

Synthese und Reaktionen von Hydrido(oxim)-, Hydrido(oximato)- und Alkenyl(oximato)-Komplexen des Rutheniums und Osmiums

Uwe Meyer und Helmut Werner*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 6. September 1989

Key Words: Osmium complexes / Oximato ligands, bidentate / Ruthenium complexes / Ring opening, $\overline{\text{MNO}}$

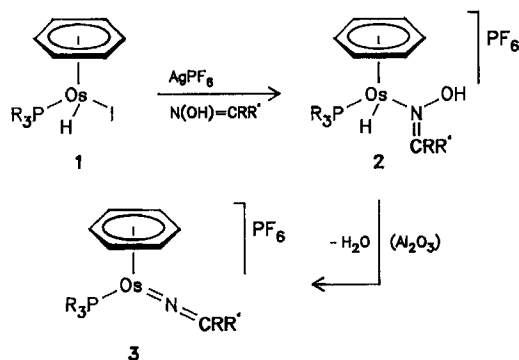
Synthesis and Reactions of Hydrido(oxime), Hydrido(oximato) and Alkenyl(oximato) Complexes of Ruthenium and Osmium

The carbonyl(hydrido) complexes $\text{MHCl}(\text{CO})[\text{PMe}(\text{tBu})_2]_2$ (**4**: $\text{M} = \text{Ru}$; **5**: $\text{M} = \text{Os}$) react with aldoximes and ketoximes to give the octahedral hydrido(oxime)ruthenium and -osmium compounds $\text{MHCl}(\text{CO})[\text{N}(\text{OH})=\text{CRR}'][\text{PMe}(\text{tBu})_2]_2$ (**8–13**) in high yields. Using $\text{MHCl}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2$ (**6**, **7**) as starting materials, the complexes $\text{MHCl}(\text{CO})[\text{N}(\text{OH})=\text{CRR}'](\text{PiPr}_3)_2$ (**14–16**) are obtained. Reactions of **9** ($\text{M} = \text{Os}$; $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$) illustrate that the oxime ligand in the hydrido(oxime) compounds is easily displaced by Lewis bases. Either from **4**, **5** and

$\text{Na}[\text{N}(\text{O})=\text{CRR}']$ in methanol or from **8–13** and NaH in THF the hydrido(oximato) complexes **20–25** in which the oximato ligand is coordinated via N and O, are formed almost quantitatively. CO opens the $\overline{\text{MNO}}$ three-membered ring by cleavage of the $\text{M}-\text{N}$ bond. Analogously, the alkenyl(oximato) compounds **28–30** are obtained from $\text{M}(\text{E})-\text{CH}=\text{CHPh}[\text{Cl}(\text{CO})[\text{PMe}(\text{tBu})_2]_2]$ (**18**: $\text{M} = \text{Os}$; **27**: $\text{M} = \text{Ru}$) with $\text{Na}[\text{N}(\text{O})=\text{CRR}']$.

Der vorliegenden Arbeit lag die Frage zugrunde, ob die von uns und anderen auf sehr einfache Weise aus den Metalltrichloriden hergestellten Chloro(hydrido)ruthenium- und -osmium-Verbindungen $\text{MHCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2$ ^{1,2)} ähnlich wie die damit vergleichbaren Aren-Komplexe $\text{C}_6\text{R}_6\text{MHX}(\text{PR}_3)$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) als Ausgangssubstanzen für die Synthese von *Azavinyliden*-Metallverbindungen dienen können. Wir hatten kürzlich gezeigt³⁾, daß ausgehend von **1**, AgPF_6 und Ketoximen (siehe Schema 1) über die zum Teil faßbaren Zwischenstufen **2** die Halbsandwich-Komplexe **3** in guter Ausbeute zugänglich sind. Ihre strukturelle Verwandtschaft zu den isoelektronischen Analoga $\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{C}=\text{CRR}')(\text{PR}_3)_2$ ⁴⁾ wurde durch eine Einkristall-Strukturanalyse von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{C}=\text{N}=\text{CPh}_2)(\text{PMe}(\text{tBu})_2)]\text{PF}_6$ bewiesen³⁾.

Schema 1



Wie wir jetzt zeigen, sind Aldoxim- und Ketoxim(hydrido)metall-Verbindungen nicht – wie **2** – generell labil und auch nicht in jedem Fall geeignet, unter Wasser-Abspaltung

zu Azavinyliden-Komplexen zu reagieren. Die nachfolgend beschriebenen Hydrido(oxim)ruthenium- und -osmium-Verbindungen können dagegen problemlos in Hydrido(oximato)-Komplexe übergeführt werden, wobei der Oximato-Ligand sowohl ein- als auch zweizähnig gebunden sein kann¹²⁾.

