

Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, LXIV<sup>1)</sup>**Darstellung und Untersuchungen zur Reaktivität von  $\eta^2$ -Olefin-Komplexen und vier- bis sechsgliedrigen Metallacycloalkanen von Ruthenium und Osmium**

Ekkehard Lindner\*, Rolf-Michael Jansen, Wolfgang Hiller und Riad Fawzi

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 15. Februar 1989

**Key Words:** Ruthenacycloalkanes / Osmacycloalkanes

Die Olefin-Komplexe ( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=CHR)M(CO)<sub>4</sub> (**3a, b, 5a, b**) [R = 1H (**3**), CH<sub>3</sub> (**5**); M = Ru (**a**), Os (**b**)] und vier- bis sechsgliedrigen Metallacycloalkane (OC)<sub>4</sub>MCH<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (**7a, b, 9b**) [R = H (**7**), CH<sub>3</sub> (**9**)], (OC)<sub>4</sub>MCH<sub>2</sub>[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>CH<sub>2</sub> (**11a, b, 15a, b**) [*n* = 2 (**11**), 3 (**15**)], (OC)<sub>4</sub>MCH<sub>2</sub>CH[CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>CHCH<sub>2</sub> (**13a, b**) erhält man durch nucleophile Eliminierungs-Cycloaddition an den Alkandiylobis(trifluormethansulfonaten) YCH<sub>2</sub>CHRY [R = H (**2**), CH<sub>3</sub> (**4**)], (YCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CR<sub>2</sub> [R = H (**6**), CH<sub>3</sub> (**8**)], Y-[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-Y [*n* = 4 (**10**), 5 (**14**)], *cyclo*-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>(YCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**12**) (Y = CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>O) mit den zweiwertigen Anionen [M(CO)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (**1a, b**). Die entsprechenden Osmiumverbindungen sind viel stabiler als ihre niedrigeren Rutheniumhomologen. Aufgrund des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums hat **7b** eine planare Konformation. **15b** kristallisiert nach einer Röntgenstrukturanalyse in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$  mit *Z* = 2 und besitzt Sesselkonformation. Beim Erhitzen von **7b** bildet sich Cyclopropan (**16**). Unter Argon zersetzen sich die Ruthena- und Osmacycloalkane **11a, b** und **15a, b** unter Bildung der Olefine **17–23**. In Gegenwart von CO isoliert man aus **7b, 11a, b** und **15b** bei höheren Temperaturen die drei- bis sechsgliedrigen Cycloalkanone **24–27**.

Metallhaltigen Cycloaliphaten kommt bei einer Reihe von Übergangsmetall-katalysierten organischen Synthesen eine zentrale Funktion zu. In unterschiedlichen Ringgrößen werden sie bei der Metathese<sup>2)</sup>, Dimerisierung<sup>3)</sup>, Cyclodimerisierung<sup>4)</sup> und der Carbonylierung<sup>5)</sup> von Olefinen als reaktive Zwischenstufen nachgewiesen. Um die Eigenschaften solcher Intermediate anhand von Modellsystemen zu untersuchen, wurde für die gezielte Synthese von Metallacycloalkanen nach allgemein anwendbaren Methoden gesucht. In diesem Zusammenhang sind die C-H-Aktivierung<sup>6)</sup>, C-C-Kupplungsreaktionen<sup>7)</sup>, Addition von Olefinen an Metall-Carben-Komplexe<sup>8)</sup>, oxidative Addition von Substraten, insbesondere von gespannten Ringen, an Übergangsmetallfragmente<sup>9)</sup> sowie die anionische und kationische Alkylierung von Metall-Lewis-Säuren<sup>10)</sup> bzw. -Basen<sup>11)</sup> zu erwähnen. In der achten Nebengruppe fällt auf, daß zwar in der Cobalt- und Nickeltriade von sämtlichen Metallen Metallacycloalkane nach einer der oben genannten Methoden erhalten wurden<sup>12)</sup>, jedoch in der Eisenreihe mangels geeigneter Syn-

**Metal-Containing Heterocycles: Preparation, Properties, Reactions, LXIV<sup>1)</sup>. – Preparation and Investigations about the Reactivity of  $\eta^2$ -Olefin Complexes and Four- to Six-Membered Metallacycloalkanes of Ruthenium and Osmium**

The olefin complexes ( $\eta^2$ -CH<sub>2</sub>=CHR)M(CO)<sub>4</sub> (**3a, b, 5a, b**) [R = H (**3**), CH<sub>3</sub> (**5**); M = Ru (**a**), Os (**b**)] and four- to six-membered metallacycloalkanes (OC)<sub>4</sub>MCH<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (**7a, b, 9b**) [R = H (**7**), CH<sub>3</sub> (**9**)], (OC)<sub>4</sub>MCH<sub>2</sub>[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>CH<sub>2</sub> (**11a, b, 15a, b**) [*n* = 2 (**11**), 3 (**15**)], (OC)<sub>4</sub>MCH<sub>2</sub>CH[CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>CHCH<sub>2</sub> (**13a, b**) are obtained by nucleophilic elimination-cycloaddition on the alkanediyl bis(trifluoromethanesulfonates) YCH<sub>2</sub>CHRY [R = H (**2**), CH<sub>3</sub> (**4**)], (YCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CR<sub>2</sub> [R = H (**6**), CH<sub>3</sub> (**8**)], Y-[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-Y [*n* = 4 (**10**), 5 (**14**)], *cyclo*-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>(YCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**12**) (Y = CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>O) with the divalent anions [M(CO)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (**1a, b**). The corresponding osmium compounds are much more stable than their lower ruthenium homologues. On the basis of the <sup>1</sup>H-NMR spectrum **7b** has a planar conformation. According to an X-ray structural analysis **15b** crystallizes in the triclinic space group *P* $\bar{1}$  with *Z* = 2 and has a chair conformation. Heating of **7b** results in the formation of cyclopropane (**16**). Under argon the ruthena- and osmacycloalkanes **11a, b** and **15a, b** decompose with formation of the olefins **17–23**. In the presence of CO from **7b, 11a, b** and **15b** the three- to six-membered cycloalkanones **24–27** are isolated at elevated temperatures.

thesewege keine im Ring unsubstituierten Vertreter bekannt waren. Dies änderte sich durch die Einführung der von uns entwickelten Methode der nucleophilen Eliminierungs-Cycloaddition an Alkandiylobis(trifluormethansulfonaten) mit den bivalenten Anionen [M(CO)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (M = Fe<sup>13)</sup>, Ru<sup>14)</sup>, Os). Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit einer neuen Synthese von  $\eta^2$ -Alken-Komplexen von Ruthenium und Osmium sowie Tetracarbonylruthena- und -osmacycloalkanen verschiedener Ringgröße. Die Eigenschaften dieser Verbindungen werden vergleichend untersucht und ihr Verhalten gegenüber einfachen Zweielektronen-Liganden geprüft.

