

den relativen Reaktivitäten von  $\text{HSnBu}_3$  und  $\text{HSnPh}_3$  gegenüber  $(p\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{CH}^+$ . Die entsprechende Geschwindigkeitskonstante für  $\text{HCPH}_3$  ergibt sich aus der relativen Reaktivität von  $\text{HCPH}_3$  (Tabelle 1) und  $\text{HSiPh}_3$  gegenüber  $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{CH}^+$ . Letztere läßt sich aus der Korrelation von  $\log k_2(\text{HSiPh}_3)$  gegen  $pK_{\text{R}^+}$  der jeweiligen Hydrid-Abstraktoren auf den Wert  $\log k_2 = 5.39$  [ $\text{HSiPh}_3 + (p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{CH}^+$  bei  $-70^\circ\text{C}$ ] extrapolieren<sup>[6d]</sup>.

Tabelle 2 zeigt, daß die Erniedrigung der Bindungsdissoziationsenergie einer Homolyse in der Reihe C–H  $\gtrsim$  Si–H > Ge–H > Sn–H sowohl mit einer Beschleunigung der Hydrid- als auch der Wasserstoff-Radikal-Abstraktion verbunden ist. Während bei den radikalischen Reaktionen die triphenylsubstituierten jeweils etwas reaktiver sind als die trialkylsubstituierten Verbindungen, steigt bei den ionischen Reaktionen der Quotient  $k_2(\text{HEBu}_3)/k_2(\text{HEPh}_3)$  mit der Größe des Zentralatoms von <1 bei  $\text{HCR}_3$  bis auf ca. 400 ( $\text{HSnR}_3$ ) an. Dies ist mit der abnehmenden Fähigkeit der Phenylgruppe zur  $\pi$ -Elektronenkonjugation bei steigender Größe des kationischen Zentrums zu erklären. Der deutlich stärkere Einfluß des Zentralatoms auf die Geschwindigkeit der ionischen Reaktion (im Vergleich zu den Radikal-Reaktionen) dürfte sowohl auf das von  $\text{R}_3\text{C}^+$  nach  $\text{R}_3\text{Sn}^+$  abnehmende Ionisationspotential als auch auf einen Produkt-ähnlicheren Übergangszustand der ionischen Reaktionen zurückzuführen sein.

Eingegangen am 5. März 1992 [Z 5227]

