}$, 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) to give mixtures of the phosphaaalkenyl complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{OsP}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)(\text{Ar})$ (IVa, b) and the diacylphosphido complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{OsP}[\text{C}(\text{O})\text{Ar}]_2$ (Va, b). Pivaloyl chloride underwent reaction with III to give complex Vc as the only product. The synthesis of the complexes IVa, b includes an *E/Z* isomerization process.

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ mit $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$ in siedendem Dekalin wurde neben $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{OsH}$ auch $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Os}]_2$ erhalten. Beide Substanzen wurden über die Zwischenstufe $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{OsBr}$ in $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{OsP}(\text{SiMe}_3)_2$ (III) überführt. Komplex III reagierte mit $\text{ArC}(\text{O})\text{Cl}$ ($\text{Ar} = \text{Ph}$, 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) zu Gemischen aus den Phosphaalkenylkomplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{OsP}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)(\text{Ar})$ (IVa, b) und den Diacylphosphidokomplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{OsP}[\text{C}(\text{O})\text{Ar}]_2$ (Va, b). Mit Pivaloylchlorid wurde aus III nur der Komplex Vc gebildet. Die Synthese der Komplexe IVa, b verläuft über eine *E/Z*-Isomerisierung.

* X. Mitteilung siehe Lit. 1.

Wir haben diesen Komplex bei der Autoklavenreaktion (Weg a, Gl. 6) als gelben amorphen Feststoff und bei der Umsetzung in Dekalin (Weg b, Gl. 6) in Form von gelben Kristallen, die sich beim Abkühlen der Lösung aus dem Lösungsmittel abscheiden, erhalten. Es handelt sich dabei um eine luftstabile Substanz, die in Benzol, CH_2Cl_2 sowie in gesättigten Kohlenwasserstoffen nur mässig löslich ist. Im Gegensatz zu dem von Fischer [9] erstmals synthetisierten unverbrückten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Os}(\text{CO})_2]_2$ liegen in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Os}(\text{CO})_2]_2$ laut IR-Spektrum endständige und verbrückende CO-Gruppen vor. Während die leichten Homologen Eisen und Ruthenium durch Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [10] bzw. $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ [11] mit überschüssigem $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$ die analogen Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{CO})_2]_2$ in hoher Ausbeute bilden, entsteht bei den hier beschriebenen Reaktionen als Hauptprodukt der monomere Hydrido-Komplex und das dimere $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Os}(\text{CO})_2]_2$ mit nur geringer Ausbeute. Dies scheint in der sehr stabilen Os-H-Bindung begründet zu sein, wodurch der thermische Zerfall von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{OsH}$ mit anschliessender Dimerisierung zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Os}(\text{CO})_2]_2$ grösstenteils verhindert wird.

Die Bromierung der dimeren Verbindung in CH_2Cl_2 bei -20°C führt ebenfalls zu $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{OsBr}$ (Gl. 7).

