

Tab. 1. Ortsparameter von Bis[tricarboxyl(μ-chloro)chloro-osmium] (1)^{a)}

Atom	x	y	z	B _{eq} [Å ²]
Os	0.60041(5)	0.48481(5)	0.30258(3)	1.875(5)
C1(1)	0.2767(7)	0.2817(3)	0.5004(2)	2.60(4)
C1(2)	0.3582(4)	0.7318(4)	0.3021(3)	3.28(4)
O(1)	0.399(1)	0.200(1)	0.074(1)	4.4(2)
O(2)	1.002(1)	0.763(1)	0.066(1)	3.8(2)
O(3)	0.904(1)	0.168(1)	0.305(1)	3.6(1)
C(1)	0.477(1)	0.306(2)	0.159(1)	2.9(2)
C(2)	0.853(1)	0.661(1)	0.156(1)	2.4(2)
C(3)	0.790(1)	0.284(1)	0.308(1)	2.6(2)

^{a)} $B_{eq} = 4/3[a^2B(1,1) + \dots + ac(\cos \beta) \cdot B(1,3) + \dots]$, definiert als äquivalenter isotroper Temperaturfaktor.

Tab. 2. Strukturdaten des Carbonylosmium(II)-chlorids I

Bindungslängen [pm]			
Os...Os	366.0(<1) ^{a)}	Os - C(1)	188.9(4)
Os - C1(1)	243.9(1)	Os - C(2)	189.9(4)
Os - C1(1')	244.1(1)	Os - C(3)	189.9(4)
Os - C1(2)	240.2(1)	C(1)-O(1)	112.8(5)
		C(2)-O(2)	113.9(5)
		C(3)-O(3)	112.9(5)
Bindungswinkel [grad]			
C1(1) - Os - C1(1')	82.81(3)	C1(2) - Os - C(1)	88.3(1)
C1(1) - Os - C1(2)	87.43(4)	C1(2) - Os - C(2)	90.5(1)
C1(1) - Os - C(1)	93.5(1)	C1(2) - Os - C(3)	178.6(1)
C1(1) - Os - C(2)	176.3(1)	C(1) - Os - C(2)	89.5(2)
C1(1) - Os - C(3)	91.2(1)	C(1) - Os - C(3)	92.2(2)
C1(1') - Os - C1(2)	87.91(4)	C(2) - Os - C(3)	90.8(2)
C1(1') - Os - C(1)	174.8(1)	Os - C1(1) - Os'	97.2(0)
C1(1') - Os - C(2)	94.0(1)	Os - C(1) - O(1)	178.6(4)
C1(1') - Os - C(3)	91.5(1)	Os - C(2) - O(2)	178.4(4)
		Os - C(3) - O(3)	177.2(4)

^{a)} Nichtbindender Abstand.

diesen ist folglich sehr groß [366.0(<1) pm] und muß als nichtbindend klassifiziert werden. Bindende Os-Os-Abstände liegen bei formalen Einfachbindungen um 280 pm, bei Mehrfachbindungen stets deutlich unterhalb 260 pm¹⁰⁾. Die oktaedrischen Strukturfragmente sind kaum verzerrt. Alle Bindungswinkel finden sich bei $90 \pm 4^\circ$ bzw. bei $180 \pm 4^\circ$ (Tab. 2). Damit ist 1 strukturchemisch dem formelanalogen Ruthenium-Komplex $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Br}_2]_2$ an die Seite zu stellen, dessen terminale Halogen-Liganden zueinander ebenfalls *trans*-Positionen bezüglich der M_2X_2 -Gerüststruktur einnehmen; auch dort ist der Metall-Metall-Abstand nichtbindend [$d(\text{Ru} \cdots \text{Ru}) = 375.2(4) \text{ pm}$]¹¹⁾.