- [1] Allgemeine Übersichten: a) *Reduction* (Hrsg.: R. L. Augustine), Dekker, New York, 1968; b) M. Hudlicky, *Reductions in Organic Chemistry*, Horwood, Chichester, 1984; c) A. Hajós, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl. 1952–, Band IV/1d, 1981, S. 1–486; d) F. G. A. Stone, *Hydrogen Compounds of the Group IV Elements*, Prentice Hall, New York, 1962.
- [2] Silane: a) D. N. Kursanov, Z. N. Parnes, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)*, 1969, 38, 812; b) F. A. Carey, *Intra-Sci. Chem. Rep.* 1973, 7, 55; c) D. N. Kursanov, Z. N. Parnes, N. M. Loim, *Synthesis* 1974, 633; d) Y. Nagai, *Org. Prep. Proced. Int.* 1980, 12, 13; e) E. Keinan, *Pure Appl. Chem.* 1989, 61, 1737; f) E. W. Colvin, *Silicon Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, 1988; g) S. Pawlenko, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl. 1952–, Band XIII/5, 1980, S. 350–360.
- [3] Germane: a) D. Quane, R. S. Bottei, *Chem. Rev.* 1963, 63, 403; b) G. Bähr, H.-O. Kalinowski, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl. 1952–, Band XIII/6, 1978, S. 61–67.
- [4] Stannane: a) R. K. Ingham, S. D. Rosenberg, H. Gilman, *Chem. Rev.* 1960, 60, 459; b) H. G. Kuivila, *Synthesis* 1970, 499; c) W. P. Neumann, *ibid.* 1987, 665; d) M. Pereye, J.-P. Quintard, A. Rahm, *Tin in Organic Synthesis*, Butterworth, London, 1987; e) I. Omae, *Organotin Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1989; f) *Chemistry of Tin* (Hrsg.: P. G. Harrison), Blackie & Son, Glasgow, 1989; g) G. Bähr, S. Pawlenko, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Auf. 1952–, Band XIII/6, 1978, S. 451–470.
- [5] a) J. M. Kanabus-Kaminska, J. A. Hawari, D. Griller, C. Chatgilialoglu, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 5267; b) M. Lesage, J. A. Martinho Simoes, D. Griller, *J. Org. Chem.* 1990, 55, 5413; c) P. Arya, C. Samson, M. Lesage, D. Griller, *ibid.* 1990, 55, 6248; d) M. Ballestri, C. Chatgilialoglu, K. B. Clark, D. Griller, B. Giese, B. Kopping, *ibid.* 1991, 56, 678; e) U. Müller, E. Popowski, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 1990, 271, 703; f) J. Luszyk, B. Maillard, D. A. Lindsay, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 3578; g) J. Luszyk, B. Maillard, S. Deycard, D. A. Lindsay, K. U. Ingold, *J. Org. Chem.* 1987, 52, 3509; h) K. U. Ingold, J. Luszyk, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 343; i) C. Chatgilialoglu, K. U. Ingold, J. C. Scaiano, *ibid.* 1981, 103, 7739; j) J. O. Metzger, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl. 1952–, Band E/XIXa, Teil 1, 1989, S. 91; C. Chatgilialoglu, *Acc. Chem. Res.* 1992, 25, 188.
- [6] Silane: a) J. Chojnowski, W. Fortuniak, W. Stanczyk, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 7776; b) J. Chojnowski, L. Wilczek, W. Fortuniak, *Organomet. Chem.* 1977, 135, 13; c) F. A. Carey, C.-L. Wang Hsu, *ibid.* 1969, 19, 29; d) H. Mayr, N. Basso, G. Hagen, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 3060.
- [7] Stannane: a) J. Luszyk, E. Luszyk, B. Maillard, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 2923; b) J.-P. Quintard, M. Pereye, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972, 5, 1950; c) A. J. Leusink, H. A. Budding, W. Drenth, *J. Organomet. Chem.* 1968, 13, 163; d) A. J. Leusink, H. A. Budding, W. Drenth, *ibid.* 1967, 9, 295; e) G. L. Grady, J. R. Saucier, W. J. Foley III, D. J. O'Hern, W. J. Weidmann, *ibid.* 1972, 35, 307; f) D. D. Tanner, H. K. Singh, *J. Org. Chem.* 1986, 51, 5182.

