Synthese und Reaktivität eines Azavinyliden(hydrido)osmium-Komplexes

Synthesis and Reactivity of a Azavinylidene(hydrido)osmium Complex

Thomas Daniel und Helmut Werner*

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

Z. Naturforsch. **47b**, 1707–1710 (1992); eingegangen am 9. Juli 1992

Osmium Hydrido Complex, Diphenylazavinylidene and Diphenylketimine as Ligands,
Orthometallation Reaction

The azavinylidene osmium complex $[\text{OsH}(\text{=N=CPh}_2)(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**2**) is prepared either from $[\text{OsHCl}(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**1**) and $\text{MN}=\text{CPh}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) or from $[\text{OsHCl}(\text{NH}=\text{CPh}_2)(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**3**) by HCl elimination with $\text{KO}-t\text{-Bu}$. The IR and NMR spectroscopic data of **2** provide evidence that a linear $\text{Os}-\text{N}-\text{C}$ unit is present. Complex **2** reacts with CH_3OH to give the isomeric ortho-metallated compound $[\text{OsH}\{\text{NH}=\text{C}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**5**). With CD_3OD instead of CH_3OH , the mono-deuterated derivative $[\text{OsH}\{\text{ND}=\text{C}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (**5-d**₁) is obtained.

Einführung

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über Vinyliden-Metallkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{L}_n\text{M}=\text{C}=\text{CRR}']$ haben wir uns in letzter Zeit auch verstärkt für die Chemie von Azavinyliden-Metallverbindungen $[\text{L}_n\text{M}=\text{N}=\text{CRR}']$ interessiert [1–3]. Die Bezeichnung impliziert, daß eine $\text{M}=\text{N}$ -Doppelbindung vorliegt, d. h. die $\text{M}-\text{N}-\text{C}$ -Einheit linear ist, und sich die betreffenden Komplexe damit nachweislich von am Stickstoff metallierten Ketiminen unterscheiden [4].

Bisher sind nur wenige Beispiele von Azavinyliden-Komplexen, in denen *kein Ringligand* wie z. B. C_5H_5^- oder C_6H_6 am Metallzentrum koordiniert ist, bekannt [5]. Eigene Versuche, durch Umsetzung von $[\text{OsHCl}(\text{CO})_2(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ mit Oximen in Gegenwart von AgPF_6 die Verbindungen $[\text{Os}(\text{=N}=\text{CR}_2)(\text{CO})_2(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]\text{PF}_6$ zu erhalten, hatten nicht zum Ziel geführt [2]. Auch die Einschlebung von Acetonitril in die $\text{Os}-\text{H}$ -Bindung von $[\text{OsHCl}(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$, die in Anlehnung an Arbeiten anderer Autoren [6] den Komplex $[\text{OsCl}(\text{=N}=\text{CHMe})(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ liefern sollte, scheiterte [2]. Wir zeigen nachfolgend, daß eine Verbindung eines sehr ähnlichen Typs mit Osmium als Zentralatom ausgehend von Diphenylketimin oder dessen Alkalimetallsalzen zugänglich ist.

Ergebnisse

Bei Zugabe einer frisch hergestellten etherischen Lösung von $\text{LiN}=\text{CPh}_2$ oder $\text{NaN}=\text{CPh}_2$ zu einer Suspension des Chloro(hydrido)-Komplexes **1** in Ether entsteht rasch eine gelbe Lösung, aus der sich die Azavinyliden-Verbindung **2** als gelbes Öl in fast quantitativer Ausbeute isolieren läßt (Schema 1). Die Überführung des Öls in einen Feststoff gelingt durch Auskristallisieren aus einer möglichst konzentrierten Lösung in Aceton bei -78°C . Da sich die Verbindung **2** in Aceton, wie auch in allen anderen organischen Solvenzien, sehr gut löst, muß hierbei allerdings ein erheblicher Substanzverlust in Kauf genommen werden.