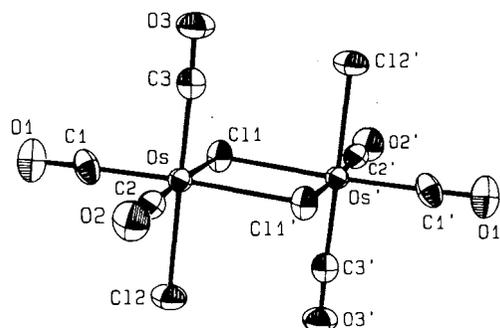


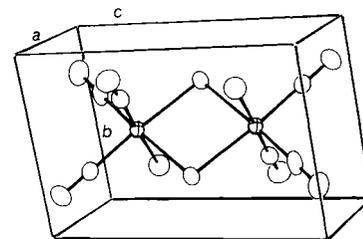
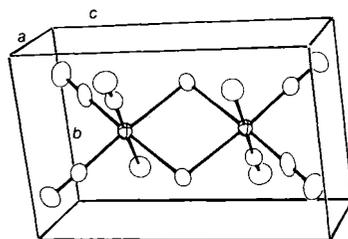
Abb. 2. Molekülstruktur (ORTEP-Darstellung) des dinuclearen Carbonylosmium(II)-chlorids I im Kristall. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Darstellung von Cyclopentadienyl-Komplexen

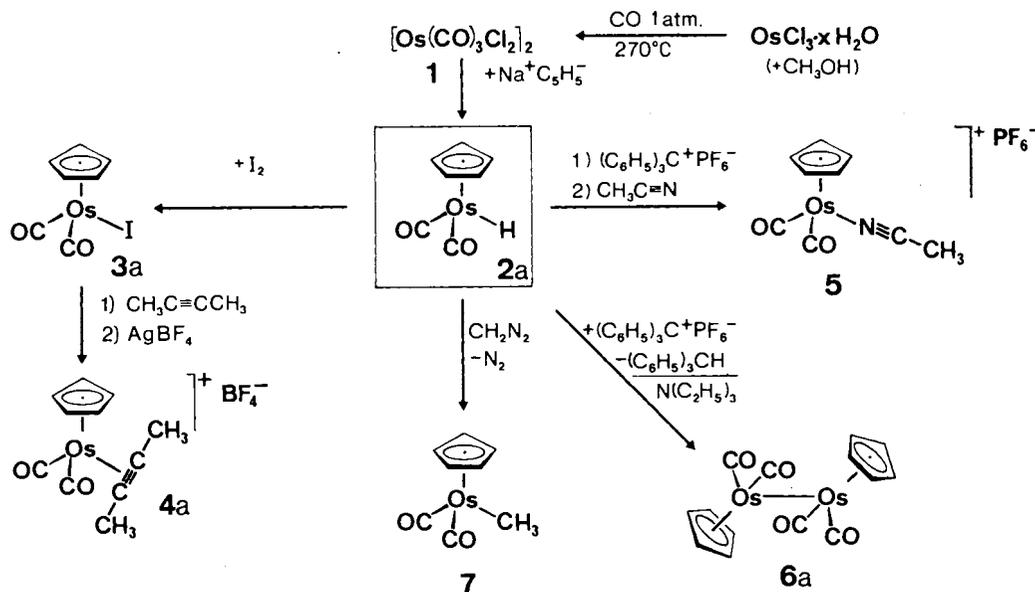
Mit dem Carbonylchlorid 1 ist jetzt eine wichtige Startverbindung in der Osmium-Chemie verfügbar. Bisherige Darstellungsmethoden bzw. -vorschriften für Carbonylosmium-Komplexe der Cyclopentadienyl-Reihe hatten offensichtlich keinen lohnenden Einstieg in diese Arbeitsrichtung geboten^{6,12-14)}, obwohl sporadisch neuartige Verbindungen erhalten werden konnten¹⁵⁾. Phosphan-Komplexe wie $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Os}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Br}$ sind dagegen leicht zugänglich, weshalb auch ihre Chemie gründlicher untersucht ist^{16,17)}.