- [8] Kohlenwasserstoffe: a) N. Deno, G. Saines, M. Spangler, *J. Am. Chem. Soc.* 1962, 84, 3295; b) M. M. Kreevoy, I.-S. H. Lee, *ibid.* 1984, 106, 2550; c) D. Ostovic, I.-S. H. Lee, R. M. G. Roberts, M. M. Kreevoy, *J. Org. Chem.* 1985, 50, 4206; d) M. M. Kreevoy, D. Ostovic, I.-S. H. Lee, D. A. Binder, G. W. King, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 524; e) M. M. Kreevoy, A. T. Kotchevar, *ibid.* 1990, 112, 3579; f) A. Ohno, T. Shio, H. Yamamoto, S. Oka, *ibid.* 1981, 103, 2045; g) A. van Laar, H. J. van Ramesdonk, J. W. Verhoeven, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 1983, 102, 157; h) T. T. Romoff, N. S. Sampson, P. van Eikeren, *J. Org. Chem.* 1987, 52, 4454; i) J. W. Bunting, M. A. Luscher, *Can. J. Chem.* 1988, 66, 2524; j) J. W. Bunting, M. M. Conn, *ibid.* 1990, 68, 537; k) M. Ishikawa, S. Fukuzumi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 1353; l) S. J. Hannon, T. G. Traylor, *J. Org. Chem.* 1981, 46, 3645; m) T. G. Traylor, G. S. Koerner, *ibid.* 1981, 46, 3651.
- [9] a) H. Mayr, R. Schneider, C. Schade, J. Bartl, R. Bederke, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 4446; b) H. Mayr, *Angew. Chem.* 1990, 102, 1415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 1371; c) H. Mayr, R. Schneider, U. Grabis, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 4460.
- [10] a) C. D. Ritchie, *Acc. Chem. Res.* 1972, 5, 348; b) C. D. Ritchie, *Can. J. Chem.* 1986, 64, 2239.
- [11] a) C. Chatgilialoglu, K. U. Ingold, J. Luszyk, A. S. Nazran, J. C. Scaiano, *Organometallics* 1983, 2, 1332; b) D. F. McMilen, D. M. Golden, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1982, 33, 493; c) D. Griller, D. D. M. Wayner, *Pure Appl. Chem.* 1989, 61, 717; d) K. B. Clark, D. Griller, *Organometallics* 1991, 10, 746; e) F. G. Bordwell, J.-P. Cheng, G.-Z. Ji, A. V. Satish, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 9790.

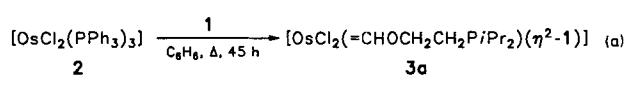
## Carbenosmium-Komplexe durch Zweifachmetallierung von Alkoxyalkyl- und Aminoalkylphosphanan\*\*

Von Helmut Werner\*, Birgit Weber, Oliver Nürnberg und Justin Wolf

Professor Ekkehard Winterfeldt zum 60. Geburtstag gewidmet

Für die Erzeugung Metall-gebundener Carbene sind seit der ersten Synthese eines Carbenkomplexes durch Fischer und Maasböll<sup>[1]</sup> sehr unterschiedliche Ausgangsstoffen als Carbenquellen eingesetzt worden<sup>[2]</sup>. In der sehr umfangreichen Literatur findet sich jedoch bis jetzt kein Beispiel, welches belegt, daß eine Verbindung der allgemeinen Formel  $[\text{L}_n\text{M}=\text{CHX}]$  (X beispielsweise OR, NR<sub>2</sub>) aus einer entsprechenden Vorstufe CH<sub>3</sub>X und einem Metallkomplex entsteht. Wir fanden<sup>[3]</sup>, daß mit Osmium als Zentralmetall eine solche Umwandlung sehr effizient erfolgt, wenn die zu metallierende OCH<sub>3</sub>- oder NCH<sub>3</sub>-Gruppe Teil eines Alkoxyalkyl- oder eines Aminoalkylphosphans ist.

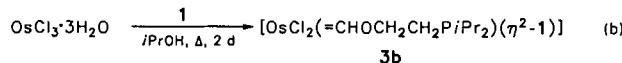
Kürzlich berichteten wir<sup>[4]</sup>, daß [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] mit dem Alkoxyalkylphosphoran **1** unter Ligandenaustausch zu dem oktaedrischen Komplex [RuCl<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-**1**)<sub>2</sub>] reagiert. Setzt man in ähnlicher Weise den Osmium-Komplex **2**<sup>[5]</sup> mit **1** um (Benzol, 80 °C, 45 h), so isoliert man in geringer Menge einen gelben Feststoff, der analytisch der Formel **3a** entspricht [Gl. (a)]. Wegen der unbefriedigenden Ausbeute (16%) an



[\*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. B. Weber, Dipl.-Chem. O. Nürnberg, Dr. J. Wolf  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