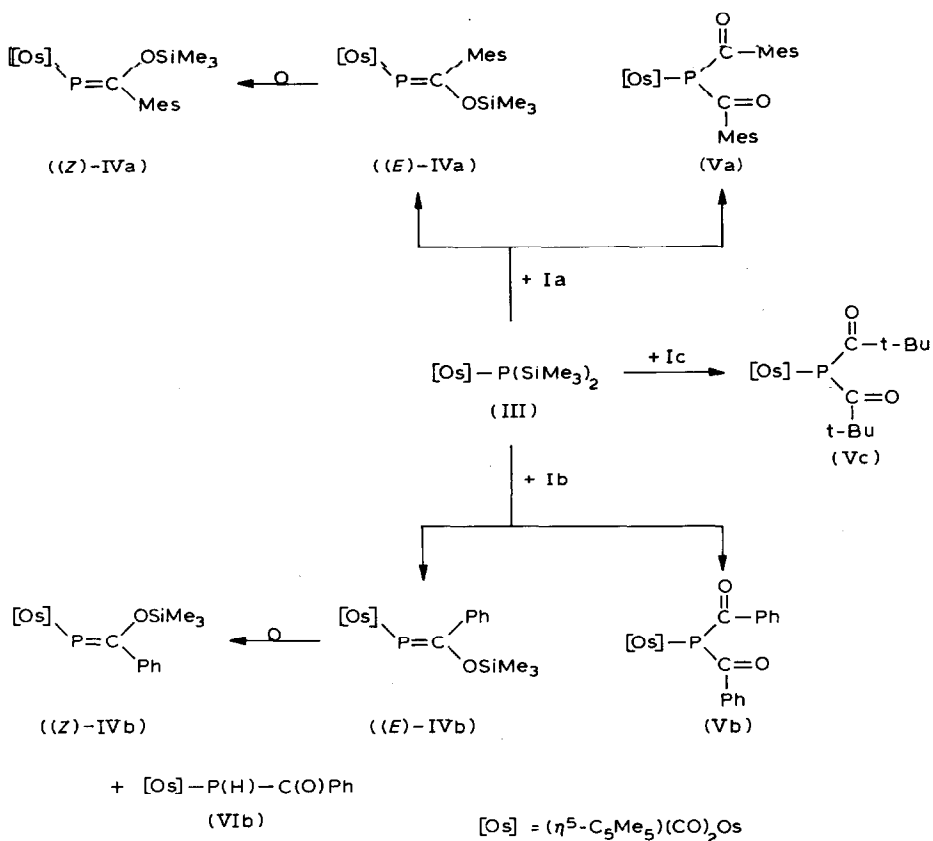


Die Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{OsBr}$ mit $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot x\text{THF}$ in Cyclopentan liefert $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{OsP}(\text{SiMe}_3)_2$ (III) in guter Ausbeute (Gl. 3). Als Nebenprodukt entsteht wenig IR-spektroskopisch nachweisbares dimeres $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Os}(\text{CO})_2]_2$. Bei dieser Reaktion ist ein Überschuss an $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot x\text{THF}$ notwendig, um die Umsetzung, die nach einer Reaktionszeit von drei Tagen im IR-Spektrum ein Edukt/Produkt-Verhältnis von ca. 1/2 zeigt, zu vervollständigen. Der Komplex III wird als hellgelber Feststoff nach der Pentan-Extraktion des vom Lösungsmittel befreiten Reaktionsrückstandes erhalten. Weiteres III wird bei -28°C aus der Extraktionslösung in Form luft- und feuchtigkeitsempfindlicher gelber Kristalle isoliert, welche im Gegensatz zu dem amorphen Feststoff in Benzol gut löslich sind.

Die Umsetzung von äquimolaren Mengen $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{OsP}(\text{SiMe}_3)_2$ (III) mit $\text{MesC}(\text{O})\text{Cl}$ oder $\text{PhC}(\text{O})\text{Cl}$ liefert Produktgemische der Phosphaalkenylkomplexe IVa bzw. IVb mit den Diacylphosphidokomplexen Va bzw. Vb, wobei IVb laut ^{31}P -NMR-Spektrum in einem nicht trennbaren 1/1-Gemisch mit dem entsprechenden durch Hydrolyse entstandenen Monoacylphosphidokomplex VIb vorliegt. Bei der Reaktion von III mit $t\text{-BuC}(\text{O})\text{Cl}$ entsteht wie bei den Eisen- [3] und Rutheniumanalogen [1,12] nur der Diacylphosphidokomplex Vc (Schema 1).

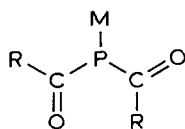
Die Bildung von IVa, b verläuft laut ^{31}P -NMR-Daten über die Isomerisierung der primär entstehenden *E*-konfigurierten Phosphaalkenylkomplexe (*E*)-IVb: $\delta(^{31}\text{P})$ 229.63 ppm zu den thermodynamisch stabilen *Z*-Isomeren (*Z*)-IVb: $\delta(^{31}\text{P})$ 228.24 ppm.

Die Tatsache, dass im Gegensatz zu den Eisen- und Rutheniumhomologen die Bildung des Dimesitylphosphidokomplexes Va bei der Umsetzung äquimolarer Mengen von III und Mesitylchlorid beobachtet wird, ist vermutlich auf das gegenüber Fe und Ru basischere Os zurückzuführen. Ganz allgemein scheint die Bildungstendenz der Diacylphosphidokomplexe aus Komplexen des Typ $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{M-P}(\text{SiMe}_3)_2$ vom Fe über das Ru zum Os hin zuzunehmen.

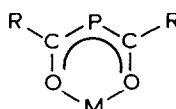


SCHEMA 1

Die Verbindungen Va–c sind weitere Vertreter von Diacylphosphidokomplexen des Typs A mit Metall–Phosphor-Koordination.



(A)



(B)

M = Fe [2b, 3], Ru [1, 12], Os

M = Li [13], Al [14], Cr und Ni [15, 16]

Der Phosphaalkenylkomplex IVa [17] ist ein orangegelber kristalliner, diamagnetischer Feststoff, der extrem oxidations- und hydrolyseempfindlich ist. Er löst sich gut in den gängigen aprotischen organischen Lösungsmitteln. Bei den Diacylphosphidokomplexen Va–c handelt es sich um gelbe Festsubstanzen, die mit Ausnahme von Vc in organischen Solventien nur mässig löslich sind.

Spektroskopische Untersuchungen

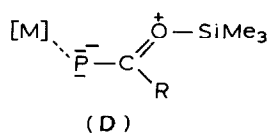
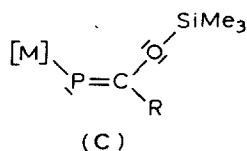
IR-Spektren

Analog zu den dimeren CO-verbrückten Komplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{CO})_2]$ des

Eisens und Rutheniums werden im IR-Spektrum (CH_2Cl_2 -Lösung) von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Os}(\text{CO})_2]_2$ charakteristische Banden für endständige (1908 cm^{-1}) und verbrückende CO-Gruppen (1707 cm^{-1}) beobachtet, die jedoch gegenüber jenen in den Eisen- und Rutheniumderivaten ($1918, 1745$ bzw. $1922, 1743\text{ cm}^{-1}$ (CH_2Cl_2)) langwellig verschoben sind. Dies lässt auf eine *trans*-Anordnung der Ringe wie auch der terminalen CO-Liganden schliessen.

Der Disilylphosphidokomplexe III weist in *n*-Pentan-Lösung zwei starke, scharfe $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1994 und 1941 cm^{-1} auf, die mit der lokalen C_s -Symmetrie der Verbindung vereinbar sind. Der Phosphaalkenylkomplex (Z)-IVa zeigt im IR-Spektrum (*n*-Pentanlösung) ebenfalls zwei intensive $\nu(\text{CO})$ -Banden (2010 und 1950 cm^{-1}) für die terminalen Carbonylliganden.