Wir haben gefunden, daß bei der literaturbekanntem⁶⁾ Umsetzung von 1 mit 10 Moläquivalenten Cyclopentadienylnatrium in THF-Lösung das zweikernige Derivat 6 nur in untergeordnetem Maße entsteht (2%). In 48–50proz. Ausbeute isoliert man aus solchen Ansätzen vielmehr den

Abb. 1. Stereodarstellung der Elementarzelle der „β-Form“ *trans*- $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2$ (1)

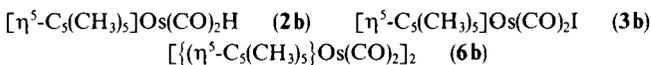


Schema



einkernigen Hydrido-Komplex **2a** (Schema). Er läßt sich nach Säulenchromatographie an Kieselgel als farbloses Öl gewinnen. Bisher war **2a** umständlicher in 30proz. Ausbeute durch Umsetzung von $\text{Os}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ mit TiC_5H_5 im Autoklaven erhältlich¹⁵. Mit elementarem Iod gelingt ausgehend von **2a** die Synthese von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Os}(\text{CO})_2\text{I}$ (**3a**)¹⁸. Analog ist das Pentamethyl-Derivat **3b** erhältlich (vgl. Exp. Teil).

Setzt man **1** allerdings mit dem Kalium-Salz von Pentamethylcyclopentadien um, so erhält man den entsprechenden Hydrido-Komplex **2b** in nur 25proz. Ausbeute. Gleichzeitig entsteht in 2–5proz. Ausbeute die zweikernige Verbindung **6b**¹⁹, deren Molekülstruktur bestimmt wurde²⁰.



Zur Synthese der zweikernigen Verbindung **6a** empfiehlt sich folgendes Verfahren: Die zunächst erforderliche H-Abstraktion aus der Vorstufe **2a** läßt sich mit Hilfe von Carbeniumsalzen wie z. B. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}][\text{PF}_6^-]$ (0.5 Moläquivalente) in Methylenechlorid-Lösung bewerkstelligen²¹. Zur Gewinnung von **6** kann im Eintopfverfahren durch nachfolgenden Zusatz von Base (Trimethylamin) gearbeitet werden; die Produktausbeuten betragen dann 58%. Setzt man das Hydrid-Abstraktionsreagens allerdings äquimolar ein und setzt weiterhin Acetonitril zu, so bildet sich der Solvens-Komplex **5** in 40proz. Ausbeute (Schema).

Besonders ergiebig gestaltet sich die Synthese des Methyl-Derivats **7**, welche auf der Hydrid-Stufe **2a** durch CH_2 -Insertion mittels Diazomethan in 90proz. Ausbeute gelingt (Schema). Es bildet farblose, lichtempfindliche Kristalle, die sich schon bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage unter Schwarzfärbung zersetzen.

Der salzartige π -Komplex **4a** kann aus dem Iodo-Komplex **3a** dargestellt werden, wenn man diesen in Gegenwart von 2-Butin mit Silbertetrafluoroborat umsetzt (Schema).

Diese Arbeit erfuhr großzügige Unterstützung durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und die *DEGUSSA AG*, wofür an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten sind unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchzuführen (Schlenk-Technik; absolutierte, stickstoffgesättigte Lösungsmittel); zur allgemeinen Arbeitsweise sei auf die Angaben in Lit.²¹ verwiesen. — Cyclopentadienylnatrium, $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$, und Pentamethylcyclopentadienylkalium, $\text{K}[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]$, wurden nach Literaturvorschriften dargestellt^{22,23}. — Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. — Zur Säulenchromatographie kamen als stationäre Phasen Kieselgel 60 (Merck, Nr. 7734; Akt. II–III) und silanisierter Kieselgel 60 (Merck, Nr. 7719; 3 d im Hochvakuum ausgeheizt und stickstoffgesättigt) zum Einsatz. — Umkristallisation von Substanzen aus den im Einzelfall angegebenen Lösungsmitteln erfolgte in der Regel bei -25°C , gegebenenfalls bei -78°C . — IR-Spektren: Nicolet FT-5DX. — NMR-Spektren: JEOL JMX-GX-270 und JEOL JMX-GX-400. — Massenspektren: VARIAN MAT 311-A. — Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte (unkorrigiert): BÜCHI SMO-200. — Elementaranalysen wurden im institutseigenen Laboratorium durchgeführt. — Die spektroskopischen Daten der Verbindungen **2**–**7** sind in Tab. 3 zusammengestellt.

