

abhängigen  $^1\text{H}$ -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<sup>[12]</sup>. 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  $\text{N}_2$  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  $8.53 \text{ g}$  ( $18.1 \text{ mmol}$ )  $[(\text{tBuNH})_2\text{W}(\text{=NtBu})_2]$  und  $7.85 \text{ g}$  ( $36.3 \text{ mmol}$ ) (silox)H enthielt, wurden bei  $-78^\circ\text{C}$   $50 \text{ mL}$  Benzol kondensiert. Das Gemisch wurde  $3 \text{ d}$  bei  $90^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend  $^1\text{H}$ -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  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Auf diese Weise wurden  $11.04 \text{ g}$  (81%) farbloses, mikrokristallines **1** erhalten.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.26$  (s,  $54 \text{ H}$ , silox),  $1.42$  (s,  $18 \text{ H}$ ,  $\text{tBu}$ );  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 23.94$  ( $\text{SiC}$ ),  $30.21$  ( $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ),  $33.79$  ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ),  $66.50$  ( $\text{NC}$ ). IR (Nujol):  $\nu(\text{W=N}) = 1215$ ,  $1245 \text{ cm}^{-1}$ .
- 2:** In ein gläsernes Druckgefäß, das  $6.87 \text{ g}$  ( $9.08 \text{ mmol}$ ) **1** enthielt, wurden bei  $-196^\circ\text{C}$   $30 \text{ mL}$  Benzol und anschließend  $27.24 \text{ mmol}$  HCl-Gas kondensiert. Das Gemisch wurde  $3.5 \text{ d}$  bei  $110^\circ\text{C}$  gerührt; Benzol und überschüssiges HCl wurden abdestilliert,  $50 \text{ mL}$  Hexan hinzugegeben, filtriert, und die Lösung auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt; es wurden  $5.47 \text{ g}$  (88%) blaßgelbes, kristallines **2** erhalten.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.28$  (s,  $9 \text{ H}$ ,  $\text{tBu}$ ),  $1.34$  (s,  $54 \text{ H}$ , silox);  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 24.82$  ( $\text{SiC}$ ),  $30.28$  ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ),  $30.48$  ( $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ),  $75.23$  ( $\text{NC}$ ). IR (Nujol):  $\nu(\text{W=N}) = 1280 \text{ cm}^{-1}$ .
- 3:** In einen Kolben mit  $3.10 \text{ g}$  ( $4.10 \text{ mmol}$ ) **2** und  $440 \text{ mg}$  ( $19.1 \text{ mmol}$ ) Mg-Staub wurden bei  $-78^\circ\text{C}$   $25 \text{ mL}$  Diethylether kondensiert. Die Lösung wurde  $7 \text{ h}$  bei  $25^\circ\text{C}$  gerührt und der Ether abdestilliert. Der Rückstand, ein krustiger grüner Feststoff, wurde mit  $25 \text{ mL}$  Hexan versetzt; nach Filtration und Kühlen der Lösung auf  $-78^\circ\text{C}$  wurden  $2.57 \text{ g}$  (91%) smaragdgrünes **3** erhalten.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_{12}$ ):  $\delta = 1.15$  (s,  $54 \text{ H}$ , silox),  $1.74$  (s,  $9 \text{ H}$ ,  $\text{tBu}$ ). IR (Nujol):  $\nu(\text{W=N}) = 1295 \text{ cm}^{-1}$ .
- 4:** In ein gläsernes Druckgefäß, das  $448 \text{ mg}$  ( $0.653 \text{ mmol}$ ) **3** enthielt, wurden bei  $-196^\circ\text{C}$   $10 \text{ mL}$  Hexan und anschließend  $0.656 \text{ mmol}$  Ethylen einkondensiert. Die Lösung wurde  $1 \text{ h}$  bei  $25^\circ\text{C}$  gerührt und auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Es wurden  $208 \text{ mg}$  (45%) orangefarbene, mikrokristallines **4** erhalten.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_{12}$ ):  $\delta = 1.14$  (s,  $54 \text{ H}$ , silox),  $1.32$  (s,  $18 \text{ H}$ ,  $\text{tBu}$ ),  $1.64$  (br m,  $2 \text{ H}$ ,  $\text{HHC=CCH}$ ),  $2.83$  (br m,  $2 \text{ H}$ ,  $\text{HHC=CCH}$ );  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_{12}$ ):  $\delta = 23.36$  ( $\text{SiC}$ ),  $30.31$  ( $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ),  $31.09$  ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ),  $52.51$  ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ). IR (Nujol):  $\nu(\text{W=N}) = 1295 \text{ cm}^{-1}$ .
- 5:** In ein gläsernes Druckgefäß mit  $598 \text{ mg}$  ( $0.872 \text{ mmol}$ ) **3** wurden bei  $-78^\circ\text{C}$   $8 \text{ mL}$  Hexan und anschließend  $\approx 3 \text{ mL}$  ( $60 \text{ mmol}$ ) 2-Butin kondensiert. Die braune Lösung wurde  $1.5 \text{ h}$  bei  $25^\circ\text{C}$  gerührt, filtriert und auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Man erhielt  $215 \text{ mg}$  (33%) farbloses **5**.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_{12}$ ):  $\delta = 1.17$  (s,  $18 \text{ H}$ ,  $\text{tBu}$ ),  $1.29$  (s,  $54 \text{ H}$ , silox),  $2.59$  (t,  $J(\text{WH}) = 5 \text{ Hz}$ ,  $6 \text{ H}$ ,  $\text{Me}_2$ );  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 20.83$  ( $\text{Me}_2$ ),  $23.77$  ( $\text{SiC}$ ),  $30.50$  ( $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ),  $32.99$  ( $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ),  $68.34$  ( $\text{NC}$ ),  $199.73$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ). IR (Nujol):  $\nu(\text{W=N}) = 1281 \text{ cm}^{-1}$ .

