

Reaktionen von $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})\text{Cl}_2]$ mit Alkyl-Grignardreagenzien: Ein einfacher Weg zu Carbonyl(olefin)osmium(0)-Komplexen *

Ulrich Wecker und Helmut Werner *

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland,
W-8700 Würzburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 12. August 1991)

Abstract

From $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})\text{Cl}_2]$ (**2**) and RMgX , both dialkylosmium(II) complexes $[(\text{Mes})\text{OsR}_2(\text{CO})]$ (**7**: $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; **10**: $\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$; **12**: $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$; **14**: $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$) and alkyl(halogeno)osmium(II) derivatives $[(\text{Mes})\text{OsR}(\text{CO})\text{X}]$ (**6**: $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{X} = \text{I}$; **9**: $\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$, $\text{X} = \text{I}$; **11**: $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$, $\text{X} = \text{I}$, **15**: $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{X} = \text{I}$; **16**: $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$, $\text{X} = \text{Br}$) have been prepared. It is shown that the type of Grignard reagent has a significant influence on the course of the reaction: whereas from **2** and $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgI}$, besides the dinuclear compound $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})\text{I}_2]$ (**8**) only the alkyl(iodo) complex **11** is formed, the corresponding reaction of **2** with $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgX}$ leads predominantly ($\text{X} = \text{Br}$) or exclusively ($\text{X} = \text{Cl}$) to the formation of the bis(isopropyl) derivative **12**. Stepwise treatment of $[(\text{Mes})\text{OsR}(\text{CO})\text{X}]$ (**6**, **9**, **11**, **15**, **16**) with AgBF_4 and Al_2O_3 gives the carbonyl(olefin)osmium(0) complexes $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})(\text{CH}_2=\text{CHR})]$ (**4**: $\text{R} = \text{H}$; **13**: $\text{R} = \text{CH}_3$, **17**: $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, **18**: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) in good to excellent yields. For **13**, **17** and **18**, a mixture of *exo/endo* isomers is obtained. Compounds **13** and **17** have also been prepared by hydride abstraction from $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO})]$ (**19**) or **7** with $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$, followed by deprotonation of the hydrido(olefin)osmium cation $[(\text{Mes})\text{OsH}(\text{CH}_2=\text{CHR})(\text{CO})]^+$ with either NaH or basic Al_2O_3 .

Zusammenfassung

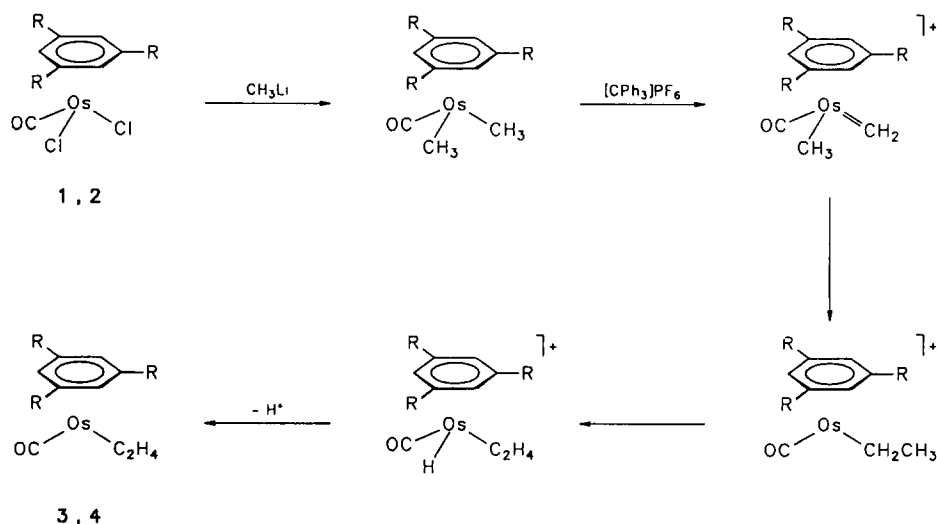
Ausgehend von $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})\text{Cl}_2]$ (**2**) und RMgX werden sowohl die Dialkylosmium(II)-Komplexe $[(\text{Mes})\text{OsR}_2(\text{CO})]$ (**7**: $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, **10**: $\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$; **12**: $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$; **14**: $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$) als auch die Alkyl(halogeno)osmium(II)-Derivate $[(\text{Mes})\text{OsR}(\text{CO})\text{X}]$ (**6**: $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{X} = \text{I}$; **9**: $\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$, $\text{X} = \text{I}$; **11**: $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$, $\text{X} = \text{I}$; **15**: $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{X} = \text{I}$; **16**: $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$, $\text{X} = \text{Br}$) dargestellt. Dabei zeigt sich, daß die Art des Grignardreagenzes einen deutlichen Einfluß auf den Reaktionsverlauf hat: Während aus **2** und $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgI}$ neben der Dinuclear-Verbindung $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})\text{I}_2]$ (**8**) nur der Alkyl(iodo)-Komplex **11** gebildet wird, entsteht bei der entsprechenden Reaktion von **2** mit $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgX}$ vorwiegend ($\text{X} = \text{Br}$) oder ausschließlich ($\text{X} = \text{Cl}$) das Bis(isopropyl)-Derivat **12**. Die schrittweise Umsetzung von $[(\text{Mes})\text{OsR}(\text{CO})\text{X}]$ (**6**, **9**, **11**, **15**, **16**) mit AgBF_4 und Al_2O_3 liefert die Carbonyl(olefin)osmium(0)-Komplexe $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})(\text{CH}_2=\text{CHR})]$ (**4**: $\text{R} = \text{H}$; **13**: $\text{R} = \text{CH}_3$; **17**: $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; **18**: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) in guter bis sehr guter Ausbeute. Im Fall von **13**, **17** und **18** wird ein *exo/endo*-

* Herrn Professor Joseph Grobe zum 60. Geburtstag gewidmet.

Isomerengemisch gebildet. Die Verbindungen **13** und **17** sind auch durch Hydridabspaltung aus $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO})]$ (**19**) oder **7** und $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$, gefolgt von Deprotonierung der Hydrido(olefin)osmium-Kationen $[(\text{Mes})\text{OsH}(\text{CH}_2=\text{CHR})(\text{CO})]^+$ mit NaH oder basischem Al_2O_3 erhältlich.

In vorangegangenen Arbeiten haben wir über die Synthese der Carbonyl-(ethen)osmium(0)-Komplexe $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ (**3**) und $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ (**4**) ($\text{Mes} = 1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$; Mesitylen) berichtet, wobei die Dichloroosmium(II)-Verbindungen $[(\text{Aren})\text{Os}(\text{CO})\text{Cl}_2]$ (**1**, **2**) als Ausgangssubstanzen dienten [1,2]. Diese wurden zunächst in die Dimethylmetall-Komplexe $[(\text{Aren})\text{Os}(\text{CH}_3)_2(\text{CO})]$ übergeführt, aus denen dann durch Abspaltung eines Hydridions und intramolekulare Umlagerung, gefolgt von einer $\beta\text{-H}$ -Verschiebung, die kationischen Hydrido-Verbindungen $[(\text{Aren})\text{OsH}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CO})]^+$ entstanden. Durch Deprotonierung waren schließlich die Zielmoleküle **3** und **4** erhältlich [1,2]. Der Benzolosmium-Komplex **3** konnte außerdem auch auf direktem Wege durch Reduktion von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{CO})\text{I}_2]$ mit zwei Äquivalenten $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ unter Ethen-Atmosphäre hergestellt werden [3].

