

Vinyliden-Übergangsmetallkomplexe

XV *. Mesitylen-Osmiumkomplexe mit Hydrido-, Carboxylato-, Carbonyl- und Vinyliden-Liganden **

H. Werner *, S. Stahl und W. Kohlmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, W-8700 Würzburg (Deutschland)
(Eingegangen den 27. November 1990)

Abstract

The complexes $(\text{Mes})\text{Os}(\text{L})\text{Cl}_2$ ($\text{L} = \text{MeCN}$, PPh_3 , P^iPr_3 , PMe^tBu_2) have been prepared in excellent yield from $[(\text{Mes})\text{OsCl}_2]_n$ (**1**) and ligand **L**. Reaction of **1** with excess $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ or $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ leads to the formation of the bis(carboxylato)osmium compounds $(\text{Mes})\text{Os}(\eta^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\eta^1\text{-O}_2\text{CCH}_3)$ and $(\text{Mes})\text{Os}(\eta^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\eta^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)$. Treatment of **1** with an equimolar amount of silver acetate gives the complex $(\text{Mes})\text{Os}(\eta^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)\text{Cl}$. The monohydrido compounds $(\text{Mes})\text{OsH}(\text{L})\text{Cl}$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$, P^iPr_3 , PPh_3 , DMSO) are obtained from $(\text{Mes})\text{Os}(\text{L})\text{Cl}_2$ by three different routes. Reaction of $(\text{Mes})\text{OsH}_2(\text{PMe}_3)$ with HBF_4 at -78°C in ether gives the BF_4 salt of the cation $[(\text{Mes})\text{OsH}_3(\text{PMe}_3)]^+$, which according to the T_1 value of > 2 s has a "classical" hydride structure. On protonation of $(\text{Mes})\text{OsH}(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{Cl}$ with HBF_4 , the coordinatively unsaturated cation $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{Cl}]^+$ is formed, which spontaneously reacts with CO and $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ to give the complexes $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{Cl}]^+$ and $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{C}\equiv\text{CHMe})(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{Cl}]^+$, respectively. The synthesis of the compounds $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})(\text{PR}_3)\text{Cl}]\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{Me}$, ^iPr , Ph) and $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{C}\equiv\text{CHMe})(\text{PMe}^t\text{Bu}_2)\text{Cl}]\text{PF}_6$, using $(\text{Mes})\text{Os}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2$ as starting material, is also described. On deprotonation of $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{C}\equiv\text{CHMe})(\text{PR}_3)\text{Cl}]^+$, the alkynyl osmium complexes $(\text{Mes})\text{Os}(\text{C}\equiv\text{CMe})(\text{PR}_3)\text{Cl}$ ($\text{PR}_3 = \text{P}^i\text{Pr}_3$, PMe^tBu_2) are obtained.

Zusammenfassung

Die Komplexe $(\text{Mes})\text{Os}(\text{L})\text{Cl}_2$ ($\text{L} = \text{MeCN}$, PPh_3 , P^iPr_3 , PMe^tBu_2) entstehen in sehr guter Ausbeute aus $[(\text{Mes})\text{OsCl}_2]_n$ (**1**) und dem Ligand **L**. Die Reaktion von **1** mit einem Überschuss an $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ oder $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ führt zur Bildung der Bis(carboxylato)osmium-Verbindungen $(\text{Mes})\text{Os}(\eta^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\eta^1\text{-O}_2\text{CCH}_3)$ und $(\text{Mes})\text{Os}(\eta^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\eta^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)$. Die Einwirkung einer äquimolaren Menge von Silberacetat auf **1** ergibt den Komplex $(\text{Mes})\text{Os}(\eta^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)\text{Cl}$. Die Monohydrido-Verbindungen $(\text{Mes})\text{OsH}(\text{L})\text{Cl}$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$, P^iPr_3 , PPh_3 , DMSO) sind auf drei verschiedenen Wegen aus $(\text{Mes})\text{Os}(\text{L})\text{Cl}_2$ erhältlich. Die Umsetzung von $(\text{Mes})\text{OsH}_2(\text{PMe}_3)$ mit HBF_4 bei -78°C in Ether liefert das BF_4 -Salz des Kations $[(\text{Mes})\text{OsH}_3(\text{PMe}_3)]^+$, das aufgrund des T_1 -Wertes von > 2 s eine "klassische" Hydrid-Struktur besitzt. Bei der Protonierung von $(\text{Mes})\text{OsH}(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{Cl}$ mit HBF_4 entsteht das koordinativ ungesättigte Kation $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{Cl}]^+$, das spontan mit CO und $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ zu den Komplexen $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{Cl}]^+$ und $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{C}\equiv\text{CHMe})(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{Cl}]^+$ reagiert. Die Synthese der Verbindungen $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})(\text{PR}_3)\text{Cl}]\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{Me}$, ^iPr , Ph) und $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{C}\equiv\text{CHMe})(\text{PMe}^t\text{Bu}_2)\text{Cl}]\text{PF}_6$ ausgehend

* Für XIV. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Herrn Professor Ekkehard Fluck zum 60. Geburtstag gewidmet.

von $(\text{Mes})\text{Os}(\text{PR}_3)\text{Cl}_2$ wird ebenfalls beschrieben. Durch Deprotonierung von $[(\text{Mes})\text{Os}(=\text{C}=\text{CHMe})(\text{PR}_3)\text{Cl}]^+$ werden die Alkinylosmium-Komplexe $(\text{Mes})\text{Os}(\text{C}\equiv\text{CMe})(\text{PR}_3)\text{Cl}$ ($\text{PR}_3 = \text{P}^i\text{Pr}_3, \text{PMe}^t\text{Bu}_2$) erhalten.

Einleitung

Für die C–H-Aktivierung gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe spielen Pentamethylcyclopentadienyliridium-Verbindungen eine wichtige Rolle. Bergman [2] und Graham [3] haben in ihren vielzitierten Arbeiten gezeigt, dass bei der Photolyse von $\text{C}_5\text{Me}_5\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)$ und $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ir}(\text{CO})_2$ 16-Elektronen-Komplexfragmente $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ir}(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{CO}$) entstehen, die selbst bei tiefer Temperatur mit CH_4 , C_6H_6 oder C_6H_{12} zu Verbindungen des Typs $\text{C}_5\text{Me}_5\text{IrH}(\text{R})(\text{L})$ reagieren.

In Anbetracht dieser Ergebnisse fanden wir es sehr überraschend, dass der von uns vor einigen Jahren synthetisierte [4] und mit $\text{C}_5\text{Me}_5\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)$ strukturverwandte Komplex $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ photochemisch völlig inert ist [5]. Wesentlich reaktiver sind dagegen die ebenfalls von uns in jüngster Zeit beschriebenen Carbonyl-Verbindungen $(\text{Aren})\text{OsH}_2(\text{CO})$ und $(\text{Aren})\text{Os}(\text{CO})_2$, von denen insbesondere diejenigen mit $\text{Aren} = \text{Mesitylen (Mes)}$ sowohl bei Photolyse in Matrix [6] als auch in Lösung [7] mit Kohlenwasserstoffen reagieren. Weniger inert als $\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ erwies sich auch der analoge Trimethylphosphan-Komplex $(\text{Mes})\text{OsH}_2(\text{PMe}_3)$, der bei Bestrahlung in Benzol-Lösung das entsprechende Hydrido(phenyl)-Derivat $(\text{Mes})\text{OsH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PMe}_3)$ bildet [8].

