

Aromaten(phosphan)metall-Komplexe, V¹⁾

Zur Addition von Carbanionen an (Benzol)ruthenium(II)- und -osmium(II)-Komplexe. Kristall- und Molekülstruktur von (*exo*-6-*n*-C₄H₉-η⁵-C₆H₆)OsI(PMe₃)₂

Helmut Werner*, Rainer Werner und Christian Burschka

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

Eingegangen am 17. März 1983

Der Komplex [C₆H₆RuCl(PMe₃)₂]PF₆ (1) reagiert mit Methylolithium zu einem Produktgemisch, welches (η⁵-C₆H₆CH₃)RuCH₃(PMe₃)₂ (2) als Hauptkomponente enthält. Aus 1 und LiC₆H₅/LiBr entsteht über 3 bei längeren Reaktionszeiten (η⁵-C₆H₆C₆H₅)RuC₆H₅(PMe₃)₂ (4). Die Umsetzung von [C₆H₆Osi(PMe₃)₂]PF₆ (5) mit Organyllithium-Verbindungen LiR (R = CH₃, C₂H₅, *n*-C₃H₇, *n*-C₄H₉, *t*-C₄H₉, C₆H₅) ergibt die Komplexe (η⁵-C₆H₆R)OsI(PMe₃)₂ (6–11), in denen nach den ³¹P-NMR-Spektren die Rotation um die Metall-Ring-Bindung bei tiefen Temperaturen stark eingeschränkt ist. Die Röntgenstrukturanalyse von 9 (R = *n*-C₄H₉) beweist die „Envelope“-Konformation des Cyclohexadienylrings. Die *n*-Butylgruppe befindet sich in der *exo*-Position am sp³-C-Atom.

Arene(phosphane)metal Complexes, V¹⁾

On the Addition of Carbanions to (Benzene)ruthenium(II) and -osmium(II) Complexes. The Crystal and Molecular Structure of (*exo*-6-*n*-C₄H₉-η⁵-C₆H₆)OsI(PMe₃)₂

The complex [C₆H₆RuCl(PMe₃)₂]PF₆ (1) reacts with methylolithium to give a mixture of products that contains (η⁵-C₆H₆CH₃)RuCH₃(PMe₃)₂ (2) as the main component. From 1 and LiC₆H₅/LiBr the bromide 3 is primarily formed but the final product is (η⁵-C₆H₆C₆H₅)RuC₆H₅(PMe₃)₂ (4). Reaction of [C₆H₆Osi(PMe₃)₂]PF₆ (5) with organyllithium compounds LiR (R = CH₃, C₂H₅, *n*-C₃H₇, *n*-C₄H₉, *t*-C₄H₉, C₆H₅) yields the complexes (η⁵-C₆H₆R)OsI(PMe₃)₂ (6–11). ³¹P NMR spectra of 6–11 indicate restricted rotation at low temperatures around the metal-ring axis. According to X-ray structure analysis of 9 (R = *n*-C₄H₉) the cyclohexadienyl ring possesses an envelope conformation. The *n*-butyl group occupies the *exo*-position at the sp³-C atom.

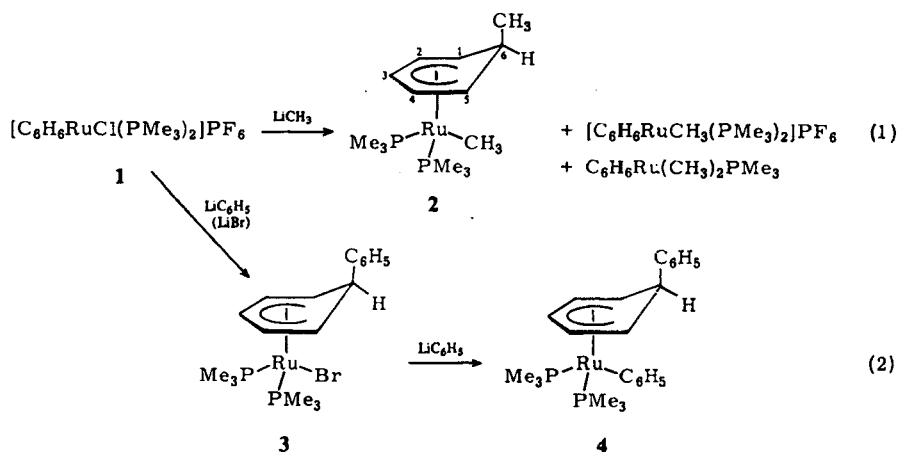
Kürzlich hatten wir gezeigt, daß der Komplex C₆H₆Ru(PMe₃)₂ eine starke Metall-Base ist und bereits unter sehr schonenden Bedingungen mit verschiedenen Elektrophilen EX unter Bildung der Kationen [C₆H₆RuE(PMe₃)₂]⁺ reagiert²⁾. Diese kamen aufgrund der vorstehend¹⁾ mitgeteilten Ergebnisse als Ausgangsverbindungen für die Darstellung substituierter (Cyclohexadienyl)-ruthenium-Komplexe (C₆H₆R)RuE(PMe₃)₂ in Betracht. Neben den durch oxidative Addition aus C₆H₆Ru(PMe₃)₂ erhältlichen Verbindungen [C₆H₆RuE(PMe₃)₂]PF₆ und ihren für die Darstellung von C₆H₆Ru(PMe₃)₂ benötigten Analoga [C₆H₆RuX(PMe₃)₂]PF₆ (X = Halogen)³⁾ zogen wir auch den entsprechenden Osmiumkomplex [C₆H₆Osi(PMe₃)₂]PF₆ (dessen Reduktion zu C₆H₆Os(PMe₃)₂ nicht gelang^{2,4)}) in unsere Untersuchungen ein. Über seine Fähigkeit zur nucleophilen Addition war bisher nichts bekannt.