Der mit der in Schema 1 gezeigten Mehrstufensynthese verbundene zeitliche Aufwand und die Eingrenzung auf Ethen als olefinischen Liganden veranlaßten uns, nach einer einfacheren und allgemeiner anwendbaren Methode zur Herstellung von Verbindungen des Typs $[(\text{Aren})\text{Os}(\text{CO})(\text{CH}_2=\text{CHR})]$ zu suchen. Zu Hilfe kam uns dabei die Beobachtung, daß bei der Reaktion von **2** mit $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{MgCl}$ neben dem erwarteten Produkt $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2(\text{CO})]$ auch der Cyclohexen-Komplex $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})(\text{C}_6\text{H}_{10})]$ gebildet wird, der bei der Umsetzung von **2** mit $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{MgBr}$ sogar ausschließlich entsteht [4]. Die Vermutung lag nahe, daß die Bildung von $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})(\text{C}_6\text{H}_{10})]$ aus **2** und $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{MgX}$ über $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{CO})\text{X}]$ als Zwischenstufe erfolgt und aus dieser unter Einwirkung von $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{MgX}$ HX eliminiert wird.



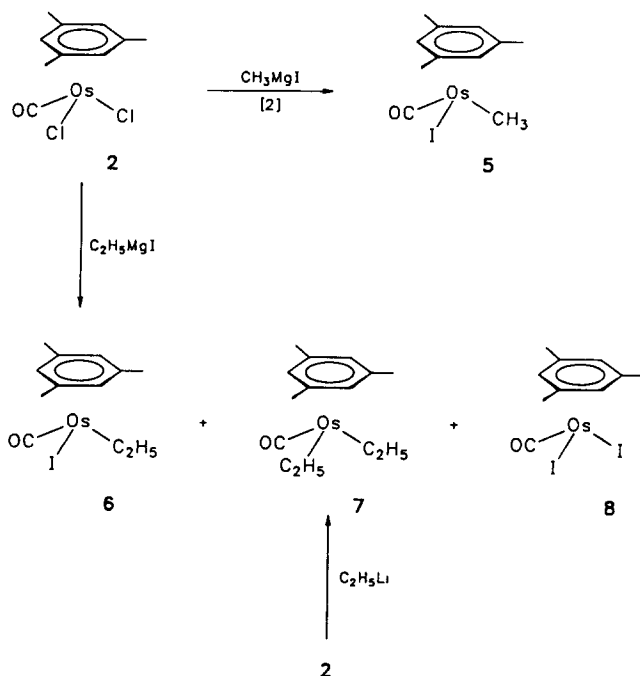
Schema 1 (1, 3: $\text{R} = \text{H}$; 2, 4: $\text{R} = \text{CH}_3$).

In der vorliegenden Arbeit zeigen wir, daß der Verlauf der Reaktion von **2** mit Alkyl-Grignardreagenzien RMgX in Abhängigkeit von R und X ganz allgemein sowohl zu Mono- als auch zu Dialkylosmium-Verbindungen (oder zu beiden) führt und aus den Monoalkyl-Verbindungen auf sehr einfache Weise die entsprechenden Olefinosmium(0)-Komplexe zugänglich sind.

Umsetzungen von $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})\text{Cl}_2]$ (**2**) mit Alkyl-Grignardreagenzien

Im Gegensatz zur Reaktion von **2** mit CH_3MgI , bei der als einziges Produkt der Iodo(methyl)-Komplex **5** (siehe Schema 2) isoliert wird [2], erhält man bei der Einwirkung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI}$ auf **2** neben dem Hauptprodukt **6** (Ausbeute 65%) auch die Diethyl-Verbindung **7** (17%) und den Diido-Komplex **8** (9%). Ihre Trennung gelingt durch Säulenchromatographie an Al_2O_3 . Die Komplexe **6**, **7** und **8** unterscheiden sich in ihrer Farbe, ihrer Löslichkeit und der Frequenz der CO-Valenzschwingung im IR-Spektrum, die entsprechend der höheren Elektronegativität von Iod im Vergleich zu Kohlenstoff in der Reihe $\mathbf{6} < \mathbf{7} < \mathbf{8}$ zunimmt. Die Diethyl-Verbindung **7** ist auch aus **2** und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ in sehr guter Ausbeute erhältlich.

Bei der Umsetzung von **2** mit $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgI}$ in Ether wird ebenfalls ein Gemisch von Diido-, Alkyl(iodo)- und Dialkyl-Verbindung, **8**, **9** und **10**, in Ausbeuten von 9, 15 und 73% gebildet. Mit $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgI}$ reagiert **2** in Ether dagegen nur zu **8** (54%) und dem Monoalkyl-Komplex **11** (38%). Die chromatographische Trennung bereitet auch hierbei keine Probleme. Ersetzt man die Iodo-Grignard-Verbindung $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgI}$ durch $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ oder $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgCl}$, so entsteht in ca. 50% Ausbeute ($\text{X} = \text{Br}$) oder ausschließlich ($\text{X} = \text{Cl}$) der Bis(isopropyl)osmium-Komplex **12**



Schema 2.

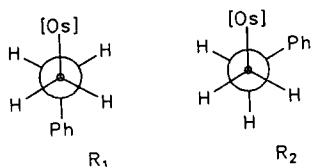


Fig. 1. Rotamere von Komplex 16, $[\text{Os}] = [(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})\text{Br}]$.

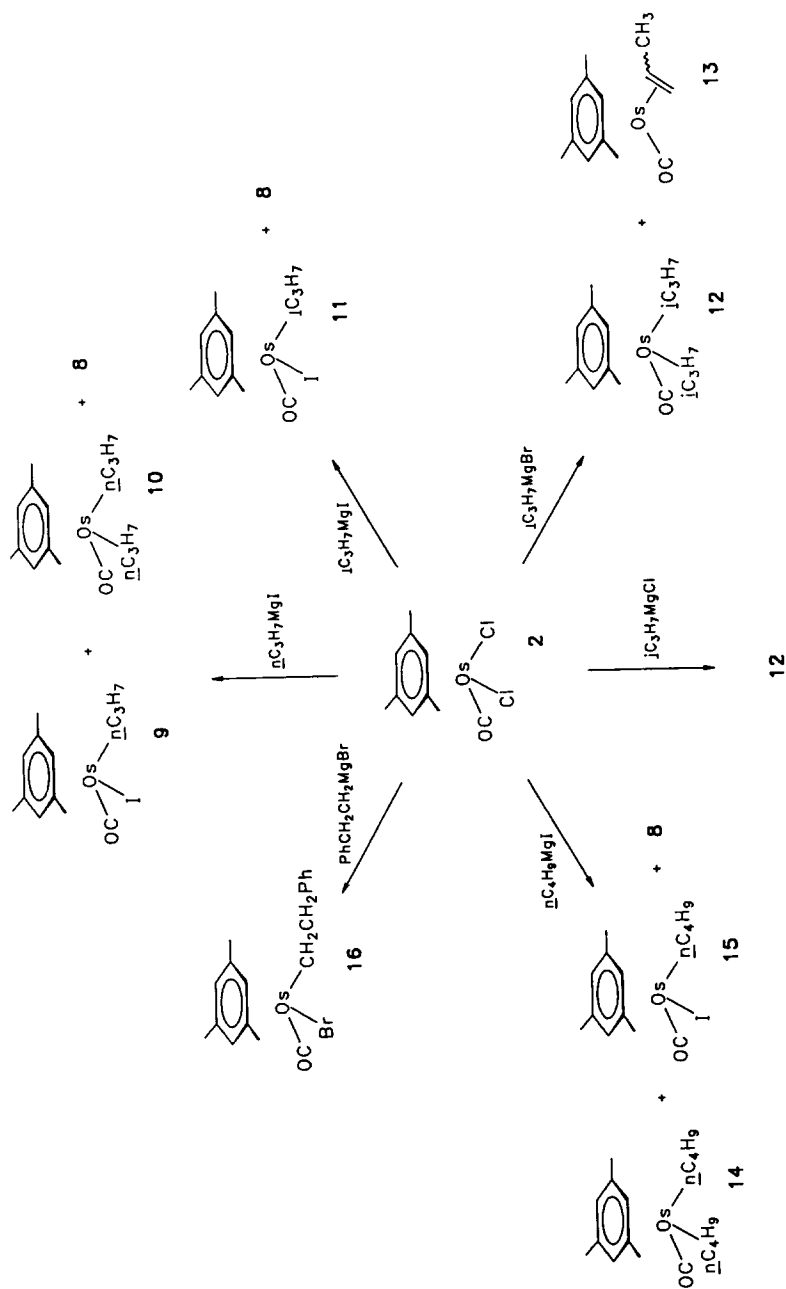
(siehe Schema 3). Bei der Reaktion von 2 mit $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ bildet sich außerdem die Carbonyl(propen)osmium(0)-Verbindung 13. Der damit nachgewiesene Einfluß des Halogens des Grignard-Reagenzes auf den Reaktionsverlauf bestätigt frühere Ergebnisse von Untersuchungen mit $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{MgX}$, die ebenso gezeigt hatten, daß bei Verwendung von $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{MgBr}$ der Olefin-Komplex als Hauptprodukt entsteht [4].