Der bei diesen und anderen Arbeiten [9,10] zu Tage tretende Vorteil der Verwendung von Mesitylen- und Stelle von Benzol-Osmiumverbindungen veranlasste uns, die Chemie von Halbsandwich-Komplexen mit der Baueinheit $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{L})]$ auch noch in anderen Richtungen zu studieren. Wie wir kürzlich erfuhren, wurde das gleiche Ziel auch in der Gruppe von Bennett verfolgt [11]. Nachfolgend berichten wir über das Ergebnis der bei uns durchgeführten Untersuchungen, die insbesondere die Kenntnisse über Hydrido-, Carboxylato-, Carbonyl- und Vinyliden-Osmiumkomplexe vom Halbsandwichtyp erweitern.

Synthese und Reaktionen der Neutralkomplexe $(\text{Mes})\text{Os}(\text{L})\text{X}_2$ und $(\text{Mes})\text{Os}(\text{O}_2\text{CR})_2$

Die Ausgangsverbindung $[(\text{Mes})\text{OsCl}_2]_n$ (**1**), die dimer oder oligomer ist [9,11], reagiert nicht nur mit DMSO, CO [9] und PMe_3 [8,11], sondern ebenso bereitwillig mit CH_3CN sowie mit PPh_3 , P^iPr_3 und PMe^tBu_2 . Dabei tritt eine Spaltung der Chlorbrücken ein und es bilden sich in sehr guter Ausbeute die einkernigen Komplexe $(\text{Mes})\text{Os}(\text{L})\text{Cl}_2$ (**2–5**). Sie sind mit Ausnahme von **2** in Benzol relativ gut löslich, so dass sie nicht nur durch Elementaranalysen sondern auch durch die NMR-spektroskopischen Daten charakterisiert werden können. Die Umsetzung der nach Gl. (1) schon früher von uns erhalten CO-Verbindung **6** [9] mit NaI ergibt nahezu quantitativ den entsprechenden Diiodo-Komplex **7** [Gl. (2)].

Um eine möglichst breite Palette von Ausgangsverbindungen für Folgeuntersuchungen zur Verfügung zu haben, wurden ausgehend von **1** auch die Carboxylato-Komplexe **8–10** hergestellt (siehe Schema 1). Während im Fall der Reaktion von **1** mit $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ der Cl/OAc-Austausch auf der Stufe der Monoacetato-

Austausch von ein- und zweizählig gebundenem Acetat stattfindet. Dieser ist auch bei tiefer Temperatur noch recht schnell. Das gleiche trifft für den Bis(trifluoracetato)-Komplex **10** zu, wie ein Vergleich der ^{19}F -NMR-Spektren bei 25°C und -78°C zeigt. Dass in **9** und **10** tatsächlich zwei unterschiedlich koordinierte Carboxylat-Liganden vorliegen, machen die IR-Spektren deutlich, wobei der Unterschied in den Wellenzahlen von symmetrischer und antisymmetrischer CO-Valenzschwingung aussagekräftig ist [12,13].

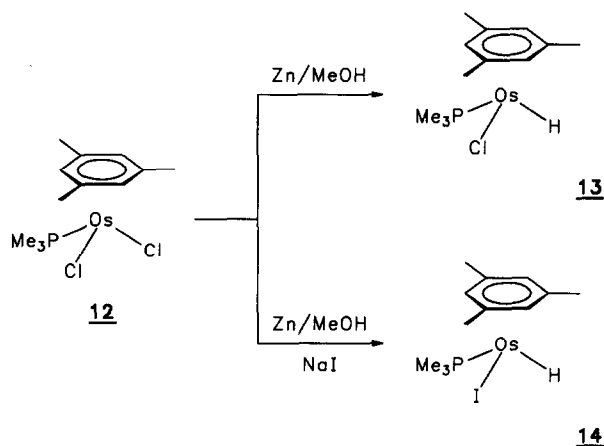
Die Reaktion von **10** mit CO führt zu einer Öffnung der Chelatbindung und zur Bildung des Carbonyl-bis(trifluoracetato)-Komplexes **11**. Dieser ist ein orangefarbener Feststoff, dessen IR-Spektrum bestätigt, dass die beiden CF_3CO_2 -Liganden einzählig gebunden sind. Die Lage der Osmium-CO-Valenzschwingung bei 2020 cm^{-1} lässt ausserdem vermuten, dass das Metallzentrum in **11** elektronenärmer als in der analogen Carbonyl-dichloro-Verbindung **6** ist.

Mesitylenosmium-Komplexe mit ein, zwei und drei Hydridliganden

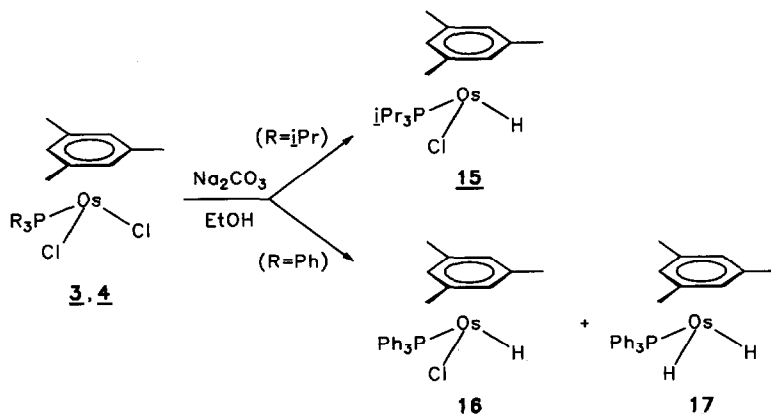
Für die Umwandlung der Komplexe $(\text{Mes})\text{Os}(\text{L})\text{X}_2$ in die entsprechenden Monohydrido-Derivate $(\text{Mes})\text{OsH}(\text{L})\text{X}$ haben sich zwei von Vitulli und Mitarbeitern [14] sowie von Bennett et al. [15] eingeführte Methoden gut bewährt. So reagiert $(\text{Mes})\text{Os}(\text{PMe}_3)\text{Cl}_2$ (**12**) [8] ähnlich wie **6** mit Zinkstaub in Methanol zu der Chloro-hydrido-Verbindung **13** (Schema 2). In Gegenwart von Iodid-Ionen tritt zusätzlich ein Halogenaustausch ein und es entsteht der Komplex **14**.

Die Synthese der Chloro-hydrido-Verbindungen **15** und **16** (siehe Schema 3) gelingt ausgehend von **3** und **4** durch Umsetzung mit Na_2CO_3 in Isopropanol. Dabei bilden sich jeweils mehrere hydridhaltige Nebenprodukte, die durch Chromatographie an Al_2O_3 abgetrennt werden können. Bei der Reaktion von **3** mit Na_2CO_3 / $^i\text{PrOH}$ erhält man in geringen Mengen auch den Dihydrido-Komplex **17**, der ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert wird. Die Umsetzung von **3** mit $\text{NaBH}_4/\text{ZnCl}_2$ ergibt nach Bennett et al. die Verbindung **17** nahezu quantitativ [11].

