

### **PPh<sub>3</sub>Me[Os(NO)Cl<sub>4</sub>]; ein fünffach koordinierter Osmiumnitrosylkomplex**

PPh<sub>3</sub>Me[Os(NO)Cl<sub>4</sub>]; a Penta Coordinate Osmium Nitrosyl Complex

Bernhard Czeska, Kurt Dehnicke\*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Dieter Fenske

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe,  
Engesserstraße, D-7500 Karlsruhe

Z. Naturforsch. **38b**, 1031–1033 (1983);  
eingegangen am 5. April 1983

Preparation, IR-Spectrum, X-Ray, Methyltriphenylphosphonium-nitrosyltetrachloroosmate

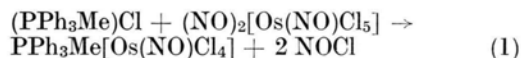
PPh<sub>3</sub>Me[Os(NO)Cl<sub>4</sub>] is prepared by the reaction of (NO)<sub>2</sub>[Os(NO)Cl<sub>5</sub>] with methyltriphenylphosphonium chloride in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution. The complex forms brown, air stable crystals, which are characterized by the IR spectrum as well as by an X-ray structure determination (space group P $\bar{1}$ , two formula units per unit cell,  $a = 906$ ,  $b = 1172$ ,  $c = 1198$  pm,  $\alpha = 76.4$ ,  $\beta = 84.8$ ,  $\gamma = 82.4^\circ$ , 3254 independent reflexions,  $R_w = 8.6\%$ ). The structure consists of [P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>⊕</sup> cations and disordered [Os(NO)Cl<sub>4</sub>]<sup>⊖</sup> anions; the latter have approximate C<sub>4v</sub> symmetry with a linearly coordinated nitrosyl ligand in the axial position.

Wir haben unlängst die Synthesen von (NO)<sub>2</sub>[Os(NO)Cl<sub>5</sub>] und von Osmiumnitrosyltrichlorid, Os(NO)Cl<sub>3</sub>, vorgestellt; beide Komplexe kann man leicht aus Osmiumpentachlorid und Trichlornitromethan erhalten [1]. Sie eignen sich als Startsubstanzen zur Darstellung von Mononitrosylkomplexen des Osmiums. Von diesen sind auf anderem Weg hergestellte oktaedrisch koordinierte Komplexe vom Typ [Os(NO)X<sub>5</sub>]<sup>2⊖</sup> (X = Cl, Br, I) mit kleinen Kationen wie K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> u. a. bekannt [2]. Die Umsetzung von Os(NO)Cl<sub>3</sub> mit PPh<sub>4</sub>[SnCl<sub>3</sub>] führte zu dem Trichlorostannylkomplex (PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Os(NO)Cl<sub>3</sub>(SnCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit zueinander *trans*-ständigen SnCl<sub>3</sub>-Liganden [3]. Wir berichten im folgenden über den ersten fünffach koordinierten Osmiumnitrosylkomplex, den wir durch Einwirkung von Methyltriphenylphosphoniumchlorid auf (NO)<sub>2</sub>[Os(NO)Cl<sub>5</sub>] in Dichlormethan erhalten konnten.

Ausgehend von allgemeinen und eigenen Erfahrungen, wonach die Koordinationsverhältnisse kom-

plexer Anionen in gewissen Grenzen von der Größe und der Gestalt der Kationen abhängen, haben wir versucht, durch Verwendung eines sperrigen Kations einen fünffach koordinierten Osmiumnitrosylkomplex herzustellen. Am Beispiel der Synthese des PPh<sub>4</sub>[Mo(NO)<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>] haben wir u. a. bereits von diesem Prinzip Gebrauch gemacht [4].