In Schema 3 sind ebenfalls die Resultate der Umsetzungen von 2 mit $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgI}$ und $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$ zusammengestellt. In beiden Fällen resultiert vorwiegend (Ausbeute 65 bzw. 71%) die Alkyl(halogeno)-Verbindung 15 bzw. 16; für $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$ werden außerdem in geringer Menge der Diiodo- und der Di-*n*-butyl-Komplex, 8 und 14, gebildet. Ihre Zusammensetzung ist ebenso wie diejenige von 6, 7, 9–13, sowie 15 und 16 durch Elementaranalysen und Massenspektren gesichert. Interessanterweise lassen sich für 16 zwei Rotamere (im Verhältnis 3/1) nachweisen, die sich in ihren ^1H -NMR-Spektren geringfügig unterscheiden. Ihre wahrscheinliche Struktur, symbolisiert durch die Newman-Projektionen, ist in Fig. 1 angegeben. Ähnliche Rotamere von Organometallkomplexen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{L}_n\text{MCH}_2\text{R}$ ($\text{L}_n\text{M} = (\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{PPh}_3)$, $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{PPh}_3)\text{Br}$) wurden schon früher von Baird et al. [5] nachgewiesen und an Hand ihrer ^1H -NMR-Daten charakterisiert.

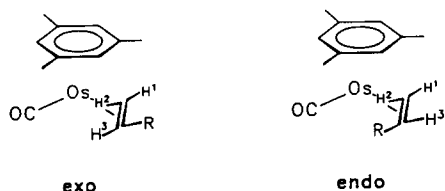
Synthese der Carbonyl(olefin)-Komplexe

Die in Schema 1 gezeigte, koordinativ ungesättigte Zwischenstufe $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{C}_2\text{H}_5\text{XCO})]^+$ läßt sich — für Aren = Mesitylen — auch aus 6 durch Abspaltung des Iodids mit AgBF_4 erzeugen. Sie lagert vermutlich sehr rasch in das Kation $[(\text{Mes})\text{OsH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{XCO})]^+$ um, dessen Umsetzung mit NaH die Neutralverbindung 4 liefert [2].

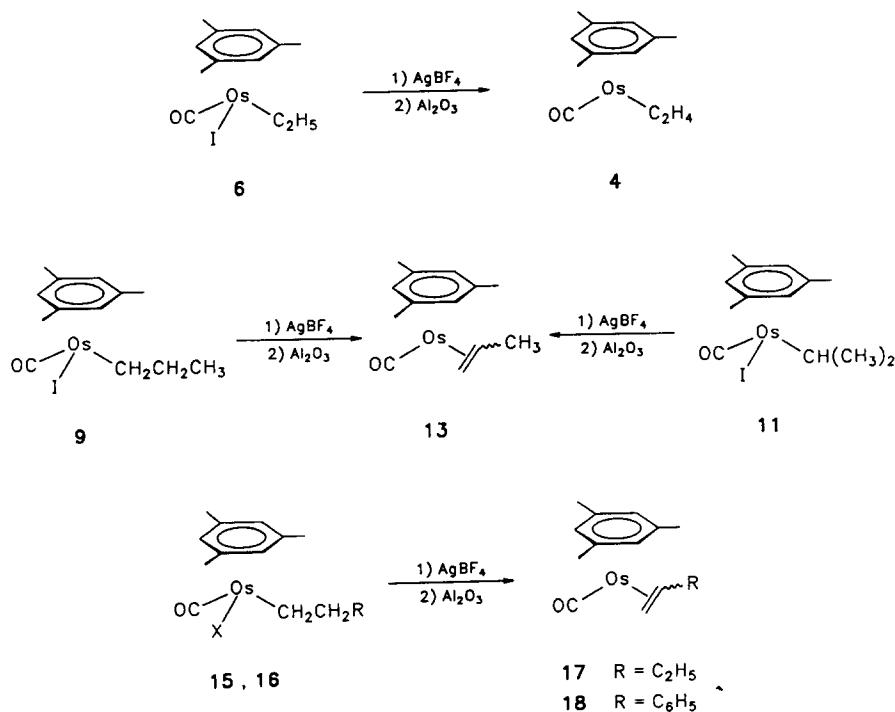
Die Deprotonierung von $[(\text{Mes})\text{OsH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{XCO})]^+$ gelingt auch problemlos mit basischem Al_2O_3 , so daß die Darstellung des Carbonyl(ethen)-Komplexes als Eintopfsynthese durchgeführt werden kann. Löst man den nach Einwirkung von AgBF_4 auf 6 erhaltenen Rückstand in Dichlormethan und chromatographiert die Lösung an Al_2O_3 (basisch, Aktiv.-Stufe III), so eluiert man direkt eine gelbe Zone, aus der die Verbindung 4 in 88% Ausbeute isoliert wird. Ganz analog sind die Komplexe 13, 17 und 18 mit Propen, 1-Buten und Styrol als olefinische Liganden erhältlich (siehe Schema 4). Bei der Synthese von 13 macht es keinen Unterschied, ob man von der *n*-Propyl- oder der *i*-Propylosmium-Verbindung, 9 oder 11, ausgeht; die Ausbeute beträgt in jedem Fall mehr als 90%. Als Zwischenstufe entsteht dabei wahrscheinlich das Kation $[(\text{Mes})\text{OsH}(\text{CH}_2=\text{CHCH}_3\text{XCO})]^+$, von dem ein Analogon der Zusammensetzung $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{OsH}(\text{CH}_2=\text{CHCH}_3\text{XCO})]^+$ (isoliert als PF_6^- -Salz) bekannt ist [6].