Wegen der Schwierigkeit, etherische Lösungen von $\text{LiN}=\text{CPh}_2$ und $\text{NaN}=\text{CPh}_2$ völlig frei von Verunreinigungen zu erhalten, haben wir noch nach einem zweiten Syntheseweg für **2** gesucht. Diesen fanden wir über den Ketimin-Komplex **3** als Zwischenstufe. **3** bildet sich bei Einwirkung von $\text{HN}=\text{CPh}_2$ (im Molverhältnis 1:1) auf eine Lösung von **1** in Toluol bei Raumtemperatur. Nach Abziehen des Solvens und Behandeln des öligen Rückstands mit Methanol erhält man ein gelbes Kristallpulver, dessen Zusammensetzung elementaranalytisch gesichert ist. Das Vorliegen eines intakten Ketimin-Liganden gibt sich durch ein Signal im Tieffeldbereich des ^1H -NMR-Spektrums bei $\delta = 11,93$ für das NH -Proton, ein Signal bei $\delta = 173,65$ im ^{13}C -NMR-Spektrum für das $\text{N}=\text{C}$ -Kohlenstoffatom und durch die NH -Valenzschwingung bei $\tilde{\nu} = 3205\text{ cm}^{-1}$ im IR-Spektrum eindeutig zu erkennen.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. H. Werner.

Die Überführung von **3** in den Azavinyliden-Komplex **2** gelingt am besten mit Kalium-*tert*-butanolat. Nach 30 min Rühren einer etherischen Lösung von **3** mit KO*t*Bu und Abtrennen von mit entstehendem KCl isoliert man **2** in 95-proz. Ausbeute. Die Verbindung entsteht auf diesem Wege in größerer Reinheit, als dies bei der Umsetzung von **1** mit LiN=CPh₂ oder NaN=CPh₂ der Fall ist. Selbst als Feststoff (s.o.) und in sehr reiner Form ist **2** bei Raumtemperatur allerdings nur wenige Tage haltbar; die Substanz sollte daher über Trockeneis aufbewahrt werden.

Zur Struktur von **2** geben die NMR-Daten Auskunft. Für die Methylprotonen der beiden PiPr₃-Liganden wird im ¹H-NMR-Spektrum ein doppelter Liniensatz beobachtet, was darauf hinweist, daß keine Spiegelebene durch die beiden Phosphoratome existiert und die Methylgruppen der Isopropyleinheit daher diastereotop sind [7]. Das Auftreten nur eines Signals im ³¹P-NMR-Spektrum bestätigt die *trans*-Stellung der beiden Phosphanliganden. Das Signal des quartären Kohlenstoffatoms der Azavinylideneinheit erscheint im ¹³C-NMR-Spektrum bei ziemlich tiefem Feld ($\delta = 158,36$, in C₆D₆), was mit dem Vorliegen einer N=C-Doppelbindung im Einklang steht. Bemerkenswert an den ¹³C-NMR-Daten ist außerdem, daß die C-Atome der beiden Phenylgruppen des Azavinylidenliganden unterschiedliche Signale ergeben. Dies zeigt einmal, daß bei Raumtemperatur keine Rotation um die Os=N-Bindung erfolgt, und zum anderen, daß die Ebenen H–Os–CO und C(Ph)–C–C(Ph) nicht senkrecht zueinander stehen. Der in Schema 1 skizzierte Strukturvorschlag ist damit plausibel. Für die vergleichbare, ebenfalls fünffach koordinierte Diazenidoosmium-Verbin-

dung **4** wurde eine analoge Anordnung der Liganden durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen [8].

In Methanol reagiert der Azavinyliden-Komplex **2** zu der isomeren, *ortho*-metallierten Verbindung **5** (Schema 1). Die in guter Ausbeute in Form eines gelben Feststoffs isolierte Substanz zeichnet sich gegenüber **2** durch höhere thermische Stabilität und wesentlich geringere Löslichkeit in organischen Solvenzien aus. Das ³¹P-NMR-Spektrum bestätigt auch hier das Vorliegen *trans*-ständiger Phosphanliganden. Die chemische Verschiebung des Hydridsignals ($\delta = -11,56$) deutet darauf hin, daß der Hydridligand ebenso wie in **3** *trans* zum Stickstoffatom angeordnet ist. Strukturell ähnliche Metallaheterocyclen wie z. B. **6** [9] und **7** [10] sind bereits bekannt.