Die Banden der $\nu(\text{SiOC})$ -Schwingungen von (Z)-IVa (1203 cm^{-1}) und (Z)-IVb (1189 cm^{-1}) (Nujol) sind mit jenen in den entsprechenden Ruthenium- (1201 bzw. 1194 cm^{-1}) [1] und Eisenhomologen (1202 bzw. 1194 cm^{-1}) [3] vergleichbar. Ihre relativ kurzwellige Lage kann mit der Delokalisierung eines Sauerstoff-lone-pairs der Me_3SiO -Gruppe in die $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung gemäss $\text{C} \leftrightarrow \text{D}$ erklärt werden.



In den Diacylphosphidokomplexen Va–c erscheinen die $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen der terminalen CO-Gruppen im Bereich von 1955 bis 2029 cm^{-1} (Cyclopentan-Lösung) und sind damit gegenüber den Rutheniumanalogen um ca. 10 cm^{-1} langwellig verschoben ($1967\text{--}2040\text{ cm}^{-1}$) [1,12]. Die $\nu(\text{CO})$ -Banden des Monoacylphosphidokomplexes VIb werden bei 2021 und 1958 cm^{-1} (Cyclopentan-Lösung) registriert. Damit ergibt sich wie bei den Eisen- und Rutheniumkomplexen für das σ -Donor-/ π -Akzeptorverhältnis der Liganden folgende Abstufung: Phosphaalkenyl- > Monoacylphosphido- > /Diacylphosphidoligand.

Die Valenzschwingung der acylischen CO-Funktion in VIb tritt bei 1604 cm^{-1} auf, während in V jeweils zwei mittelstarke Banden im Bereich von 1619 bis 1637 cm^{-1} registriert werden, die wir den Gleich- und Gegentaktschwingungen der Acyl-CO-Gruppen zuordnen.

¹H-NMR-Spektren

Das ¹H-NMR-Spektrum von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Os}]_2$ zeigt ein Signal, dass den CH_3 -Gruppen von symmetrisch gebundenen C_5Me_5 -Liganden zuzuordnen ist. Im Spektrum von III erscheint die Resonanz der 15 Methylprotonen des Ringliganden als Singulett (δ 1.62 ppm), die der an den Phosphor gebundenen Me_3Si -Gruppen aufgrund einer Kopplung mit dem Phosphor bei δ 0.50 ppm als Dublett ($^3J(\text{PH})$ 4.3 Hz). Beim Phosphaalkenylkomplex (Z)-IVa wird ein Singulett (δ 0.16 ppm) für die Protonen der Me_3SiO -Funktion beobachtet, was mit der Z-Konfiguration dieser Verbindung im Einklang steht [18]. Die Resonanz der $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ -Protonen wird bei δ 1.67 ppm als Singulett registriert.

In den Mono- bzw. den Diacylphosphidokomplexen VIb bzw. Va–c liegen die Protonensignale des Ringliganden im Bereich von δ 1.62 bis 1.77 ppm und sind mit Ausnahme von Va zu Dubletts ($^4J(\text{PH})$ 0.6 bis 0.9 Hz) aufgespalten. Das Dublett

der PH-Funktion im Spektrum von VIb (δ 4.49 ppm, $^1J(\text{PH})$ 209.2 Hz) ist gegenüber jenem im analogen Eisenkomplex [3] (δ 3.91 ppm, d, $^1J(\text{PH})$ 191.0 Hz) deutlich entschirmt und die Kopplungskonstante $^1J(\text{PH})$ um 18 Hz vergrößert.

¹³C-NMR-Spektren

Das Singulett der Me_3SiO -Gruppe von (Z)-IVa bei δ 0.87 ppm beweist die Z-Konfiguration dieser Verbindungen [18]. Das Signal der $^{13}\text{C}=\text{P}$ -Funktion ist zu einem Dublett bei δ 189.78 ppm ($^1J(\text{PC})$ 58.8 Hz) aufgespalten. Diese Resonanz ist gegenüber den $^{13}\text{C}=\text{P}$ -Signalen in den analogen Fe- (δ 196.06 ppm, d, $^1J(\text{PC})$ 65.4 Hz) und Ru-Komplexen (δ 192.62 ppm, d, $^1J(\text{PC})$ 64.3 Hz) hochfeldverschoben, wobei die $^1J(\text{PC})$ -Kopplungen geringfügig abnehmen. Das Signal der Carbonylliganden in IVa (184.46 ppm) ist im Vergleich zu jenem in den entsprechenden Ru- und Fe-Verbindungen kräftig abgeschirmt (203.12 bzw. 217.0 ppm). Ähnliches gilt für die Os-Diacylphosphidokomplexe Va–c ($\delta(^{13}\text{CO})$ 181.49–182.81 ppm) im Vergleich zu den Ruthenium- und Eisenanalogen (201.18–202.50 bzw. 215.22–216.44 ppm). Dieser Effekt der schweren Metalle ist in den ^{13}C -NMR-Spektren vieler Übergangsmetallkomplexe gut dokumentiert [19].

Die Resonanzen der acylischen CO-Funktionen in Va–c erscheinen im Bereich von δ 222.30–234.23 ppm und sind mit Ausnahme jener in Vb zu Dubletts aufgespalten.