**Resultate und Diskussion**

Mit Ausnahme von ( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Os(CO)<sub>4</sub> (**3b**), das erstmals in geringen Mengen durch Thermolyse von (OC)<sub>4</sub>OsH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) gewonnen wurde<sup>15)</sup>, sind ( $\eta^2$ -Alken)M(CO)<sub>4</sub>-Komplexe des Eisens<sup>16)</sup>, Rutheniums<sup>17)</sup> und Osmiums<sup>18)</sup> nur photochemisch und zum Teil mit erheblichem präparativen Aufwand zugänglich. Eine durch ihre Einfachheit bessere Alternative

stellt die Umsetzung von  $\text{Na}_2[\text{M}(\text{CO})_4]$  (**1a, b**) mit 1,2-Ethandiybis(trifluormethansulfonat) (**2**) in Dimethylether dar, welche die farblosen Ethen-Komplexe **3a, b** in guten Ausbeuten liefert [Gl. (1a)]. In gleicher Weise erhält man die  $\eta^2$ -Propen-Komplexe **5a, b** gemäß Gl. (1b). Sie sind thermolabiler als ihre jeweils niedrigeren Homologen **3a, b**. Das Propen in **5a** ist so schwach gebunden, daß im Vakuum selbst bei  $-80^\circ\text{C}$  Zersetzung unter Bildung von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  eintritt. Auch in propengesättigten Lösungsmitteln ist **5a** bei Raumtemperatur instabil, weshalb in den IR-Spektren stets Spuren von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  zu erkennen sind. Die Osmiumverbindung **5b** spaltet im festen Zustand das Olefin dagegen erst bei Raumtemperatur langsam ab. Lösungen von **3a** lassen sich mit überschüssigem Ethen stabilisieren. Als einzige bei Normalbedingungen stabile Verbindung in der Reihe dieser  $\pi$ -Komplexe erweist sich **3b**.

Bei der Einwirkung der längerkettigen, verzweigten und cyclischen Bistriflate **6, 10, 14** sowie **8** und **12** auf die zweiwertigen Carbonylmetallate **1a, b** in Dimethylether bilden sich entsprechend Gl. (1c–g) die vier- bis sechsgliedrigen Tetracarbonylruthena- und -osmacycloalkane **7b, 9b**,

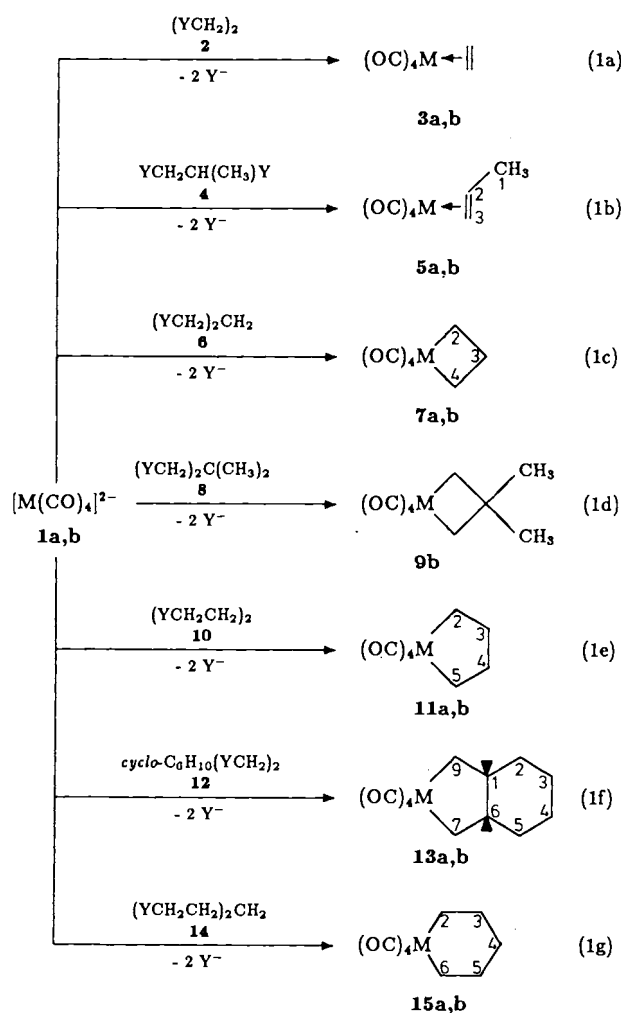
**11a**<sup>14</sup>, **b**, **13a**<sup>14</sup>, **b** und **15a, b**. Zur Herstellung der thermisch und kinetisch überraschend stabilen Osmacycloalkane sind grundsätzlich höhere Reaktionstemperaturen erforderlich als für die entsprechenden Ruthenacycloalkane. Der nucleophile Charakter nimmt in der Reihe  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-} > [\text{Ru}(\text{CO})_4]^{2-} > [\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$  deutlich ab. Beim Osmium gelingt in der Eisentriade erstmals auch die Synthese der bei Raumtemperatur stabilen Metallacyclobutane **7b** und **9b**. Auffallend ist, daß das Dimethylsmacyclobutan **9b** trotz energischerer Reaktionsbedingungen in so geringen Mengen anfällt, daß es nur IR- und massenspektroskopisch nachgewiesen werden kann. Wir führen dies auf den +I-Effekt der  $\beta$ -ständigen Methylsubstituenten zurück, der die elektronenziehende Wirkung der  $\text{F}_3\text{CSO}_2\text{O}$ -Reste weitgehend kompensiert, so daß sie ihre Funktion als gute Abgangsgruppen verlieren. Ähnliche Erfahrungen liegen bei der Synthese des in  $\beta$ -Stellung permethylierten Tetracarbonylferrocyclopentans vor<sup>19</sup>.

**7b** ist hingegen in guten Ausbeuten zugänglich. Wie auch bei anderen Metallacyclobutanen, deren Struktur bekannt ist<sup>20</sup>, deuten die NMR-Spektren von **7b** auf Planarität des Vierrings hin.

Das entsprechende Tetracarbonylruthenacyclobutan **7a** ist so instabil, daß sein direkter Nachweis auch bei  $-80^\circ\text{C}$  nicht möglich ist. Arbeitet man die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur auf, so deuten die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren auf **3a** als Zersetzungsprodukt hin. Erwärmt man die aus dem Bistriflat **6** und dem Carbonylruthenat **1a** in Dimethylether entstehende Suspension nach Zugabe von wenig *n*-Hexan unter CO-Gas von ca. 1 bar langsam auf Raumtemperatur, so lassen sich gemäß Gl. (5) gaschromatographisch die Cycloalkanone **24, 25** und in Spuren auch **27** nachweisen. Für das Auftreten von **25** ist eine Carbonylierung von **7a** Voraussetzung. Bei **27** ist die Ethylen-Insertion in eine Ru–C-Bindung von **7a** vorgeschaltet<sup>21</sup>. Die Entstehung des Cyclopropanons **24**, für die es in der Literatur bisher kein Beispiel gibt, kann derzeit nicht erklärt werden. **3a** könnte über eine carbenartige Zwischenstufe gebildet werden. Gladysz et al. berichten über einen Ethylen-Komplex durch Disproportionierung einer Carbenspezies, die aus einer Metall-Alkyl-Verbindung hervorgeht<sup>22</sup>. Somit sprechen die Zerfallsprodukte eindeutig für die intermediäre Existenz des Ruthenacyclobutans **7a**.

Das Ruthenacyclopentan (**11a**) und -hydrindan (**13a**) wurde bereits ausführlich beschrieben<sup>23</sup>. Sie gleichen in ihrer Reaktivität und ihrem thermischen Verhalten weitgehend den Eisenhomologen. Die entsprechenden Osmiumverbindungen **11b** und **13b** heben sich durch ihre thermodynamische und kinetische Stabilität dagegen deutlich ab. So werden beispielsweise für die Umsetzung von **11b** mit Triphenylphosphan im Vergleich zu den niedrigeren Homologen, bei denen diese Reaktion schon bei  $-80^\circ\text{C}$  beginnt, Temperaturen von über  $100^\circ\text{C}$  benötigt.