Strukturformeln von **4**, **6** und **7**

Hinsichtlich des Bildungsmechanismus von **5** aus **2** gibt ein Deuterierungsexperiment Auskunft. Löst man **2** in CD₃OD, so wird nach 90 min Rühren ausschließlich die monodeuterierte Verbindung [OsH{ND=C(Ph)C₆H₄}](CO)(PiPr₃)₂ (**5-d**₁) isoliert. Wir nehmen daher an, daß eine Protonierung des Stickstoffatoms von **2** durch Methanol erfolgt und das elektrophile Metallzentrum des entstehenden kationischen Ketimin-Komplexes an der *ortho*-Position eines Phenylrings angreift. Daß eine positive Ladung am Osmium den elektrophilen Angriff begünstigt, zeigt die Tatsache, daß beim Lösen der Verbindung **3** in Methanol keine Orthometallierungsreaktion stattfindet.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon in Schlenkrohrtechnik durchgeführt. Die Ausgangsverbindung **1** wurde nach Literaturangabe hergestellt [11]. Die Bestimmung der Schmelz- und Zersetzungspunkte erfolgte durch DTA.

Synthese von [OsH(=N=CPh₂)(CO)(PiPr₃)₂] (**2**)

Eine Suspension von 183 mg (0,32 mmol) **1** in 5 ml Ether wird tropfenweise mit 0,4 ml einer 0,8-molaren etherischen Lösung von LiN=CPh₂ oder

$\text{NaN}=\text{CPh}_2$ versetzt und 10 min bei R.T. gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in 20 ml Pentan gelöst und die Lösung über Filterflocken filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein gelbes Öl. Ausbeute 209 mg (91%). Eine Überführung des Öls in einen gelben mikrokristallinen Feststoff ist nur unter erheblichen Ausbeuteverlusten möglich. Dazu wird das Öl in 0,5 bis 1 ml Aceton gelöst und die Lösung auf -78°C gekühlt. Der nach mehrstündigem Stehen ausfallende Niederschlag wird abfiltriert und mit wenig kaltem Aceton gewaschen. – Zers.-Pkt. 94°C . – IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{OsH}) = 2110$, $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1865\text{ cm}^{-1}$. – ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 7,96$ (m), $7,50$ (m) und $7,19$ (m); $\delta(\text{PCHCH}_3) = 2,13$ (m); $\delta(\text{PCHCH}_3) = 1,24$ (dvt), $\underline{\text{N}} = 13,7$, $J(\text{HH}) = 7,1$ Hz und $1,09$ (dvt), $\underline{\text{N}} = 13,1$, $J(\text{HH}) = 6,7$ Hz; $\delta(\text{OsH}) = -14,68$ (t), $J(\text{PH}) = 16,6$ Hz. – ^{13}C -NMR (100,6 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta(\text{CO}) = 193,69$ (t), $J(\text{PC}) = 8,5$ Hz; $\delta(\text{N}=\text{C}) = 158,36$ (t), $J(\text{PC}) = 5,1$ Hz; $\delta(\text{ipso-C von C}_6\text{H}_5) = 136,46$ (t), $J(\text{PC}) = 2,5$ Hz und $134,74$ (t), $J(\text{PC}) = 2,7$ Hz; $\delta(\text{C2-C6 von C}_6\text{H}_5) = 128,59$ (s), $128,45$ (s), $127,88$ (s), $127,85$ (s), $127,45$ (s) und $127,14$ (s); $\delta(\text{PCHCH}_3) = 27,10$ (vt), $\underline{\text{N}} = 25,6$ Hz; $\delta(\text{PCHCH}_3) = 20,97$ (s) und $19,60$ (s). – ^{31}P -NMR (36,2 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 37,41$ (s; nach off-resonance d).

Ber. C 53,39 H 7,42 N 1,95%,
Gef. C 53,27 H 7,72 N 1,93%.