Wir berichten hier über die Reaktivität der Kationen $[\text{C}_6\text{H}_6\text{ME}(\text{PMe}_3)_2]^+$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) gegenüber Organylithium-Verbindungen, über den Einfluß des Übergangsmetalls auf den Verlauf der Reaktion und über die Kristall- und Molekülstruktur von (*exo*-6-*n*- C_4H_9 - η^5 - C_6H_6) $\text{OsI}(\text{PMe}_3)_2$. Einige der Resultate wurden kurz in einem Übersichtsreferat erwähnt⁵.

I. Reaktionen von (Benzol)ruthenium(II)- und -osmium(II)-Komplexen mit LiR

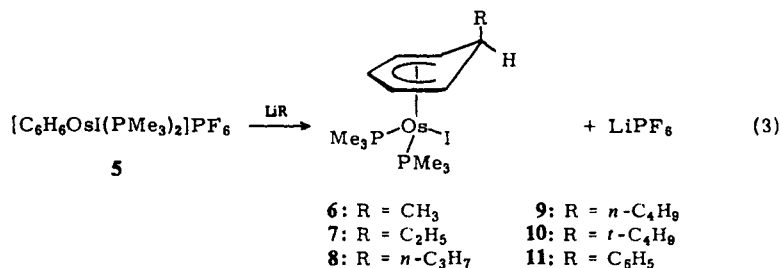
Die Umsetzung von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**1**)³ mit Methylolithium liefert kein einheitliches Produkt. Neben geringen Mengen $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCH}_3(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**2**)² entsteht zwar hauptsächlich $(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{CH}_3)\text{RuCH}_3(\text{PMe}_3)_2$ (**2**), daneben jedoch auch $\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{CH}_3)_2\text{PMe}_3$ ⁶, das wegen sehr ähnlicher Löslichkeitseigenschaften von **2** nicht vollständig abgetrennt werden konnte. Wir sind sicher, daß der Komplex $[\text{C}_6\text{H}_6\text{RuCH}_3(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ keine Zwischenstufe bei der Bildung von **2** ist, da die Reaktion dieses Salzes mit LiCH_3 sehr viel langsamer als diejenige von **1** verläuft. Plausibler erscheint es, die Verbindung $(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{CH}_3)\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_2$ als Intermediat anzunehmen, welche dann unter nucleophiler Substitution am Metall rasch zu **2** weiterreagiert.

Die Einwirkung einer frisch bereiteten, LiBr-haltigen etherischen Lösung von Phenyllithium auf **1** ergibt überraschenderweise den Bromo(phenylcyclohexadienyl)-Komplex $(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{C}_6\text{H}_5)\text{RuBr}(\text{PMe}_3)_2$ (**3**). Bei längeren Reaktionszeiten wird daneben auch die am Zentralatom phenylierte Verbindung $(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{C}_6\text{H}_5)\text{RuC}_6\text{H}_5(\text{PMe}_3)_2$ (**4**) gebildet. Da **3** stets Hauptprodukt und die Reinigung des Komplexes **4** mit erheblichen Verlusten verbunden ist, wurde **4** nur ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopisch charakterisiert (siehe Tab. 1).