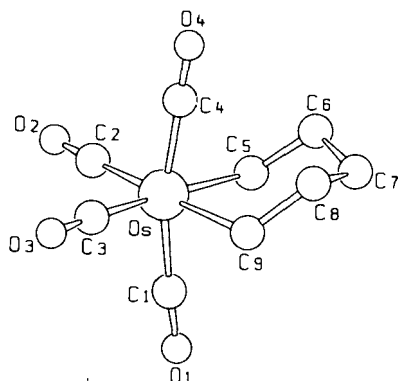
Mit der Herstellung von **15a, b** konnten wir die Methode der nucleophilen Eliminierungs-Cycloaddition an Alkandiybis(trifluormethansulfonaten) mit Carbonylmetallaten auch auf sechsgliedrige Metallacycloaliphaten ausdehnen. Bei Tetracarbonylsmacyclohexan (**15b**) konnte unseres



Y =  $\text{F}_3\text{CSO}_2\text{O}$

M	Ru	Os
	a	b

Wissens die erste Kristallstrukturbestimmung eines im Ring unsubstituierten Metallacyclohexans durchgeführt werden (Abb. 1). Mit einem Winkel von  $167.4^\circ$  sind die axialen Carbonylgruppen des in Sesselkonformation vorliegenden Heterocyclus **15b** in charakteristischer Weise zum Sechsring hin abgeknickt<sup>24</sup>). Die Interplanarwinkel von C5–Os–C9, C5–C6–C8–C9 und C6–C7–C8 betragen  $137.2$  bzw.  $121.9^\circ$ . Die Os–C5-, Os–C9- und C–C-Abstände liegen im Bereich von Einfachbindungen<sup>25</sup>).

Abb. 1. SCHAKAL-Bild von **15b**

Im Vergleich zu den vier- und fünfgliedrigen Osmacycloalkanen **7b**, **11b** und **13b** entsteht **15b** in merklich schlechteren Ausbeuten. Der Grund dürfte in der geringeren Cyclisierungstendenz längererkettiger Bistriflate zu suchen sein. Da man im Gegensatz zu Ruthenium bei Osmium höhere Reaktionstemperaturen anwendet, werden bei verlängerten Reaktionszeiten noch brauchbare Ausbeuten erzielt. **15a** ist dagegen nur noch IR-spektroskopisch nachweisbar, da die entsprechende Umsetzung unterhalb  $-45^\circ\text{C}$  durchgeführt werden muß. Unter diesen Bedingungen tritt aber kaum Reaktion zwischen **1a** und **14** ein. Bei höheren Temperaturen findet man die gleichen Zersetzungsprodukte wie bei **15b**.

In den Massenspektren von **3b**, **5b**, **7b**, **9b**, **11b**, **13a,b** und **15b** beobachtet man ausgehend vom Molekülpeak vierfache Abspaltung von Kohlenmonoxid. Interessanterweise tauchen bei den Verbindungen mit ungerader Kohlenstoffzahl Fragmente auf, die durch Abspaltung einer  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CO}$ -Einheit entstanden sind. Dieses Verhalten wurde bisher bei anderen Metallacyclen, deren Ringgerüst erst nach Abspaltung aller Carbonylgruppen fragmentiert wird, nicht beobachtet<sup>26</sup>). Aufgrund ihrer Instabilität entziehen sich **3a** und **5a** massenspektrometrischen Untersuchungen.

### IR-, $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren

In den IR-Spektren der quasitrigonal-bipyramidalen  $\eta^2$ -Alken-Komplexe **3a,b** und **5a,b** und in den in verzerrt oktaedrischer Konfiguration vorliegenden Tetracarbonylruthena- und -osmacycloalkane **7b**, **9b**, **11a,b**, **13a,b** und **15a,b** erscheinen je drei bzw. vier scharfe Absorptionen im Bereich von terminalen  $\text{CO}$ -Valenzschwingungen. Letztere sind im Vergleich zu denjenigen der  $\pi$ -Komplexe geringfügig zu höheren Wellenzahlen verschoben (vgl. Tab. 1).

Tab. 1. IR-,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der dargestellten Verbindungen

Verbindung	IR $\nu_{\text{CO}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] <sup>a)</sup>	$^1\text{H}$ -NMR $\delta$ [ppm] <sup>b)</sup>	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR $\delta$ [ppm] <sup>c)</sup>
<b>3a</b>	2107 m 2025 vs 2000 s	2.16 (s, 4H) <sup>d)</sup>	25.15 (s, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) 198.89 (s, CO)
<b>3b</b>	2110 w 2021 vs 1989 s	0.44 (s, 4H)	10.15 (s, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) 179.20 (s, CO)
<b>5a</b>	2100 w 2018 vs 1991 s	1.35–2.5 (m, 6H) <sup>d)</sup>	25.42 (s, C-1) 32.93 (s, C-2) 49.61 (s, C-3) 200.75 (s, CO)
<b>5b</b>	2105 w 2017 vs 1988 s	1.55–2.2 (m, 6H)	18.45 (s, C-2) 25.19 (s, C-1) 31.72 (s, C-3) 181.01 (s, CO)
<b>7b</b>	2122 w 2039 s 2035 vs 2005 s	0.63 [t, 4H, Os(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ] <sup>e)</sup> 3.73 [quint, 2H, Os(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ] <sup>e)</sup>	–38.01 (s, C-2,4) 39.04 (s, C-3) 171.43 (s, CO) <sup>f)</sup> 181.85 (s, CO) <sup>g)</sup>
<b>9b</b>	2122 w 2038 sh 2034 vs 2006 s		
<b>11a</b>	2119 w 2049 s 2040 vs 2023 s	1.58 (s, 8H) <sup>d)</sup>	11.63 (s, C-2,5) 36.90 (s, C-3,4) 189.70 (s, CO) <sup>f)</sup> 197.28 (s, CO) <sup>g)</sup>
<b>11b</b>	2124 w 2040 s 2036 vs 2008 s	1.65 (s, 8H)	0.67 (s, C-2,5) 37.72 (s, C-3,4) 172.67 (s, CO) <sup>f)</sup> 180.03 (s, CO) <sup>g)</sup>
<b>13a</b>	2118 m 2048 s 2039 vs 2022 s	0.8–2.0 (m, 14H) <sup>d)</sup>	12.80 (s, C-7,9) 23.34 (s, C-3,4) 29.67 (s, C-2,5) 46.92 (s, C-1,6) 189.39 (s, CO) <sup>f)</sup> 197.44 (s, CO) <sup>g)</sup> 198.47 (s, CO) <sup>g)</sup>
<b>13b</b>	2123 m 2041 s 2035 vs 2008 s	1.1–2.0 (m, 14H)	1.84 (s, C-7,9) 23.79 (s, C-3,4) 30.12 (s, C-2,5) 48.04 (s, C-1,6) 172.15 (s, CO) <sup>f)</sup> 179.80 (s, CO) <sup>g)</sup> 180.78 (s, CO) <sup>g)</sup>
<b>15a</b>	2117 w 2048 m 2037 vs 2023 s		
<b>15b</b>	2124 w 2043 s 2035 vs 2008 s	0.72–1.99 (m, 10H)	–16.53 (s, C-2,6) 30.13 (s, C-3,5) 33.10 (s, C-4) 170.42 (s, CO) <sup>f)</sup> 179.03 (s, CO) <sup>g)</sup>

a) In *n*-Hexan. — b) In  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $T = 303\text{ K}$ . — c) In  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $T = 243\text{ K}$ . — d) In  $\text{CDCl}_3$ ,  $T = 233\text{ K}$ . — e) In  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz,  $T = 303\text{ K}$ ;  $^3J_{\text{HH}} = 8.0\text{ Hz}$ . — f)  $\text{M}(\text{CO})_2$  eq. — g)  $\text{M}(\text{CO})_2$  ax.