Synthese von $[\text{OsHCl}(\text{NH}=\text{CPh}_2)(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ (3)

Eine Lösung von 166 mg (0,29 mmol) **1** in 5 ml Toluol wird mit 50 μl (0,30 mmol) $\text{HN}=\text{CPh}_2$ versetzt und 10 min bei R.T. gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand bei -78°C mit 5 ml Methanol behandelt. Es bildet sich ein gelber Feststoff, der abfiltriert, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 189 mg (86%). – Zers.-Pkt. 118°C . – IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3205$, $\tilde{\nu}(\text{OsH}) = 2120$, $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1870\text{ cm}^{-1}$. – ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta(\text{NH}) = 11,93$ (s, br.); $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 7,34$ (m); $\delta(\text{PCHCH}_3) = 2,64$ (m); $\delta(\text{PCHCH}_3) = 1,26$ (dvt), $\underline{\text{N}} = 13,5$, $J(\text{HH}) = 7,0$ Hz und $1,14$ (dvt), $\underline{\text{N}} = 12,8$, $J(\text{HH}) = 6,8$ Hz; $\delta(\text{OsH}) = -12,88$ (t), $J(\text{PH}) = 19,6$ Hz. – ^{13}C -NMR (100,6 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta(\text{CO}) = 182,18$ (t), $J(\text{PC}) = 9,1$ Hz; $\delta(\text{N}=\text{C}) = 173,65$ (s); $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 141,05$ (s), $137,77$ (s), $130,68$ (s), $130,16$ (s), $130,09$ (s), $129,06$ (s), $128,37$ (s) und $127,62$ (s); $\delta(\text{PCHCH}_3) = 24,97$ (vt), $\underline{\text{N}} = 24,6$ Hz;

$\delta(\text{PCHCH}_3) = 19,93$ (s) und $19,23$ (s). – ^{31}P -NMR (36,2 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 24,93$ (s; nach off-resonance d).

Ber. C 50,81 H 7,20 N 1,85%,
Gef. C 50,57 H 7,18 N 1,76%.

Synthese von **2** aus **3**

Eine Suspension von 217 mg (0,29 mmol) **3** in 5 ml Ether wird mit 100 mg (0,89 mmol) Kalium-*tert*-butanolat versetzt und 30 min bei R.T. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für die Reaktion von **1** mit $\text{LiN}=\text{CPh}_2$ oder $\text{NaN}=\text{CPh}_2$ beschrieben. Man isoliert ein gelbes Öl. Ausbeute 198 mg (95%).

Synthese von

Eine Lösung von 128 mg (0,18 mmol) **2** in 3 ml Methanol wird 1,5 h bei R.T. gerührt. Die gebildete Suspension wird auf -78°C gekühlt, die überstehende Lösung abdekantiert, der Rückstand mit wenig kaltem Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man isoliert ein gelbes mikrokristallines Pulver. Ausbeute 121 mg (93%). – Zers.-Pkt. 157°C . – IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3325$, $\tilde{\nu}(\text{OsH}) = 2070$, $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1870\text{ cm}^{-1}$. – ^1H -NMR (90 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta(\text{NH}) = 10,35$ (s, br.); $\delta(\text{C}_6\text{H}_4)$ und $\text{C}_6\text{H}_5) = 8,34$ (m), $7,47$ (m) und $7,14$ (m); $\delta(\text{PCHCH}_3) = 2,13$ (m); $\delta(\text{PCHCH}_3) = 1,20$ (dvt), $\underline{\text{N}} = 13,0$, $J(\text{HH}) = 7,0$ Hz und $0,93$ (dvt), $\underline{\text{N}} = 12,8$, $J(\text{HH}) = 6,9$ Hz; $\delta(\text{OsH}) = -11,56$ (t), $J(\text{PH}) = 23,9$ Hz. – ^{13}C -NMR (100,6 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta(\text{OsC}) = 192,37$ (t), $J(\text{PC}) = 9,9$ Hz; $\delta(\text{CO}) = 186,96$ (t), $J(\text{PC}) = 10,2$ Hz; $\delta(\text{N}=\text{C}) = 181,15$ (s); $\delta(\text{C}_6\text{H}_4)$ und $\text{C}_6\text{H}_5) = 146,77$ (s), $144,11$ (s), $140,43$ (s), $130,52$ (s), $129,67$ (s), $129,64$ (s), $128,93$ (s), $128,82$ (s), $128,08$ (s), $127,59$ (s) und $120,51$ (s); $\delta(\text{PCHCH}_3) = 27,46$ (vt), $\underline{\text{N}} = 25,2$ Hz; $\delta(\text{PCHCH}_3) = 20,10$ (s) und $19,29$ (s). – ^{31}P -NMR (36,2 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 21,78$ (s; nach off-resonance d).