Der Komplex bildet sich in vollständigem Stoffumsatz bei der Einwirkung von Methyltriphenylphosphoniumchlorid auf Nitrosylpentachloronitrosyl-osphonat in Dichlormethan:



Beim Einengen der Lösung oder bei Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff entstehen braune kompakte Kristalle, die nicht feuchtigkeitsempfindlich sind. Auch in Lösung wird Wasser weder als Koordinationsligand angenommen noch tritt Hydrolyse ein. Selbst Acetonitril wird als sechster Ligand vom Osmiumzentrum nicht addiert. Bei Angebot von zwei Mol [PPh<sub>3</sub>Me]Cl bildet sich im Gleichgewicht mit [Os(NO)Cl<sub>4</sub>]<sup>⊖</sup> auch der Komplex [Os(NO)Cl<sub>5</sub>]<sup>2⊖</sup>, dessen NO-Valenzschwingung bei 1782 cm<sup>-1</sup> liegt, jedoch läßt sich der sechsfach koordinierte Komplex mit diesem Kation nicht in reiner Form gewinnen.

Im IR-Spektrum von PPh<sub>3</sub>Me[Os(NO)Cl<sub>4</sub>] (in Nujol) tritt  $\nu$ NO als sehr starke Absorption bei 1822 cm<sup>-1</sup> auf, was für gestreckt angeordnete Nitrosylliganden charakteristisch ist [5]. Im Bereich der Os-Cl-Valenzschwingungen beobachten wir vier Absorptionen bei 360 (Sch), 337 (sst), 320 (Sch) und 305 (m) cm<sup>-1</sup>. Für ein Anion mit tetragonaler Symmetrie (C<sub>4v</sub>) sollten nur zwei Valenzschwingungen (A<sub>1</sub>, E) IR-aktiv sein [5]. Das Auftreten von vier Os-Cl-Valenzschwingungen ist jedoch im Einklang mit der kristallographisch ermittelten, niedrigen C<sub>1</sub>-Symmetrie des Anions. Die Schwingungen des [PPh<sub>3</sub>Me]<sup>⊕</sup>-Ions weisen gegenüber dem einfachen Chlorid keine nennenswerten Abweichungen auf.

Da neben der Möglichkeit eines fünffach koordinierten Komplexes [Os(NO)Cl<sub>4</sub>]<sup>⊖</sup> auch die eines dimeren, über Chlorbrücken assoziierten Anions [Os(NO)Cl<sub>4</sub>]<sub>2</sub><sup>2⊖</sup> bestand, haben wir eine Kristallstrukturbestimmung ausgeführt.

#### *Angaben zur Strukturbestimmung*

Die Messung wurde auf einem Syntex-P3-Diffraktometer mit MoK $\alpha$ -Strahlung und Graphit-Monochromator ausgeführt,  $\omega$ -scan, scan-Winkel 3,5–50°, 3817 Reflexe, davon 3254 > 3 $\sigma$ (I), empirische Korrektur (Psi-scan). Die Strukturlösung wurde mit Patterson-Methoden vorgenommen, für die Verfeinerung wurden 3430 Reflexe verwandt, Gewichtsprozedur  $w = 1/(\sigma^2(F) + 0,001 F^2)$ . Alle Atomlagen, außer H, N und O wurden anisotrop behandelt,  $R$ -Werte:  $R_1 = 10,8\%$ ,  $R_{\text{gew.}} = 8,6\%$ . Die Atomparameter finden sich in Tab. I.

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

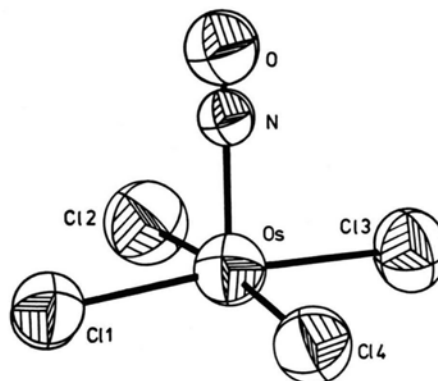
Tab. I. Bindungsabstände [pm] und -winkel [Grad] im  $\text{PPh}_3\text{Me}[\text{Os}(\text{NO})\text{Cl}_4]$ .