Aufgrund des nichtstarreren Verhaltens der  $\eta^2$ -Alken-Komplexe tritt in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3a,b** und **5a,b** jeweils ein Singulett für die C-Atome der Carbonylgruppen auf (vgl. Tab. 1). Dagegen findet man für den Propenliganden in den Spektren von **5a,b** drei Signale für die verschiedenen  $^{13}\text{C}$ -Kerne. Die olefinischen und Carbonyl-C-Atome sind in **3b** und **5b** gegenüber **3a** bzw. **5a** in charak-

teristischer Weise hochfeldverschoben<sup>27)</sup> (vgl. Tab. 1). ( $\eta^2$ - $C_2H_4$ ) $Fe(CO)_4$  fügt sich in diese Reihe ein<sup>13)</sup>.

Im Einklang mit einer ebenen Struktur weist das  $^1H$ -NMR-Spektrum des Tetracarbonylmetallacyclobutans (**7b**) je ein Triplett und Quintett für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen Methylenprotonen auf. Die geringe Linienbreite der Signale schließt schnelle Inversion der  $\beta$ - $CH_2$ -Gruppe durch die Ringebeine und somit eine Faltung des Ringes weitgehend aus.

Bedingt durch die Konformation der fünf-<sup>13)</sup> und sechsgliedrigen Heterocyklen **13a,b** und **15b** sind die axialen und äquatorialen Methylenprotonen in diesen Fällen nicht mehr chemisch äquivalent. In den  $^1H$ -NMR-Spektren macht sich dies durch Multipllettstrukturen bemerkbar. Zufällige Isochronie der  $CH_2$ -Protonen führt in den Spektren von **11a,b** zu nur jeweils einem Signal.

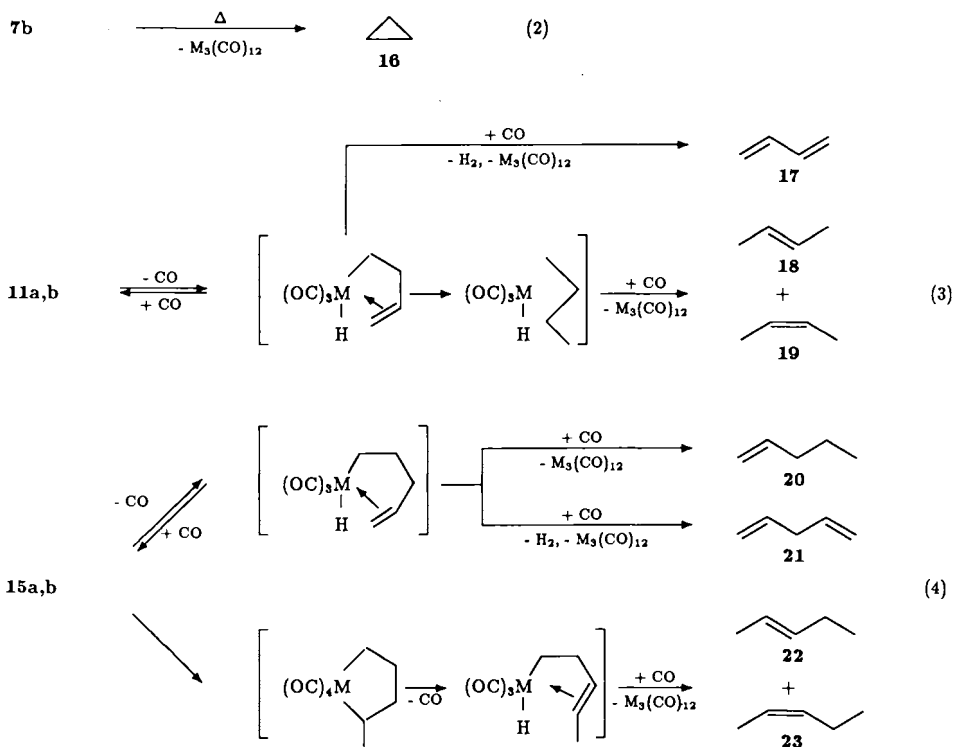
Das Auftreten von zwei bis vier  $^{13}C$ -Signalen im Aliphatenbereich der  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren von **7b**, **11a,b**, **13a,b** und **15b** ist konsistent mit ihrer Ringstruktur (vgl. Tab. 1). Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit den homologen Eisenverbindungen, bei denen mit Hilfe von Deuterierungsexperimenten eindeutig die einzelnen Methylengruppen zugeordnet werden konnten<sup>19)</sup>. Auffallend sind die merklichen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der  $\alpha$ -C-Atome in Abhängigkeit von der Ringgröße. Ähnliche Effekte beobachtet man in den  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren von P-enthaltenden Heterocyklen<sup>28)</sup>. Auch in den vor einiger Zeit untersuchten Phosphametallacycloalkanen fallen die fünf- und sechsgliedrigen Spezies durch die Tieffeldlage des  $^{31}P$ - und  $^{13}C$ -Signals aus der Reihe<sup>29)</sup>. Systematische Untersuchungen über einen Zusammenhang zwischen Ringkonformation und der Lage von  $^{31}P$ - und  $^{13}C$ -Signalen sind im Gange<sup>30)</sup>.

### Thermischer Zerfall und Verhalten der Metallacycloalkane **7b**, **11a,b** und **15a,b** gegenüber Zweielektronen-Liganden

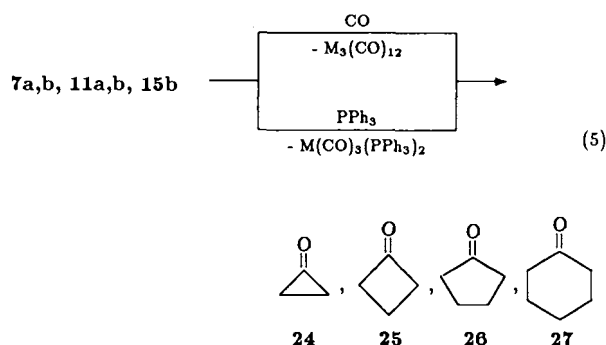
Beim Erwärmen von Tetracarbonylmetallacyclobutan (**7b**) in  $[D_8]$ Toluol auf  $80^\circ C$  erfolgt reduktive Eliminierung von Cyclopropan [Gl. (2)]<sup>31a)</sup>. C-C-Bindungsbruch, wie bei entsprechenden Nickela- und Palladacyclobutanen<sup>31b)</sup>, und das dadurch bedingte Auftreten von Ethylen konnten nicht beobachtet werden.