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

**3a** wurde versucht, diesen Komplex direkt ausgehend von  $\text{OsCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und **1** zu erhalten, was nahezu vollständig (80% Ausbeute bezogen auf  $\text{OsCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) zu einem zitronengelben kristallinen Produkt **3b** führte, welches die gleiche analytische Zusammensetzung wie **3a** hat [Gl. (b)]. Die  $^1\text{H}$ -



NMR-Spektren von **3a** und **3b** zeigen im Tieffeldbereich jeweils ein durch P-H-Kopplung zum Dublett aufgespaltenes Signal bei  $\delta = 15.50$  bzw. 15.46, das das Vorliegen einer  $=\text{CHOR}$ -Einheit belegt<sup>[2c, 6]</sup>. Charakteristisch für eine Carbengruppierung ist außerdem im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **3b** ein Signal bei  $\delta = 247.33$ , das in ähnlicher Lage wie in cyclischen Oxykarben-Komplexen mit der Struktureinheit  $\text{Os}=\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{R})\text{O}$  auftritt<sup>[7]</sup>. Sowohl im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **3a** als auch in dem von **3b** erscheinen zwei Doublets, die eine relativ kleine P-P-Kopplung aufweisen und damit für eine *cis*-Stellung der Phosphoratome sprechen. Diese und weitere ausgewählte spektroskopische Daten der neu hergestellten Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten (ohne  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten für  $\text{CH}_2$ - und  $i\text{Pr}$ -Gruppen). NMR-Spektren bei 400 MHz ( $^1\text{H}$ ), nur für **3a** bei 60 MHz, 100.6 MHz ( $^{13}\text{C}$ ), nur für **10** bei 22.5 MHz, 162.0 MHz ( $^{31}\text{P}$ ) für **3b** und **5**, 36.2 MHz ( $^{31}\text{P}$ ) für **3a**, **8**, **9** und **10**.

- 3a:**  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.50$  (d,  $J(\text{PH}) = 4.0$  Hz,  $\text{Os}=\text{CH}$ ), 3.80 (s,  $\text{OCH}_3$ );  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.37$  und  $-19.00$  (beides d,  $J(\text{PP}) = 10.3$  Hz)
- 3b:**  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 15.46$  (d,  $J(\text{PH}) = 3.6$  Hz,  $\text{Os}=\text{CH}$ ), 3.79 (s,  $\text{OCH}_3$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 247.33$  (t,  $J(\text{PC}) = 17.05$  Hz,  $\text{Os}=\text{C}$ ), 59.80 (s,  $\text{OCH}_3$ );  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 20.95$  (d,  $J(\text{PP}) = 10.1$ ,  $J(^{187}\text{Os}^{31}\text{P}) = 266$  Hz),  $-15.13$  (d,  $J(\text{PP}) = 10.1$ ,  $J(^{187}\text{Os}^{31}\text{P}) = 228$  Hz)
- 5:**  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.14$  (d,  $J(\text{PH}) = 4.2$  Hz,  $\text{Os}=\text{CH}$ ), 3.23, 2.80 und 2.40 (jeweils s,  $\text{NCH}_3$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 212.99$  (d,  $J(\text{PC}) = 7.6$  Hz,  $\text{Os}=\text{C}$ ), 50.59 und 49.69 (beides s,  $\text{NCH}_3$ );  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.33$  (d,  $J(\text{PP}) = 7.3$ ,  $J(^{187}\text{Os}^{31}\text{P}) = 280$  Hz),  $-18.95$  (d,  $J(\text{PP}) = 7.3$ ,  $J(^{187}\text{Os}^{31}\text{P}) = 274$  Hz)
- 8:**  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.41$  (s,  $\text{OCH}_3$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 185.25$  (s,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 55.03 (s,  $\text{OCH}_3$ );  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.75$  (s)
- 9:** IR ( $\text{KBr}$ ):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1915$  ( $\text{OsCO}$ ), 1710 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ , frei), 1615 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ , kord.);  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ ):  $\delta = 3.53$  und 3.52 (beides s,  $\text{OCH}_3$ );  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 24.80$  und 9.59 (beides d,  $J(\text{PP}) = 290.2$  Hz)
- 10:**  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ ,  $60^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 7.38$  und 6.95 (beides m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3.52 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 2.64 (t,  $J(\text{PH}) = 5.9$  Hz,  $\text{Os}=\text{CHPh}$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 297.11$  (t,  $J(\text{PC}) = 22.0$  Hz,  $\text{Os}=\text{C}=\text{CHPh}$ ), 109.31 (t,  $J(\text{PC}) = 6.1$  Hz,  $\text{Os}=\text{C}=\text{CHPh}$ ), 53.25 (s,  $\text{OCH}_3$ );  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ ):  $\delta = 2.56$  (s) bei  $40^\circ\text{C}$ ;  $\delta = 9.51$  und  $-2.93$  (beides d,  $J(\text{PP}) = 332$  Hz) bei  $-80^\circ\text{C}$ .