1. *Bis[tricarbonyl(μ -chloro)chloroosmium]* (**1**): In einem 80 cm langen Duran-Glasrohr, dessen Ende mit Glaswolle locker verschlossen ist, werden 2.00 g $\text{OsCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54.2% Os) im CO-Strom bei 1 atm carbonyliert. Das Gas ist mit Methanol (Waschflasche im Eisbad) anzufeuchten, um die Bildung von grauem, wasserfreiem, nicht carbonylierbarem OsCl_3 zu verhindern. Man carbonyliert 2–3 h bei 270°C . Zur Entfernung von Feuchtigkeit wird das Rohr mehrmals mit einem Heißluftfön erwärmt. Das so erhaltene reinweiße bis blaßgelbe*, kristalline Produkt wird aus dem Rohr entfernt und kurz getrocknet. Das Produkt genügt präparativen Zwecken. Bei Bedarf kann es aus heißem Methylenechlorid umkri-

* Die Gelbfärbung ist auf Spuren von $\text{Os}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ zurückzuführen (Molekül-Ion im EI-MS bei $m/e = 374$ bzgl. ^{192}Os).

Tab. 3. IR- und NMR-Daten der Carbonyl-osmium-Komplexe 3–7

Verb.	IR ($\nu(\text{CO}); \text{cm}^{-1}$)	$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm; 270 MHz, 28 °C)
3a	1980 sst, 2014 sst [CH_2Cl_2]	5.60 (C_5H_5 , s) [C_6D_6]
3b	1963 sst, 2028 sst [CH_2Cl_2]	1.56 (CH_3 , s) [C_6D_6]
4a^{a)}	1987 st, 2044 st [CH_2Cl_2] 1952 sst, 2027 sst [KBr] (νBF : 1080 m, KBr)	5.71 (C_5H_5 , s, 5H), 1.54 (CH_3 , s, 6H) [CDCl_3]
4b	1981 st, 2023 st, 2038 st [CH_2Cl_2] 1987 sst, 2009 sst [KBr] (νBF : 1079 st, KBr)	2.16 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$, s 15H), 1.53 ($\equiv\text{CCH}_3$, s, 6H) [CDCl_3]
5	2012 m, 2051 m [CH_2Cl_2] 2015 st, 2065 st [KBr] (νBF : 837 st, KBr)	5.83 (C_5H_5 , s, 5H), 2.66 (CH_3 , s, 3H) [CD_2Cl_2]
6a	1915 sst, 1960 sst [KBr]	4.82 (C_5H_5 , s) [C_6D_6]
6b	1718 sst, 1911 sst [THF] 1720 sst, 1925 sst [KBr]	1.75 (CH_3 , s) [C_6D_6]
7	1945 sst, 2000 sst [THF] 1923 sst, 1995 sst [KBr]	4.58 (C_5H_5 , s, 5H), 0.91 (CH_3 , s, 3H) [CDCl_3]

^{a)} $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2 , 30 °C): $\delta(\text{CO}) = 181.93$, $\delta[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5] = 100.89$, $\delta[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5] = 10.42$, $\delta(\text{C}\equiv\text{C}) = 68.68$.

stallisiert werden; Ausb. 1.76–1.84 g (77–92%); Schmp. ab 248 °C unter Sublimation. – IR [cm^{-1}]: $\nu(\text{CO})$: 2040 sst, 2130 sst [KBr]; $\nu(\text{CO})$: 2061 sst, 2136 st [CH_2Cl_2]; $\nu(\text{OsCl})$: 321 m, 288 m [KBr]. – EI-MS ($T_Q = 180$ °C, $T_E = 100$ °C, 70 eV, Finnigan MAT 311-A): m/e (%) = 692 [M^+] bzgl. $^{192}\text{Os}/^{35}\text{Cl}$ (19), 657 [$\text{M}^+ - \text{Cl}$] (98), 636 [$\text{M}^+ - 2 \text{CO}$] (22), 608 [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$] (49), 580 [$\text{M}^+ - 4 \text{CO}$] (34), 552 [$\text{M}^+ - 5 \text{CO}$] (23), 510 [$\text{M}^+ - 6 \text{CO}$] (52), 475 [$\text{M}^+ - \text{Cl} - 6 \text{CO}$] (52), 440 [$\text{M}^+ - 2 \text{Cl} - 6 \text{CO}$] (23).