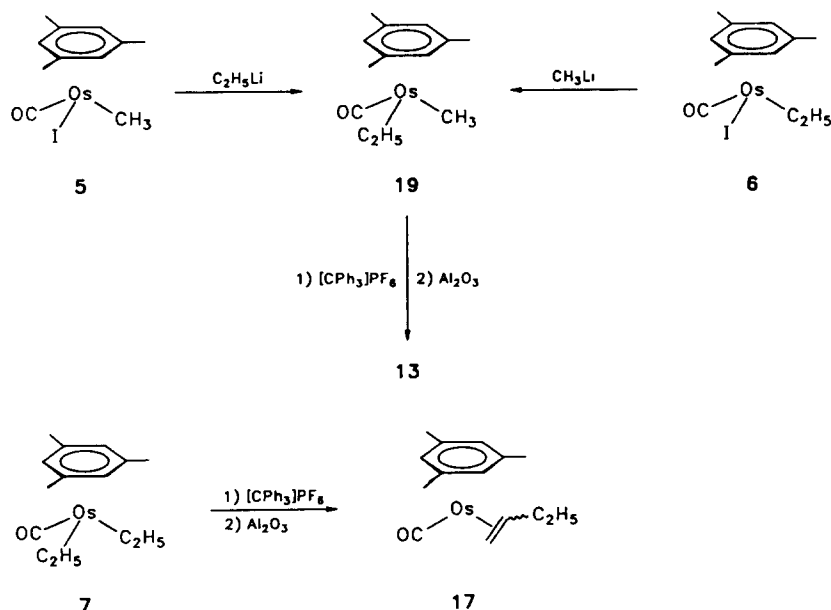
Scheme 3.

Fig. 2. Strukturvorschlag für *exo* / *endo*-Isomere von **13**, **17** und **18**.

Bei der Umwandlung der Alkyl(halogeno)-Verbindungen **9**, **11**, **15** und **16** in die Olefin-Komplexe **13**, **17** und **18** bilden sich jeweils zwei Isomere, die sich in der Stellung des Substituenten R (CH_3 , C_2H_5 oder C_6H_5) zum Rest des Moleküls unterscheiden. Dies ist in Fig. 2 skizziert. Das *exo* / *endo*-Verhältnis hängt von R ab und beträgt für **13** 3/1, für **17** 7/1 und für **18** 1/2. Die ^1H -NMR-Spektren der Isomere unterscheiden sich vor allem in der Lage der Signale der olefinischen Protonen H^1 , H^2 und H^3 , deren chemische Verschiebung z.B. für **13-exo** δ 2.06, 1.78 und 2.00, für **13-endo** dagegen δ 2.41, 1.00 und 2.81 beträgt. Die Zuordnung gelingt durch ein $2\text{D-}^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-Spektrum; sie macht sich neben den unterschiedlichen Intensitätsverhältnissen der Signale der beiden Isomere auch die größere *trans*- als *cis*-Kopplung der Olefinprotonen zunutze. Versuche zur Trennung der Isomere durch Chromatographie oder fraktionierende Kristallisation sind nicht gelungen. Es sei noch erwähnt, daß auch bei der Darstellung des Propeniridium-Komplexes $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)(\text{P}^i\text{Pr}_3)]$ [7] ein Gemisch von *exo*- und



Schema 4.



Schema 5.

endo-Isomeren, bei der Synthese der Cyclohexen-Verbindung [(Mes)Os(CO)C₆H₁₀] jedoch nur das *endo*-Isomere erhalten wurde [4]. Eine Umlagerung von **13-*exo*** in **13-*endo*** oder umgekehrt findet weder bei mehrtägigem Rühren bei Raumtemperatur noch beim Erwärmen auf 80°C in Benzol statt.

Die Olefin-Komplexe **13** und **17** können ähnlich wie **3** und **4** [1,2] auf alternativem Wege auch aus den Dialkylosmium-Verbindungen **19** und **7** durch schrittweise Hydridabspaltung und Deprotonierung hergestellt werden. Bei der Darstellung von **17** aus **7** entstehen noch weitere isomeren Butenkomplexe als Nebenprodukte (für genauere Angaben siehe Exp. Teil). Das vorher noch nicht beschriebene Ethyl(methyl)-Derivat **19**, ein gelber luftempfindlicher Feststoff, ist entweder aus **5** und C₂H₅Li oder aus **6** und CH₃Li, jeweils in Ether als Lösungsmittel, erhältlich (siehe Schema 5). Die Bildung von **13** aus **19** und [CPh₃]PF₆ verläuft erwartungsgemäß über die kationische Zwischenverbindung [(Mes)OsH(CH₂=CHCH₃)(CO)]⁺, die ebenso wie der Neutralkomplex **13** wahrscheinlich in Form eines *exo*/*endo*-Isomerengemisches vorliegt. Das Auftreten von zwei Hydridsignalen im Hochfeldbereich des ¹H-NMR-Spektrums bei δ -12.3 und -13.0 stützt diese Annahme. Die Deprotonierung des Kations ist, wie oben schon erwähnt, sowohl mit NaH in THF als auch mit basischem Al₂O₃ möglich, wobei die zweite Methode von Vorteil ist.

Ebenso wie **4** [2,8] ist auch die Propen-Verbindung **13** photochemisch aktiv. Bei der UV-Bestrahlung bei -85°C in Toluol-*d*₈ bilden sich zwei Produkte, die vermutlich die *E*/*Z*-Isomere des Hydrido(propenyl)-Komplexes [(Mes)OsH(CH=CHCH₃)(CO)] sind [9]. Mit der Optimierung ihrer Synthese und der genauen Charakterisierung sind wir zur Zeit noch beschäftigt. Die relevanten NMR-Daten stimmen recht gut mit denen des Triisopropyl-phosphan-Derivates [(C₆H₆)OsH(CH=CHCH₃)(P^{*i*}Pr₃)] überein, das kürzlich von uns durch Umsetzung von [(C₆H₆)Os(C≡CCH₃)(P^{*i*}Pr₃)I] mit NaBH₄ synthetisiert wurde [10].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon in Schlenkrohrtechnik durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen **2** und **5** wurden nach Literaturangabe hergestellt [2]. NMR-Spektren wurden mit den Geräten Varian EM 360 L, Bruker AC 200 und Bruker WM 400, IR-Spektren mit dem Gerät Perkin-Elmer 1420 und Massenspektren mit dem Varian-Gerät CH7 MAT aufgenommen.

*Darstellung von [(Mes)Os(C₂H₅)(CO)I] (**6**) und [(Mes)Os(C₂H₅)₂(CO)] (**7**)*

Eine Suspension von 205 mg **2** (0.50 mmol) in 10 ml Ether wird bei -78°C mit einer äquimolaren Menge C₂H₅MgI in Ether versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und 30 min gerührt. Zur Zerstörung von noch vorhandenem Grignard-Reagenz setzt man eine Spatelspitze Al₂O₃ zu und entfernt danach das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird in 2 ml Benzol/Dichlormethan (1/1) gelöst und die Lösung an Al₂O₃ (basisch, Aktiv.-Stufe III) chromatographiert. Mit Hexan als Laufmittel wird eine gelbe, mit Benzol eine orangefarbene und mit CH₂Cl₂ eine rote Zone eluiert. Aus diesen drei Fraktionen erhält man nach Abziehen des betreffenden Solvens einen gelben, einen orangegelben und einen roten Feststoff, die den Verbindungen **7**, **6** und **8** entsprechen. **8** (Ausbeute 26 mg = 9%) wurde IR-spektroskopisch durch Vergleich mit einer authentischen Substanzprobe [11] charakterisiert.