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;  $[(\text{tBuNH})_2\text{W}(\text{=NtBu})_2]$ ; 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. Neithammer, *Dissertation*, Cornell University 1989; c) Katharine J. Covert, *Dissertation*, Cornell University 1990.

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. DiMarc, M. Schofield, J. Anhaus, E. Walborsky, E. Evitt, C. Krüger, P. Betz, *Organometallics* **9** (1990) 2262.

### Ein stabiler Os<sup>0</sup>-16-Elektronen-Komplex: Synthese und Struktur von $[\text{OsCl}(\text{NO})(\text{PiPr}_3)_2]^{**}$

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<sup>[1]</sup>. Während von den  $d^8$ -Systemen  $\text{Rh}^I$ ,  $\text{Ir}^I$ ,  $\text{Ni}^{II}$ ,  $\text{Pd}^{II}$ ,  $\text{Pt}^{II}$  und  $\text{Au}^{III}$  zahlreiche Verbindungen der Zusammensetzung  $[\text{ML}_4]$  ( $\text{L}$  = einzähniger Ligand) bekannt sind<sup>[2]</sup>, konnte ein entsprechender, bei Normalbedingungen stabiler Osmium(0)-Komplex bisher nicht isoliert werden. Wir berichten hier über Synthese und Reaktivität von  $[\text{OsCl}(\text{NO})(\text{PiPr}_3)_2]$  **1** als erstem, strukturell gesicherten  $[\text{OsL}_4]$ -Komplex<sup>[3]</sup>.

Die 18-Elektronen-Verbindung  $[\text{OsCl}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3]$ , die von Roper et al. synthetisiert<sup>[5]</sup> und unter anderem für die Herstellung von Carben-, Schwefeldioxid und Dischwefeloxid-Komplexen verwendet wurde<sup>[5, 6]</sup>, reagiert bei Raumtemperatur mit Überschuß Triisopropylphosphan unter vollständiger Verdrängung der  $\text{PPh}_3$ -Liganden nahezu quantitativ zu **1**<sup>[7]</sup>. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten (ein Dublett von virtuellen Triplets für die  $\text{PCHCH}_3$ -Protonen) weisen auf eine quadratisch-planare Konfiguration mit *trans*-ständigen  $\text{PiPr}_3$ -Liganden hin. Diese Aussage wird durch die Röntgenstrukturanalyse<sup>[8]</sup> bestätigt [Winkel [°]: P-Os-N 89.8(2), P-Os-Cl 90.53(5), N-Os-Cl 178.7(3), Os-N-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*- $[\text{MCl}(\text{L})(\text{PiPr}_3)_2]$ , wie die Strukturanalysen von  $[\text{RhCl}(\text{O}_2)(\text{PiPr}_3)_2]$ <sup>[9]</sup>,  $[\text{RhCl}(\text{N}_2)(\text{PiPr}_3)_2]$ <sup>[9, 10]</sup>,  $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ <sup>[11]</sup> und  $[\text{IrCl}(\text{SO})(\text{PiPr}_3)_2]$ <sup>[12]</sup> zeigen.

Im Gegensatz zur isoelektronischen Verbindung *trans*- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ <sup>[13]</sup> 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.