Der mit **15** und **16** vergleichbare DMSO-Komplex **19** entsteht aus $(\text{Mes})\text{Os}(\text{DMSO})\text{Cl}_2$ (**18**) und NaBH_4 in Benzol/Methanol [Gl. (3)]. Analog ist

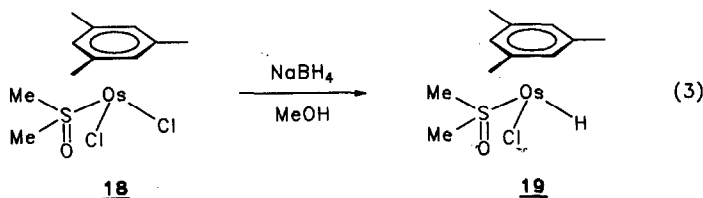


Schema 2

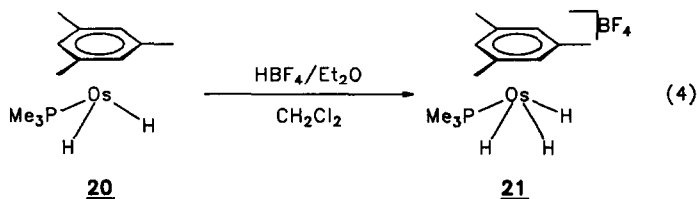


Schema 3

auch—neben der Dihydrido-Verbindung $(\text{Mes})\text{OsH}_2(\text{PMe}_3)$ (**20**)—der PMe_3 -Komplex **13** erhältlich. In **19** ist der DMSO-Ligand sehr wahrscheinlich über das Schwefelatom koordiniert, wofür vor allem die Lage der SO-Valenzschwingung bei 1090 cm^{-1} im IR-Spektrum spricht [16].



Die Dihydrido-Verbindung $(\text{Mes})\text{OsH}_2(\text{PMe}_3)$ (**20**) (für Synthesevorschriften siehe [8,11]) ist ebenso wie das entsprechende Carbonyl-Derivat $(\text{Mes})\text{OsH}_2(\text{CO})$ [9] eine Metall-Base und reagiert mit einer etherischen Lösung von HBF_4 in CH_2Cl_2 bei -78°C zu dem kationischen Trishydrido-Metallkomplex **21** [siehe Gl. (4)]. Dieser ist ein weißer Feststoff, dessen ^1H -NMR-Spektrum im Hochfeldbereich ein scharfes Dublett bei $\delta -12.44$ zeigt. Im ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{Mes})\text{OsH}_3(\text{CO})]^+$ wird an praktisch gleicher Stelle ($\delta -12.36$) ein breites Singulett beobachtet [9].



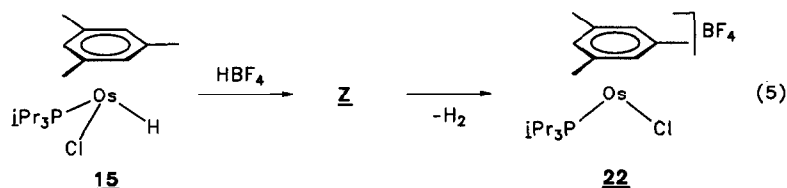
Der für **21** ermittelte T_1 -Wert von $> 2\text{ s}$ (in CD_2Cl_2 , 400 MHz, 298 K) spricht für eine "klassische" Struktur des Trishydrido-Komplexes, wie sie in Gl. (4) angegeben ist. Obwohl auch bei 193 K nicht das erwartete A_2BX -System ($\text{X} = \text{P}$) beobachtet wird und nur ein breites Singulett auftritt, nehmen wir an, dass das $[(\text{Mes})\text{OsH}_3(\text{PMe}_3)]^+$ -Kation im gemessenen Temperaturbereich von 193–298 K eine fluktuierende Struktur besitzt. Die vergleichbaren Rutheniumverbindungen $\text{CpRuH}_3(\text{PR}_3)$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$, C_5Me_5 ; $\text{R} = \text{Me}$, ^iPr , C_6H_{11} , Ph) zeigen bei 193 K

ebenfalls nur ein Signal für die Hydridliganden, das erst bei noch weiterer Abkühlung zu einem A_2BX -System aufspaltet [21].

Kationische Carbonyl- und Vinyliden-Osmium-Komplexe

Der im Anschluss an die Protonierung von **20** unternommene Versuch, durch Reaktion von **15** mit HBF_4 eine Komplexbildung der Zusammensetzung $[(\text{Mes})\text{OsH}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{Cl}]^+$ oder $[(\text{Mes})\text{Os}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{Cl}]^+$ zu erhalten, erbrachte kein eindeutiges Resultat. Man erhält bei -78°C in Ether einen hellbeigen Feststoff (in Gl. (5) mit **Z** bezeichnet), dessen ^{31}P -NMR-Spektrum (in CD_2Cl_2 bei -60°C) nur ein Resonanzsignal bei δ 43.4 zeigt. Es liegt also unter diesen Bedingungen nur eine Verbindung vor. Diese enthält zwei am Metall koordinierte H-Atome, da bei selektiver Entkopplung der Phosphanprotonen das ^{31}P -NMR-Signal in ein Triplett aufspaltet. In Übereinstimmung damit weist das ^1H -NMR-Spektrum unter gleichen Bedingungen (-60°C in CD_2Cl_2) ein Dublett bei δ -8.55 [$J(\text{PH}) = 27.3$ Hz] auf. Erwärmt man die CD_2Cl_2 -Lösung auf Raumtemperatur, so beobachtet man sowohl im ^{31}P - als auch im ^1H -NMR-Spektrum mehrere Signale unterschiedlicher Intensität, die auf die Bildung mehrerer Folgeprodukte hinweisen.

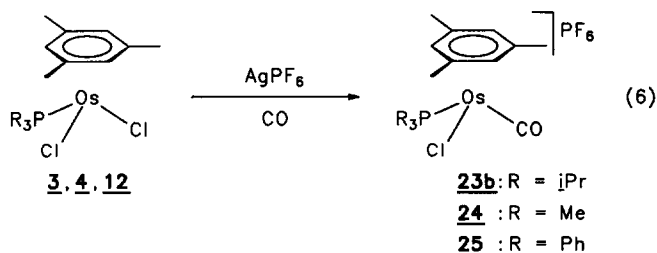
Der bei -78°C ausgefällte und im Vakuum getrocknete Niederschlag verändert sich ebenfalls beim Erwärmen. Er wird bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten dunkelbraun und ist ausserordentlich luftempfindlich. Eine genaue analytische Charakterisierung war daher nicht möglich. Aufgrund der spektroskopischen Daten nehmen wir an, dass ein Komplexsalz der Zusammensetzung $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{Cl}]\text{BF}_4$ (**22**) vorliegt, dessen Kation ein koordinativ ungesättigtes Zentralatom besitzt. Eine Wechselwirkung des BF_4^- -Anions mit dem Osmium dürfte auszuschliessen sein, da im ^1H -NMR-Spektrum für die Methylgruppen des Triisopropylphosphans keine Diastereotopie nachweisbar ist und im ^{31}P -NMR-Spektrum auch bei selektiver Entkopplung der Phosphanprotonen nur ein Singulett erscheint. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt (selbst bei -60°C) ebenfalls nur ein Singulett, während in den Spektren von Komplexen mit metallgebundenen BF_4^- -Anionen noch ein weiteres, sehr stark zu hohem Feld verschobenes Signal auftritt [18].