Im Gegensatz zu den Umsetzungen von **1** entsteht bei den Reaktionen des Osmiumkomplexes $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**5**) mit Organylithium-Verbindungen gemäß Gl. (3) stets nur ein Produkt, nämlich $(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{R})\text{OsI}(\text{PMe}_3)_2$ (**6**–**11**). Auch bei längerer Reaktionsdauer ist eine Bildung der zu $\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{CH}_3)_2\text{PMe}_3$ und **4** analogen Osmiumverbindungen $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{CH}_3)_2\text{PMe}_3$ und $(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{R})\text{OsR}(\text{PMe}_3)_2$ nicht zu beobachten. Während **2**, **3** und **4** sehr oxidationsempfindlich sind, handelt es sich bei den Komple-

nen 6–11 um hellgelbe, relativ luftstabile Feststoffe, die unzerstört schmelzen und auch in unpolaren organischen Solvenzien wie Hexan gut löslich sind.



Die ¹H-NMR-Signale der Cyclohexadienylprotonen von 2–4 und 6–11 sind bezüglich Lage und Form denen der durch nucleophile Addition von PR₃ erhaltenen Phosphoniocyclohexadienyl-Komplexe [(6-R'₃P-η⁵-C₆H₆)Ru(PR₃)(PR'₃)PR'₃](PF₆)₂ sehr ähnlich¹⁾. Die sich damit zugleich aufdrängende Annahme einer *exo*-Stellung des Organylrestes am sp³-C-Atom des Sechsrings stimmt mit dem Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von 9 überein. Wie ¹H- und ³¹P-NMR-Messungen im Temperaturbereich von +25 bis –80 °C zeigen, läßt sich auch hier – speziell bei den Osmiumverbindungen – bei Abkühlung eine deutliche Verlangsamung der freien Drehbarkeit um die Metall-Ring-Bindung beobachten. In den ³¹P-NMR-Spektren findet man bei –80 °C statt des bei Raumtemperatur auftretenden Singulets zwei breite Signale, deren AB-artige Struktur im Fall von 10 gut zu erkennen ist (Tab. 1). Die Behinderung der Rotation ist offensichtlich geringer als bei den strukturanalogen (Phosphoniocyclohexadienyl)-ruthenium(II)-Verbindungen, da z. B. in den ¹H-NMR-Spektren von 9 und 10 selbst bei –80 °C für die Trimethylphosphan-Protonen nur verbreiterte (keine scharfen)

Tab. 1. ¹H- und ³¹P-NMR-Daten bei 25 °C der Komplexe 2–4, 6, 8 und 10 in C₆D₆, 7, 9 und 11 in [D₆]Aceton (¹H: δ in ppm, int. TMS; ³¹P: δ in ppm, ext. 85proz. H₃PO₄; *J* und *N* in Hz)

Komplex	η ⁵ -C ₆ H ₆ R ^{a)}				δ (R)	<i>J</i> _{HH}	PMe ₃		PMe ₃ δ (s)
	δ (H ⁶)	δ (H ^{1,5})	δ (H ^{2,4})	δ (H ³)			δ	<i>N</i>	
2 ^{b)}	2.60	2.60	4.20	5.05	0.63 (d)	5.8	1.17 (vt)	7.4	2.78
3	3.60	2.47	4.59	5.40	7.20 (m)		1.92 (vt)	8.0	2.90
4 ^{c)}	3.81	3.03	4.41	5.07	7.10 (m)		1.21 (vt)	8.0	1.43
6	2.63	2.63	4.43	5.47	0.57 (d)	6.0	1.53 ^{d)}		–54.61 ^{e)}
7	^{f)}	2.73	4.43	5.53	0.87 (m)		1.80 ^{d)}		–54.00
8	2.10	2.70	4.46	5.50	1.00 (m)		1.57 ^{d)}		–54.64
9	2.70	2.70	4.92	5.51	0.91 (m)		1.71 ^{d)}		–53.96 ^{g)}
10	2.40	2.57	4.43	5.30	0.70 (s)		1.47 ^{d)}		–54.65 ^{h)}
11	3.87	3.03	4.63	5.53	7.13 (m)		1.83 ^{d)}		–53.93

a) Alle Signale der Protonen H^{1–6} sind relativ breit; für die Signale von H^{1,5}, H^{2,4} und H³ der Osmium-Komplexe 6–11 ist eine Tripletaufspaltung zu erkennen; für Zuordnung siehe Lit. ¹⁾. – b) δ (RuCH₃) = –0.50 (t), *J*_{PH} = 7.4 Hz. – c) δ (RuC₆H₅) = 7.55 (m). – d) Signal zeigt virtuelle Kopplungen; eine genaue Angabe von *N* ist nicht möglich. – e) Bei –80 °C in [D₆]Aceton: δ = –48.08 und –54.65 (br). – f) Signal nicht lokalisierbar. – g) Bei –80 °C in [D₆]Aceton: δ = –48.08 und –54.70 (br). – h) Bei –80 °C in [D₆]Aceton: δ = –48.14 (d) und –54.74 (d), *J*_{PP} = 12.7 Hz.