³¹P-NMR-Spektren

Beim Vergleich der ^{31}P -NMR-Resonanzen von IVa, b (δ 193.68 bzw. 225.69 ppm) mit denen der analogen Eisen- (δ 251.85 bzw. 287.06 ppm) und Rutheniumkomplexen (δ 230.02 bzw. 264.06 ppm) fällt auf, dass die ^{31}P -NMR-Signale von den Eisen- über die Ruthenium- zu den Osmiumkomplexen um jeweils 30–40 ppm hochfeldverschoben werden. Ähnliches wird für die Singuletts in den Diacylphosphidokomplexen beobachtet. Die Phosphorkerne der Osmiumkomplexe V absorbieren im Bereich von δ 21.57–62.72 ppm und sind damit gegenüber jenen in IV kräftig zu höherem Feld verschoben. Die ^{31}P -NMR-Resonanz des Monoacylphosphidokomplexes VIb tritt als Dublett bei δ –82.84 ppm ($^1J(\text{PH})$ 209.2 Hz) auf. Die analoge Eisenverbindung ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)(CO)₂FeP(H)C(O)Ph zeigt ein ^{31}P -Signal bei δ –39.05 ppm (d, $^1J(\text{PH})$ 191.0 Hz) [3].

Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Verbindungen erfolgte unter N_2 -Schutzgas in stickstoffgesättigten, absolut wasserfreien Lösungsmitteln. Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift erhalten: $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ [20], $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$ [21], $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 2.3\text{THF}$ [22], Mesitoylchlorid [23]. Pivaloylchlorid, Benzoylchlorid und CBr_4 wurden gekauft. OsO_4 wurde uns von der Degussa AG, Hanau, grosszügig gespendet. Der verwendete Petrolether siedete bei 40–60°C. Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (0.063–0.200 mm, Merck) benutzt. IR-Spektren: Perkin–Elmer 597 und 283B; ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren: Varian XL 200, Massenspektren: Varian MAT 312. Alle NMR-Spektren wurden in C_6D_6 bei einer Gerätetemperatur von +22°C registriert, wenn nicht anders angegeben. ^1H -NMR: 200 MHz, int. TMS-Standard; ^{13}C -{H}-NMR: 50.309 MHz, int. TMS-Standard; ^{31}P -{H}-NMR: 80.984 MHz, ext. 85% H_3PO_4 -Standard. Analysen wurden in der Analytischen Abteilung

des Fachbereichs Chemie der Universität Essen, bei der Firma Dornis und Kolbe, Mülheim/Ruhr sowie bei den Analytischen Laboratorien, Elbach/Engelskirchen, durchgeführt.

Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{OsH}$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Os}(\text{CO})_2]_2$ und Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{OsH}$ mit CBr_4

Syntheseweg a. Eine Mischung von 2.00 g (2,21 mmol) $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, 40 ml Pentamethylcyclopentadien und 60 ml Heptan wird in einem 200 ml-Autoklaven 25 h bei 200°C gerührt, dann abgekühlt und der Autoklav entspannt. Es wird nochmals 24 h auf 200°C erhitzt, abgekühlt und der Autoklav erneut entspannt. Der Autoklaveneinhalt, eine gelb-braune Lösung mit gelbem Feststoff, wird in einen Kolben überführt, der Feststoff abgefrittet, mit Heptan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es werden 0,06 g (2,4%) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Os}(\text{CO})_2]_2$ erhalten. Zers.: ab 280°C. IR (Nujol, cm^{-1}): 1920sst, 1907sst, 1711sst, 1702sst [$\nu(\text{CO})$], 1680s, 1035s, 717s, 669m, 619s. IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 1908st, 1707st [$\nu(\text{CO})$]. $^1\text{H-NMR}$: δ 1.90 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$). MS/CI: $m/e = 762$ (M^+). Gef.: C, 37.97; H, 4.05; $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Os}_2$ (762.9) ber.: C, 37.78; H, 3.97%.

Die Mutterlauge wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Zur anschliessenden Isolierung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{OsH}$ werden die Mutterlaugen von zwei Autoklavenansätzen vereinigt und auf eine mit Kieselgel gefüllte Chromatographiersäule (30 cm; $\varnothing$ 3 cm) aufgetragen. Es wird mit Petrolether solange eluiert, bis im Eluat keine Produktbanden IR-spektroskopisch mehr nachzuweisen sind. Das gelbe Eluat, ca. 2 l, wird i. Vak. auf ca. 50 ml eingengt und nochmals über Kieselgel chromatographiert. Man eluiert mit Petrolether eine gelbe Phase von überschüssigem Pentamethylcyclopentadien und carbonylhaltigen Nebenprodukten (ca. 1 l). Mit einem Gemisch aus Petrolether und Benzol (3/2) wird dann $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{OsH}$ als gelbe Phase (ca. 500 ml) eluiert. Die Lösung wird weitgehend i. Vak. eingengt, mit ca. 10 ml Petrolether versetzt und über Nacht bei -28°C gehalten. Während dieser Zeit bilden sich gelbe Kristalle. Ausbeute: 2.93 g (58%) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{OsH}$.

Zu einer Lösung von 2.93 g (7.66 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{OsH}$ in 30 ml Heptan werden unter Rühren bei 20°C 2.54 g (7.66 mmol) CBr_4 , gelöst in 20 ml Heptan, portionsweise zugegeben. Dabei tritt eine sofortige Trübung der Reaktionslösung ein. Man lässt 5 h rühren. Es bildet sich ein gelber Feststoff, der abgefrittet, mit Heptan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird (Rohausbeute: 2.76 g). Zur Reinigung wird das Rohprodukt in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und auf eine mit Kieselgel gefüllte Fritte gegeben. Mit einem Gemisch aus CH_2Cl_2 und Petrolether (2/1) wird eine hellgelbe Phase eluiert (ca. 1 l). Nach vollständigem Abziehen der Lösungsmittel erhält man hellgelbe Kristalle. Ausbeute: 2.43 g (69%) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{OsBr}$.