$\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_6\text{Os}_2$ (690.3) Ber. C 10.43 Cl 20.54 O 13.91 Os 55.12
Gef. C 10.56 Cl 20.68 O 14.27 Os 55.00

2. Röntgenstrukturanalyse von *trans-Bis[tricarboxyl(μ -chloro)-chloroosmium]* (**1**)^{24–29}: **1** bildet aus heißem Methylchlorid farblose Platten; ungefähre Abmessungen des Einkristalles 0.45, 0.18, 0.11 mm; Summenformel: $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_6\text{Os}_2$; Molmasse: 690.3 a. m. u.; keine systematischen Auslöschungen; trikline Raumgruppe $P\bar{1}$ (Int. Tab. Nr.: 2); Gitterkonstanten (least squares Verfeinerung von 33 Reflexlagen bei hohen Beugungswinkeln): $a = 611.4(1)$ pm, $b = 612.3(1)$ pm, $c = 968.5(2)$ pm, $\alpha = 95.47(1)^\circ$, $\beta = 72.88(2)^\circ$, $\gamma = 106.63(2)^\circ$; $V = 332 \cdot 10^6$ pm³; $Z = 1$; $F_{(000)} = 304$; $\rho(\text{ber.}) = 3.452$ g \cdot cm⁻³; Gerät: Enraf-Nonius CAD-4, Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm), Graphit-Monochromator; $T = 22 \pm 1$ °C; Meßbereich: $1.0^\circ \leq \Theta \leq 27.5^\circ$; ω -Scan; Scan-Breite: $(2.00 + 0.25 \cdot \text{tg}\Theta)^\circ \pm 25\%$ vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung; $t(\text{max}) = 90$ sec, 1649 gemessene Reflexe ($h: 0/7, k: -7/7, l: -12/12$); 1506 unabhängige Reflexe, 63 Reflexe mit $I < 1.0\sigma(I)$ unterdrückt, zwei offensichtlich intensitätsgeschädigte Reflexe bei der Verfeinerung unterdrückt; 83 Parameter verfeinert (full matrix, least squares); $R = \Sigma \|F_o\| - |F_c| / \Sigma \|F_o\| = 0.027$, $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w |F_o|^2]^{1/2} = 0.032$, $GOF = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / (\text{NO-NV})]^{1/2} = 4.609$ mit $w = 1/\sigma^2(F_o)$; Strukturlösung nach Patterson-Methode und sich daran anschließende Differenz-Fourier-Synthesen; numerische Absorptionskorrektur, $\mu = 199.73$ cm⁻¹, 6 Flächen; keine Zersetzung des Kristalles während der Messung; anomale Dispersion berücksichtigt; shift/error < 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichte $+2.49$ e/Å³ am Osmium.

Anmerkung: Der Kristall wurde aus einem größeren, in polarisiertem Licht uneinheitlich auslöschenden Stück herauspräpariert und so lange bearbeitet, bis er unter dem Polarisationsmikroskop

keine Fehler mehr zeigte. Alle Kristalle sind Mehrlinge, trotz gut ausgebildeter Flächen und keiner ungewöhnlichen Flächenwinkel.

3. *Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)hydridoosmium (2a)*: In einem 250-ml-Zweihalskolben mit Tropftrichter, Quecksilber-Überdruckventil und Stickstoff-Hahn wird zu einer Suspension von 3.20 g (36.3 mmol) NaC_5H_5 in 50 ml Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemp. binnen 15 min eine Suspension von 1.00 g (1.45 mmol) **1** in 50 ml desselben Lösungsmittels zugesetzt. Anschließend läßt man bei Raumtemp. weitere 15 h rühren. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird mit Diethylether extrahiert und der Extrakt über Kieselgel (6 cm), überschichtet mit Filterflocken, filtriert. Die blaßgelbe Fraktion wird aufgefangen. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein blaßgelbes Öl. Chromatographie an Kieselgel (Akt. II–III) mit Petrolether liefert nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. das Produkt bei tiefer Temp. als farblose Kristalle, bei Raumtemp. als farbloses Öl; Ausb. 435–455 mg (48–50%).