Die Ursache für das Ausbleiben einer Dimerisierung des Kations von **22** durch Ausbildung von Chlorbrücken könnte in der Raumbesanspruchung des Mesitylen- und des Phosphanliganden liegen. Für ähnliche Teilchen der Zusammensetzung $[(\text{Aren})\text{M}(\text{PR}_3)\text{X}]^+$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) mit weniger sperrigen Phosphanen ist dagegen ein solcher Vorgang bekannt [19]. Die mit dem Kation $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{Cl}]^+$ gut vergleichbare Verbindung $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ru}(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{Cl}]$ wurde kürzlich von Tilley und Mitarbeitern synthetisiert und ihr monomerer Aufbau durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt [20].

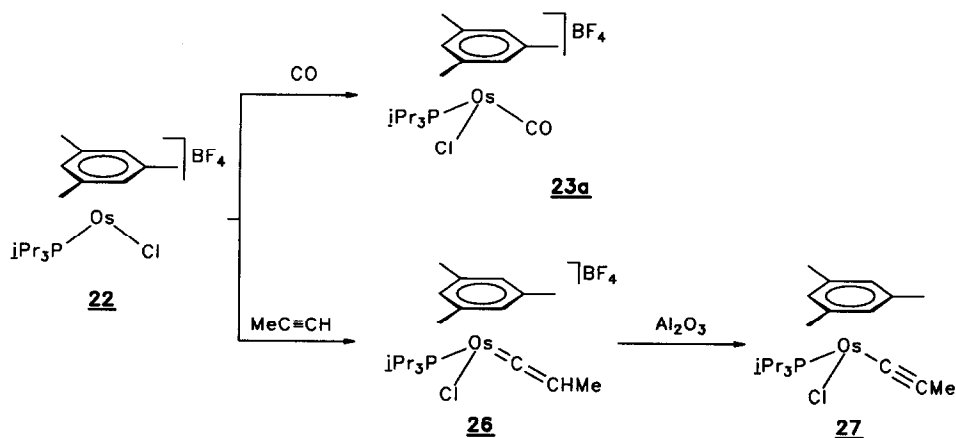
Als 16-Elektronen-Komplex reagiert **22** bereitwillig mit Lewis-Basen. Beim Einleiten von CO in eine auf -78°C gekühlte Lösung von **22** in Dichlormethan

tritt sofort eine Farbaufhellung ein. Nach Zugabe von Ether lässt sich ein hellgelber Feststoff **23a** (siehe Schema 4) isolieren, dessen IR- und ^1H -NMR-spektroskopische Daten mit denjenigen des entsprechenden PF_6 -Salzes **23b** [Gl. (6)] übereinstimmen. Der Komplex **23b** ist ebenso wie die analogen Verbindungen **24** und **25** durch Umsetzung der Dichloroderivate **3**, **4** und **12** mit AgPF_6 in Gegenwart von CO erhältlich.



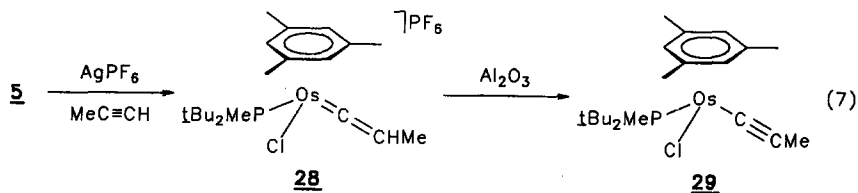
Eine Umwandlung des 16-Elektronen-Komplexes **22** in einen 18-Elektronen-Komplex und damit in eine koordinativ gesättigte Verbindung findet auch bei der Reaktion mit Propin in CH_2Cl_2 statt. Dabei entsteht (siehe Schema 4) allerdings nicht das BF_4 -Salz des Kations $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{MeC}\equiv\text{CH})(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{Cl}]^+$, sondern das Isomere $[(\text{Mes})\text{Os}(=\text{C}=\text{CHMe})(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{Cl}]\text{BF}_4$ (**26**), das nach Zugabe von Ether als dunkelrotes Öl ausfällt und dessen Zusammensetzung durch die IR- sowie die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten gesichert ist. Bei der Chromatographie über Al_2O_3 tritt eine Deprotonierung des Vinyliden-Liganden ein, und es wird der neutrale, recht stabile Alkynyl-Komplex **27** gebildet. Die selbst bei -78°C rasch erfolgende Umwandlung von **22** in **26** ist zweifellos als eine Bestätigung des koordinativ ungesättigten Charakters der Ausgangsverbindung zu werten.

Die zu **26** und **27** analogen Verbindungen **28** und **29** sind ausgehend von **5** erhältlich [siehe Gl. (7)]. Der Vinyliden-Komplex entsteht bei der Reaktion mit AgPF_6 und Propin in CH_2Cl_2 nahezu quantitativ. Er ist in Lösung nicht allzu stabil und zersetzt sich z.B. in Nitromethan bereits in wenigen Stunden. Die Acidität des Vinyliden- CHMe -Protons in **28** ist ebenso wie im Fall von **26** ganz beträchtlich, so



Schema 4

dass bereitwillig eine Deprotonierung eintritt. Bei Verwendung von deaktiviertem Al_2O_3 entsteht neben **29** stets auch die Carbonyl-Verbindung $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})(\text{PMe}^t\text{Bu}_2)\text{Cl}]\text{PF}_6$, was in Anbetracht der Bildung von $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Os}(\text{CO})(\text{PMe}^t\text{Bu}_2)\text{I}]\text{PF}_6$ aus $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Os}(\text{C}=\text{CHMe})(\text{PMe}^t\text{Bu}_2)\text{I}]\text{PF}_6$ und Wasser [22] nicht erstaunlich ist.



Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon in Schlenkrohrtechnik durchgeführt. Die Verbindungen **1**, **6**, **12**, **18** und **20** wurden nach Literaturangaben hergestellt [8,9]. NMR-Spektren wurden mit den Geräten Varian EM 360 L, JEOL FX 90 Q und Bruker AC 200, IR-Spektren mit den Perkin-Elmer-Geräten 397 und 1420 und Massenspektren mit dem Gerät Varian CH7 MAT aufgenommen. Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten in Nitromethan.

Darstellung der Verbindungen $(\text{Mes})\text{Os}(\text{L})\text{Cl}_2$ (**2–4**)

Eine Suspension von 500 mg **1** (0.65 mmol für $n = 2$) in 30 ml CH_2Cl_2 wird mit einem Überschuss des Liganden L (L = MeCN: 10 ml; L = PPh_3 : ca. 1 g; L = P^iPr_3 : 0.5 ml) versetzt und 3 h bei 25 °C (L = PPh_3) bzw. 40 °C (L = MeCN und P^iPr_3) gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung filtriert und der Rückstand dreimal mit je 5 ml CH_2Cl_2 nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden auf ca. 5–10 ml eingeeengt, das Konzentrat wird mit Hexan versetzt. Der ausfallende gelbe Niederschlag wird durch Abdekantieren von der überstehenden Lösung getrennt, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Im Fall von **4** wird der Feststoff noch einmal aus CH_2Cl_2 /Hexan umkristallisiert.