Dubletts zu erkennen sind. Eine ähnliche Temperaturabhängigkeit der ^{31}P -NMR-Spektren, wie sie für **6**, **9** und **10** resultiert, wurde von *Wilkinson et al.*⁷⁾ auch bei dem unsubstituierten Cyclohexadienyl-Komplex $\text{C}_6\text{H}_7\text{RuH}(\text{PPh}_3)_2$ gefunden.

Der in Gl. (3) skizzierte Strukturvorschlag für die Verbindungen $(\text{C}_6\text{H}_6\text{R})\text{OsI}(\text{PMe}_3)_2$ steht nicht nur mit den ^1H - und ^{31}P -, sondern auch mit den ^{13}C -NMR-Daten im Einklang. Wie in Tab. 2 angegeben, beobachtet man für die Ring-C-Atome von **6**, **9** und **10** stets 4 Signale, von denen nur dasjenige in 3-Position eine PC-Kopplung aufweist. Die Zuordnung stimmt mit derjenigen, die für einige (Cyclohexadienyl)rhodium-Komplexe getroffen wurde⁸⁾, überein.

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Daten der Komplexe **6**, **9** und **10** in $[\text{D}_6]$ Aceton (δ in ppm, int. TMS; J in Hz)

Komplex	δ (C^6)	δ ($\text{C}^{1,5}$)	δ ($\text{C}^{2,4}$)	δ (C^3)	J_{CP}	δ (R)	PMe_3 δ
6	32.58 (s)	34.44 (s)	88.62 (s)	69.75 (t)	5.2	35.48 (s)	22.14 ^{a)}
9	46.29 (s)	33.01 (s)	88.69 (s)	69.88 (t)	5.2	41.12 (s) [C_α] 27.32 (s) [C_β] 23.03 (s) [C_γ] 14.39 (s) [C_δ]	22.16 ^{a)}
10	31.51 (s)	52.66 (s)	90.28 (s)	69.23 (br)		33.36 (br) [C_α] 26.57 (s) [C_β]	21.86 ^{b)}

a) Tripletartiges Signal, Abstand der Außenlinien 36.0 Hz. –

b) Tripletartiges Signal, Abstand der Außenlinien 35.3 Hz.



Kristall- und Molekülstruktur von **9**

Im Hinblick auf die Untersuchungen zur Reaktivität der (Cyclohexadienyl)osmium(I)-Komplexe **6** – **11** gegenüber Elektrophilen erschien es wichtig, die Kristall- und Mole-