6: Ausbeute 160 mg (65%); Zers. Pkt. 130°C . (Gef.: C, 29.33; H, 3.52. C₁₂H₁₇IOOs ber.: C, 29.15; H, 3.47%). MS (70 eV): m/z 496 (5; M^{+}), 467 (9; $M^{+} - \text{C}_2\text{H}_5$), 439 (25; $M^{+} - \text{CO} - \text{C}_2\text{H}_5$), 369 (7; $M^{+} - \text{I}$), 340 (5; $M^{+} - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{I}$), 312 (3; (Mes)Os⁺). IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO})$ 1957 cm⁻¹. ¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): δ 4.37 (s; 3H; C₆H₃Me₃), 3.14 (m; 1H von OsCH₂), 1.84 (s; 9H; C₆H₃Me₃), 1.80 (m; 4H; 1H von OsCH₂ und 3H von CH₂CH₃). ¹³C-NMR (C₆D₆, 100 MHz): δ 181.2 (s; CO), 105.9 (s; CCH₃ von C₆H₃Me₃), 85.5 (s; CH von C₆H₃Me₃), 25.6 (s; CH₂CH₃), 19.4 (s; CH₃ von C₆H₃Me₃), -9.2 (s; CH₂CH₃).

7: Ausbeute 33 mg (17%); Zers. Pkt. 72°C . (Gef.: C, 42.69; H, 5.48. C₁₄H₂₂OOs ber.: C, 42.41; H, 5.59%). MS (70 eV): m/z 398 (34; M^{+}), 369 (31; $M^{+} - \text{C}_2\text{H}_5$), 341 (93; $M^{+} - \text{CO} - \text{C}_2\text{H}_5$), 340 (40; (Mes)Os(CO)⁺), 312 (13; (Mes)Os⁺). IR (Hexan): $\nu(\text{CO})$ 1937 cm⁻¹. ¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): δ 4.29 (s; 3H; C₆H₃Me₃), 1.77 (m; 8H; je 1H von OsCH₂ und je 3H von CH₂CH₃), 1.75 (s; 9H; C₆H₃Me₃), 1.65 (m; 2H; je 1H von OsCH₂).

Die Darstellung von **7** gelingt auch wie folgt: Eine Suspension von 225 mg **2** (0.55 mmol) in 20 ml Benzol wird bei 5°C mit 2 ml einer 1.0-molaren Lösung von C₂H₅Li in Ether versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch 3 h gerührt, danach auf ca. 1/3 des Volumens eingeeengt und das Konzentrat mit einer Spatelspitze Al₂O₃ versetzt. Das Solvens wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand in 2 ml Benzol gelöst und die Lösung an Al₂O₃ (basisch, Aktiv.-Stufe III) chromatographiert. Mit Hexan eluiert man eine gelbe Zone, aus der **7** als gelber, mikrokristalliner Feststoff isoliert wird. Ausbeute 168 mg (77%).

*Darstellung von [(Mes)Os(n-C₃H₇)(CO)I] (**9**) und [(Mes)Os(n-C₃H₇)₂(CO)] (**10**)*

Analog wie für **6** und **7** beschrieben, ausgehend von 205 mg **2** (0.50 mmol) und einer äquimolaren Menge n-C₃H₇MgI. Man isoliert gelbe (**10**) bzw. orangegelbe (**9**) Kristalle. Außerdem entsteht der Komplex **8** in einer Ausbeute von 9%.

9: Ausbeute 185 mg (73%); Zers. Pkt. 105°C. (Gef.: C, 30.97; H, 3.74. $C_{13}H_{19}IOOs$ ber.: C, 30.71; H, 3.77%). MS (70 eV): m/z 510 (12; M^+), 467 (25; $M^+ - C_3H_7$), 439 (84; $M^+ - CO - C_3H_7$), 383 (40; $M^+ - I$), 355 (2; $M^+ - I - CO$), 340 (8; (Mes)Os(CO) $^+$), 312 (7; (Mes)Os $^+$). IR (CH_2Cl_2): $\nu(CO)$ 1957 cm^{-1} . 1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz): δ 4.32 (s; 3H; $C_6H_3Me_3$), 3.11 (m; 1H von $OsCH_2$), 1.90 (m; 1H von CH_2CH_3), 1.80 (s; 9H; $C_6H_3Me_3$), 1.77 (m; 1H von $OsCH_2$), 1.52 (m; 1H von CH_2CH_3), 1.12 (dd, $J(HH)$ 7.5 und 7.0 Hz; 3H von CH_2CH_3). ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100 MHz): δ 181.0 (s; CO), 105.6 (s; CCH_3 von $C_6H_3Me_3$), 85.3 (s; CH von $C_6H_3Me_3$), 34.6 (s; CH_2CH_3), 20.8 (s; CH_2CH_3), 19.3 (s; CH_3 von $C_6H_3Me_3$), 1.7 (s; $OsCH_2$).

10: Ausbeute 32 mg (15%); Zers. Pkt. 54°C. (Gef.: C, 45.53; H, 6.33. $C_{16}H_{26}OOs$ ber.: C, 45.26; H, 6.17%). MS (70 eV): m/z 426 (31; M^+), 398 (1; $M^+ - CO$), 383 (25; $M^+ - C_3H_7$), 355 (3; $M^+ - CO - C_3H_7$), 340 (48; (Mes)Os(CO) $^+$), 312 (3; (Mes)Os $^+$). IR (Hexan): $\nu(CO)$ 1937 cm^{-1} . 1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz): δ 4.32 (s; 3H; $C_6H_3Me_3$), 1.87 (m; 2H, je 1H von $OsCH_2$), 1.74 (s; 9H; $C_6H_3Me_3$), 1.57 (m; 6H; je 1H von $OsCH_2$ und je 2H von CH_2CH_3), 1.22 (dd; $J(HH) = 7.0$ und 6.5 Hz; 6H; CH_2CH_3).

*Darstellung von [(Mes)Os(*i*-C₃H₇)(CO)I] (11)*

Analog wie für **6** beschrieben, ausgehend von 205 mg **2** (0.50 mmol) und einer äquimolaren Menge $i-C_3H_7MgI$. Bei der chromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches eluiert man mit Benzol eine orangefarbene und mit CH_2Cl_2 eine rote Zone; die letztere enthält den Komplex **8** (Ausbeute 159 mg = 54%). Aus der mit Benzol eluierten Fraktion wird nach Abziehen des Solvens ein orangegelber Feststoff isoliert. Ausbeute 96 mg (38%); Zers. Pkt. 105°C. (Gef.: C, 30.17; H, 3.62. $C_{13}H_{19}IOOs$ ber.: C, 30.71; H, 3.77%). MS (70 eV): m/z 510 (1; M^+), 467 (4; $M^+ - C_3H_7$), 439 (11; $M^+ - CO - C_3H_7$), 383 (3; $M^+ - I$), 312 (1; (Mes)Os $^+$). IR (CH_2Cl_2): $\nu(CO)$ 1957 cm^{-1} . 1H -NMR (C_6D_6 , 200 MHz): δ 4.33 (s; 3H; $C_6H_3Me_3$), 3.30 (qq; $2 \times J(HH)$ 7.0 Hz; 1H; $OsCH$), 2.03 (d; $J(HH)$ 7.0 Hz; 3H; $OsCHCH_3$), 1.95 (d; $J(HH)$ 7.0 Hz; 3H; $OsCHCH_3$), 1.85 (s; 9H; $C_6H_3Me_3$).