Syntheseweg b. Eine Lösung von 1.52 g (1.68 mmol) $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ und 5 ml Pentamethylcyclopentadien in 40 ml Dekalin wird 7 d am Rückfluss gekocht. Man lässt auf 20°C abkühlen, wobei sich gelbe Kristalle von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Os}(\text{CO})_2]_2$ abscheiden, die abgefrittet und mit Petrolether gewaschen werden. Nach Trocknen i. Vak. erhält man 0.07 g (3.7%) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Os}(\text{CO})_2]_2$. Die gelbe Mutterlauge wird unter Rühren bei 20°C portionsweise mit 1.67 g (5.04 mmol) CBr_4 versetzt und 5 Tage gerührt. Es entsteht ein gelbbrauner Niederschlag, der abgefrittet und wie unter (a) beschrieben chromatographiert wird. Es werden 0.9 g (38%) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{OsBr}$ erhalten.

Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{Os}(\text{CO})_2)_2]$ mit Br_2

Zu einer Suspension von 0.55 g (0.72 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Os}(\text{CO})_2]_2$ in 30 ml CH_2Cl_2 werden bei -20°C unter Rühren 0.12 g (0.72 mmol) Br_2 gelöst in 10 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Man lässt auf Raumtemperatur kommen und 0.5 h rühren. Anschliessend wird das Lösungsmittel vollständig i. Vak. abgezogen. Man erhält 0.46 g (70%) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{OsBr}$.

Darstellung von Dicarboxyl(pentamethylcyclopentadienyl)[bis(trimethylsilyl)]phosphidoosmium (III)

Zu einer Suspension von 2.04 g (4.42 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{OsBr}$ in 50 ml Cyclopentan werden bei -30°C unter Rühren 1.55 g (4.42 mmol) $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 2.3\text{THF}$ portionsweise zugegeben. Anschliessend lässt man das Reaktionsgemisch 3 Tage bei 20°C rühren. Während dieser Zeit färbt sich die Lösung rötlich. Nach erneuter Zugabe von 1.09 g (3.11 mmol) $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 2.3\text{THF}$ wird das Reaktionsgemisch 4 h am Rückfluss gekocht und dann über Nacht bei 20°C gerührt. Der gelbliche Niederschlag wird abgefrittet, mit Cyclopentan gewaschen und das Filtrat i. Vak. weitgehend eingengt. Nach Aufnahme des Rückstandes in 30 ml Petrolether wird ein hellgelber Feststoff extrahiert, der abgefrittet, mit Petrolether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Man erhält 1.09 g (44%) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{OsP}(\text{SiMe}_3)_2$ (III).

Die Mutterlauge wird auf ca. 20 ml eingengt und 12 h bei -28°C gehalten. Es bilden sich hellgelbe Kristalle von III, die in der Kälte abgefrittet, i. Vak. getrocknet werden und eine Ausbeute von 0.48 g (19%) ergeben. Gesamtausbeute: 1.57 g (63%) III.

Schmp. $176\text{--}178^\circ\text{C}$ (Zers.). IR (Nujol, cm^{-1}): 1987sst, 1942sst [$\nu(\text{CO})$], 1243st [$\delta(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$], 1080s, 1035s, 853(sh)m, 835st [$\rho(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$], 753s, 685m, 630st, 607st, 580st. IR (n-Pentan, cm^{-1}): 1994st, 1941st [$\nu(\text{CO})$]; $^1\text{H-NMR}$: δ 0.50 (d, $^3J(\text{PH})$ 4.3 Hz, 18H, SiMe_3), 1.62 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$). $^{13}\text{C-NMR}$: δ 5.1 (d, $^2J(\text{PC})$ 12.6 Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 9.5 (d, $^3J(\text{PC})$ 6.9 Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 98.0 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 185.3 (s, $\text{Os}(\text{CO})$). $^{31}\text{P}\{\text{H}\}\text{NMR}$: δ -254.5 s. MS/CI: $m/e = 558$ (M^+). Gef.: C, 38.83; H, 5.94. $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{OsPSi}_2$ (558.9) ber.: C, 38.68; H, 5.96%.

Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{OsP}(\text{SiMe}_3)_2$ (III) mit $\text{MesC}(\text{O})\text{Cl}$ (1 : 1)