Die Stereochemie von **3b** folgt aus der Kristallstrukturanalyse<sup>[8]</sup>. Sie bestätigt (Abb. 1), daß einer der Alkoxyalkylphosphanliganden durch zweifache Metallierung der Methoxygruppe in eine Carbeneinheit umgewandelt wurde, die Teil eines sechsgliedrigen Chelatringes ist. Der intakte Alkoxyalkylphosphanligand ist über P und O koordiniert. Der Abstand Os-C1 ist deutlich kürzer als in ähnlichen Carbenosmium-Komplexen wie  $[\text{OsCl}(\text{=CH}_2)(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$  (1.92(1) Å) und  $[\text{OsCl}_2(\text{=CHPh})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  (1.94(1) Å)<sup>[6]</sup>, in denen ebenfalls zwei Phosphanliganden am Osmium koordiniert sind.

Für eine Verbindung  $[\text{OsCl}_2(\text{=CHOCH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2)(\eta^2\text{-1})]$  sind außer **3b** noch drei weitere Struktursomere **A**, **B** und **C** möglich, die alle chiral sind (Schema 1). Die Frage, welches der Isomere **A**, **B** oder **C** dem Komplex **3a** entspricht, ist noch offen. Bemerkenswerterweise liegt im Kristall von **3b** nur ein

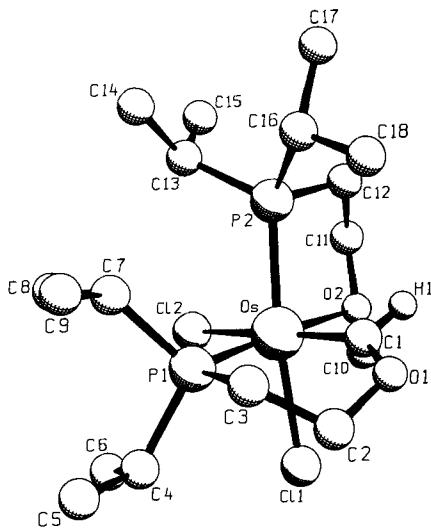
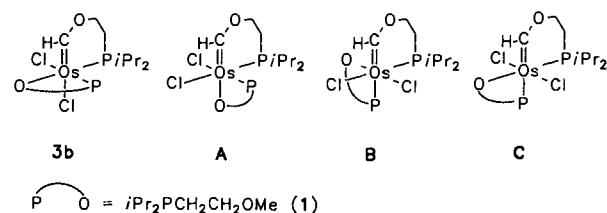


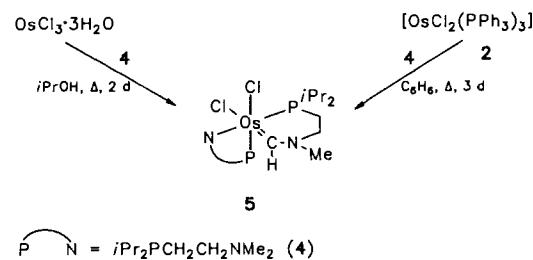
Abb. 1. Struktur von **3b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Os-C1 1.83(1), Os-P1 2.256(3), Os-Cl1 2.466(4), Os-Cl2 2.495(3), Os-O2 2.297(8), C1-O1 1.34(1), C2-O1 1.42(2); P1-Os-O2 176.5(3), P2-Os-Cl1 167.3(1), C1-Os-Cl1 167.4(3), Os-C1-O1 138.8(9).