*Darstellung von [(Mes)Os(*i*-C₃H₇)₂(CO)] (12)*

Analog wie für **7** beschrieben, ausgehend von 205 mg **2** (0.50 mmol) und einer äquimolaren Menge $i-C_3H_7MgCl$. Bei der chromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches eluiert man mit Hexan eine gelbe Zone, die nach Abziehen des Solvens einen gelben mikrokristallinen Feststoff liefert. Ausbeute 161 mg (76%); Zers. Pkt. 74°C. (Gef.: C, 45.19; H, 6.38. $C_{16}H_{26}OOs$ ber.: C, 45.26; H, 6.17%). MS (70 eV): m/z 426 (0.4; M^+), 383 (1; $M^+ - C_3H_7$), 340 (1; $M^+ - 2 C_3H_7$). IR (Hexan): $\nu(CO)$ 1935 cm^{-1} . 1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz): δ 4.30 (s; 3H; $C_6H_3Me_3$), 2.43 (qq; $2 \times J(HH)$ 7.1 Hz; 2H; $OsCH$), 1.76 (s; 9H; $C_6H_3Me_3$), 1.74 (d; $J(HH)$ 7.1 Hz; 6H; $OsCHCH_3$), 1.66 (d; $J(HH)$ 7.1 Hz; 6H; $OsCHCH_3$).

Darstellung von 12 und [(Mes)Os(CO)(CH₂=CHCH₃)] (13)

Analog wie für **7** beschrieben, ausgehend von 205 mg **2** (0.50 mmol) und einer äquimolaren Menge $i-C_3H_7MgBr$. Bei der chromatographischen Aufarbeitung eluiert man zuerst mit Hexan und danach mit Hexan/Benzol (1/1) zwei gelbe Zonen. Die mit Hexan erhaltene Fraktion liefert nach Abziehen des Solvens den Komplex **12** (Ausbeute 99 mg = 47%). Aus der mit Hexan/Benzol eluierten

Fraktion isoliert man ein blaßgelbes Pulver, das aus Hexan (25...–78°C) umkristallisiert wird. Laut ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum besteht die Substanz aus 2 Isomeren, **13-exo** und **13-endo**, im Verhältnis 3/1. Eine Trennung der Isomeren ist weder durch Säulenchromatographie noch durch fraktionierende Kristallisation gelungen. Ausbeute 93 mg (49%); Zers. Pkt. 93°C. (Gef.: C, 40.63; H, 4.38. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{OOs}$ ber.: C, 41.04; H, 4.77%). MS (70 eV): m/z 382 (2; M^+), 354 (1; $M^+ - \text{CO}$), 340 (2; $M^+ - \text{C}_3\text{H}_6$), 312 (2; (Mes)Os $^+$). IR(Hexan): $\nu(\text{CO})$ 1916 cm^{-1} .

13-exo: ^1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz): δ 4.52 (s; 3H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 2.21 (d; $J(\text{HH})$ 5.9 Hz; 3H; = CHCH_3), 2.06 (dd; $J(\text{HH})$ 9.2 und 1.7 Hz; 1H; H^1), 2.00 (ddq; $J(\text{HH})$ 9.2, 7.4 und 5.9 Hz; 1H; H^3), 1.90 (s; 9H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 1.78 (dd; $J(\text{HH})$ 7.4 und 1.7 Hz; 1H; H^2); für Zuordnung der olefinischen Protonen siehe Fig. 2. ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100 MHz): δ 182.9 (s; CO), 96.1 (s; CCH_3 von $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 82.5 (s; CH von $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 27.2 (s; = CHCH_3), 25.0 (s; = CHCH_3), 18.9 (s; = CH_2), 18.6 (s; CH_3 von $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$).

13-endo: ^1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz): δ 4.65 (s; 3H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 2.81 (ddq; $J(\text{HH})$ 9.1, 8.6 und 6.2 Hz; 1H; H^3), 2.41 (dd; $J(\text{HH})$ 8.6 und 2.0 Hz; 1H; H^1), 1.92 (s; 9H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 1.67 (d; $J(\text{HH})$ 6.2 Hz; 3H; = CHCH_3), 1.00 (dd; $J(\text{HH})$ 9.1 und 2.0 Hz; 1H; H^2); für Zuordnung der olefinischen Protonen siehe Fig. 2. ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100 MHz): δ 181.8 (s; CO), 95.8 (s; CCH_3 von $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 82.4 (s; CH von $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 25.6 (s; = CHCH_3), 24.1 (s; = CHCH_3), 19.0 (s; = CH_2), 18.9 (s; CH_3 von $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$).

Darstellung von [(Mes)Os(*n*-C₄H₉)₂(CO)] (**14**) und [(Mes)Os(*n*-C₄H₉)(CO)I] (**15**)

Analog wir für **6** und **7** beschrieben, ausgehend von 205 mg **2** (0.50 mmol) und einer äquimolaren Menge *n*-C₄H₉MgI. Bei der chromatographischen Aufarbeitung erhält man 3 Fraktionen, aus welchen ein gelber (**14**), ein orangegelber (**15**) und ein roter Feststoff (**8**) isoliert werden. Ausbeute an **8** = 26 mg (9%).

14: Ausbeute 40 mg (18%); Zers. Pkt. 44°C. (Gef.: C, 48.01; H, 6.88. $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{OOs}$ ber.: C, 47.76; H, 6.68%). MS (70 eV): m/z 454 (29; M^+), 397 (25; $M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$), 340 (100; $M^+ - 2 \text{ C}_4\text{H}_9$), 312 (9; (Mes)Os $^+$). IR (Hexan): $\nu(\text{CO})$ 1936 cm^{-1} . ^1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz): δ 4.32 (s; 3H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 1.92 (m; 2H; je 1H von OsCH₂), 1.76 (s; 9H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 1.55 (m; 10H; je 1H von OsCH₂ und 8H von -CH₂CH₂CH₃), 1.10 (dd; $J(\text{HH})$ = 7.5 und 7.0 Hz; 6H; CH₂CH₃).

15: Ausbeute 169 mg (65%); Zers. Pkt. 101°C. (Gef.: C, 32.48; H, 4.17. $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{IOOs}$ ber.: C, 32.19; H, 4.05%). MS (70 eV): m/z 524 (13; M^+), 467 (19; $M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$), 439 (74; $M^+ - \text{CO} - \text{C}_4\text{H}_9$), 397 (41; $M^+ - \text{I}$), 340 (8; (Mes)Os(CO) $^+$), 312 (4; (Mes)Os $^+$). IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO})$ 1957 cm^{-1} . ^1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz): δ 4.41 (s; 3H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 3.11 (m; 1H; 1H von OsCH₂), 1.92 (m; 1H; 1H von OsCH₂CH₂), 1.86 (s; 9H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 1.79 (m; 1H; 1H von OsCH₂), 1.49 (m; 3H; 1H von OsCH₂CH₂ und 2H von CH₂CH₃), 1.04 (dd; $J(\text{HH})$ 7.5 und 7.0 Hz; 3H; CH₂CH₃). ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100 MHz): δ 181.0 (s; CO), 105.6 (s; CCH_3 von $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 85.2 (s; CH von $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 44.0 (s; CH₂CH₃ von C₄H₉), 29.2 (s; CH₂CH₂CH₃ von C₄H₉), 19.3 (s; CH₃ von $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 14.3 (s; CH₃ von C₄H₉), –1.4 (s; OsCH₂ von C₄H₉).