Zu einer Lösung von 1.02 g (1.83 mmol) III in 40 ml THF werden bei 0°C 10 ml einer THF-Lösung von 0.33 g (1.83 mmol) $\text{MesC}(\text{O})\text{Cl}$ zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei 20°C gerührt, sodann i. Vak. von flüchtigen Bestandteilen befreit und der ölige Rückstand in 40 ml Petrolether aufgenommen. Unter Rühren bildet sich ein gelber Feststoff, der abgefrittet, mit Petrolether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausbeute: 0.128 g (10%) Dicarboxyl[di(2,4,6-trimethylbenzoyl)]phosphido(pentamethylcyclopentadienyl)osmium (Va). Zers. ab 232°C . IR (Nujol, cm^{-1}): 2011sst, 2005sst, 1943sst [$\nu(\text{CO})_{\text{term}}$], 1604s, 1588m [$\nu(\text{CO})_{\text{acyl}}$], 1257s, 1209s, 1200s, 1139s, 1032s, 907s, 860s, 847st, 728s, 668s, 620s, 571s. IR (Cyclopentan, cm^{-1}): 2029st, 1968st [$\nu(\text{CO})_{\text{term}}$]. $^1\text{H-NMR}$: δ 1.77 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2.05 (s, 6H, *p*- CH_3 -Aryl), 2.35 (s, 12H, *o*- CH_3 -Aryl), 6.35 (s, 4H, *m*-H-Aryl). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{NMR}$ (CD_2Cl_2): δ 10.13 (d, $^3J(\text{PC})$ 2.1 Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 20.07 (d, $^4J(\text{PC})$ 2.9 Hz, *o*- CH_3 -Aryl), 21.13 (s, *p*- CH_3 -Aryl), 99.35 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 128.34 (d, $J(\text{PC})$ 1.7 Hz), 132.72 (s), 137.43 (s), 141.62 (d, $^2J(\text{PC})$ 31.2 Hz, C-Aryl), 181.49 (d, $^2J(\text{PC})$ 3.7 Hz, $\text{Os}(\text{CO})$), 223.89 (d, $^1J(\text{PC})$ 47.1 Hz, $\text{P}(\text{CO})$). $^{31}\text{P}\{\text{H}\}\text{NMR}$: δ

62.72s. MS/CI: $m/e = 706$ (M^+). Gef.: C, 44.39%; H, 5.13%; P, 5.10%. $C_{32}H_{37}O_4OsP$ (706.9) ber.: C, 54.37%; H, 5.29%; P, 4.38%.

Das orangegelbe Filtrat wird auf ca. 10 ml konzentriert und bei -28°C 12 h belassen. Hierbei bildet sich orangegelbes kristallines Dicarboxyl(pentamethylcyclopentadienyl){(Z)-[(2,4,6-trimethylphenyl)(trimethylsiloxy)methylen]phosphido}-osmium (IVa). Ausbeute: 0.311 g (27%). Schmp. 117°C . IR (Nujol, cm^{-1}): 1994sst, 1947sst, 1935sst [$\nu(\text{CO})_{\text{term}}$], 1610m [$\nu(\text{C}=\text{C})$], 1261(Sch), 1253m [$\delta(\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)], 1203st [$\nu(\text{SiOC})$], 1075s, 1037s, 1017s, 984s, 947s, 868st, 848m [$\rho(\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)], 789s, 767s, 577s. IR (n-Pentan, cm^{-1}): 2010st, 1950st [$\nu(\text{CO})_{\text{term}}$]. $^1\text{H-NMR}$: δ 0.16 (s, 9H, SiMe_3), 1.67 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 2.10 (s, 3H, *p*- CH_3 -Aryl), 2.66 (s, 6H, *o*- CH_3 -Aryl), 6.77 (s, 2H, *m*-H-Aryl). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$: δ 0.87 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 9.36 (d, $^3J(\text{PC})$ 6.2 Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 21.16 (s, *p*- CH_3 -Aryl), 21.45 (d, $^4J(\text{PC})$ 2.2 Hz, *o*- CH_3 -Aryl), 97.50 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 134.19 (s), 136.64 (d, $^3J(\text{PC})$ 8.3 Hz), 140.41 (d, $^2J(\text{PC})$ 25.3 Hz, C-Aryl), 184.46 (s, $\text{Os}(\text{CO})$), 189.78 (d, $^1J(\text{PC})$ 58.8 Hz, $\text{P}=\text{C}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$: δ 193.68s. MS/CI: $m/e = 632$ (M^+). Gef.: C, 47.04%; H, 5.65%. $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{OsPSi}$ (632.9) ber.: C, 47.44%; H, 5.59%.

Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{OsP}(\text{SiMe}_3)_2$ (III) mit $\text{PhC}(\text{O})\text{Cl}$ (1/1)

Zu einer Lösung von 1.50 g (2.68 mmol) III in 100 ml THF werden unter Rühren bei 0°C innerhalb von 90 min 50 ml einer THF-Lösung von 0.38 g (2.68 mmol) $\text{PhC}(\text{O})\text{Cl}$ zugetropft. Während des Zutropfens färbt sich die anfangs hellgelbe Lösung orangegelb. Man lässt drei Tage bei 20°C rühren. Anschliessend wird die Lösung zur Trockne eingedunstet, der ölige rotbraune Rückstand in 40 ml Petrolether aufgenommen und kräftig gerührt. Es bildet sich dabei orangegelbes festes Dibenzoylphosphido(dicarboxyl)(pentamethylcyclopentadienyl)osmium (Vb), das abgefrittet, mit Petrolether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausbeute: 0.635 g (38%) Vb. Schmp. ab 198°C (Zers).