Schema 1.

Enantiomer vor, das nach der Bezeichnungsweise für oktaedrische Verbindungen, die nicht zwei *cis*-ständige zweizähnige oder drei zweizähnige Liganden<sup>[9]</sup> tragen, die *A*-Konfiguration (entsprechend *S* für tetraedrische Verbindungen) aufweist. Die Enantiomerenreinheit des Kristalls könnte auf Packungseffekten beruhen, könnte aber auch im Mechanismus der Reaktion von  $\text{OsCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mit **1** begründet liegen. Wir vermuten, daß **3a** und **3b** über Hydridometall-Zwischenstufen entstehen und primär eine Insertion des Metalls in die C-H-Bindung einer  $\text{OCH}_3$ -Gruppe eintritt. Bei der Umsetzung von  $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]$  mit **1** wird so der Hydridokomplex  $[\text{IrHCl}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PiPr}_2)(\eta^2\text{-1})]$  gebildet<sup>[10]</sup>.

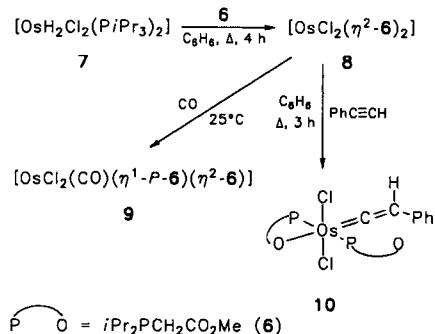
Die Reaktion von  $\text{OsCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mit dem Aminoalkylphosphan **4** führt in mäßiger (40–50 %), diejenige von **2** mit **4** in guter Ausbeute (70–75 %) zu dem Carbenkomplex **5** (Schema 2). Bei der Umsetzung von  $\text{OsCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mit **4** werden mehrere Nebenprodukte gebildet, die nicht vollständig von **5** abgetrennt werden konnten. Der Vergleich der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von **5** mit denjenigen von **3b** läßt



Scheme 2.

darauf schließen, daß beide Verbindungen in ihrer Struktur sehr ähnlich sind.

Ein Komplex des Typs  $[\text{OsCl}_2(\eta^2\text{-}i\text{Pr}_2\text{P}-\text{Y})_2]$  ( $\text{Y}$  = Heteroatomeinheit), wie er ursprünglich als Produkt der Reaktion von **2** mit **1** erwartet wurde, ist bei Verwendung des Methyloxycarbonylalkylphosphans **6** erhältlich. **8** bildet sich nach vierstündigem Erhitzen einer Hexan-Lösung von **7<sup>[11]</sup>** und **6** auf 110 °C in einer Ausbeute von 90 % (Schema 3). Mit CO



### Schema 3.

reagiert **8** erstaunlicherweise nur zu einer Monocarbonyl-, nicht zu einer Dicarbonyl-Verbindung (Ausbeute an 9: 77%), während mit Phenylacetylen *quantitativ* der Vinylidenkomplex **10** entsteht. Der Os=C-Abstand in **10** beträgt 1.802(6) Å und ähnelt demjenigen in **3b**<sup>[3]</sup>.