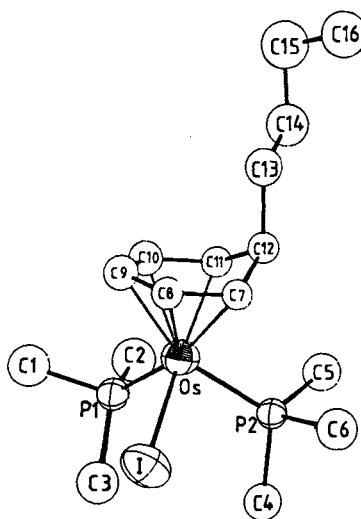


Abb. 1. Molekülstruktur von **9**

Tab. 3. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren [$10^4 \cdot \text{pm}^2$] der Verbindung 9 (geschätzte Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z	B bzw. B_{eq}
OS(A)	0.13325 (7)	0.76982 (3)	0.46523 (3)	4.79 (4)
OS(B)	0.36884 (7)	0.45558 (3)	0.32402 (3)	4.82 (4)
I(B)	0.34960 (15)	0.34902 (5)	0.26355 (6)	7.66 (7)
I(A)	0.16138 (14)	0.65191 (5)	0.45656 (6)	7.46 (7)
P2(A)	0.3139 (5)	0.7699 (2)	0.5544 (2)	6.3 (1)
P1(A)	0.2961 (6)	0.7838 (2)	0.3894 (3)	7.4 (1)
P1(B)	0.1883 (5)	0.4304 (2)	0.3884 (2)	5.3 (1)
P2(B)	0.2053 (5)	0.4909 (2)	0.2392 (2)	6.4 (1)
C5(A)	0.375 (2)	0.8420 (8)	0.5861 (10)	10.1 (13)
C4(A)	0.500 (2)	0.7345 (9)	0.5518 (10)	9.4 (13)
C6(A)	0.258 (2)	0.7349 (10)	0.6279 (8)	10.9 (14)
C1(A)	0.206 (3)	0.7836 (12)	0.3037 (9)	14.1 (19)
C2(A)	0.386 (3)	0.8556 (10)	0.3926 (13)	15.1 (19)
C3(A)	0.455 (3)	0.7377 (10)	0.3830 (13)	14.0 (18)
C11(A)	0.057 (2)	0.8549 (6)	0.4841 (8)	6.5 (4)
C10(A)	0.002 (2)	0.8390 (7)	0.4170 (9)	7.7 (4)
C9(A)	-0.086 (2)	0.7895 (8)	0.4060 (9)	7.9 (5)
C8(A)	-0.111 (2)	0.7574 (7)	0.4601 (8)	6.5 (4)
C7(A)	-0.061 (2)	0.7748 (6)	0.5268 (8)	6.2 (4)
C12(A)	-0.038 (2)	0.8393 (7)	0.5385 (8)	6.8 (4)
C13(A)	-0.197 (2)	0.8744 (8)	0.5332 (10)	9.6 (13)
C14(A)	-0.152 (2)	0.9380 (10)	0.5449 (14)	13.6 (19)
C15(A)	-0.291 (4)	0.9787 (14)	0.5354 (16)	17.9 (26)
C16(A)	-0.352 (3)	0.9735 (12)	0.5939 (16)	14.4 (21)
C1(B)	0.266 (2)	0.4022 (8)	0.4706 (8)	9.2 (12)
C2(B)	0.063 (2)	0.4879 (7)	0.4106 (10)	9.2 (12)
C3(B)	0.047 (2)	0.3753 (8)	0.3627 (9)	9.0 (12)
C4(B)	0.014 (2)	0.4586 (7)	0.2197 (8)	7.6 (10)
C5(B)	0.156 (2)	0.5686 (7)	0.2458 (10)	8.5 (11)
C6(B)	0.277 (2)	0.4887 (9)	0.1591 (7)	9.4 (12)
C7(B)	0.575 (2)	0.4906 (8)	0.2850 (9)	8.0 (4)
C8(B)	0.615 (2)	0.4455 (7)	0.3344 (8)	7.3 (4)
C9(B)	0.574 (2)	0.4531 (7)	0.3979 (8)	7.1 (4)
C10(B)	0.480 (2)	0.5009 (7)	0.4083 (8)	6.6 (4)
C11(B)	0.442 (2)	0.5429 (7)	0.3566 (8)	6.9 (4)
C12(B)	0.553 (2)	0.5509 (8)	0.3052 (9)	8.8 (5)
C13(B)	0.695 (2)	0.5938 (14)	0.3398 (13)	15.1 (20)
C14(B)	0.775 (3)	0.6169 (14)	0.2976 (15)	14.7 (22)
C15(B)	0.712 (3)	0.6643 (10)	0.2596 (13)	13.2 (19)
C16(B)	0.838 (3)	0.6847 (11)	0.2146 (13)	14.4 (20)

külstruktur eines Vertreters zu bestimmen. Von 9 ließen sich Einkristalle durch langsames Abkühlen aus Hexan-Lösung gewinnen. Die Verbindung kristallisiert monoklin, mit zwei unabhängigen Molekülen A und B in der asymmetrischen Einheit. Beide stim-

men in ihrer Konformation weitgehend überein. Für den Dienyl-Teil des Sechsrings C7–11 ergibt sich mit maximalen Abweichungen von 3–4 (2) pm gute Planarität. Der Interplanarwinkel zwischen den Ebenen C7 C8 C9 C10 C11 und C7 C11 C12 beträgt 44.0° (A) bzw. 42.5° (B). Sehr ähnliche Werte wurden auch für andere (η^5 -Cyclohexadienyl)metall-Komplexe gefunden^{8–12}. Der Sechsring hat insgesamt eine „Briefumschlag“- („Envelope“-)-Konformation, wie es auch aus der in Abb. 1 gewählten Blickrichtung gut hervorgeht.

Tab. 4. Interatomare Abstände (pm) und Winkel (°) in **9** (für die beiden unabhängigen Moleküle A und B in der asymmetrischen Einheit)