$(\text{Mes})\text{Os}(\text{MeCN})\text{Cl}_2$ (**2**). Ausbeute 415 mg (75%). (Gef.: C, 31.25; H, 3.64; N, 3.25. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{NOs}$ ber.: C, 31.28; H, 3.58; N, 3.32%.) ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 90 MHz): δ 5.40 (s; 3H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 2.21 (s; 9H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 1.56 (s; 3H; MeCN).

$(\text{Mes})\text{Os}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$ (**3**). Ausbeute 692 mg (82%). (Gef.: C, 49.98; H, 4.11. $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{OsP}$ ber.: C, 50.39; H, 4.22%.) ^1H -NMR (CDCl_3 , 90 MHz): δ 7.6 (m; 15H; PPh_3), 4.92 (s; 3H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 2.08 (s; 9H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$). ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 36.2 MHz): δ –5.64 (s).

$(\text{Mes})\text{Os}(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{Cl}_2$ (**4**). Ausbeute 483 mg (68%). (Gef.: C, 39.37; H, 6.24. $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{OsP}$ ber.: C, 39.92; H, 6.14%.) ^1H -NMR (CDCl_3 , 90 MHz): δ 5.39 (s; 3H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 2.73 (m; 3H; PCHCH_3), 2.23 (s; 9H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 1.35 (dd; $J(\text{PH}) = 13.0$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz; 18 H; PCHCH_3). ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 36.2 MHz): δ –5.27 (s).

Darstellung von $(\text{Mes})\text{Os}(\text{PMe}^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2$ (**5**)

Eine Suspension von 830 mg **1** (1.09 mmol für $n = 2$) in 20 ml Benzol wird mit 1 ml (5.0 mmol) PMe^tBu_2 versetzt und 3 h bei 80 °C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für **2–4** beschrieben. Man erhält einen ockergelben mikrokristallinen Feststoff. Ausbeute 980 mg (83%). Schmp. 146 °C (Zers.). (Gef.: C, 39.98; H, 6.12.

$C_{18}H_{33}Cl_2OsP$ ber.: C, 39.92; H, 6.14%.) 1H -NMR ($CDCl_3$, 60 MHz): δ 5.58 (s; 3H; $C_6H_3Me_3$), 2.33 (s; 9H; $C_6H_3Me_3$), 1.52 (d; $J(PH) = 14.6$ Hz; 3H; PMe^tBu_2), 1.35 (d, $J(PH) = 12.4$ Hz; 18H; PMe^tBu_2). ^{31}P -NMR ($CDCl_3$, 36.2 MHz): δ -5.02 (s).

Darstellung von (Mes)Os(CO)I₂ (7)

Eine Lösung von 100 mg **6** (0.24 mmol) in 15 ml Aceton wird mit einem Überschuss (ca. 2 mmol) NaI versetzt und 3 Tage bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit je 6 ml CH_2Cl_2 extrahiert; die vereinigten Extrakte werden dazu auf ca. 3 ml eingengt. Nach vorsichtiger Zugabe von Hexan bildet sich ein dunkelroter Niederschlag, der abfiltriert, mehrmals mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 133 mg (92%). (Gef.: C, 20.69; H, 2.09. $C_{10}H_{12}I_2OOs$ ber.: C, 20.28; H, 2.04%.) IR (KBr): $\nu(CO)$ 1983 cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$, 90 MHz): δ 5.55 (s; 3H; $C_6H_3Me_3$), 2.72 (s; 9H; $C_6H_3Me_3$).

Darstellung von (Mes)Os(η^2 - O_2CCH_3)Cl (8)

Eine Suspension von 123 mg **1** (0.16 mmol für $n = 2$) in 10 ml Benzol wird mit 54 mg (0.32 mmol) CH_3CO_2Ag versetzt und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Lösung filtriert und der Rückstand zweimal mit je 1 ml Benzol gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden zur Trockne gebracht, und der Rückstand wird aus CH_2Cl_2/Et_2O umkristallisiert. Man erhält einen gelben Feststoff. Ausbeute 87 mg (67%). (Gef.: C, 32.78; H, 3.61. $C_{11}H_{15}ClO_2Os$ ber.: C, 32.63; H, 3.73%.) MS (70 eV): m/z 406 (56; M^+), 328 (100; $M^+ - CH_3COCl$). IR (KBr): $\nu(OCO)$ 1510, 1480, 1410, 1375 cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$, 90 MHz): δ 5.67 (s; 3H; $C_6H_3Me_3$), 2.37 (s; 9H; $C_6H_3Me_3$), 1.93 (s; 3H; O_2CCH_3).

Darstellung von (Mes)Os(η^2 - O_2CCH_3)(η^1 - O_2CCH_3) (9)

Eine Suspension von 124 mg **1** (0.16 mmol für $n = 2$) in 10 ml Benzol wird mit 110 mg (0.66 mmol) CH_3CO_2Ag versetzt und 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung wie für **8** beschrieben isoliert man einen gelben Feststoff. Ausbeute 100 mg (72%). (Gef.: C, 36.44; H, 4.28. $C_{13}H_{18}O_4Os$ ber.: C, 36.44; H, 4.23%.) MS (70 eV): m/z 430 (22; M^+), 370 (56; $M^+ - CH_3CO_2H$). IR (KBr): $\nu(OCO)$ 1632, 1587, 1508, 1476, 1380, 1305 cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$, 90 MHz): δ 5.73 (s; 3H; $C_6H_3Me_3$), 2.30 (s; 9H; $C_6H_3Me_3$), 1.96 (s; 6H; O_2CCH_3).

Darstellung von (Mes)Os(η^2 - O_2CCF_3)(η^1 - O_2CCF_3) (10)

Analog wie für **9** beschrieben, ausgehend von 150 mg **1** (0.19 mmol für $n = 2$) und 171 mg (0.77 mmol) CF_3CO_2Ag in 10 ml Benzol; Reaktionszeit 30 min. Man erhält einen hellgelben Feststoff. Ausbeute 173 mg (83%). (Gef.: C, 29.37; H, 2.49. $C_{13}H_{12}F_6O_4Os$ ber.: C, 29.11; H, 2.25%.) IR (KBr): $\nu(OCO)$ 1680, 1660, 1510, 1448, 1410, 1380 cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$, 90 MHz): δ 5.58 (s; 3H; $C_6H_3Me_3$), 2.07 (s; 9H; $C_6H_3Me_3$).

