

abhängigen ^1H -NMR-Spektren geht eine Rotationsbarriere von $15.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ hervor. Diese Orientierung ist nach einem Vergleich mit den analogen Komplexen $[(\text{RO})_2(\text{R}'\text{N})\text{W}=\text{CHR}']$ zu erwarten^[12]. Man kann daher auch für das 2-Butin von einer ähnlichen Koordinationsweise ausgehen. Gegenwärtig untersuchen wir die weitere Reaktivität von **3**.

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten wurden unter N_2 im Handschuhkasten oder unter Ar in Schlenk-Gefäßen durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Na-Benzophenon getrocknet und zweimal destilliert. Alle isolierten Verbindungen ergaben zufriedenstellende CH-Analysen.

1: In ein gläsernes Druckgefäß, das 8.53 g (18.1 mmol) $[(\text{rBuNH})_2\text{W}(=\text{NrBu})_2]$ und 7.85 g (36.3 mmol) (silox)H enthält, wurden bei -78°C 50 mL Benzol kondensiert. Das Gemisch wurde 3 d bei 90°C gerührt und anschließend ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Gelegentlich mußte weiteres (silox)H ($\approx 2 \text{ g}$) zugegeben und länger erhitzt ($\approx 1 \text{ d}$) werden. Das Benzol wurde abdestilliert, Hexan zugesetzt, filtriert und die Lösung auf -78°C gekühlt. Auf diese Weise wurden 11.04 g (81%) farbloses, mikrokristallines **1** erhalten. ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.26$ (s, 54 H , silox), 1.42 (s, 18 H , tBu); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 23.94$ (SiC), 30.21 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 33.79 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 66.50 (NC). IR (Nujol): $\nu(\text{W}=\text{N}) = 1215, 1245 \text{ cm}^{-1}$.

2: In ein gläsernes Druckgefäß, das 6.87 g (9.08 mmol) **1** enthält, wurden bei -196°C 30 mL Benzol und anschließend 27.24 mmol HCl-Gas kondensiert. Das Gemisch wurde 3.5 d bei 110°C gerührt; Benzol und überschüssiges HCl wurden abdestilliert, 50 mL Hexan hinzugegeben, filtriert, und die Lösung auf -78°C gekühlt; es wurden 5.47 g (88%) blaßgelbes, kristallines **2** erhalten. ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.28$ (s, 9 H , tBu), 1.34 (s, 54 H , silox); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 24.82$ (SiC), 30.28 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 30.48 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 75.23 (NC). IR (Nujol): $\nu(\text{W}=\text{N}) = 1280 \text{ cm}^{-1}$.

3: In einen Kolben mit 3.10 g (4.10 mmol) **2** und 440 mg (19.1 mmol) Mg-Staub wurden bei -78°C 25 mL Diethylether kondensiert. Die Lösung wurde 7 h bei 25°C gerührt und der Ether abdestilliert. Der Rückstand, ein krustiger grüner Feststoff, wurde mit 25 mL Hexan versetzt; nach Filtration und Kühlen der Lösung auf -78°C wurden 2.57 g (91%) smaragdgrünes **3** erhalten. ^1H -NMR (C_6D_{12}): $\delta = 1.15$ (s, 54 H , silox), 1.74 (s, 9 H , tBu). IR (Nujol): $\nu(\text{W}=\text{N}) = 1295 \text{ cm}^{-1}$.

4: In ein gläsernes Druckgefäß, das 448 mg (0.653 mmol) **3** enthält, wurden bei -196°C 10 mL Hexan und anschließend 0.656 mmol Ethylen einkondensiert. Die Lösung wurde 1 h bei 25°C gerührt und auf -78°C abgekühlt. Es wurden 208 mg (45%) orangefarbenes, mikrokristallines **4** erhalten. ^1H -NMR (C_6D_{12}): $\delta = 1.14$ (s, 54 H , silox), 1.32 (s, 18 H , tBu), 1.64 (br m, 2 H , $\text{HHC}=\text{CHH}$), 2.83 (br m, 2 H , $\text{HHC}=\text{CHH}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_{12}): $\delta = 23.36$ (SiC), 30.31 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 31.09 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 52.51 (C_2H_4). IR (Nujol): $\nu(\text{W}=\text{N}) = 1295 \text{ cm}^{-1}$.

5: In ein gläsernes Druckgefäß mit 598 mg (0.872 mmol) **3** wurden bei -78°C 8 mL Hexan und anschließend $\approx 3 \text{ mL}$ (60 mmol) 2-Butin kondensiert. Die braune Lösung wurde 1.5 h bei 25°C gerührt, filtriert und auf 0°C gekühlt. Man erhielt 215 mg (33%) farbloses **5**. ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.17$ (s, 18 H , tBu), 1.29 (s, 54 H , silox), 2.59 (t, $J(\text{WH}) = 5 \text{ Hz}$, 6 H , Me_2); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 20.83$ (Me_2), 23.77 (SiC), 30.50 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 32.99 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 68.34 (NC), 199.73 ($\text{C}\equiv\text{C}$). IR (Nujol): $\nu(\text{W}=\text{N}) = 1281 \text{ cm}^{-1}$.

Eingegangen am 27. November 1990 [Z 4295]

CAS-Registry-Nummern:

1, 132912-03-9; **2**, 132912-04-0; **3**, 132912-05-1; **4**, 132912-01-7; **5**, 132912-02-8; $[(\text{rBuNH})_2\text{W}(=\text{NrBu})_2]$, 132912-06-2.