Anmerkung: Es können bis zu 2% [$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Os}(\text{CO})_2$]₂ (**6**) isoliert werden; die Ausbeuten hängen von der Qualität des verwendeten NaC_5H_5 ab. – IR (*n*-Hexan): $\nu(\text{CO}) = 2005$ cm⁻¹ (st), 1938 (st).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{Os}$ (312.3) Ber. C 26.92 H 1.92 Os 60.90
Gef. C 27.00 H 1.99 Os 61.02
Molmasse 314 (EI-MS, ^{192}Os)

4. *Dicarbonylhydrido(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)osmium (2b)*: In einem 500-ml-Rundkolben werden 4.30 g (2.4 mmol) $\text{K}[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]$ in 50 ml Diethylether vorgelegt. Binnen 1 h wird dann eine Suspension von 1.70 g (2.4 mmol) **1** im gleichen Lösungsmittel zugetropft. Die Mischung wird ca. 12 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wird über Kieselgel filtriert und der Methylchlorid-Extrakt aufgefangen. Es bilden sich dann gelbe Kristalle von **6b** (37 mg, 2%), die aus heißem THF umkristallisiert werden können. In der Mutterlauge befindet sich der Hydrido-Komplex **2b**, der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. in farblosen bis blaßgelben Kristallen anfällt; Ausb. 480 mg (20%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Os}$ (384.3) Ber. C 37.51 H 4.20 Os 49.97
Gef. C 37.70 H 4.22 Os 50.10
Molmasse 384 (EI-MS, ^{192}Os)

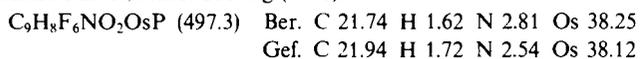
5. *Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)iodoosmium (3a)*: Eine Lösung von 1.00 g (3.1 mmol) **2a** in 50 ml *n*-Hexan wird so lange mit Iod (0.1 M in *n*-Hexan) versetzt, bis die violette Farbe der Iod-Lösung bestehen bleibt. Anschließend wird mit 1 ml Pyridin versetzt, um den entstandenen Iodwasserstoff zu binden. Filtration über Kieselgel mit Toluol und anschließende Kristallisation aus Diethylether/*n*-Hexan liefert 490–670 mg (36–50%) goldgelbe Kristalle; Schmp. 139–141 °C.

$\text{C}_7\text{H}_5\text{IO}_2\text{Os}$ (438.2) Ber. C 19.19 H 1.15 I 28.95
Gef. C 19.47 H 1.18 I 28.78
Molmasse 440 (EI-MS, ^{192}Os)

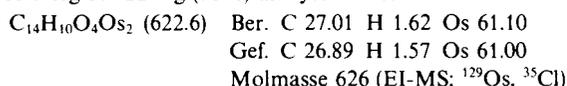
6. *Dicarbonyliodo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)osmium (3b)*: 1.25 g (1.4 mmol) Dodecacarbonyltriosmium werden in einem 200-ml-Autoklaven mit 25 ml frisch destilliertem Pentamethylcyclopentadien versetzt und 24 h bei 200 °C in *n*-Heptan gerührt. Das IR-Spektrum in THF zeigt dann Banden bei 1930, 1993 [$\nu(\text{CO})$] und 2042 cm⁻¹ [$\nu(\text{OsH})$] von **3b**. Die Lösung wird so lange mit elementarem Iod, gelöst in *n*-Hexan, versetzt, bis die violette Farbe der Lösung bestehen bleibt. Anschließend gibt man noch 1 ml Pyridin zu. Filtration an Kieselgel mit Toluol und nachfolgende Umkristallisation des durch Eindampfen des Filtrats i. Vak. erhältlichen Rückstands aus *n*-Hexan liefert 330 mg **3b** (51%) als hellgelbe Kristalle; Schmp. 195–196 °C.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{IO}_2\text{Os}$ (508.4) Ber. C 28.35 H 2.97 I 24.96
Gef. C 28.50 H 2.97 I 24.47
Molmasse 510 (EI-MS, ^{192}Os)