Darstellung von (Mes)Os(CO)(O_2CCF_3)₂ (11)

Eine Lösung von 141 mg **10** (0.25 mmol) in 15 ml CH_2Cl_2 wird 15 min bei Raumtemperatur mit CO begast, danach filtriert und das Filtrat auf ca. 5 ml eingengt. Das Konzentrat wird mit 10 ml Hexan versetzt, was zur Bildung eines orangefarbenen Niederschlages führt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der

Niederschlag getrocknet und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ (-78°C) umkristallisiert. Man erhält einen orangefarbenen mikrokristallinen Feststoff. Ausbeute 83 mg (56%). (Gef.: C, 29.63; H, 2.31. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{O}_5\text{Os}$ ber.: C, 29.79, H, 2.14%.) MS (70 eV): m/z 566 (0.2; M^+), 538 (5; $M^+ - \text{CO}$). IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 2020, $\nu(\text{OCO})$ 1727, 1710, 1695, 1405 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6 , 90 MHz): δ 6.09 (s; 3H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 2.34 (s; 9H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$).

Darstellung von (Mes)OsH(PMe₃)Cl (13)

Eine Lösung von 106 mg **12** (0.23 mmol) in 10 ml Methanol wird bei 0°C mit einem Überschuss Zinkstaub (ca. 200 mg) versetzt. Nach 3-tägigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit je 5 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden auf ca. 2 ml eingengt und das Konzentrat an Al_2O_3 (neutral, Aktiv.-Stufe III) mit Benzol als Laufmittel chromatographiert. Aus der gelben Fraktion isoliert man nach Abziehen des Solvens einen gelben Feststoff. Ausbeute 66 mg (67%). (Gef.: C, 33.77; H, 5.37. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{ClOsP}$ ber.: C, 34.04; H, 5.24%.) MS (70 eV): m/z 424 (73; M^+), 388 (22; $M^+ - \text{HCl}$). IR (KBr): $\nu(\text{OsH})$ 2010 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): δ 4.45 (s; 3H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 2.02 (s; 9H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 1.38 (d; $J(\text{PH}) = 10$ Hz; 9H; PMe_3), -8.95 (d; $J(\text{PH}) = 47$ Hz; 1H; OsH). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ -42.32 (s; d nach selektiver Entkopplung).

Darstellung von (Mes)OsH(PMe₃)I (14)

Analog wie für **13** beschrieben, unter Zusatz von ca. 400 mg NaI. Gelborange Kristalle. Ausbeute 73 mg (61%). (Gef.: C, 28.39; H, 4.27. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{IOsP}$ ber.: C, 28.02; H, 4.31%.) MS (70 eV): m/z 516 (100; M^+). IR (KBr): $\nu(\text{OsH})$ 2010 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): δ 4.52 (s; 3H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 2.14 (s; 9H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 1.50 (d; $J(\text{PH}) = 10$ Hz; 9H; PMe_3), -10.72 (d; $J(\text{PH}) = 47$ Hz; 1H; OsH). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ -51.06 (s; d nach selektiver Entkopplung).

*Darstellung von (Mes)OsH(P^{*i*}Pr₃)Cl (15)*

Eine Suspension von 80 mg **4** (0.15 mmol) in 8 ml Ethanol wird mit ca. 100 mg Na_2CO_3 (wasserfrei) versetzt und 4 h bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 10 ml Benzol extrahiert und der Extrakt im Vakuum auf ca. 2 ml eingengt. Nach Chromatographie an Al_2O_3 (neutral, Aktiv.-Stufe III) mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ (1/2) als Laufmittel und Abziehen des Solvens erhält man einen gelben Feststoff. Ausbeute 53 mg (71%). Die Verbindung **15** wurde bereits vorher ausgehend von **1** synthetisiert [17]; die Charakterisierung erfolgte daher durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

Darstellung von (Mes)OsH(PPh₃)Cl (16)

Analog wie für **15** beschrieben, ausgehend von 106 mg **3** (0.16 mmol) und ca. 100 mg Na_2CO_3 (wasserfrei). Bei der chromatographischen Aufarbeitung (Al_2O_3 , neutral, Aktiv.-Stufe III) eluiert man mit Benzol eine erste blassgelbe Fraktion, die eine geringe Menge (Mes)OsH₂(PPh₃) (**17**) enthält. Ebenfalls mit Benzol eluiert man noch eine zweite (gelbe) Fraktion, aus der nach Abziehen des Solvens ein gelber Feststoff isoliert wird. Ausbeute 60 mg (61%). (Gef.: C, 53.06; H, 4.77. $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{ClOsP}$ ber.: C, 53.24; H, 4.63%.) MS (70 eV): m/z 610 (4; M^+), 574 (4; $M^+ - \text{HCl}$). IR (KBr): $\nu(\text{OsH})$ 2020 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): δ 4.72 (s; 3H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 2.12 (s; 9H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 7.5 (m; 15H; PPh₃), -8.80 (d; $J(\text{PH}) = 46$ Hz; 1H; OsH).

NMR-spektroskopische Daten von **17**: ^1H -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): δ 4.77 (s; 3H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 2.13 (s; 9H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 7.4 (m; 15H; PPh_3), -11.03 (d; $J(\text{PH}) = 38$ Hz; 2H; OsH_2). ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 23.12 (s; t nach selektiver Entkopplung).

Darstellung von (Mes)OsH(DMSO)Cl (19)

Eine Suspension von 100 mg (0.22 mmol) **18** in 8 ml Benzol wird mit einem Überschuss an NaBH_4 (ca. 200 mg) und danach unter Rühren tropfenweise mit 0.3 ml Methanol versetzt. Es tritt zunächst ein Farbumschlag nach rot und anschließend (innerhalb von ca. 5 min) nach gelb ein. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 10 ml Benzol extrahiert und der Extrakt auf 1 ml eingeeengt. Das Konzentrat wird an Al_2O_3 (neutral, Aktiv-Stufe III) zuerst mit Benzol (1. Fraktion) und danach mit CH_2Cl_2 (2. Fraktion) chromatographiert. Aus der Zweiten Fraktion wird nach Abziehen des Solvens ein gelber, mikrokristalliner Feststoff isoliert. Ausbeute 57 mg (62%). (Gef.: C, 31.26; H, 4.70. $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{ClOOS}$ ber.: C, 31.09; H, 4.51%.) MS (70 eV): m/z 426 (2; M^+), 348 (4; $M^+ - \text{DMSO}$), 328 (6; (Mes)OsO $^+$). IR (KBr): $\nu(\text{OsH})$ 2020 cm^{-1} . ^1H -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): δ 4.55 (s; 3H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 3.18 (s; 3H; DMSO), 3.08 (s; 3H; DMSO), 2.08 (s; 9H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), -7.77 (s; 1H; OsH).

Darstellung von [(Mes)OsH₃(PMe₃)]BF₄ (21)

Eine Lösung von 39 mg (0.10 mmol) **20** in 3 ml Ether wird auf -78°C gekühlt und mit ca. 10 Tropfen etherischer HBF_4 -Lösung versetzt. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 42 mg (87%). (Gef.: C, 30.34; H, 4.98. $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{BF}_4\text{OsP}$ ber.: C, 30.26; H, 5.08%.) IR (KBr): $\nu(\text{OsH})$ 2095 cm^{-1} . ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ 6.27 (s; 3H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 2.58 (s; 9H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 1.72 (d; $J(\text{PH}) = 12.0$ Hz; 9H; PMe_3), -12.44 (d; $J(\text{PH}) = 18.0$ Hz; 3H; OsH_3). ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 36.2 MHz): δ -32.5 (s).