Ber. C 53,39 H 7,42 N 1,95%,
Gef. C 53,63 H 7,37 N 2,14%.

Führt man die Reaktion mit 89 mg (0,12 mmol) **2** in 1 ml CD_3OD durch, so isoliert man ein gelbes Kristallpulver der Zusammensetzung $[\text{OsH}\{\text{ND}=\text{C}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2] \text{ (5-d}_1\text{)}$. Ausbeute 77 mg (89%). – IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{ND}) = 2450$, $\tilde{\nu}(\text{OsH}) = 2070$, $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1870\text{ cm}^{-1}$.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung und der Degussa AG für wertvolle Chemikalienspenden. Für Elementaranalysen und DTA-Messungen sind wir

Frau U. Neumann, Frau R. Schedl und Herrn C. P. Kneis, für NMR-Messungen Frau M. L. Schäfer und Herrn Dr. W. Buchner zu Dank verpflichtet.

-
- [1] H. Werner, W. Knaup und M. Dziallas, *Angew. Chem.* **99**, 277 (1987); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26**, 248 (1987).
- [2] U. Meyer und H. Werner, *Chem. Ber.* **123**, 697 (1990).
- [3] T. Daniel, M. Müller und H. Werner, *Inorg. Chem.* **30**, 3118 (1991).
- [4] a) M. F. Lappert, J. McMeeking und D. F. Palmer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 151;
b) B. Cetinkaya, M. F. Lappert und J. McMeeking, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 215; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1975;
c) J. Browning, H. D. Empsall, M. Green und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 381;
d) M. Kilner, *Adv. Organomet. Chem.* **10**, 115 (1972).
- [5] a) S. G. Feng und J. L. Templeton, *Organometallics* **11**, 1295 (1992);
b) D. L. Hughes, M. Y. Mohammed und C. J. Pickett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1399;
c) E. Block, H. Kang, G. Ofori-Okai und J. Zubietta, *Inorg. Chim. Acta* **156**, 27 (1989);
d) A. R. Barron, J. E. Salt, G. Wilkinson, M. Motevalli und M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2947;
e) E. W. Abel und C. A. Burton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 1697 (1980);
f) J. Chatt, R. J. Dosser, F. King und G. J. Leigh, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2435;
g) M. J. Doyle, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin und J. McMeeking, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1494.
- [6] a) G. Erker, W. Frömberg, J. L. Atwood und W. E. Hunter, *Angew. Chem.* **96**, 72 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 68 (1984);
b) W. Frömberg und G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **280**, 343 (1985);
c) J. E. Bercaw, D. L. Davies und P. T. Wolczanski, *Organometallics* **5**, 443 (1986);
d) M. D. Fryzuk, G. S. Bates und C. Stone, *Tetrahedron Lett.* **27**, 1537 (1986);
e) J. D. Debad, P. Legzdins, R. J. Batchelor und F. W. B. Einstein, *Organometallics* **11**, 6 (1992).
- [7] W. B. Jennings, *Chem. Rev.* **75**, 307 (1975).
- [8] a) M. Cowie, B. L. Haymore und J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **14**, 2617 (1975);
b) B. L. Haymore und J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **14**, 2784 (1975).
- [9] M. A. Gallop, C. E. F. Rickard und W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **395**, 333 (1990).
- [10] J. Arnold, G. Wilkinson, B. Hussain und M. B. Hursthouse, *Organometallics* **8**, 1362 (1989).
- [11] M. A. Esteruelas und H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **303**, 221 (1986).