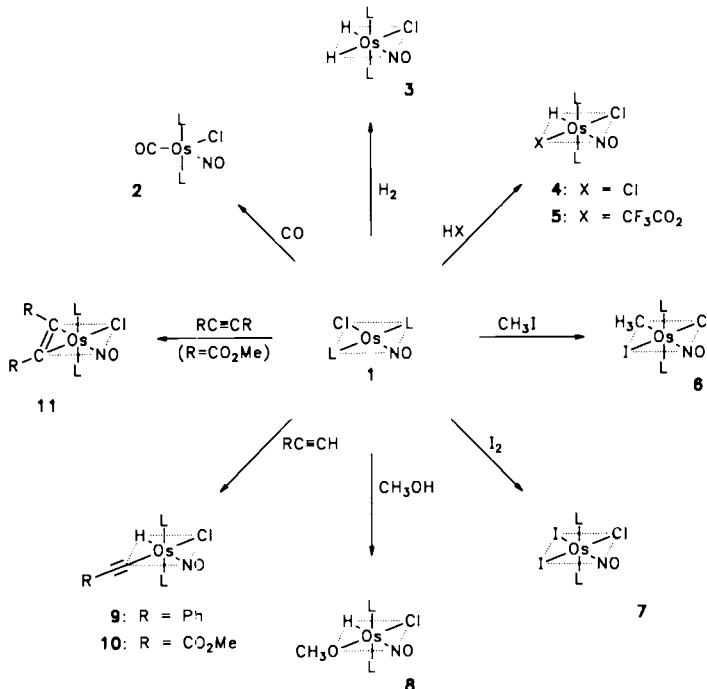
von der 16-Elektronen-Konfiguration in **1** zur 18-Elektronen-Konfiguration in **2–11** ist mit einem charakteristischen Farbwechsel von dunkelgrün (**1**) nach gelb (**2–8**) bzw. rot (**9–11**) verbunden. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **5**, **6** und **8–11** beobachtet man jeweils zwei Signale für die diastereotopen  $\text{PCHCH}_3$ -Protonen der Triisopropylphosphanliganden, eine Bestätigung für den Strukturvorschlag mit vier verschiedenen Bindungspartnern in der Basisfläche des Oktaeders. Bemerkenswert ist die nahezu quantitativ verlaufende Reaktion von **1** mit Methanol zu **8**<sup>[7]</sup>, da Alkoxo(hydrido)-

methylester in Toluol; Reaktionszeit 3 h bei 25 °C. Nach Abziehen des Solvens, Extraktion mit Ether und Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen roten Feststoff;  $\text{Fp} = 131$  °C (Zers.); Ausbeute 74%. **11**: Aus **1** und  $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$ , in Toluol; roter Feststoff;  $\text{Fp} = 51$  °C; Ausbeute 75%.

Eingegangen am 23. November 1990 [Z.4291]

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 132621-17-2; **2**, 132621-18-2; **3**, 132621-19-3; **4**, 132621-20-6; **5**, 132621-21-7; **6**, 132621-22-8; **7**, 132621-23-9; **8**, 132621-24-0; **9**, 132621-25-1; **10**, 132621-26-2; **11**, 132621-27-3;  $\text{OsCl}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3$ , 86645-90-1;  $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$ , 762-42-5;  $\text{PiPr}_3$ , 6476-36-4;  $\text{PhC}_2\text{H}$ , 536-74-3;  $\text{HC}_2(\text{CO}_2\text{Me})$ , 922-67-8.



Schema 1. Reaktionen von **1**;  $\text{L} = \text{PiPr}_3$ .

osmium(II)-Komplexe unseres Wissens bisher nicht bekannt sind. Eine Umlagerung von **9** und **10** in die isomeren Vinyliden-Verbindungen [ $\text{OsCl}(\text{NO})(=\text{C}=\text{CHR})(\text{PiPr}_3)_2$ ] ist thermisch (bis ca. 60 °C) nicht nachweisbar; die strukturell vergleichbaren Iridiumkomplexe [ $\text{IrHCl}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2$ ] sind ähnlich inert<sup>[13b]</sup>.