Darstellung von [(Mes)Os(PⁱPr₃)Cl]BF₄ (22)

Eine Lösung von 70 mg (0.14 mmol) **15** in 3 ml CH_2Cl_2 wird bei -78°C tropfenweise mit 1 ml etherischer HBF_4 -Lösung und danach mit 5 ml Ether versetzt. Man läßt den hellbeigen Niederschlag absitzen und pipettiert die überstehende Lösung ab. Der Rückstand wird fünfmal mit je 3 ml Ether gewaschen und nach Entfernen des Kältebades 2 h im Vakuum getrocknet. Dabei ändert sich die Farbe nach braun. Ausbeute 47 mg (58%). ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 90 MHz): δ 6.97 (s; 3H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 2.75 (m; 3H; PCH), 2.26 (s; 9H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 1.30 (dd; $J(\text{PH}) = 14.6$, $J(\text{HH}) = 7.3$ Hz; 18H; PCHCH_3). ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 36.2 MHz): δ 24.4 (s).

Darstellung von [(Mes)Os(CO)(PⁱPr₃)Cl]BF₄ (23a)

Eine Lösung von 50 mg (0.08 mmol) **22** in 10 ml CH_2Cl_2 wird bei -78°C für 5 min mit CO begast. Dabei hellt sich die Lösung auf. Sie wird nach Erwärmen auf Raumtemperatur auf ca. 4 ml eingeeengt und mit 10 ml Hexan versetzt. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, der abfiltriert, mit Ether und Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 43 mg (83%). Die Identifizierung erfolgt durch Spektrenvergleich mit **23b**.

Darstellung der Verbindungen [(Mes)Os(CO)(PR₃)Cl]PF₆ (23b, 24, 25)

Zu einer Lösung bzw. Suspension von 0.25 mmol **3**, **4** oder **12** in 7 ml Aceton wird unter ständigem Durchleiten eines schwachen CO-Stroms eine Lösung von 63 mg (0.25 mmol) AgPF₆ in 3 ml Aceton getropft und das Reaktionsgemisch 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Es bildet sich ein flockiger grauer Niederschlag; die Lösung färbt sich orangegelb. Man lässt den Niederschlag absitzen und filtriert die überstehende Lösung unter CO-Atmosphäre in 60 ml Ether. Dabei fällt ein hellgelber Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Ether und Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

[(Mes)Os(CO)(PⁱPr₃)Cl]PF₆ (**23b**). Ausbeute 121 mg (71%). (Gef.: C, 34.05; H, 5.30. C₁₉H₃₃ClF₆OOSp₂ ber.: C, 33.61; H, 4.90%.) IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1989 cm⁻¹. ¹H-NMR (Aceton-d₆, 200 MHz): δ 6.57 (s; 3H; C₆H₃Me₃), 2.86 (m; 3H; PCH), 2.59 (s; 9H; C₆H₃Me₃), 1.38 (dd; $J(\text{PH}) = 14.1$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz; 9H; PCHCH₃), 1.37 (dd; $J(\text{PH}) = 14.4$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz; 9H; PCHCH₃). ³¹P-NMR (Aceton-d₆, 36.2 MHz): δ 17.8 (s; PⁱPr₃), -145.4 (sept; PF₆).

[(Mes)Os(CO)(PMe₃)Cl]PF₆ (**24**). Ausbeute 112 mg (75%). (Gef.: C, 25.81; H, 3.59. C₁₃H₂₁ClF₆OOSp₂ ber.: C, 26.25; H, 3.56%.) IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1995 cm⁻¹. ¹H-NMR (Aceton-d₆, 90 MHz): δ 6.37 (s; 3H; C₆H₃Me₃), 2.63 (s; 9H; C₆H₃Me₃), 2.02 (d; $J(\text{PH}) = 11.8$ Hz; 9H; PMe₃). ³¹P-NMR (Aceton-d₆, 36.2 MHz): δ -31.9 (s; PMe₃), -145.5 (sept; PF₆).

[(Mes)Os(CO)(PPh₃)Cl]PF₆ (**25**). Ausbeute 137 mg (70%). (Gef.: C, 42.61; H, 3.34. C₂₈H₂₇ClF₆OOSp₂ ber.: C, 43.06; H, 3.48%.) IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 2010 cm⁻¹. ¹H-NMR (Aceton-d₆, 90 MHz): δ 7.60 (m; 15H; PPh₃), 6.13 (s; 3H; C₆H₃Me₃), 2.33 (s; 9H; C₆H₃Me₃). ³¹P-NMR (Aceton-d₆, 36.2 MHz): δ 0.1 (s; PPh₃), -145.3 (sept; PF₆).

Darstellung von [(Mes)Os(=C=CHMe)(PⁱPr₃)Cl]BF₄ (26)

Eine Lösung von 70 mg (0.12 mmol) **22** in 10 ml CH₂Cl₂ wird bei -78°C für 2 min mit Propin begast. Die Lösung färbt sich dabei intensiv rot. Nach Aufarbeitung, analog wie für **23a** beschrieben, erhält man ein dunkelrotes Öl. Ausbeute 69 mg (92%). IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1694 cm⁻¹. ¹H-NMR (CD₂Cl₂; 200 MHz): δ 6.15 (s; 3H; C₆H₃Me₃), 2.73 (m; 3H; PCH), 2.45 (m; AB₃-System; 4H; =CHMe), 2.39 (s; 9H; C₆H₃Me₃), 1.32 (dd; $J(\text{PH}) = 14.7$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz; 9H; PCHCH₃), 1.30 (dd; $J(\text{PH}) = 14.5$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz; 9H; PCHCH₃). ¹³C-NMR (CD₃NO₂, 50.2 MHz): δ 304.5 (d; $J(\text{PC}) = 15.0$ Hz; =C=C), 122.2 (d; $J(\text{PC}) = 3.0$ Hz; =C=C), 103.7 (s; CMe von C₆H₃Me₃), 98.7 (s; CH von C₆H₃Me₃), 28.2 (d; $J(\text{PC}) = 30.0$ Hz; PCH), 20.5 (d; $J(\text{PC}) = 2.0$ Hz; PCHCH₃), 20.3 (d; $J(\text{PC}) = 2.0$ Hz; PCHCH₃), 19.5 (s; CCH₃ von (C₆H₃Me₃), -0.1 (s; =CHCH₃). ³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 36.2 MHz): δ 14.7 (s).