Darstellung von [(Mes)Os(CH₂CH₂Ph)(CO)Br] (**16**)

Analog wie für **6** beschrieben, ausgehend von 205 mg **2** (0.50 mmol) und einer äquimolaren Menge PhCH₂CH₂MgBr. Bei der chromatographischen Aufar-

beutung eluiert man mit Benzol eine orangefarbene Fraktion, aus der nach Abziehen des Solvens orangegelbe Kristalle isoliert werden. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liegen zwei Rotamere R_1 und R_2 (siehe Fig. 1) im Verhältnis 3/1 vor. Ausbeute 209 mg (80%); Zers. Pkt. 134°C . (Gef.: C, 41.24; H, 3.94. $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{BrOOS}$ ber.: C, 41.30; H, 4.04%). MS (70 eV): m/z 524 (0.1; M^+), 445 (0.2; $\text{M}^+ - \text{Br}$), 4.19 (0.3; $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$), 417 (0.4; $\text{M}^+ - \text{CO} - \text{Br}$), 391 (1; $\text{M}^+ - \text{CO} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$), 340 (1; $(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})^+$), 312 (1; $(\text{Mes})\text{Os}^+$). IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 1960 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ von R_1 (C_6D_6 , 400 MHz): δ 7.33 (m; 2H von C_6H_5), 7.23 (m; 2H von C_6H_5), 7.11 (m; 1H von C_6H_5), 4.25 (s; 3H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 3.40 (m; 1H von CH_2), 3.06 (m; 1H von CH_2), 2.93 (m; 1H von CH_2), 2.25 (m; 1H von CH_2), 1.71 (s; 9H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$). $^1\text{H-NMR}$ von R_2 (C_6D_6 , 400 MHz): δ 7.33 (m; 2H von C_6H_5), 7.23 (m; 2H von C_6H_5), 7.11 (m; 1H von C_6H_5), 4.23 (s; 3H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 3.42 (m; 1H von CH_2), 3.03 (m; 1H von CH_2), 2.90 (m; 1H von CH_2), 2.33 (m; 1H von CH_2), 1.67 (s; 9H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$).

Darstellung von $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ (4) aus 6

Eine Lösung von 100 mg 6 (0.20 mmol) in 3 ml Aceton wird bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von 42 mg AgBF_4 (0.22 mmol) in 3 ml Aceton versetzt. Nach 15 min Rühren wird das Solvens im Vakuum entfernt, der Rückstand in 2 ml CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (basisch, Aktiv.-Stufe III) chromatographiert. Man eluiert mit CH_2Cl_2 eine gelbe Fraktion, die nach Abziehen des Lösungsmittels einen blaßgelben Feststoff liefert. Ausbeute 64 mg (88%). Die Charakterisierung erfolgt durch Spektrenvergleich mit einer authentischen Probe [2].

Darstellung von $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})(\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]$ (13) aus 9 oder 11

Analog wie für 4 beschrieben, ausgehend von 0.20 mmol 9 oder 11. Man isoliert einen blaßgelben Feststoff, der durch Spektrenvergleich mit einer aus 2 hergestellten Probe (siehe oben) als 13 (*endo* / *exo* = 3/1) charakterisiert wird. Ausbeute 72 bzw. 69 mg (95 bzw. 91%).

Darstellung von $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})(\text{CH}_2=\text{CHC}_2\text{H}_5)]$ (17) aus 15

Analog wie für 4 beschrieben, ausgehend von 105 mg 15 (0.20 mmol). Man isoliert einen blaßgelben Feststoff, der laut $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren die Isomere 17-*exo* und 17-*endo* im Verhältnis 7/1 enthält. Eine Trennung durch Säulenchromatographie oder fraktionierende Kristallisation gelang nicht. Ausbeute 70 mg (88%); Zers. Pkt. 108°C . (Gef.: C, 42.59; H, 5.07. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{OOS}$ ber.: C, 42.62; H, 5.11%). MS (70 eV): m/z 396 (71; M^+), 368 (17; $\text{M}^+ - \text{CO}$), 340 (83; $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$), 312 (61; $(\text{Mes})\text{Os}^+$). IR (Hexan): $\nu(\text{CO})$ 1908 cm^{-1} .

17-*exo*: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): δ 4.57 (s; 3H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 2.53 (m; 1H von CH_2CH_3), 2.08 (dd; $J(\text{HH})$ 9.0 und 1.7 Hz; 1H; H^1), 1.93 (s; 9H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 1.83 (m; 1H von CH_2CH_3), 1.74 (dd; $J(\text{HH})$ 7.5 und 1.7 Hz; 1H; H^2), 1.30 (dd; $J(\text{HH})$ 7.2 und 7.0 Hz; 3H; CH_2CH_3), Signal von H^3 bei ca. δ 1.93 wird von Signal der $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$ -Protonen verdeckt; für Zuordnung der olefinischen Protonen siehe Fig. 2. $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100 MHz): δ 183.3 (s; CO), 96.9 (s; CCH_3 von $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 83.4 (s; CH von $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 38.0 (s; $=\text{CHC}_2\text{H}_5$), 32.9 (s; CH_2CH_3), 19.9 (s; CH_2CH_3), 19.7 (s; CH_3 von $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 18.6 (s; $=\text{CH}_2$).

17-*endo*: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): δ 4.68 (s; 3H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 2.68 (m; 1H; H^3), 2.33 (dd; $J(\text{HH})$ 8.5 und 1.8 Hz; 1H; H^1), 1.94 (s; 9H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 1.24 (dd;

$J(\text{HH})$ 7.2 und 6.8 Hz; 3H; CH_2CH_3), 1.00 (m; 1H von CH_2CH_3), 0.95 (dd; $J(\text{HH})$ 9.2 und 1.8 Hz; 1H; H^2), Signal von 1H von CH_2CH_3) bei ca. δ 1.94 wird von Signal der $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$ -Protonen verdeckt; für Zuordnung der olefinischen Protonen siehe Fig. 2. ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100 MHz): δ 182.8 (s; CO), 96.6 (s; CCH_3 von $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 83.5 (s; CH von $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 35.4 (s; $=\text{CHC}_2\text{H}_5$), 33.9 (s; CH_2CH_3), 20.1 (s; CH_2CH_3), 19.5 (s; CH_3 von $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 18.3 (s; $=\text{CH}_2$).

Darstellung von $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})(\text{CH}_2=\text{CHPh})]$ (**18**) aus **16**

Analog wie für **4** beschrieben, ausgehend von 105 mg **16** (0.20 mmol). Man isoliert einen blaßgelben Feststoff, der laut ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren die Isomere **18-exo** und **18-endo** im Verhältnis 1/2 enthält. Eine Trennung durch Säulenchromatographie oder fraktionierende Kristallisation gelang nicht. Ausbeute 71 mg (80%); Zers. Pkt. 124°C . (Gef.: C, 48.45; H, 4.42. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Os}$ ber.: C, 48.85; H, 4.56%). MS (70 eV): m/z 444 (17; M^+), 416 (27; $M^+ - \text{CO}$), 367 (1; $M^+ - \text{C}_6\text{H}_5$), 340 (12; $(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})^+$), 312 (11; $(\text{Mes})\text{Os}^+$). IR (Hexan): $\nu(\text{CO})$ 1925 cm^{-1} .