IR (Nujol, cm^{-1}): 2006sst, 1940sst [$\nu(\text{CO})_{\text{term}}$], 1627m, 1607m [$\nu(\text{CO})_{\text{acyl}}$], 1574 [$\nu(\text{C}=\text{C})$], 1310s, 1260s, 1201m, 1170m, 1080s, 1038s, 904st, 855s, 785m, 778m, 730s, 699st, 645m, 579s. IR (Cyclopentan, cm^{-1}): 2028st, 1966st [$\nu(\text{CO})_{\text{term}}$]. $^1\text{H-NMR}$: δ 1.66 (d, $^4J(\text{PH})$ 0.9 Hz, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 7.08 (m, 6H, *m* + *p*-H-Phenyl), 8.32 (m, 4H, *o*-H-Phenyl). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (CD_2Cl_2): 9.84 (d, $^3J(\text{PC})$ 3.1 Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 98.93 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 127.97 (d, $J(\text{PC})$ 9.5 Hz), 128.57 (s), 132.59 (d, $J(\text{PC})$ 1.7 Hz), 142.54 (d, $^2J(\text{PC})$ 36.1 Hz, -C-Phenyl), 181.50 (d, $^2J(\text{PC})$ 2.0 Hz, $\text{Os}(\text{CO})$), 222.30 (s, $\text{P}(\text{CO})$), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$: δ 21.57s. MS/CI: $m/e = 622$ (M^+). Gef.: C, 41.49%; H, 4.02%; P, 4.76%. $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{OsP}$ (622.7) ber.: C, 50.15%; H, 4.06%; P, 4.97%.

Die Mutterlauge wird auf ca. 20 ml eingedunstet. Bei -28°C bildet sich gelbes kristallines Benzoylphosphido(dicarboxyl)(pentamethylcyclopentadienyl)osmium (Vib), das durch Dekantieren von der Mutterlauge getrennt und i. Vak. getrocknet wird. Ausbeute: 0.112 g (8%) Vib. Schmp. 93°C . IR (Nujol, cm^{-1}): 2305m [$\nu(\text{PH})$], 2010sst, 1948sst [$\nu(\text{CO})_{\text{term}}$], 1604m [$\nu(\text{CO})_{\text{acyl}}$], 1578 [$\nu(\text{C}=\text{C})$], 1325s, 1302s, 1202m, 1173s, 1075s, 1037m, 943s, 859st, 770st, 725s, 693m, 672s, 573s. IR (Cyclopentan, cm^{-1}): 2021st, 1958st [$\nu(\text{CO})_{\text{term}}$]. $^1\text{H-NMR}$: δ 1.69 (d, $^4J(\text{PH})$ 0.6 Hz, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 4.49 (d, $^1J(\text{PH})$ 209.2 Hz, 1H, PH); 7.08 (m, 3H, *m* + *p*-H-Phenyl), 8.28

* Der zu niedrige C-Wert wurde in mehreren Instituten und an mehreren Präparaten unabhängig voneinander gefunden.

(m, 2H, *o*-H-Phenyl). ^{31}P -NMR: δ -82.64 (d, $^1J(\text{PH})$ 20.9 Hz). MS/CI: m/e = 518 (M^+). Gef.: C, 43.48; H, 4.19. $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{OsP}$ (518.6) ber.: C, 44.00; H, 4.09%.

Die Mutterlauge wird auf ca. 10 ml eingengt. Bei -78°C bilden sich orangefarbene Kristalle (0.516 g), die laut ^{31}P -NMR-Spektrum (in C_6D_6) ein 1:1-Gemisch aus Dicarbonyl(pentamethylcyclopentadienyl){(*Z*)-[phenyl(trimethylsiloxy)methylen]phosphido}osmium ((*Z*)-IVb) und VIb bestehen. Aus dem Gemisch konnte ein Kristall der reinen Verbindung (*Z*)-IVb ausgelesen und hiervon ein IR-Spektrum aufgenommen werden. IR (Nujol, cm^{-1}): 2010sst, 1949sst [$\nu(\text{CO})$], 1595 [$\nu(\text{C}=\text{C})$], 1289s, 1264m, 1256st [$\delta(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$], 1189m [$\nu(\text{SiOC})$], 1163m, 1076m, 1037m, 975m, 868st, 850st [$\rho(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$], 791s, 711s, 702m, 675m, 575m. $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR: δ 225.69s. Von der THF-Lösung des Reaktionsansatzes wurde nach 10.5 h ein ^{31}P -NMR-Spektrum registriert, das das Signal für (*Z*)-IVb bei δ 228.24 ppm und zusätzlich ein Singulett bei δ 229.63 ppm für das primär gebildete (*E*)-IVb zeigt.

Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{OsP}(\text{SiMe}_3)_2$ (III) mit *t*-BuC(O)Cl (1/2)