7. [(Acetonitril)dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)osmium]-hexafluorophosphat (5): Zu einer eisgekühlten Lösung von 440 mg (1.4 mmol) **2a** in 20 ml Methylenchlorid werden 540 mg (1.4 mmol) [(C₆H₅)₃C][PF₆] in 25 ml zugetroffen. Anschließend fügt man 10 ml Acetonitril hinzu und rührt 2 h weiter. Dabei läßt man die Lösung auf Raumtemp. erwärmen. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird mehrmals reichlich mit *n*-Hexan gewaschen. Kristallisation aus Methylenchlorid/Diethylether (1:1) liefert ein grauweißes, analysenreines Pulver; Ausb. 280 mg (40%).

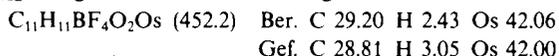


8. Bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)osmium](Os—Os) (6a): In einem Schlenkrohr wird bei Raumtemp. eine Lösung von 250 mg (0.8 mmol) **2** in 20 ml Methylenchlorid mit einer Lösung von 155 mg (0.4 mmol) [(C₆H₅)₃C][PF₆] in 1 ml desselben Lösungsmittels versetzt. Es wird 2 h bei Raumtemp. gerührt. Dabei färbt sich die Lösung unter Niederschlagsbildung rotbraun. Anschließend wird mit 1 ml Triethylamin versetzt, wobei sich der Niederschlag auflöst und sich die Lösung gelb färbt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird an Kieselgel bei Raumtemp. chromatographiert. Zunächst eluiert man mit viel *n*-Hexan carbonylfreie Verunreinigungen. Das Produkt erhält man dann mit Methylenchlorid als zitronengelbe Zone. Umkristallisation aus *n*-Hexan/Methylenchlorid ergibt 122 mg (58%) analysenreines **6a**.



9. Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)methyl-osmium (7): Eine Lösung von 300 mg (1.0 mmol) **3** in Tetrahydrofuran wird bei Raumtemp. mit überschüssigem Diazomethan, gelöst in Diethylether (ca. 0.1 M), versetzt und 15 h gerührt. Anschließend filtriert man über Kieselgel. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand durch Sublimation i. Hochvak. gereinigt. Dabei erhält man **7** als farblose, licht- und luftempfindliche Kristalle. Ausb. 280 mg (90%). — Molmasse 328 (EI-MS; ¹²⁹Os).

10. [(η^2 -2-Butin)dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)osmium]-tetrafluoroborat (4a): Eine Lösung von 100 mg (0.20 mmol) **3a** in 50 ml Diethylether wird bei Raumtemp. mit einem Überschuß 2-Butin versetzt. Es wird dann noch eine äquivalente Menge AgBF₄ hinzugefügt und 30 min unter Lichtausschluß gerührt. Dabei fällt ein gelber Niederschlag aus, der aus Silberiodid und **4a** besteht. Nach Extraktion mit Tetrahydrofuran bzw. Methylenchlorid und Abziehen des Lösungsmittels wird aus Methylenchlorid/Diethylether umkristallisiert. Den Komplex erhält man als gelbe Nadeln; Ausb. 58 mg (64%). — FD-Massenspektrum: *m/e* = 313 [(C₅H₅)Os(CO)₂]⁺, bzgl. ¹⁹²Os, und weitere Fragmente.