OsN	189(2)	Os-N-O	177(2)
NO	90(3)	N-Os-Cl1	94,1(5)
OsCl1	236,1(5)	N-Os-Cl2	91,4(6)
OsCl2	234,4(6)	N-Os-Cl3	92,1(5)
OsCl3	237,1(5)	N-Os-Cl4	97,5(6)
OsCl4	236,4(5)	Cl1-Os-Cl2	90,0(2)
		Cl1-Os-Cl3	173,7(2)
		Cl1-Os-Cl4	89,9(2)
		Cl2-Os-Cl3	89,0(2)
		Cl2-Os-Cl4	171,1(2)
		Cl3-Os-Cl4	90,2(2)
PC(CH <sub>3</sub> )	178,9(21)	C(CH <sub>3</sub> )-P-C10	108,6(10)
PC10	179,8(18)	C(CH <sub>3</sub> )-P-C20	110,5(10)
PC20	182,9(22)	C(CH <sub>3</sub> )-P-C30	108,4(9)
PC30	178,4(16)	C10-P-C20	109,1(9)
		C10-P-C30	109,8(8)
		C20-P-C30	111,0(9)

## Beschreibung der Struktur

Die Struktur besteht aus  $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}_3]^{\oplus}$ -Kationen und Anionen  $[\text{Os}(\text{NO})\text{Cl}_4]^{\ominus}$ . In Tab. II sind die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel enthalten, Abb. 1 gibt das komplexe Anion wieder. Die Genauigkeit der Strukturbestimmung ist durch ein

Fehlorderungsverhalten des Nitrosylliganden beeinträchtigt, der in spiegelbildlicher Anordnung entlang der quasi-vierzähligen Achse des Anions angeordnet wird. Dennoch läßt sich zweifelsfrei der monomere, fünffach koordinierte Anionentyp erkennen. Der Nitrosylligand ist mit  $177^\circ$  für die Achse OsNO praktisch gestreckt, die Bindungsab-

Abb. 1. Ansicht des  $[\text{Os}(\text{NO})\text{Cl}_4]^{\ominus}$ -Ions. Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei  $20^\circ\text{C}$ . Zur Fehlordnung des NO-Liganden siehe Text.Tab. II. Atomkoordinaten ( $10^4$ ) und anisotrope Temperaturfaktoren ( $10^3$ ). Die anisotropen Temperaturfaktoren gelten in der Form  $\exp[-2\pi^2(u_{11}h^2a^{*2} + u_{22}k^2b^{*2} + u_{33}l^2c^{*2} + 2u_{23}klb^*c^* + 2u_{13}kla^*c^* + 2u_{12}hka^*b^*)]$ .

Atom	x	y	z	$u_{11}$	$u_{22}$	$u_{33}$	$u_{23}$	$u_{13}$	$u_{12}$
Os	2766(1)	1231(1)	1389(1)	83(1)	73(1)	75(1)	-15(1)	2(1)	-5(1)
N	2693(19)	1751(15)	2776(15)						
O	2701(24)	1960(20)	3424(19)						
Cl1	4636(6)	-356(4)	1965(4)	106(3)	90(3)	86(2)	-7(2)	3(2)	12(2)
Cl2	924(6)	-18(5)	2140(5)	102(3)	89(3)	111(3)	-16(2)	12(2)	-18(2)
Cl3	865(5)	2738(4)	633(4)	84(3)	86(2)	104(3)	-13(2)	-1(2)	-2(2)
Cl4	4606(5)	2393(4)	365(4)	87(3)	85(2)	95(3)	-18(2)	3(2)	-10(2)
P	6556(5)	4800(4)	2565(4)	79(3)	77(2)	78(2)	-12(2)	1(2)	-2(2)
C(CH <sub>3</sub> )	7366(26)	4719(20)	1163(17)	12(2)	10(1)	8(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
C10	4603(20)	5317(15)	2451(15)	8(1)	8(1)	8(1)	-1(1)	0(1)	-0(8)
C11	3724(21)	4706(17)	2006(16)	8(1)	8(1)	10(1)	-2(1)	-1(1)	0(1)
C12	2277(25)	5077(23)	1843(20)	10(1)	13(2)	11(1)	-4(1)	0(1)	-3(1)
C13	1675(24)	6126(24)	2107(22)	8(1)	12(2)	13(2)	-2(1)	-2(1)	-1(1)
C14	2529(25)	6779(22)	2524(24)	9(1)	10(1)	15(2)	-3(1)	0(1)	1(1)
C15	4016(21)	6370(17)	2738(19)	8(1)	8(1)	12(1)	-3(1)	0(1)	0(1)
C20	7449(19)	5828(17)	3145(15)	8(1)	9(1)	8(1)	-2(1)	0(1)	-1(1)
C21	7936(21)	5474(19)	4256(16)	8(1)	10(1)	9(1)	-2(1)	-1(1)	0(1)
C22	8550(25)	6280(26)	4681(18)	10(1)	16(2)	9(1)	-4(1)	-1(1)	-1(1)
C23	8670(22)	7419(20)	3992(20)	8(1)	11(1)	12(1)	-4(1)	-1(1)	-2(1)
C24	8198(24)	7739(20)	2935(19)	9(1)	10(1)	11(1)	-2(1)	1(1)	-2(1)
C25	7561(20)	6909(18)	2483(16)	8(1)	10(1)	9(1)	-1(1)	-1(1)	-1(1)
C30	6759(21)	3353(15)	3474(14)	10(1)	8(1)	7(1)	-2(1)	0(1)	-2(1)
C31	8020(33)	2572(21)	3320(22)	15(2)	10(1)	11(2)	-1(1)	3(1)	1(1)
C32	8252(41)	1469(25)	4081(30)	17(3)	10(2)	16(2)	0(1)	-1(2)	3(2)
C33	7106(39)	1146(22)	4931(22)	19(3)	10(1)	10(1)	2(1)	-1(2)	0(2)
C34	5820(31)	1907(22)	5063(20)	14(2)	11(1)	9(1)	-1(1)	1(1)	-2(1)
C35	5660(23)	3029(19)	4323(16)	6(1)	10(1)	9(1)	-2(1)	1(1)	0(1)