10 liegt in Lösung bei Raumtemperatur in Form von zwei sich rasch ineinander umlagernden Isomeren vor, was an der Breite der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale zu erkennen ist. Die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  für den „Auf- und Zuklapp-Mechanismus“ (d. h. für das simultane Öffnen und Schließen einer Os-O-Bindung) beträgt  $53 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $T = 288 \text{ K}$ )<sup>[12]</sup>. Der Carbonylkomplex 9 hat bei Raumtemperatur eine starre Struktur; die *trans*-Stellung der chemisch nichtäquivalenten Phosphanliganden steht aufgrund der großen P-P-Kopplung von  $290 \text{ Hz}$  außer Zweifele<sup>[13]</sup>.

## *Arbeitsvorschriften*

**3b:** Eine Suspension von 413 mg (1.18 mmol)  $\text{OsCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 20 mL 2-Propanol wird mit 870  $\mu\text{L}$  (4.70 mmol) **1** versetzt und 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird die Lösung auf 2 mL eingeegt und 25 mL Ether zugegeben. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, der abfiltriert und zweimal aus Methanol/Ether umkristallisiert wird. Eine zweite Fraktion von **3b** wird aus dem Filtrat isoliert;  $F_p = 132^\circ\text{C}$ ; Ausbeute 576 mg (80%).

**5:** Eine Lösung von 214 mg (0.37 mmol) **2** in 10 mL Benzol wird mit 234 µL (1.10 mmol) **4** versetzt und 72 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen und Abziehen des Lösungsmittels wird der braune ölige Rückstand mit 10 mL Hexan versetzt und durch mehrstündiges Röhren zur Kristallisation gebracht; blälgelber Feststoff,  $F_p = 176^\circ\text{C}$ ; Ausbeute 166 mg (71 %).

**8:** Eine Suspension von 119 mg (0.20 mmol) 7 in 15 mL Hexan wird tropfenweise mit 120  $\mu$ L (0.61 mmol) 6 versetzt und 4 h bei 110 °C in einem geschlossenen Reaktionsgefäß erhitzt. Beim Abkühlen fallen orangefarbene Kristalle aus. Zur Vervollständigung der Fällung wird das Reaktionsgemisch auf 2 mL eingeeignet, der Niederschlag abfiltriert und mit Ether gewaschen;  $F_p = 69$  °C; Ausbeute 118 mg (90%).

**10:** Eine Lösung von 93 mg (0.145 mmol) **8** in 5 mL Benzol wird mit 32  $\mu$ L (0.29 mmol) Phenylacetylen versetzt und 3 h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Solvens abgezogen und der Rückstand durch Röhren mit wenig Hexan zur Kristallisation gebracht; lachsrotes Pulver,  $F_p = 154^\circ\text{C}$ ; Ausbeute 103 mg (96%).

Eingegangen am 12. März 1992 [Z 5236]

- [1] E. O. Fischer, A. Maasböhl, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580.
  - [2] a) K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim.

- 1983, Kap. 1; b) *Advances in Metal Carbene Chemistry* (Hrsg.: U. Schubert) (*NATO ASI Ser. Ser. C* **1989**, 269); c) P. J. Brothers, W. R. Roper, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1293–1326.

- [3] B. Weber, Diplomarbeit, Universität Würzburg, **1992**.

[4] H. Werner, A. Stark, M. Schulz, J. Wolf, *Organometallics* **1992**, *11*, 1126–1130.

[5] P. R. Hoffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4221–4228.

[6] a) M. A. Gallop, W. R. Roper, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 121–198; b) W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 167–190.

[7] H. Werner, W. Knaup, M. Schulz, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1121–1125.