	A	B		A	B
Os–I	275.7(1)	276.3(1)	P1–Os–P2	95.1(2)	95.3(2)
Os–P1	229.2(5)	229.6(4)	P1–Os–I	91.5(1)	91.2(1)
Os–P2	229.1(5)	228.7(5)	P2–Os–I	89.5(1)	89.0(1)
Os–C7	228(2)	226(2)	C1–P1–C2	100(1)	102(1)
Os–C8	222(2)	222(2)	C1–P1–C3	101(1)	101(1)
Os–C9	224(2)	224(2)	C2–P1–C3	101(1)	99(1)
Os–C10	216(2)	216(2)	C4–P2–C5	100(1)	101(1)
Os–C11	214(2)	221(2)	C4–P2–C6	100(1)	102(1)
Os–C12	280(2)	283(2)	C5–P2–C6	102(1)	102(1)
P1–C1	184(2)	186(2)	C7–C8–C9	123(1)	118(2)
P1–C2	187(2)	184(2)	C8–C9–C10	117(2)	118(1)
P1–C3	181(2)	184(2)	C9–C10–C11	119(2)	120(1)
P2–C4	188(2)	188(2)	C10–C11–C12	118(1)	118(1)
P2–C5	186(2)	187(2)	C8–C7–C12	116(1)	121(2)
P2–C6	184(2)	184(2)	C7–C12–C11	101(1)	101(1)
C7–C8	144(2)	147(3)			
C8–C9	138(2)	141(2)			
C9–C10	140(2)	143(2)			
C10–C11	145(2)	145(2)			
C11–C12	153(2)	155(3)			
C12–C7	153(2)	148(3)			
C12–C13	164(3)	170(3)			
C13–C14	154(3)	131(4)			
C14–C15	156(4)	143(4)			
C15–C16	139(5)	162(4)			

Der *n*-Butylrest befindet sich in *exo*-Position am sp^3 -hybridisierten C-Atom des Rings. Wegen der Fehlordnung der Butylkette ergeben sich teilweise unrealistische C–C-Bindungslängen. Die C–C-Abstände und -Winkel im Ring sind für ein η^5 -Cyclohexadienylsystem normal^{8–13}. Es bestehen keine ungewöhnlichen intermolekularen Kontakte.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung mit Sachmitteln, dem Fonds der Chemischen Industrie zusätzlich für ein Doktorandenstipendium (für R. W.). Frau G. Liebler und Herrn R. Zolk sind wir für geschickte experimentelle Mitarbeit, Frau M. Rothenburger und Fräulein R. Schedl für Elementaranalysen, Frau Dr. G. Lange und Frau U. Neumann für Massenspektren und Herrn Dr. W. Buchner sowie Herrn C. P. Kneis für ¹³C- und ³¹P-NMR-Messungen zu aufrichtigem Dank verbunden. Ganz besonders sei auch den Firmen *BASF Aktiengesellschaft* und *DEGUSSA* gedankt, die die Arbeiten durch wertvolle Chemikalienspenden nachhaltig unterstützen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N_2 -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Synthese der Ausgangskomplexe 1 und 5 erfolgte nach Literaturangaben³. – NMR: Varian T 60, XL 100 und Bruker WH 90. – MS: Varian MAT CH 7.

Reaktion von $[C_6H_6RuCl(PMe_3)_2]PF_6$ (1) mit Methylolithium: Die Suspension von 260 mg (0.51 mmol) 1 in 2 ml einer 1.3 M Lösung von CH_3Li in Ether wird 15 h bei Raumtemp. gerührt, dann auf $-78^\circ C$ gekühlt und zur Zerstörung des überschüssigen Methylolithiums mit 110 μl (2.6 mmol) Methanol versetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 10 ml Benzol extrahiert, die Benzollösung filtriert, zur Trockne gebracht und das Rohprodukt in 10 ml Hexan gelöst. Die Hexanlösung wird noch einmal filtriert, i. Vak. eingeengt und auf $-78^\circ C$ gekühlt. Man erhält einen orangebraunen Feststoff, der laut ¹H-NMR-Spektrum aus ca. 90% 2 und 10% $C_6H_6Ru(CH_3)_2PMe_3$ ⁶ besteht. Eine vollständige Trennung dieser beiden Neutralverbindungen läßt sich weder chromatographisch (Alox, Woelm, Akt.-Stufe III, Laufmittel Hexan) noch durch fraktionierte Kristallisation aus Pentan erreichen. 2 wurde ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopisch charakterisiert (Tab. 1). Im Rückstand der Benzolextraktion sind geringe Mengen des Komplexsalzes $[C_6H_6RuCH_3(PMe_3)_2]PF_6$ ² nachweisbar.

Bromo(*exo*-6-phenyl- η^5 -cyclohexadienyl)bis(trimethylphosphan)ruthenium(II) (3): Die Suspension von 300 mg (0.59 mmol) 1 in 2 ml einer 1.5 M Lösung von C_6H_5Li (dargestellt aus C_6H_5Br und Li) wird 10 min bei Raumtemp. gerührt, dann auf $-78^\circ C$ gekühlt und zur Zerstörung des überschüssigen Phenyllithiums mit 128 μl (3.0 mmol) Methanol versetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 10 ml Benzol gelöst, die Lösung filtriert, auf ca. 1 ml eingeengt und mit 5 ml Hexan versetzt. Nach kurzem Stehenlassen bildet sich ein ockerfarbener Feststoff, der aus Ether/Hexan umkristallisiert wird. Schmp. $126^\circ C$, Ausb. 193 mg (67%).