Das Tetracarbonylruthenacyclopentan (**11a**) und -hexan (**15a**) und die homologen osmiumhaltigen Heterocyklen **11b** und **15b** zersetzen sich unter Argon oberhalb  $-20$  bzw.  $100^\circ C$  unter Bildung von Olefinen. Während 1,3-Butadien (**17**) bzw. 1,4-Pentadien (**21**) gemäß Gl. (3, 4) durch zweifache  $\beta$ -H-Eliminierung aus **11a,b** bzw. **15a** entstehen, ist die Bildung von *trans*- und *cis*-2-Buten (**18**, **19**) bzw. *trans*- und *cis*-2-Penten (**22**, **23**) über eine Ringverengungsreaktion<sup>32a)</sup> oder über eine allylische Zwischenstufe<sup>32b)</sup> aus **11a,b** bzw. **15a,b** zu erklären [Gl. (3, 4)]. Das Auftreten von 1-Penten (**20**) aus **15b** läßt sich durch  $\beta$ -Wasserstoff-Übertragung und anschließende reduktive Eliminierung des organischen Fragments verstehen. Im Gegensatz zu Platina<sup>33)</sup> oder Nickelacyclopentanen<sup>34)</sup> bzw. -hexanen findet man bei **11a,b** bzw. **15a,b** bemerkenswerterweise keinen Hinweis auf reduktive Eliminierung des Ringgerüsts. Die Produktverteilungen sind im experimentellen Teil zusammengefaßt.

In Gegenwart von CO zersetzen sich die Ruthena- bzw. Osmacycloalkane **7b**, **11a,b** und **15b** erst oberhalb  $68$  bzw.  $120^\circ C$ . Unter diesen Bedingungen beobachtet man formale CO-Insertion in eine M-C-Bindung unter Bildung von Cyclobutanon (**25**), Cyclopentanon (**26**) bzw. Cyclohexanon (**27**), die durch reduktive Eliminierung aus entsprechenden nichtisolierten fünf- bis siebengliedrigen Metallacycloal-



kanonen entstehen [Gl. (5)]. Das gleiche Resultat liefert die Umsetzung von **7b**, **11a,b** und **15b** mit Triphenylphosphan, wobei im Gegensatz zu Osmium bei Ruthenium die Reaktion bereits bei  $-80^\circ\text{C}$  startet. Gegenwart von Kohlenmonoxid verhindert  $\beta$ -H-Eliminierung, die eine freie Koordinationsstelle am Metall durch CO-Eliminierung erfordert. Dieser Effekt führt zu einer erheblichen Stabilisierung des Tetracarbonylruthenacyclopentans (**11a**).



Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß sich die Rutheniumverbindungen **3a**, **11a** und **13a** in ihrer Reaktivität weitgehend wie ihre Eisenhomologen<sup>20</sup> verhalten. Die entsprechenden Osmiumverbindungen heben sich aufgrund ihrer wesentlich höheren thermodynamischen und kinetischen Stabilität deutlich von ihren niedrigeren Homologen ab.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Der Degussa sind wir für die Überlassung wertvollen Ausgangsmaterials zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter gereinigtem Argon und strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit. Die verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und mit Argon gesättigt.

Massenspektren: Varian MAT 711 A. — IR-Spektren: Beckman IR 12 und FT-Spektrometer Bruker IFS 48. —  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker AC 80 (Meßfrequenzen 80.13 und 20.15 MHz; int. Standard TMS). —  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **7b**: Bruker Cryospec WM 400 (int. Standard TMS). — Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1106, Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer Modell 4000. — GC-Untersuchungen: Carlo Erba, Modell Fractovap 2400, mit FID.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Ruthenium-Verbindungen 3a, 5a, 11a, 13a und 15a:* Zu einer Suspension von  $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{35}$  (**1a**) in 50 ml Dimethylether gibt man bei  $-80^\circ\text{C}$  die entsprechende Menge des betreffenden Alkandiylbis(trifluormethansulfonats)<sup>36</sup> **2**, **4**, **10**, **12** und **14**. Unter Rühren läßt man 12 h (bei **15a** 48 h) bei  $-80^\circ\text{C}$  (bei **15a** bei  $-45^\circ\text{C}$ ) reagieren. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in 150 ml *n*-Butan aufgenommen und die Suspension nochmals 12 h bei  $-80^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend Filtration (P3), Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus *n*-Butan ( $-78^\circ\text{C}$ ) liefert farblose, analysenreine Ruthenium-Verbindungen.

1. *Tetracarbonyl( $\eta^2$ -ethen)ruthenium (3a):* Einwaage 778 mg (3.0 mmol) **1a** und 984 mg (3.0 mmol) **2**. Ausb. 450 mg (62%), Zers.-P.  $-30^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{Ru}$  (241.2) Ber. Ru 41.91 Gef. Ru 41.00

2. *Tetracarbonyl( $\eta^2$ -propen)ruthenium (5a):* Einwaage 778 mg (3.0 mmol) **1a** und 1026 mg (3.0 mmol) **4**. Ausb. 350 mg (46%), Zers.-P.  $-35^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{Ru}$  (255.2) Ber. Ru 39.60 Gef. Ru 39.20

3. *1,1,1,1-Tetracarbonylruthenacyclopentan (11a):* Einwaage 778 mg (3.0 mmol) **1a** und 1063 mg (3.0 mmol) **10**. Ausb. 400 mg (50%), Zers.-P.  $-20^\circ\text{C}$ . — MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%), bez. auf  $^{102}\text{Ru}$ ) = 274 (12,  $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{Ru}$  (269.2) Ber. Ru 39.54 Gef. Ru 39.05

4. *8,8,8,8-Tetracarbonyl-8-ruthenabicyclo[4.3.0]nonan (13a):* Einwaage 778 mg (3.0 mmol) **1a** und 1255 mg (3.0 mmol) **12**. Ausb. 520 mg (52%), Schmp.  $-3^\circ\text{C}$ . — MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%), bez. auf  $^{102}\text{Ru}$ ) = 324 (4,  $\text{M}^-$ ), 296 (11,  $\text{M} - \text{CO}$ ), 268 (64,  $\text{M} - 2 \text{CO}$ ), 240 (51,  $\text{M} - 3 \text{CO}$ ), 212 (100,  $\text{M} - 4 \text{CO}$ ), 110 [32,  $\text{M} - \text{Ru}(\text{CO})_4$ ].

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ru}$  (323.3) Ber. Ru 31.26 Gef. Ru 30.52

5. *1,1,1,1-Tetracarbonylruthenacyclohexan (15a):* Einwaage 778 mg (3.0 mmol) **1a** und 1105 mg (3.0 mmol) **14**. Ausb.  $<2\%$ , Zers.-P.  $-20^\circ\text{C}$ . Nachweis mit Hilfe des IR-Spektrums (vgl. Tab. 1).

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Osmium-Verbindungen 3b, 5b, 7b, 11b, 13b und 15b:* In ein Reaktions-Schlenk-Rohr gibt man bei  $-80^\circ\text{C}$  zur Suspension von  $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]^{15}$  (**1b**) in 30 ml Dimethylether die entsprechende Menge des betreffenden Alkandiylbis(trifluormethansulfonats)<sup>36</sup> **2**, **4**, **6**, **8**, **10**, **12** und **14**. Die Reaktionsmischung wird solange unter Rückfluß ( $-23^\circ\text{C}$ ) erwärmt, bis eine klare, dunkelgelbe Lösung entsteht. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. bei  $-80^\circ\text{C}$  wird das Reaktionsgefäß mit einem Kühlfinger sowie einer Glasbrücke mit Schlenkrohr versehen und anschließend bei  $-80^\circ\text{C}$  evakuiert. Beim Erwärmen des Rückstandes auf  $20^\circ\text{C}$  scheiden sich an dem auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlten Finger nach mehreren h die entsprechenden Produkte ab. Umsublimation in das zweite Schlenkrohr liefert farblose, analysenreine Osmiumverbindungen.