CAS-Registry-Nummern

1: 22377-54-4 / **2a**: 42442-16-0 / **2b**: 81554-96-3 / **3a**: 81554-97-4 / **3b**: 81554-98-5 / **4a**: 115271-24-4 / **4b**: 115271-26-6 / **5**: 115271-21-1 / **6a**: 12131-10-1 / **6b**: 115288-66-9 / **7**: 115271-22-2 / OsCl₃ · 3 H₂O: 114268-63-2 / NaC₆H₅: 4984-82-1 / KC₃(CH₃)₅: 94348-92-2 / Os₃(CO)₁₂: 15696-40-9 / HC₃(CH₃)₃: 4045-44-7 / H₃CC≡CCH₃: 503-17-3

11) 18. Mitteil.: B. Balbach, S. Baral, H. Biersack, W. A. Herrmann, J. A. Labinger, W. R. Scheidt, F. J. Timmers, M. L. Ziegler, *Organometallics* **7** (1988) 325.
12) M. P. Schützenberger, *Ann. Chim. (Paris)* **15** (1868) 100.
13) Zusammenfassung: W. A. Herrmann, *Chem. Unserer Zeit* **22** (1988) 113.
14) W. Manchot, J. König, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **57** (1924) 2130; *ibid.* **58** (1925) 229.
15) W. Hieber, H. Stallmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **75** (1942) 1472.
16) E. O. Fischer, K. Bittler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **17** (1962) 274.
17) L. A. Hales, R. J. Irving, *J. Chem. Soc. A*, 1967, 1932.
18) M. J. Cleare und W. P. Griffith, *J. Chem. Soc. [London] A*, **1969**, 372.
19) M. I. Bruce, M. Cooke, D. J. Westlake, *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 987.
20) Zusammenfassungen: ^{10a)} R. D. Adams, J. P. Selegue in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Hrsg.), Bd. 4, S. 967 ff, Pergamon Press, Oxford 1982. — ^{10b)} F. A. Cotton, R. A. Walton, *Struct. Bonding (Berlin)* **62** (1985) 1.
21) S. Merlino, G. Montagnoli, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **24** (1968) 424.
22) R. D. Fischer, A. Vogler, K. Noak, *J. Organomet. Chem.* **7** (1967) 135.
23) A. P. Humphries, S. A. R. Knox, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975** 1710.
24) ^{14a)} A. Jungbauer, H. J. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **186** (1980) 361. — ^{14b)} H. Behrens, A. Jungbauer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **34** (1969) 1477.
25) J. K. Hoyano, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 3722.
26) D. B. Pourreau, G. L. Geoffrey, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *Organometallics* **5** (1986) 1337.
27) ^{17a)} T. Blackmore, M. I. Bruce, F. F. A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 2376. — ^{17b)} M. I. Bruce, N. J. Windsor, *Austral. J. Chem.* **30** (1977) 1601. — ^{17c)} M. I. Bruce, R. C. Wallis, *ibid.* **32** (1979) 1471.
28) J. K. Hoyano, C. J. May, W. A. Graham, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 3095.
29) Vgl. L. Weber, D. Bungardt, *J. Organomet. Chem.* **311** (1986) 269.
30) M. L. Ziegler, O. Serhadli, W. A. Herrmann, unveröffentlichte Ergebnisse 1985; vgl. O. Serhadli, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1988.
31) R. A. Fischer, H.-J. Kneuper, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **330** (1987) 365.
32) W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (G. Brauer, Hrsg.), 3. Aufl., Bd. 3, S. 1799 ff., Enke-Verlag, Stuttgart 1981.
33) W. A. Herrmann, J. Rohrmann, M. L. Ziegler, T. Zahn, *J. Organomet. Chem.* **273** (1984) 221.
34) „XRAY76-SYSTEM“. Programm „PARAM“, angepaßt an die VAX 11/730 von M. Birkhahn, E. Herdtweck, Universität Marburg (1979), Technische Universität München (1986).
35) D. T. Cromer, J. T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tab. 2.2B, Kynoch Press, Birmingham, England 1974.
36) D. T. Cromer, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tab. 2.3.1., Kynoch Press, Birmingham, England 1974.
37) R. E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, P. Kiprof, E. Herdtweck, STRUX-II, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgen- daten, Universität Marburg 1980, Technische Universität München 1985/87.
38) B. A. Frenz, *The ENRAF Nonius CAD4 SDP SYSTEM, Computing in Crystallography*, S. 64–71, Delft University Press, Delft, Holland 1978.
39) C. K. Johnson, ORTEP, *A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, National Laboratories, Oak Ridge, Tennessee, USA 1965.