$C_{18}H_{29}BrP_2Ru$ (488.4) Ber. C 44.26 H 6.00 Ru 20.69
Gef. C 43.70 H 5.67 Ru 20.20 Molmasse 490 (MS)

Phenyl(*exo*-6-phenyl- η^5 -cyclohexadienyl)bis(trimethylphosphan)ruthenium(II) (4): Aus 1 und C_6H_5Li wie für 3 beschrieben, nur mit einer Reaktionszeit von 16 h. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Hexan extrahiert, die Hexanlösung filtriert und langsam auf $-78^\circ C$ gekühlt. Die ausfallenden orangefarbenen Nadeln werden noch einmal aus Hexan umkri-

stallisiert. Ausb. 14 mg (5%). Die Charakterisierung erfolgte durch das ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum (Tab. 1).

Darstellung der Komplexe (6-R- η^5 -C₆H₆)OsI(PMe₃)₂ (6–11): Zu einer Suspension von 692 mg (1.0 mmol) **5** in 4 ml Ether gibt man eine Ether- oder Pentan-Lösung von 6.0 mmol der Organyl-lithium-Verbindung LiR (R = CH₃, C₂H₅, *n*-C₃H₇, *n*-C₄H₉, *t*-C₄H₉, C₆H₅). Nach beendeter Umsetzung (an der Bildung einer relativ klaren Lösung zu erkennen) werden zur Zerstörung des LiR-Überschusses bei -78°C 243 μl (6.0 mmol) Methanol zugesetzt, und das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemp. erwärmt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen, der Rückstand getrocknet und mit 10 ml Benzol versetzt. Die Suspension wird filtriert, der Filtrerrückstand zweimal mit je 5 ml Benzol gewaschen und das Filtrat zur Trockne gebracht. Nach Zugabe von 40 ml Hexan und anschließendem Filtrieren wird das Filtrat auf ca. 10 ml eingengt. Beim langsamen Abkühlen auf -78°C erhält man hellgelbe Kristalle. Ausb. 50–70%.

Iodo(exo-6-methyl- η^5 -cyclohexadienyl)bis(trimethylphosphan)osmium(II) (6): Schmp. 113°C . – MS: $m/e = 564$ (45%; M⁺), 549 (4; M⁺ – CH₃), 473 (29; C₆H₆Os(PMe₃)I⁺), 470 (100; M⁺ – C₆H₇CH₃), 437 (73; M⁺ – I).

C₁₃H₂₇IOsP₂ (562.4) Ber. C 27.76 H 4.85 Os 33.82 Gef. C 27.71 H 4.92 Os 34.10

(exo-6-Ethyl- η^5 -cyclohexadienyl)iodobis(trimethylphosphan)osmium(II) (7): Schmp. 128°C . – MS: $m/e = 578$ (46%; M⁺), 549 (29; M⁺ – C₂H₅), 473 (85; C₆H₆Os(PMe₃)I⁺), 470 (100; M⁺ – C₆H₇C₂H₅), 451 (49; M⁺ – I).

C₁₄H₂₉IOsP₂ (576.4) Ber. C 29.17 H 5.07 Gef. C 28.85 H 5.03

Iodo(exo-6-propyl- η^5 -cyclohexadienyl)bis(trimethylphosphan)osmium(II) (8): Schmp. 87°C . – MS: $m/e = 592$ (46%; M⁺), 549 (38; M⁺ – C₃H₇), 473 (100; C₆H₆Os(PMe₃)I⁺), 470 (98; M⁺ – C₆H₇C₃H₇), 465 (59; M⁺ – I).

C₁₅H₃₁IOsP₂ (590.5) Ber. C 30.51 H 5.29 Gef. C 30.73 H 5.27

(exo-6-Butyl- η^5 -cyclohexadienyl)iodobis(trimethylphosphan)osmium(II) (9): Schmp. 75°C . – MS: $m/e = 606$ (38%; M⁺), 549 (42; M⁺ – C₄H₉), 479 (51; M⁺ – I), 473 (100; C₆H₆Os(PMe₃)I⁺), 470 (96; M⁺ – C₆H₇C₄H₉).

C₁₆H₃₃IOsP₂ (604.5) Ber. C 31.79 H 5.51 Os 31.46 9: Gef. C 31.60 H 5.57 Os 31.27
10: Gef. C 31.73 H 5.66 Os 31.33

(exo-6-tert-Butyl- η^5 -cyclohexadienyl)iodobis(trimethylphosphan)osmium(II) (10): Schmp. 123°C . – MS: $m/e = 606$ (29%; M⁺), 549 (36; M⁺ – C₄H₉), 479 (50; M⁺ – I), 473 (100; C₆H₆Os(PMe₃)I⁺), 470 (92; M⁺ – C₆H₇C₄H₉).