6. *Tetracarbonyl( $\eta^2$ -ethen)osmium (3b):* Einwaage 348 mg (1.0 mmol) **1b** und 328 mg (1.0 mmol) **2**. Ausb. 180 mg (54%), Schmp.  $-14^\circ\text{C}$ . — MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%), bez. auf  $^{192}\text{Os}$ ) = 332 (32,  $\text{M}^+$ ), 304 (80,  $\text{M} - \text{CO}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 276 (100,  $\text{M} - 2 \text{CO}$  oder  $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{CO}$ ), 248 (63,  $\text{M} - 3 \text{CO}$  oder  $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4 - 2 \text{CO}$ ), 220 (58,  $\text{M} - 4 \text{CO}$ ,  $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4 - 3 \text{CO}$ ).

$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{Os}$  (330.3) Ber. C 21.82 H 1.22 Os 57.58  
Gef. C 21.74 H 1.88 Os 57.00

7. *Tetracarbonyl( $\eta^2$ -propen)osmium (5b):* Einwaage 348 mg (1.0 mmol) **1b** und 342 mg (1.0 mmol) **4**. Ausb. 175 mg (51%), Schmp.  $-20^\circ\text{C}$ . — MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%), bez. auf  $^{192}\text{Os}$ ) = 346 (6,  $\text{M}^+$ ), 318 (7,  $\text{M} - \text{CO}$ ), 304 (8,  $\text{M} - \text{C}_3\text{H}_6$ ), 290 (20,  $\text{M} - 2 \text{CO}$ ), 262 (58,  $\text{M} - 3 \text{CO}$ ), 234 (8,  $\text{M} - 4 \text{CO}$ ), 41 [100,  $\text{M} - \text{Os}(\text{CO})_4$ ].

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{Os}$  (344.3) Ber. C 24.42 H 1.75 Os 55.23  
Gef. C 24.31 H 1.34 Os 55.64

8. *1,1,1,1-Tetracarbonylosmacyclobutan (7b):* Einwaage 348 mg (1.0 mmol) **1b** und 342 mg (1.0 mmol) **6**. Ausb. 160 mg (46%), Schmp.  $-5^\circ\text{C}$ . — MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%), bez. auf  $^{192}\text{Os}$ ) = 346 (2,  $\text{M}^+$ ), 318 (13,  $\text{M} - \text{CO}$ ), 304 (21,  $\text{M} - \text{C}_3\text{H}_6$ ), 290 (14,  $\text{M} - 2 \text{CO}$ ), 262 (10,  $\text{M} - 3 \text{CO}$ ), 234 (8,  $\text{M} - 4 \text{CO}$ ), 41 [100,  $\text{M} - \text{Os}(\text{CO})_4$ ].

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{Os}$  (344.3) Ber. C 24.42 H 1.75 Os 55.23  
Gef. C 24.18 H 2.01 Os 54.75

9. *1,1,1,1-Tetracarbonyl-3,3-dimethyls-macroclobutan (9b)*: In einem Druck-Schlenk-Rohr gibt man bei  $-80^{\circ}\text{C}$  zur Suspension von 348 mg (1.0 mmol)  $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]^{15}$  (**1b**) in 30 ml Dimethylether 368 mg (1.0 mmol) **8**. Die Reaktionsmischung wird auf  $20^{\circ}\text{C}$  erwärmt und 48 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. bei  $-80^{\circ}\text{C}$  entfernt. Durch Sublimation des Rückstandes läßt sich **9b** in Spuren isolieren und IR- (vgl. Tab. 1) und massenspektrometrisch charakterisieren. Ausb.  $<2\%$ , Schmp. ca.  $-8^{\circ}\text{C}$ . — MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%), bez. auf  $^{192}\text{Os}$  = 374 (7,  $\text{M}^+$ ), 346 (7, M — CO), 318 (11, M — 2 CO), 304 (13, M —  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 290 (19, M — 3 CO), 262 (2, M — 4 CO), 70 [28, M —  $\text{Os}(\text{CO})_4$ ], 55 (100, 70 —  $\text{CH}_3$ ).

10. *1,1,1,1-Tetracarbonyl-s-macroclopentan (11b)*: Einwaage 348 mg (1.0 mmol) **1b** und 354 mg (1.0 mmol) **10**. Ausb. 170 mg (47%), Schmp.  $3^{\circ}\text{C}$ . — MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%), bez. auf  $^{192}\text{Os}$  = 360 (17,  $\text{M}^+$ ), 332 (58, M — CO oder  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 304 (100, M — 2 CO oder M — 2  $\text{C}_2\text{H}_4$  oder M — CO —  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 276 (96, M — 3 CO oder M —  $\text{C}_2\text{H}_4$  — 2 CO oder M — 2  $\text{C}_2\text{H}_4$  — CO), 248 (52, M — 4 CO oder M —  $\text{C}_2\text{H}_4$  — 3 CO oder M — 2  $\text{C}_2\text{H}_4$  — 2 CO), 220 (38, M —  $\text{C}_2\text{H}_4$  — 4 CO oder M — 2  $\text{C}_2\text{H}_4$  — 3 CO).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{Os}$  (358.6) Ber. C 26.79 H 2.24 Os 53.04  
Gef. C 26.06 H 2.40 Os 52.68

11. *8,8,8,8-Tetracarbonyl-8-osmabicyclo[4.3.0]nonan (13b)*: Einwaage 348 mg (1.0 mmol) **1b** und 408 mg (1.0 mmol) **12**. Ausb. 210 mg (51%), Schmp.  $-12^{\circ}\text{C}$ . — MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%), bez. auf  $^{192}\text{Os}$  = 414 (12,  $\text{M}^+$ ), 386 (17, M — CO), 358 (34, M — 2 CO), 330 (24, M — 3 CO), 302 (19, M — 4 CO), 110 [14, M —  $\text{Os}(\text{CO})_4$ ].

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Os}$  (412.4) Ber. C 34.78 H 3.40 Os 45.89  
Gef. C 35.20 H 3.52 Os 45.43

12. *1,1,1,1-Tetracarbonyl-s-macroclohexan (15b)*: Einwaage 348 mg (1.0 mmol) **1b** und 368 mg (1.0 mmol) **14**. Ausb. 140 mg (37%), Schmp.  $36^{\circ}\text{C}$ . — MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%), bez. auf  $^{192}\text{Os}$  = 374 (6,  $\text{M}^+$ ), 346 (63, M — CO), 318 (78, M — 2 CO), 304 (74, M —  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 290 (100, M — 3 CO), 262 (60, M — 4 CO).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Os}$  (372.6) Ber. C 29.01 H 2.70 Os 51.04  
Gef. C 28.89 H 2.81 Os 51.62

13. *Thermische Zersetzung von 7b, 11a,b und 15a,b*: Eine Lösung von **7b** in  $[\text{D}_8]$ Toluol wird in einem verschließbaren NMR-Rohr langsam auf  $80^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Nach 1 h ist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur noch das Singulett für Cyclopropan erkennbar:  $\delta = 0.34$  ( $[\text{D}_8]$ Toluol) [Lit.<sup>37</sup>] 0.22 ( $\text{CDCl}_3$ ).