#### Arbeitsvorschriften

**1:** Zu einer Suspension von 847 mg (0.81 mmol)  $[\text{OsCl}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3]$  in 15 mL Toluol gibt man 0.4 mL (2.0 mmol)  $\text{PiPr}_3$  und röhrt 10 min bei 25 °C. Die Lösung wird im Vakuum auf ca. 3 mL eingeengt und mit 5 mL Hexan versetzt. Es bildet sich ein dunkelgrüner, mikrokristalliner Feststoff; Ausbeute 384 mg (82%). **2:** Durch Einleiten von CO-Gas (ca. 1 min) in eine Lösung von **1** in Toluol; gelber Feststoff;  $\text{Fp} = 101$  °C (Zers.); Ausbeute 85%. **3:** Durch Einleiten von  $\text{H}_2$  (ca. 2 min) in eine Lösung von **1** in Toluol; hellgelber Feststoff;  $\text{Fp} = 102$  °C; Ausbeute 92%. **4:** Eine Lösung von 91 mg (0.16 mmol) **1** in 7 mL Toluol wird tropfenweise solange mit einer etherischen  $\text{HCl}$ -Lösung versetzt, bis ein Farbumschlag von grün nach gelb eintritt. Nach Entfernen des Solvens und mehrmaligem Waschen des Rückstands mit kaltem Ether bleibt ein gelber Feststoff;  $\text{Fp} = 126$  °C (Zers.); Ausbeute 87 mg (89%). **5:** Eine Lösung von 89 mg (0.15 mmol) **1** in 7 mL Toluol wird mit 12  $\mu\text{L}$  (0.16 mmol)  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  versetzt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Ether extrahiert, der Extrakt zur Trockne gebracht und der gelbe Feststoff mit Hexan gewaschen;  $\text{Fp} = 82$  °C (Zers.); Ausbeute 81 mg (78%). **6:** Aus **1** und  $\text{CH}_3\text{I}$  in Toluol, nach Extraktion mit Hexan und Entfernen des Solvens wird ein orangefarbiger Feststoff erhalten;  $\text{Fp} = 125$  °C (Zers.); Ausbeute 76%; **7:** Aus **1** und  $\text{I}_2$  in Toluol; gelber Feststoff;  $\text{Fp} = 186$  °C (Zers.); Ausbeute 97%. **8:** Eine Suspension von 127 mg (0.22 mmol) **1** in 15 mL Methanol wird 3 h auf 60 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung auf ca. 5 mL eingeengt und auf –40 °C gekühlt; gelbe Kristalle;  $\text{Fp} = 110$  °C (Zers.); Ausbeute 121 mg (90%). **9:** Aus **1** und  $\text{PhC}_2\text{H}$  in Toluol; Reaktionszeit 4 h bei 25 °C; hellroter Feststoff;  $\text{Fp} = 162$  °C (Zers.); Ausbeute 94%. **10:** Aus **1** und Propiolsäure-