Zu einer Lösung von 1.02 g (1.83 mmol) III in 40 ml THF werden unter Rühren bei 0°C 0.22 g (1.83 mmol) *t*-BuC(O)Cl in 10 ml THF zugetropft. Man lässt das Reaktionsgemisch 1 h bei 20°C rühren, wobei sich die anfangs hellgelbe Lösung orangegelb färbt. Das zu diesem Zeitpunkt aufgenommen ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein sehr intensives Signal für den Dipivaloylphosphidokomplex Vc bei 27.1 ppm sowie zwei Signale bei -101.0 und -255.7 ppm, die dem Hydrolyseprodukt $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{OsPH}[\text{C}(\text{O})\text{t-Bu}]$ und nicht umgesetztem III zuzuordnen sind. Um eine vollständige Umsetzung von III zu erzielen, werden erneut 0.22 g (1.83 mmol) *t*-BuC(O)Cl in 10 ml THF zum Reaktionsgemisch zugetropft. Es entsteht eine hellgelbe Lösung, die nach 1 h Rühren bei 20°C i. Vak. weitgehend eingengt wird. Nach Aufnahme des Rückstandes in ca. 25 ml Petrolether wird von Ungelöstem abgefrittet und das gelbe Filtrat auf ca. 10 ml konzentriert. Während 12 h bei -28°C bilden sich hellgelbe Kristalle, die durch Dekantieren der Mutterlauge isoliert und aus Petrolether umkristallisiert werden. Ausbeute: 0.566 g (52%) Dicarbonyl(dipivaloylphosphido)(pentamethylcyclopentadienyl)osmium (Vc). Schmp. 104°C . IR(Nujol, cm^{-1}): 2011 sst, 1941sst [$\nu(\text{CO})_{\text{term}}$], 1637m, 1619m [$\nu(\text{CO})_{\text{acyl}}$], 1359s, 1037s, 951s, 932m, 926m, 803s, 723s. IR(Cyclopentan, cm^{-1}): 2029st, 1955st [$\nu(\text{CO})_{\text{term}}$]. ^1H -NMR: δ 1.41 (s, 18H, *t*-Bu), 1.62 (d, $^4J(\text{PH})$ 0.7 Hz, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR: δ 9.27 (d, $^3J(\text{PC})$ 3.9 Hz, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 27.77 (d, $^3J(\text{PC})$ 4.6 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 48.59 (d, $^2J(\text{PC})$ 30.4 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 97.79 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 182.81 (s, $\text{Os}(\text{CO})$), 234.23 (d, $^1J(\text{PC})$ 68.4 Hz, $\text{P}(\text{CO})$). $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR: δ 26.42s. MS/CI: m/e = 582 (M^+). Gef.: C, 46.03; H, 5.78. $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{OsP}$ (582.7) ber.: C, 45.34; H, 5.72%.

Dank

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Degussa AG, Hanau, Deutschland, in dankenswerter Weise unterstützt.

Literatur

- 1 L. Weber, D. Bungardt, K. Reizig und R. Boese, Z. Naturforsch. B, im Druck.
- 2 (a) L. Weber, K. Reizig, R. Boese und M. Polk, Angew. Chem., 97 (1985) 587; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24 (1985) 604; (b) L. Weber, K. Reizig, M. Frebel, R. Boese und M. Polk, J. Organomet. Chem., 306 (1986) 105.

- 3 L. Weber, K. Reizig und M. Frebel, Chem. Ber., im Druck.
- 4 L. Weber, K. Reizig und R. Boese, Chem. Ber., 118 (1985) 1193.
- 5 L. Weber, K. Reizig und R. Boese, Organometallics, 4 (1985) 2097.
- 6 F. L'Eplattenier und F. Calderazzo, Inorg. Chem., 6 (1967) 2092.
- 7 J.K. Hoyano, C.J. May und W.A.G. Graham, Inorg. Chem., 21 (1982) 3095.
- 8 J.K. Hoyano, persönliche Mitteil. Wien, Sept. 1985.
- 9 E.O. Fischer und K.Z. Bittler, Z. Naturforsch. A, 17 (1962) 274.
- 10 R.B. King und M.B. Bisnette, J. Organomet. Chem., 8 (1967) 287.
- 11 (a) R.B. King, M.Z. Iqbal und A.D. King, Jr., J. Organomet. 171 (1979) 53; (b) G.O. Nelson, Organometallics, 2 (1983) 1474.
- 12 L. Weber, K. Reizig und R. Boese, Organometallics, 4 (1985) 1890.
- 13 G. Becker, M. Birkhahn, W. Massa und W. Uhl, Angew. Chem., 92 (1980) 756; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 19 (1980) 741.
- 14 G. Becker und H.P. Beck, Z. Anorg. Allg. Chem., 430 (1977) 91.
- 15 G. Becker, M. Rössler und G. Uhl, Z. Anorg. Allg. Chem., 495 (1982) 73.
- 16 G. Becker, W. Becker und O. Mundt, Phosphorus Sulfur, 14 (1983) 267.
- 17 Von W.R. Roper wurde kürzlich auf unabhängigem Wege über den cyclischen Phosphaalkenyl-osmiumkomplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})_2\text{OsP}=\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$ berichtet: D.C. Bohle, C.E.F. Rickard und W.R. Roper, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1985) 1594.
- 18 Zur Konfigurationsermittlung an P=C-Doppelbindungen mittels ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektroskopie siehe: (a) G. Becker, O. Mundt und G. Uhl, Z. Anorg. Allg. Chem., 517 (1984) 89; (b) M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Shibayama und N. Inamoto, Chem. Lett., (1983) 1653; (c) L. Weber, K. Reizig und R. Boese, Organometallics, im Druck; (d) loc cit [2b].
- 19 (a) P.S. Bratermann, D.W. Milne, E. Randall und E. Rosenberg, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1973) 1027; (b) F.A. Cotton, D.L. Hunter und P. Lahuerta, J. Am. Chem. Soc., 96 (1974) 7926; (c) V.N. Setkina, A. Zh. Zhakaeva, G.A. Panosyan, V.I. Zdanovitch, P.V. Petrovskii und D.N. Kursanov, J. Organomet. Chem., 129 (1977) 361.
- 20 B.F.G. Johnson und J. Lewis, Inorg. Synth., 13 (1972) 92.
- 21 J. Manriquez, J.P. Fagan, L.D. Schertz und J.T. Marks, Inorg. Synth., 21 (1982) 181.
- 22 G. Fritz und W. Hölderich, Z. Anorg. Allg. Chem., 422 (1976) 104.
- 23 S. Hünig, G. Märkl und J. Sauer, Integriertes Organisches Praktikum, Verlag Chemie, Weinheim 1979, S. 337.