Zum Nachweis ihrer Zersetzungsprodukte wurden **11a,b** und **15a,b** bei  $-50^{\circ}\text{C}$  in ein mit einem Septum versehenes Mikro-Schlenk-Rohr übergeführt. Nach Zugabe von 0.1 ml *n*-Hexan wird die Lösung langsam auf  $20^{\circ}\text{C}$  (für **11b** und **15b** auf  $100^{\circ}\text{C}$ ) erwärmt. Die Identifizierung der Olefine erfolgte über eine GC-Analyse durch Vergleich mit authentischen Proben. GC-Untersuchung: Glaskapillarsäule, 25 m, belegt mit Dimethylpolysiloxan; Trägergas  $\text{H}_2$  (1.5 ml/min).

*Nachweis von 17–19 aus 11a,b*: Retentionszeiten für **17–19**: 2.02, 1.97, 1.92 min; Temperaturen: Injektor  $200^{\circ}\text{C}$ , Säule  $30^{\circ}\text{C}$ . Produktverteilung aus **11a**: **17:18:19** = 3:3:1; aus **11b**: **17:18:19** = 2:1:2.

*Nachweis von 20–23 aus 15a,b*: Retentionszeiten für **20–23**: 3.37, 2.80, 3.91, 3.73 min; Temperaturen: Injektor  $200^{\circ}\text{C}$ , Säule  $50^{\circ}\text{C}$ . Produktverteilung aus **15a**: **20:21:22:23** = 2.5:1:2:1; aus **15b**: **20:22:23** = 1:1.5:4.

14. *Umsetzung von 11a mit CO*: Eine auf  $-80^{\circ}\text{C}$  gekühlte, CO-gesättigte Lösung von ca. 50 mg **11a** in 5 ml *n*-Hexan wird langsam unter Durchleiten von CO (10 Blasen/min) zum Sieden erhitzt.

Nach 5 h kann **11a** IR-spektroskopisch nicht mehr beobachtet werden. Cyclopentanon (**26**) läßt sich mit Hilfe seines IR-Spektrums und gaschromatographisch durch Vergleich mit einer authentischen Probe nachweisen: Retentionszeit 2.99 min; Temperaturen: Injektor  $200^{\circ}\text{C}$ , Säule  $120^{\circ}\text{C}$ . — IR (*n*-Hexan,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1756 (CO) (Lit.<sup>37</sup>) 1754). — Nachweis von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ : IR (*n*-Hexan,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2060, 2030, 2010 (CO) (Lit.<sup>38</sup>) 2060, 2030, 2010).

15. *Umsetzung von 11a mit PPh<sub>3</sub>*: Zu einer auf  $-80^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von ca. 50 mg (0.18 mmol) **11a** in 5 ml *n*-Hexan gibt man 97 mg (0.36 mmol)  $\text{PPh}_3$  und erwärmt unter Rückfluß. Nach 3 h kann **11a** IR-spektroskopisch nicht mehr beobachtet werden. **26** läßt sich IR-spektroskopisch und gaschromatographisch durch Vergleich mit einer authentischen Probe nachweisen (s. 14.). — Nachweis von  $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ : IR (*n*-Hexan,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1900 (CO) [Lit.<sup>38</sup>] (THF) 1900]. — MS (FD, 8 eV):  $m/z$  = 711 ( $\text{M}^+$ , bez. auf  $^{102}\text{Ru}$ ).

16. *Umsetzung von 7b, 11b und 15b mit CO*: Auf eine  $-50^{\circ}\text{C}$  kalte Lösung von ca. 20 mg **7b**, **11b** bzw. **15b** in 2 ml *n*-Hexan wird in einem Druck-Schlenk-Rohr 2 bar CO aufgepreßt und anschließend auf  $120^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Nach 1 h sind **7b**, **11b** bzw. **15b** IR-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar. **25–27** lassen sich IR-spektroskopisch sowie durch Vergleich mit authentischen Proben nachweisen. Retentionszeiten: 2.47, 2.99, 3.71 min; Temperaturen: Injektor  $200^{\circ}\text{C}$ , Säule 100, 120,  $140^{\circ}\text{C}$ . — IR (*n*-Hexan,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1798, 1756, 1724 (CO) (Lit.<sup>37</sup>) 1788, 1754, 1722). — Nachweis von  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ : IR (*n*-Hexan,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2068, 2036, 2016, 2004 (CO) (Lit.<sup>38</sup>) 2070, 2036, 2015, 2003).

17. *Umsetzung von 7b, 11a,b und 15b mit PPh<sub>3</sub>*: Eine  $-50^{\circ}\text{C}$  kalte Lösung von ca. 20 mg **7b**, **11b** bzw. **15b** in 2 ml *n*-Hexan wird in einem Druck-Schlenk-Rohr mit zwei Äquivalenten  $\text{PPh}_3$  versetzt und anschließend auf  $120^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Nach 0.5 h sind **7b**, **11b** bzw. **15b** IR-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar. **25–27** lassen sich wie oben IR-spektroskopisch sowie durch Vergleich mit authentischen Proben nachweisen. — Nachweis von  $\text{Os}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ : IR (*n*-Hexan,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1899 (CO) [Lit.<sup>39</sup>] ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 1895]. — MS (FD, 8 eV):  $m/z$  = 800 ( $\text{M}^+$ , bez. auf  $^{192}\text{Os}$ ).

*Röntgenstrukturanalyse von 15b*<sup>40</sup>: Einkristalle mit den Abmessungen  $0.2 \times 0.1 \times 0.25$  mm wurden durch Sublimation erhalten und auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius vermessen.

Formel  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Os}$ , Molmasse 372.38, Raumgruppe  $P\bar{1}$ , Gitterkonstanten bei  $T = 203$  K,  $a = 628.5(3)$ ,  $b = 1485.5(5)$ ,  $c = 627.6(3)$

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel  $[\circ]$  in **15b** (Standardabweichungen in Klammern)

Atome	Abstand	Atome	Abstand
Os-C1	194.4 (9)	C2-O2	110.0 (20)
Os-C2	197.0 (10)	C3-O3	116.0 (20)
Os-C3	193.2 (8)	C4-O4	112.0 (20)
Os-C4	195.0 (10)	C5-C6	153.0 (20)
Os-C5	220.1 (9)	C6-C7	154.0 (20)
Os-C9	221.0 (10)	C7-C8	154.0 (20)
C1-O1	116.0 (20)	C8-C9	153.0 (20)
Atome	Winkel	Atome	Winkel
C1-Os-C4	167.4 (4)	C5-Os-C9	85.1 (4)
C2-Os-C3	94.3 (4)	C5-C6-C7	112.0 (10)
C2-Os-C9	176.0 (5)	C6-C7-C8	115.5 (9)
C3-Os-C5	174.7 (4)	C7-C8-C9	113.3 (9)

pm,  $\alpha = 101.40(3)^\circ$ ,  $\beta = 113.19(3)^\circ$ ,  $\gamma = 87.09(3)^\circ$ , Zellvolumen  $V = 527.7 \times 10^6 \text{ pm}^3$ , Dichte  $d_{\text{ber.}} = 2.344 \text{ g/cm}^3$ , Formeleinheiten  $Z = 2$ ,  $F(000) = 344$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 120.9 \text{ cm}^{-1}$ , Strahlung Mo-K $\alpha$  (Graphitmonochromator,  $\lambda = 0.71073$ ), Meßbereich  $\Theta_{\text{max}} = 25^\circ$ , Scan  $\omega/\Theta$ , Scangeschwindigkeit variabel,  $h, k, l -7 \rightarrow 7, -17 \rightarrow 17, 0 \rightarrow 7$ , Gesamtzahl der Reflexe 2049, Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$  1758, verfeinerte Parameter 127.