[8] Kristalle aus Methanol/Diethylether (1:5); Kristallgröße  $0.1 \times 0.2 \times 0.4$  mm; orthorhomatisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr. 19);  $Z = 4$ ;  $a = 10.459(2)$ ,  $b = 14.232(3)$ ,  $c = 15.925(3)$  Å,  $V = 2370.4$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.71$  g cm $^{-3}$ , max.  $2\theta = 52^\circ$  ( $\text{Mo}_\text{K}\alpha$ ,  $\lambda = 0.70930$  Å), Graphit-Monochromator,  $\omega/2\theta$ -Scan,  $T = 293$  K); 2645 gemessene Reflexe, 1645 beobachtet [ $F_0 > 3\sigma(F_0)$ ], Lorentz-, Polarisations- und empirische Absorptionskorrektur ( $\mu = 57.4$  cm $^{-1}$ ,  $\Psi$ -Scan-Verfahren, min. Transmission 88.2%). Patterson-Methode (SHELXS-86), Verfeinerung mit Programm paket SDP (Enraf-Nonius), Wasserstoffatome nach idealer Geometrie berechnet, nach der Riding-Methode in die letzte Verfeinerung (vollständige Matrix, Methode der kleinsten Fehlerquadrate) mit einbezogen;  $R = 0.045$ ,  $R_w = 0.049$ ; Reflex/Parameter-Verhältnis 7.32; Restelektronendichte  $+1.56/-0.91$  eÅ $^{-3}$ . Die absolute Konfiguration am Osmium wurde unter Berücksichtigung der abnormalen Dispersion bestimmt. Für das andere Enantiomer beträgt  $R = 0.060$  und  $R_w = 0.069$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56271, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[9] T. E. Sloan, *Top. Stereochem.* **1981**, *12*, 1–36.

[10] M. Schulz, Dissertation, Universität Würzburg, **1991**.

[11] M. Aracama, M. A. Esteruelas, F. J. Lahoz, J. A. Lopez, U. Meyer, L. A. Oro, H. Werner, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 288–293.

[12] Für andere Beispiele siehe die Übersicht: A. Bader, E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *108*, 27–110.

[13] a) P. Braunstein, D. Matt, Y. Dusausoy, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2043–2047; b) E. Lindner, U. Schober, R. Fawzi, W. Hiller, U. Englert, P. Wegner, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1621–1628.

# Nitrocalix[4]arene als Verbindungen für die nichtlineare Optik zweiter Ordnung\*\*

Von Erik Kelderman, Lode Derhaeg, Gerard J. T. Heesink, Willem Verboom, Johan F. J. Engbersen, Niek F. van Hulst, Andre Persoons und David N. Reinoudt\*

Organische Moleküle mit konjugierten  $\pi$ -Elektronensystemen und einer unsymmetrischen Ladungsverteilung sind für eine Anwendung in der nichtlinearen Optik (NLO) vielversprechend, beispielsweise zur Frequenzverdopplung von Laserlicht und für elektrooptische Schaltungen<sup>[1-3]</sup>. Bei den bisher untersuchten Molekülen besteht der „NLO-Phor“, d.h. die Struktureinheit, die für die nichtlinearen optischen Eigenschaften verantwortlich ist, aus einem einzigen konjugierten  $\pi$ -Elektronensystem mit einem oder mehreren Elektronendonoren und/oder -acceptoren (D- $\pi$ -A-Moleküle). Eine Erweiterung des konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems

[\*] Prof. Dr. Ir. D. N. Reinhoudt, Drs. E. Kelderman, Dr. W. Verboom,  
Dr. J. F. J. Engbersen  
Department of Organic Chemistry  
University of Twente,  
P.O. Box 217, NL-7500 AE Enschede (Nederland)  
Ir. G. J. T. Hessink, Dr. N. F. van Hulst  
Department of Optoelectronics and Applied Physics  
University of Twente, Enschede (Nederland)  
Drs. L. Derhaeg, Prof. Dr. A. Persoons  
Department of Chemistry, University of Leuven (Belgien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Netherlands Foundation of Chemical Research (SON), der Foundation for Fundamental Material Research (FOM) sowie der Netherlands Organization for Scientific Research (NWO) gefördert. Wir danken J. M. Visser, J. L. M. Vrielink, T. W. Stevens und A. M. Montanaro-Christenhuz für die Aufnahme der IR-, UV/VIS- und Massenspektren sowie die Durchführung der Elementaranalysen.