- [1] a) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*. 2. Aufl., University Science Books, Mill Valley, CA, USA 1987; b) G. W. Parshall: *Homogeneous Catalysis*, Wiley, New York 1980; c) Elschenbroich, A. Salzer: *Organometalchemistry*, Teubner, Stuttgart 1988, Kap. 17.
- [2] a) F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1982, Kap. 4; b) F. Kober: *Grundlagen der Komplexchemie*, Salle, Frankfurt und Sauerländer AG, Aarau 1979, Kap. 13.
- [3] Stiddard und Townsend [4a] haben durch Reduktion von  $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3]$  mit Zn bzw. Zn/Cu eine mit **1** vergleichbare Verbindung  $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$  synthetisiert, die extrem reaktiv ist. Bei später durchgeführten Folgereaktionen wurde sie nicht isoliert, sondern nur in situ hergestellt [4b, c]; ihre Struktur ist nicht bekannt.
- [4] a) M. H. B. Stiddard, R. E. Townsend, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1969, 1372; b) J. Reed, C. G. Pierpont, R. Eisenberg, *Inorg. Synth.* 16 (1976) 21; c) C. J. Jones, J. A. McCleverty, A. S. Rothin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 401.
- [5] a) A. F. Hill, W. R. Roper, J. M. Waters, A. H. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5939; b) W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* 300 (1986) 167; c) M. A. Gallop, W. R. Roper, *Adv. Organomet. Chem.* 25 (1986) 121.
- [6] M. Herberhold, A. F. Hill, *J. Organomet. Chem.* 387 (1990) 323.
- [7] Spektroskopische Daten [ohne  $^1\text{H}$ -NMR für  $\text{PiPr}_3$ -Liganden]:  $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR (36.2 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): **1**: IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1700 \text{ cm}^{-1}$  (NO);  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 37.82$  (s). – **2**: IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1895$  (CO),  $1755 \text{ cm}^{-1}$  (NO);  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 23.65$  (s). – **3**: IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2130, 2050$  (OsH),  $1713 \text{ cm}^{-1}$  (NO);  $^1\text{H}$ -NMR (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -2.16$  (dt,  $J(\text{PH}) = 14.3$ ,  $J(\text{HH}) = 7.3$  Hz, 1H, OsH), –10.03 (dt,  $J(\text{PH}) = 23.4$ ,  $J(\text{HH}) = 7.3$  Hz, 1H, OsH);  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 30.68$  (s; dd in off-resonance). – **4**: IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2160$  (OsH),  $1780 \text{ cm}^{-1}$  (NO);  $^1\text{H}$ -NMR (60 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -5.40$  (t,  $J(\text{PH}) = 14.5$  Hz, OsH);  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 13.56$  (s; d in off-resonance). – **5**: IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2205$  (OsH),  $1805$  (NO),  $1688 \text{ cm}^{-1}$  (OCO);  $^1\text{H}$ -NMR (60 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -7.83$  (t,  $J(\text{PH}) = 15.0$  Hz, OsH);  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 21.12$  (s; d in off-resonance). – **6**: IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1775 \text{ cm}^{-1}$  (NO);  $^1\text{H}$ -NMR (60 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.68$  (t,  $J(\text{PH}) = 4.3$  Hz, OsCH<sub>3</sub>);  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -15.73$  (s). – **7**: IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1792 \text{ cm}^{-1}$  (NO);  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -19.81$  (s). – **8**: IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2098$  (OsH),  $1750 \text{ cm}^{-1}$  (NO);  $^1\text{H}$ -NMR (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.92$  (t,  $J(\text{PH}) = 1.8$  Hz, OCH<sub>3</sub>), –6.04 (t,  $J(\text{PH}) = 14.5$  Hz, OsH);  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 18.50$  (s; d in off-resonance). – **9**: IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2205$  (OsH),  $2115$  (C≡C),  $1795 \text{ cm}^{-1}$  (NO);  $^1\text{H}$ -NMR (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.11$  (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), –0.72 (t,  $J(\text{PH}) = 23.5$  Hz, OsH);  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 18.21$  (s; d in off-resonance). – **10**: IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2095$  (OsH),  $2075$  (C≡C),  $1748$  (NO),  $1680 \text{ cm}^{-1}$  (OCO);  $^1\text{H}$ -NMR (60 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.41$  (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), –0.73 (t,  $J(\text{PH}) = 22.7$  Hz, OsH);  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 19.41$  (s; d in off-resonance). – **11**: IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1730$  (NO),  $1692$ ,  $1671 \text{ cm}^{-1}$  (OCO),  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  von  $\nu(\text{NO})$  überlagert;  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -4.53$  (s).
- [8] Kristalle aus Toluol (–30 °C); Kristallgröße  $0.4 \times 0.4 \times 0.7$  mm; monoklin. Raumgruppe  $P2_1/c$ ;  $Z = 2$ ;  $a = 8.114(1)$ ,  $b = 8.958(1)$ ,  $c = 16.662(2)$  Å;  $\beta = 93.00(1)$ ,  $V = 1209.5 \text{ Å}^3$ ,  $\rho_{\text{rel}} = 1.58 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $d \leq 20 \leq 60$  ( $\text{MoK}_{\alpha}$ ),  $\lambda = 0.71069$  Å, Graphitmonochromator,  $\omega$ -20-Scan); 3347 unabhängige Reflexe, Lp- und empirische Absorptionskorrektur ( $\mu = 55.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\psi$ -scan-Verfahren, min. Transmission 92%). Patterson-Methode (SHELXS-86). Verfeinerung mit Programm paket SDP (Enraf-Nonius). Wasserstoffatome nach idealer Geometrie berechnet, nach der Riding-Methode variiert;  $R = 0.016$ ,  $R_s = 0.019$  für 2476 Strukturfaktoren ( $I_o > 3\sigma(I_n)$ ). Restelektronendichte  $0.78 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54991, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.
- [9] C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego, A. Zazzetta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 1828.
- [10] D. L. Thorn, T. H. Tulip, J. A. Ibers, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 2022.
- [11] L. Dahlenburg, A. Yardimcioglu, *J. Organomet. Chem.* 291 (1985) 371.
- [12] W. A. Schenk, J. Leißner, C. Burschka, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 806.
- [13] Darstellung: a) W. Strohmeier, T. Onoda, *Z. Naturforsch. B* 23 (1968) 1377; b) H. Werner, A. Höhn, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1505.