Iodo(exo-6-phenyl- η^5 -cyclohexadienyl)bis(trimethylphosphan)osmium(II) (11): Schmp. 120°C . – MS: $m/e = 626$ (30%; M⁺), 549 (7; M⁺ – C₆H₅), 499 (100; M⁺ – I).

C₁₈H₂₉IOsP₂ (624.5) Ber. C 34.61 H 4.69 Os 30.45 Gef. C 34.89 H 4.93 Os 30.31

Röntgenstrukturanalyse von 9*): Aus Hexan wurden Einkristalle mit einem kugelförmigen Durchmesser von 0.35 mm erhalten. Zelldaten: Monoklin, $a = 901.9(1)$, $b = 2322.0(3)$, $c = 2050.3(3)$ pm, $\beta = 97.22(1)^\circ$, $V = 4259.7 \cdot 10^6$ pm³. Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 8$), $\rho(\text{ber.}) = 1.89$ g/cm³, $\rho(\text{exp.}) = 1.85$ g/cm³. Auf einem Syntex P 2₁-Diffraktometer wurden 2914 unabhängige Reflexe (Mo- K_α -Strahlung, $\lambda = 71.069$ pm, Graphitmonochromator, ω -Scan, $\Delta\omega = 0.8^\circ$, T ca. 295 K) im Bereich $4^\circ \leq 2\theta \leq 36^\circ$ vermessen. Die Reflexe wurden einer empirischen Absorptions-

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer 50423, des Autors und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

korrektur ($\mu_{Mo} = 7.95 \text{ mm}^{-1}$) unterworfen. Nach Bestimmung der Schweratompositionen über direkte Methoden konnten über Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen die übrigen Atome lokalisiert werden, wobei Wasserstoff unberücksichtigt blieb. Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix) wurden solange durchgeführt, bis sich für alle Parameterverschiebungen Werte $< 0.04\sigma$ ergaben. Die höchsten Maxima der Differenzelektronendichte lagen bei diesem Stand ($R_1 = 0.042$, $R_2 = 0.044$, C und P isotrop, 181 Parameter) mit Werten um $0.7 \text{ e}/10^6 \text{ pm}^3$ in der Nähe der Methyl-C-Atome und der *n*-Butylkette. Weitere Verfeinerungen mit anisotropen Temperaturfaktoren für diese Atome (281 Parameter) ergaben sehr hohe *B*-Werte für die Butyl-C-Atome. Unter Einschluss aller beobachteten Reflexe konvergierte R_1 gegen 0.039 und R_2 gegen 0.046. Die Atomkoordinaten und isotropen Temperaturfaktoren sind in Tab. 3, die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel in Tab. 4 wiedergegeben.

- ¹⁾ IV. Mitteil.: H. Werner und R. Werner, Chem. Ber. 117, 142 (1984), vorstehend.
- ²⁾ R. Werner und H. Werner, Chem. Ber. 115, 3781 (1982).
- ³⁾ H. Werner und R. Werner, Chem. Ber. 115, 3766 (1982).
- ⁴⁾ R. Werner und H. Werner, Angew. Chem. 93, 826 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 20, 793 (1981).
- ⁵⁾ H. Werner, Pure Appl. Chem. 54, 177 (1982).
- ⁶⁾ H. Werner und H. Kletzin, J. Organomet. Chem. 228, 289 (1982).
- ⁷⁾ B. N. Chaudret, D. J. Cole-Hamilton und G. Wilkinson, Acta Chem. Scand., Ser. A 32, 763 (1978).
- ⁸⁾ N. A. Bailey, E. H. Blunt, G. Fairhurst und C. White, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1980, 829.
- ⁹⁾ M. R. Churchill und F. R. Scholer, Inorg. Chem. 8, 1950 (1969).
- ¹⁰⁾ M. Mathew und G. J. Palenik, Inorg. Chem. 11, 2809 (1972).
- ¹¹⁾ Yu. V. Gatilov, N. G. Bokij und Yu. T. Struchkov, Zh. Strukt. Khim. 16, 855 (1975) [Chem. Abstr. 84, 52596c (1976)].
- ¹²⁾ B. Etemadi, D. S. Moss und R. A. Palmer, J. Inorg. Nucl. Chem. 43, 1997 (1981).
- ¹³⁾ M. Bottrill, M. Green, E. O'Brien, L. E. Smart und P. Woodward, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1980, 292.

[102/83]