18-exo: ^1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz): δ 7.35 (d; $J(\text{HH})$ 7.2 Hz; 2H; *ortho*-H von C_6H_5), 7.27 (dd; $J(\text{HH})$ 7.6 und 7.2 Hz; 2H; *meta*-H von C_6H_5), 6.97 (t, $J(\text{HH})$ 7.6 Hz; 1H; *para*-H von C_6H_5), 4.45 (s; 3H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 3.27 (dd; $J(\text{HH})$ 9.5 und 8.0 Hz; 1H; H^3), 2.83 (dd; $J(\text{HH})$ 9.5 und 3.0 Hz; 1H; H^1), 1.89 (s; 9H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 1.82 (dd; $J(\text{HH})$ 8.0 und 3.0 Hz; 1H; H^2), für Zuordnung der olefinischen Protonen siehe Fig. 2. ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100 MHz): δ 181.9 (s; CO), 150.8 (s; *ipso*-C von C_6H_5), 128.2, 126.1, 123.6 (jeweils s; $\text{C}^2\text{--C}^6$ von C_6H_5), 97.8 (s; CCH_3 von $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 83.4 (s; CH von $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 33.4 (s; $=\text{CHPh}$), 19.5 (s; CH_3 von $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 13.6 (s; $=\text{CH}_2$).

18-endo: ^1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz): δ 7.12 (dd; $J(\text{HH})$ 7.5 und 7.3 Hz; 2H; *meta*-H von C_6H_5), 6.97 (d; $J(\text{HH})$ 7.5 Hz; 2H; *ortho*-H von C_6H_5), 6.88 (t; $J(\text{HH})$ 7.3 Hz; 1H; *para*-H von C_6H_5), 4.53 (s; 3H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 4.09 (dd; $J(\text{HH})$ 9.8 und 8.3 Hz; 1H; H^3), 2.44 (dd; $J(\text{HH})$ 8.3 und 3.3 Hz; 1H; H^1), 1.93 (dd; $J(\text{HH})$ 9.8 und 3.3 Hz; 1H; H^2), 1.65 (s; 9H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$). ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100 MHz): δ 182.3 (s; CO), 149.8 (s; *ipso*-C von C_6H_5), 128.1, 125.2, 123.1 (jeweils s; $\text{C}^2\text{--C}^6$ von C_6H_5), 98.8 (s; CCH_3 von $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 84.3 (s; CH von $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 32.3 (s; $=\text{CHPh}$), 18.7 (s; CH_3 von $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 11.8 (s; $=\text{CH}_2$).

Darstellung von $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO})]$ (**19**)

Eine Lösung von 100 mg **6** (0.20 mmol) in 5 ml Benzol wird bei 5°C mit 0.5 ml einer 1.0-molaren Lösung von CH_3Li in Ether versetzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog wie oben für **7** beschrieben. Man erhält einen gelben Feststoff. Ausbeute 66 mg (86%); Zers. Pkt. 92°C . (Gef.: C, 40.91; H, 5.33. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{Os}$ ber.: C, 40.82; H, 5.27%). MS (70 eV): m/z 384 (17; M^+), 355 (15; $M^+ - \text{C}_2\text{H}_5$), 340 (13; $(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})^+$), 327 (17; $M^+ - \text{CO} - \text{C}_2\text{H}_5$), 312 (4; $(\text{Mes})\text{Os}^+$). IR (Hexan): $\nu(\text{CO})$ 1943 cm^{-1} . ^1H -NMR (C_6D_6 , 200 MHz): δ 4.27 (s; 3H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 1.77 (m; 3H; CH_2CH_3), 1.75 (s; 9H; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 1.68 (m; 2H; CH_2CH_3), 0.77 (s; 3H, OsCH_3).

Die Darstellung von **19** gelingt ebenfalls ausgehend von 190 mg **5** (0.40 mmol) und 0.45 ml einer 1.0-molaren Lösung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ in Ether. Durchführung und Aufarbeitung analog wie oben beschrieben. Ausbeute 136 mg (89%).

Darstellung von [(Mes)Os(CO)(CH₂=CHCH₃)] (13) aus 19

Eine Lösung von 100 mg **19** (0.26 mmol) in 4 ml Ether wird bei –78°C tropfenweise mit einer Lösung von 97 mg [CPh₃]PF₆ (0.25 mmol) in 4 ml CH₂Cl₂ versetzt. Nach dem Erwärmen wird die Lösung noch 30 min gerührt und danach auf die Hälfte des Volumens eingeeengt. Nach Zugabe von 10 ml Hexan zu dem Konzentrat bildet sich ein grauweißer Niederschlag, der von der überstehenden Lösung getrennt und fünfmal mit je 5 ml Ether sowie zweimal mit je 5 ml Hexan gewaschen wird. Der Feststoff wird in 8 ml THF gelöst und die Lösung unter Rühren mit einem Überschuß NaH (ca. 150 mg) versetzt. Nach 90 min wird das Solvens im Vakuum abgezogen und der Rückstand dreimal mit je 10 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht. Man erhält einen blaßgelben Feststoff, der durch Spektrenvergleich als **13** (*exo/endo* = 3/1) identifiziert wird. Ausbeute 67 mg (68%).

Die Aufarbeitung kann auch wie folgt durchgeführt werden: Der grauweiße Niederschlag wird in 2 ml CH₂Cl₂ gelöst und die Lösung an Al₂O₃ (basisch, Aktiv.-Stufe III) chromatographiert. Mit Hexan/Benzol (1/1) eluiert man eine gelbe Fraktion, die nach Abziehen des Solvens **13** liefert. Ausbeute 74 mg (75%).

Darstellung von [(Mes)Os(CO)(CH₂=CHC₂H₅)] (17) aus 7

Analog wie oben für **13** beschrieben, ausgehend von 96 mg **7** (0.24 mmol) und 93 mg [CPh₃]PF₆ (0.24 mmol). Man isoliert einen blaßgelben Feststoff, der laut Spektrenvergleich **17** als Hauptprodukt enthält. Daneben entstehen noch andere isomere Butenosmiumkomplexe, die weder durch Säulenchromatographie noch durch fraktionierende Kristallisation abgetrennt werden können. Ausbeute 70 mg (74%).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347) und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügig gewährte Unterstützung, dem Fonds insbesondere für ein Doktorandenstipendium (für U. Wecker). Unser Dank gilt außerdem Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich für Massenspektren, Frau M.L. Schäfer für NMR-Messungen und Frau U. Neumann und Herrn C.P. Kneis für Elementaranalysen. Der Degussa AG sind wir für mehrere wertvolle Chemikalienspenden zu besonderem Dank verbunden.

Literatur

- 1 (a) K. Roder und H. Werner, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 719, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 686, (b) K. Roder und H. Werner, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 833
- 2 S. Stahl und H. Werner, *Organometallics*, 9 (1990) 1876
- 3 H. Werner und K. Roder, *J. Organomet. Chem.*, 367 (1989) 339
- 4 H. Werner, S. Stahl und M. Schulz, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 707
- 5 J. Thomson, W. Keeney, M.C. Baird und W.F. Reynolds, *J. Organomet. Chem.*, 40 (1972) 205
- 6 R. Werner und H. Werner, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 2074
- 7 M. Dziallas, A. Hohn und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 330 (1987) 207
- 8 A. McCamley, R.N. Perutz, S. Stahl und H. Werner, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1721, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1690
- 9 (a) U. Wecker, Diplomarbeit Universität Würzburg 1990; (b) U. Wecker, R.N. Perutz und H. Werner, unveröffentlichte Untersuchungen (1991).
- 10 (a) R. Weinand und H. Werner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1145, (b) H. Werner, R. Weinand, W. Knaup, K. Peters und H.G. von Schnering, *Organometallics*, im Druck
- 11 H. Werner, S. Stahl und W. Kohlmann, *J. Organomet. Chem.*, 409 (1991) 285