Es wurde  $P\bar{1}$  als triklin Raumgruppe angenommen und durch erfolgreiche Verfeinerung bestätigt. Reduzierte-Zellen-Berechnungen deuteten keine höhere Laue-Symmetrie an. Die Lösung der Struktur gelang mit direkten Methoden<sup>41</sup> und wurde durch Differenz-Fourier-Synthesen<sup>42</sup> vervollständigt. Nach Verfeinerung aller Atomlagen (außer H) mit isotropen Temperaturfaktoren wurde eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS)<sup>43</sup> durchgeführt. Bei Einführung der Methylengruppen in die Strukturfaktorberechnung ergab sich der endgültige  $R$ -Wert von 0.041 ( $R_w = 0.057$ ). Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 2, Lageparameter in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3. Lageparameter und isotrope äquivalente Temperaturparameter  $U_{\text{eq}}$  [ $\text{Å}^2$ ] der Atome von **15b**.  $U_{\text{eq}} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Os	0.12243(8)	0.30844(4)	0.24793(8)	0.021(2)
O1	0.542(2)	0.3856(9)	0.707(2)	0.043(7)
O2	-0.241(2)	0.4268(8)	0.375(2)	0.050(6)
O3	0.191(2)	0.4334(8)	-0.061(2)	0.059(6)
O4	-0.249(2)	0.1874(8)	-0.180(2)	0.040(6)
C1	0.384(2)	0.360(1)	0.535(2)	0.034(8)
C2	-0.108(2)	0.386(1)	0.332(3)	0.033(7)
C3	0.160(2)	0.3875(9)	0.054(2)	0.029(6)
C4	-0.112(2)	0.231(1)	-0.024(2)	0.034(8)
C5	0.105(3)	0.211(1)	0.463(3)	0.045(8)
C6	0.073(4)	0.109(1)	0.348(3)	0.058(9)
C7	0.280(4)	0.073(1)	0.288(4)	0.061(8)
C8	0.316(3)	0.113(1)	0.097(4)	0.051(9)
C9	0.382(3)	0.216(1)	0.173(3)	0.046(8)

- <sup>11</sup> LXIII. Mitteilung: E. Lindner, M. Stängle, W. Hiller, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **122** (1989) 823.  
<sup>2</sup> R. R. Schrock, J. H. Freudenberger, M. L. Listemann, L. G. McCullough, *J. Mol. Catal.* **28** (1985) 1.  
<sup>3</sup> S. J. McLain, J. Sancho, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 5610.  
<sup>4</sup> P. Binger, M. J. Doyle, R. Benn, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1.  
<sup>5</sup> E. Weissberger, G. Page, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 147.  
<sup>6</sup> J. W. Bruno, G. M. Smith, T. J. Marks, C. K. Fair, A. J. Schultz, J. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 40.  
<sup>7</sup> G. Erker, U. Dorf, A. L. Rheingold, *Organometallics* **7** (1988) 138.  
<sup>8</sup> D. A. Straus, R. H. Grubbs, *J. Mol. Catal.* **28** (1985) 9.  
<sup>9</sup> H. M. Büch, P. Binger, R. Benn, A. Rufinska, *Organometallics* **6** (1987) 1130.  
<sup>10</sup> E. Lindner, H.-J. Eberle, *Angew. Chem.* **92** (1980) 70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 73.  
<sup>11</sup> H. J. R. de Boer, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **336** (1987) 447.

- <sup>12</sup> E. Lindner, *Adv. Heterocycl. Chem.* **39** (1986) 237.  
<sup>13</sup> E. Lindner, E. Schauß, W. Hiller, R. Fawzi, *Angew. Chem.* **96** (1984) 727; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 711.  
<sup>14</sup> E. Lindner, R.-M. Jansen, H. A. Mayer, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1008.  
<sup>15</sup> W. J. Carter, J. W. Kelland, S. J. Okrasinski, K. E. Warner, J. R. Norton, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 3955.  
<sup>16</sup> Y.-M. Wu, J. G. Bentsen, C. G. Brinkley, M. S. Wrighton, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 530.  
<sup>17</sup> F.-W. Grevels, J. G. A. Reuvers, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4069.  
<sup>18</sup> G.-Y. Kiel, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2227.  
<sup>19</sup> E. Lindner, E. Schauß, W. Hiller, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3915.  
<sup>20</sup> J. B. Lee, G. J. Gajda, W. P. Schaefer, T. R. Howard, T. Ikariya, D. A. Straus, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 7358; R. A. Periana, R. G. Bergman, *ibid.* **106** (1984) 7272.  
<sup>21</sup> C. M. Fendrick, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 425.  
<sup>22</sup> M. Tilset, G. S. Bodner, D. R. Senn, J. A. Gladysz, V. B. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7551.  
<sup>23</sup> E. Lindner, R.-M. Jansen, E. Schauß in *Organometallic Syntheses* (R. B. King, J. J. Eisch, Hrsg.), Bd. 4, S. 138, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo 1988.  
<sup>24</sup> E. Lindner, F. Zinsser, W. Hiller, R. Fawzi, *J. Organomet. Chem.* **288** (1985) 317.  
<sup>25</sup> K. M. Motyl, J. R. Norton, C. K. Schauer, O. P. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 7325.  
<sup>26</sup> E. Lindner, G. Funk, S. Hoehne, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3855; E. Lindner, A. Brösamle, *ibid.* **118** (1985) 2134.  
<sup>27</sup> R. G. Ball, M. R. Burke, J. Takats, *Organometallics* **6** (1987) 1918.  
<sup>28</sup> P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **81** (1981) 229; D. G. Gorenstein, *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **16** (1983) 1.  
<sup>29</sup> E. Lindner, R. Fawzi, *J. Organomet. Chem.* **299** (1986) C47.  
<sup>30</sup> E. Lindner, R. Fawzi, K. Eichele, K. Pohmer, unveröffentlichte Ergebnisse.  
<sup>31</sup> <sup>31a</sup> P. W. Hall, R. J. Puddephatt, K. E. Seddon, C. F. H. Tipper, *J. Organomet. Chem.* **81** (1974) 423. — <sup>31b</sup> A. Miyashita, M. Ohyoshi, H. Shitara, H. Nohira, *J. Organomet. Chem.* **338** (1988) 103.  
<sup>32</sup> <sup>32a</sup> S. J. McLain, J. Sancho, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 5451. — <sup>32b</sup> J. A. Osborne, persönliche Mitteilung.  
<sup>33</sup> G. B. Young, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 5808.  
<sup>34</sup> R. H. Grubbs, A. Miyashita, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 7418.  
<sup>35</sup> J. D. Cotton, M. I. Bruce, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 2162.  
<sup>36</sup> E. Lindner, E. Schauß, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4292.  
<sup>37</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 2. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1984.  
<sup>38</sup> G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Bd. 3, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981.  
<sup>39</sup> F. Piacenti, M. Bianchi, F. Benedetti, G. Braca, *Inorg. Chem.* **7** (1968) 1815.  
<sup>40</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53611, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
<sup>41</sup> G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, *Programmsystem SHELXS*.  
<sup>42</sup> *Structure Determination Package* (VAXSDP) von B. A. Frenz und Ass., Inc., College Station, Texas 77840, USA, und Enraf-Nonius, Delft, Holland.  
<sup>43</sup> N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 158.