Darstellung von (Mes)Os(C≡CMe)(PⁱPr₃)Cl (27)

Eine Lösung von 69 mg (0.11 mmol) **26** in 2 ml CH₂Cl₂ wird über Al₂O₃ (neutral, Aktiv.-Stufe V) mit CH₂Cl₂ als Laufmittel chromatographiert. Das Eluat wird vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand mit 12 ml Ether extrahiert und der Extrakt im Vakuum zur Trockne gebracht. Nach Umkristallisation aus Petrolether bei -78°C erhält man einen gelben Feststoff, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 42 mg (70%). (Gef.: C, 46.44; H, 6.80. C₂₁H₃₆ClOsP ber.: C, 46.27; H, 6.66%.) MS (70 eV): m/z 546 (2; M^+), 386 (8; $M^+ - \text{P}^i\text{Pr}_3$). IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$

2121 cm^{-1} . ^1H -NMR (C_6D_6 ; 90 MHz): δ 4.69 (s; 3H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 2.71 (m; 3H; PCH), 2.43 (d; $J(\text{PH}) = 2.4$ Hz; 3H; $\equiv\text{CCH}_3$), 2.01 (s; 9H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 1.26 (dd; $J(\text{PH}) = 12.8$, $J(\text{HH}) = 7.1$ Hz; 9H; PCHCH_3), 1.20 (dd; $J(\text{PH}) = 13.0$, $J(\text{HH}) = 7.1$ Hz; 9H; PCHCH_3). ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ -1.2 (s).

Darstellung von [(Mes)Os(=C=CHMe)(PMe'Bu₂)Cl]PF₆ (28)

Ein Gemisch von 150 mg (0.28 mmol) **5** und 70 mg (0.28 mmol) AgPF_6 wird bei -78°C mit einer Lösung von 20 μl (0.35 mmol) Propin in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch 15 min gerührt, die Lösung zur Abtrennung von AgCl über Filterflocken filtriert und das Filtrat zur Trockne gebracht. Der rote mikrokristalline Rückstand wird dreimal mit je 10 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 180 mg (94%). Λ 78 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$. (Gef.: C, 36.72; H, 5.61. $\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{ClF}_6\text{OsP}_2$ ber.: C, 36.40; H, 5.38%.) IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1690 cm^{-1} . ^1H -NMR (CD_3NO_2 , 90 MHz): δ 6.27 (s; 3H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 2.70 (m; 1H; $=\text{CHMe}$), 2.44 (m; 3H; $=\text{CHMe}$), 2.43 (s; 9H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 1.84 (d; $J(\text{PH}) = 9.9$ Hz; 3H; PCH_3), 1.39 (d; $J(\text{PH}) = 14.3$ Hz; 9H; P^iBu), 1.27 (d; $J(\text{PH}) = 14.3$ Hz; 9H; ^iBu). ^{31}P -NMR (CD_3NO_2 , 36.2 MHz): δ 23.0 (s; PMe^iBu_2), -145.55 (sept; PF_6).

Darstellung von (Mes)Os(C $\equiv$ CMe)(PMe'Bu₂)Cl (29)

Ausgehend von 138 mg (0.22 mmol) **28**, analog wie für **27** beschrieben. Nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan erhält man orangegelbe Kristalle. Ausbeute 22 mg (20%). IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2127 cm^{-1} . ^1H -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): δ 4.35 (s; 3H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 2.40 (d; $J(\text{PH}) = 3.0$ Hz; 3H; $\equiv\text{CCH}_3$), 2.00 (s; 9H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 1.73 (d; $J(\text{PH}) = 9.0$ Hz; 3H; PCH_3), 1.27 (d; $J(\text{PH}) = 12.0$ Hz; 9H; ^iBu), 1.13 (d; $J(\text{PH}) = 12.0$ Hz; 9H; ^iBu). ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 8.08 (s).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln, dem Fonds insbesondere für die Gewährung eines Doktorandenstipendiums (für S. Stahl). Der Hermann-Schlosser-Stiftung sind wir ebenfalls für die Gewährung eines Stipendiums (für W. Kohlmann) zu grossem Dank verpflichtet. Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich danken wir für die Massenspektren, Frau Dr. B. Strecker, Frau M.-L. Schäfer und Herrn D. Schneider für die NMR-Messungen, Frau U. Neumann und Herrn C.P. Kneis für die Ausführung der Elementaranalysen und der Degussa AG für mehrere wertvolle Chemikalienspenden.

Literatur

- 1 H. Werner, U. Brekau und M. Dziallas, *J. Organomet. Chem.*, 406 (1991) 237.
- 2 (a) A.H. Janowicz und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 352; 105 (1983) 3929; (b) M.J. Wax, J.M. Stryker, J.M. Buchanan, C.A. Kovac und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 1121; (c) A.H. Janowicz, R.A. Periana, J.M. Buchanan, C.A. Kovac, J.M. Stryker, M.J. Wax und R.G. Bergman, *Pure Appl. Chem.*, 56 (1984) 13.
- 3 (a) J.K. Hoyano und W.A.G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3723; (b) J.K. Hoyano, A.D. McMaster und W.A.G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 7190; (c) W.A.G. Graham, *J. Organomet. Chem.*, 300 (1986) 81.

- 4 H. Kletzin, Dissertation, Universität Würzburg, 1984.
- 5 (a) H. Werner und K. Roder, *J. Organomet. Chem.*, 281 (1985) C38; (b) H. Werner, H. Kletzin und K. Roder, *J. Organomet. Chem.*, 355 (1988) 401.
- 6 A. McCamley, R.N. Perutz, S. Stahl und H. Werner, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1721; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1690.
- 7 S. Stahl, Dissertation, Universität Würzburg, 1990.
- 8 M. Schulz, S. Stahl und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 394 (1990) 469.
- 9 S. Stahl und H. Werner, *Organometallics*, 9 (1990) 1876.
- 10 Für Synthese von Hydrido(mesitylen)osmium-Komplexen mit Isocyaniden als Liganden siehe: U. Wecker, Diplomarbeit, Universität Würzburg, 1990.
- 11 (a) M.A. Bennett, persönliche Mitteilung (29.1.1990); (b) M.A. Bennett und A.M.M. Weerasuria, *J. Organomet. Chem.*, 394 (1990) 481.
- 12 D.A. Tocher, R.O. Gould, T.A. Stephenson, M.A. Bennett, J.P. Ennett, T.W. Matheson, L. Sawyer und V.K. Shah, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 1571.
- 13 (a) S.D. Robinson und M.F. Uttley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1912; (b) A. Dobson, S.D. Robinson und M.F. Uttley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 370; (c) G.B. Deacon und R.J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, 33 (1980) 237.
- 14 P. Pertici, G. Vitulli, M. Paci und M. Porri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 1961.
- 15 M.A. Bennett, T.-N. Huang und J.L. Latten, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 189.
- 16 J.A. Cabeza und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 573.
- 17 (a) R.H. Crabtree und D.G. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 4126; (b) R.H. Crabtree und D.G. Hamilton, *Adv. Organomet. Chem.*, 28 (1988) 299; (c) G.J. Kubas, *Acc. Chem. Res.*, 21 (1988) 120; (d) R.H. Crabtree, *Acc. Chem. Res.*, 23 (1990) 95.
- 18 (a) M. Appel und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 319 (1987) C1. (b) N. Kuhn, H. Schumann, M. Winter und E. Zauder, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 111.
- 19 H. Werner und R. Werner, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3766.
- 20 B.K. Campion, R.H. Heyn und T.D. Tilley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 278.
- 21 (a) T. Arliguie, C. Border, B. Chaudret, J. Devillers und R. Poilblanc, *Organometallics*, 8 (1989) 1309; (b) D.M. Heinekey, N.G. Payne und C.D. Sofield, *Organometallics*, 9 (1990) 2643.
- 22 W. Knaup, Dissertation, Universität Würzburg, 1988.