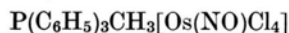
Isotrope Temperaturfaktoren u: N 0,045(3)  
O 0,077(3)

stände sind für OsN mit 189 pm zu lang, für NO mit 90 pm unrealistisch kurz, was eine direkte Folge der Fehlordnung ist. Dagegen sind die Bindungslängen OsCl, die von 234–237 pm variieren, im Rahmen der Erwartungswerte. Zum Vergleich dienen die OsCl-Abstände im  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Os}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{SnCl}_3)_2]$ , die 236 bzw. 238 pm betragen [3]. Die Struktur des Methyltriphenylphosphoniumkations weist keine Besonderheiten auf; alle Bindungsabstände und -winkel sind im Rahmen der Erwartung, siehe z.B.  $\text{PPh}_3\text{Me}[\text{VO}_2\text{Cl}_2]$  [6].

#### Experimenteller Teil

3,1 g  $(\text{NO})_2[\text{Os}(\text{NO})\text{Cl}_5]$  [1] (6,7 mmol) werden in 20 ml trockenem Dichlormethan suspendiert und unter Rühren langsam mit einer Lösung von 2,1 g  $[\text{PPh}_3\text{Me}]\text{Cl}$  (6,7 mmol) in 20 ml Dichlormethan versetzt, wobei stürmische NOCl-Entwicklung einsetzt. Man beläßt noch einige Stunden unter Rühren bei

Raumtemperatur, filtriert gegebenenfalls von wenig Ungelöstem und engt die Lösung auf etwa 20 ml ein. Beim Abkühlen scheidet sich ein braungrüner, mikrokristalliner Niederschlag ab, der aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert werden kann. Beim vollständigen Einengen der Lösung bzw. bei Zugabe einiger ml  $\text{CCl}_4$  kann man den Komplex in praktisch vollständiger Rohausbeute erhalten. Zur Trocknung evakuiert man einige Zeit.



Gef. C 35,01 H 2,79 N 1,89,

Ber. C 35,69 H 2,83 N 2,19.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung. Dem Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe sei herzlich für die Möglichkeit zur Messung der kristallographischen Daten gedankt.

- [1] K. Dehnicke und R. Löbberg, *Chem.-Ztg.* **105**, 305 (1981).  
[2] Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Osmium, Suppl. Vol. 1. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1980.  
[3] B. Czeska, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **498**, 121 (1983).

- [4] C. Schumacher, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **495**, 135 (1982).  
[5] J. Weidlein, U. Müller u. K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart-New York 1981.  
[6] D. Fenske, A.-F. Shihada, H. Schwab und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **471**, 140 (1980).