- [1] D. R. Neithamer, R. E. LaPointe, R. A. Wheeler, D. S. Richeson, G. D. Van Duyne, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 9056.
- [2] J. T. Anhaus, T. P. Kee, M. H. Schofield, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 1642.
- [3] Komplexe mit vierfach koordiniertem Wolfram: a) D. S. Williams, M. H. Schofield, J. T. Anhaus, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 6728; b) R. H. Cayton, M. H. Chisholm, D. L. Clark, C. E. Hammond, *ibid.* **111** (1989) 2751.
- [4] W. A. Nugent, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 777.
- [5] a) M. Weidenbruch, H. Pesel, W. Peter, R. Steichen, *J. Organomet. Chem.* **141** (1977) 9; b) W. M. Dexheimer, L. Spialter, L. D. Smithson, *ibid.* **102** (1975) 21.
- [6] W. A. Nugent, J. M. Mayer: *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York 1988.
- [7] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55093, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] a) D. R. Neithamer, L. Párkányi, J. F. Mitchell, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 4421; b) D. R. Neithamer, *Dissertation*, Cornell

University 1989; c) Katharine J. Covert, *Dissertation*, Cornell University 1990.

- [9] R. E. LaPointe, P. T. Wolczanski, G. D. Van Duyne, *Organometallics* **4** (1985) 1810.
- [10] Alternative Betrachtungsweise: B. D. Steffey, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Polyhedron* **9** (1990) 963.
- [11] A. J. Nielson, P. C. Ware, *Polyhedron* **9** (1990) 603.
- [12] R. R. Schrock, R. T. DePue, J. Feldman, K. B. Yap, D. C. Yang, W. M. Davis, L. Park, M. DiMare, M. Schofield, J. Anhaus, E. Walborsky, E. Evitt, C. Krüger, P. Betz, *Organometallics* **9** (1990) 2262.

Ein stabiler Os^0 -16-Elektronen-Komplex: Synthese und Struktur von $[\text{OsCl}(\text{NO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ **

Von Helmut Werner*, Annette Michenfelder
und Michael Schulz

Professor Siegfried Hünig zum 70. Geburtstag gewidmet

Bei verschiedenen homogen-katalytischen Prozessen spielen d^8 -Metallkomplexe mit 16-Elektronen-Konfiguration, z. B. der Wilkinson-Katalysator $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ oder die bei der Oxo-Synthese aktive Zwischenstufe $[\text{HCo}(\text{CO})_3]$, eine entscheidende Rolle^[1]. Während von den d^8 -Systemen Rh^I , Ir^I , Ni^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} und Au^{III} zahlreiche Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{ML}_4]$ (L = einzähniger Ligand) bekannt sind^[2], konnte ein entsprechender, bei Normalbedingungen stabiler Osmium(0)-Komplex bisher nicht isoliert werden. Wir berichten hier über Synthese und Reaktivität von $[\text{OsCl}(\text{NO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ **1** als erstem, strukturell gesicherten $[\text{OsL}_4]$ -Komplex^[3].

Die 18-Elektronen-Verbindung $[\text{OsCl}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3]$, die von Roper et al. synthetisiert^[5] und unter anderem für die Herstellung von Carben-, Schwefeldioxid und Dischwefeloxid-Komplexen verwendet wurde^[5,6], reagiert bei Raumtemperatur mit Überschuß Triisopropylphosphan unter vollständiger Verdrängung der PPh_3 -Liganden nahezu quantitativ zu **1**^[7]. Die ^1H -NMR-Daten (ein Dublett von virtuellen Triplets für die PCHCH_3 -Protonen) weisen auf eine quadratisch-planare Konfiguration mit *trans*-ständigen $\text{P}i\text{Pr}_3$ -Liganden hin. Diese Aussage wird durch die Röntgenstrukturanalyse^[8] bestätigt [Winkel $^\circ$: $\text{P}-\text{Os}-\text{N}$ $89.8(2)$, $\text{P}-\text{Os}-\text{Cl}$ $90.53(5)$, $\text{N}-\text{Os}-\text{Cl}$ $178.7(3)$, $\text{Os}-\text{N}-\text{O}$ $179.5(6)$]. Wie sich bereits aus Raumgruppe und Zellinhalt ergibt, liegt das Os-Atom auf dem kristallographischen Symmetriezentrum, woraus eine 1:1-Fehlordnung der Cl- und NO-Liganden resultiert. Durch die Fehlordnung sind die Abstände Os-Cl, Os-N und N-O mit einer relativ hohen Unsicherheit behaftet, die in den Standardabweichungen nicht zum Ausdruck kommt. Fehlordnungsphänomene dieses Typs sind offenbar charakteristisch für quadratisch-planare Komplexe der Zusammensetzung *trans*- $[\text{MCl}(\text{L})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$, wie die Strukturanalysen von $[\text{RhCl}(\text{O}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ^[9], $[\text{RhCl}(\text{N}_2)(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ^[9,10], $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ^[11] und $[\text{IrCl}(\text{SO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ^[12] zeigen.

Im Gegensatz zur isoelektronischen Verbindung *trans*- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ ^[13] reagiert **1** nicht nur mit Lewis-Säuren, sondern auch mit Lewis-Basen. Die bisher durchgeführten Reaktionen, die den elektronisch und koordinativ ungesättigten Charakter des Osmiumkomplexes sehr gut dokumentieren, sind in Schema 1 zusammengefaßt. Der Übergang

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. A. Michenfelder, Dipl.-Chem. M. Schulz, Institut für Anorganische Chemie der Universität Am Hubland, W-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 347), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG gefördert.