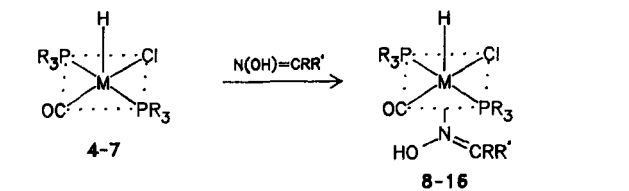
Ergebnisse

Die Synthese der Aldoxim- und Ketoxim-Metallkomplexe **8–16** (Schema 2) gelingt durch Zugabe eines geringen Überschusses des Oxims zu einer Lösung von **4–7** in Benzol. Die rasch erfolgende Addition des Oxims an das koordinativ ungesättigte Zentralatom der Ausgangsverbindungen ist an der vollständigen Entfärbung der vorher gelben (**4**, **6**) bzw. roten (**5**, **7**) Reaktionslösungen gut zu erkennen.

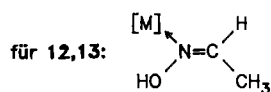
Die in 80–90prozentiger Ausbeute isolierten Produkte bilden farblose, wenig oxidationsempfindliche Feststoffe, die in den meisten organischen Lösungsmitteln (Ausnahme: Methanol) gut löslich sind. Ihre Zusammensetzung ist durch Elementaranalysen und Massenspektren gesichert. Der in Schema 2 angegebene Strukturvorschlag wird vor allem durch die NMR-Daten gestützt. Das Auftreten von nur einem Signal (Singulett, Dublett in off-resonance durch Kopplung mit dem $\text{M}-\text{H}$ -Proton) in den ³¹P-NMR-Spektren von **8–16** beweist, daß die Phosphan-Liganden wie in den Ausgangsverbindungen stereochemisch äquivalent sind und sich damit in *trans*-Stellung befinden.

Durch die Koordination des Oxims *trans* zum Hydrid ist das Signal des Metall-gebundenen Wasserstoff-Atoms in den ¹H-NMR-Spektren (Tab. 1) erwartungsgemäß nach tieferem Feld verschoben. Die Verschiebung ist allerdings nicht so stark wie in den CO- und Isocyanid-Addukten $\text{MHCl}(\text{CO})(\text{L})(\text{PR}_3)_2$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{CNR}$)^{1,2,5)}, was mit dem unter-

Schema 2



M	PR ₃	M	PR ₃	CRR'
4	Ru PMe(tBu) ₂	8	Ru PMe(tBu) ₂	C(CH ₃) ₂
5	Os PMe(tBu) ₂	9	Os PMe(tBu) ₂	C(CH ₃) ₂
6	Ru P <i>P</i> Pr ₃	10	Ru PMe(tBu) ₂	C[CH ₂] ₄ CH ₂
7	Os P <i>P</i> Pr ₃	11	Os PMe(tBu) ₂	C[CH ₂] ₄ CH ₂



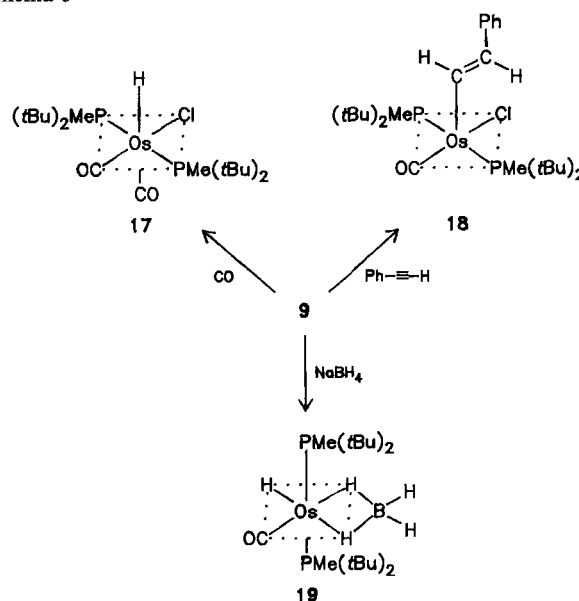
M	PR ₃	CRR'
12	Ru PMe(tBu) ₂	CHCH ₃
13	Os PMe(tBu) ₂	CHCH ₃
14	Ru P <i>P</i> Pr ₃	C[CH ₂] ₄ CH ₂
15	Os P <i>P</i> Pr ₃	C[CH ₂] ₄ CH ₂
16	Os P <i>P</i> Pr ₃	C(CH ₃) ₂

schiedlichen *trans*-Effekt von N(OH)=CRR' einerseits und CO sowie CNR andererseits zusammenhängt. Bemerkenswerterweise findet man in den ¹H-NMR-Spektren von 12 und 13 nur jeweils ein Signal für die CH- und CCH₃-Protonen des Oxim-Liganden (Tab. 1). Im Gegensatz zum freien Acetaldoxim, das in Lösung als *syn/anti*-Isomerengemisch vorliegt und demzufolge im ¹H-NMR-Spektrum den doppelten Signalsatz für die CHCH₃-Protonen zeigt^{6,7}, ist in den Komplexen 12 und 13 offensichtlich nur ein Isomer koordiniert. Aufgrund der Raumerfüllung der Phosphan-Liganden nehmen wir an, daß eine wie in Schema 2 gezeigte Anordnung der Substituenten an der N=C-Bindung vorliegt.

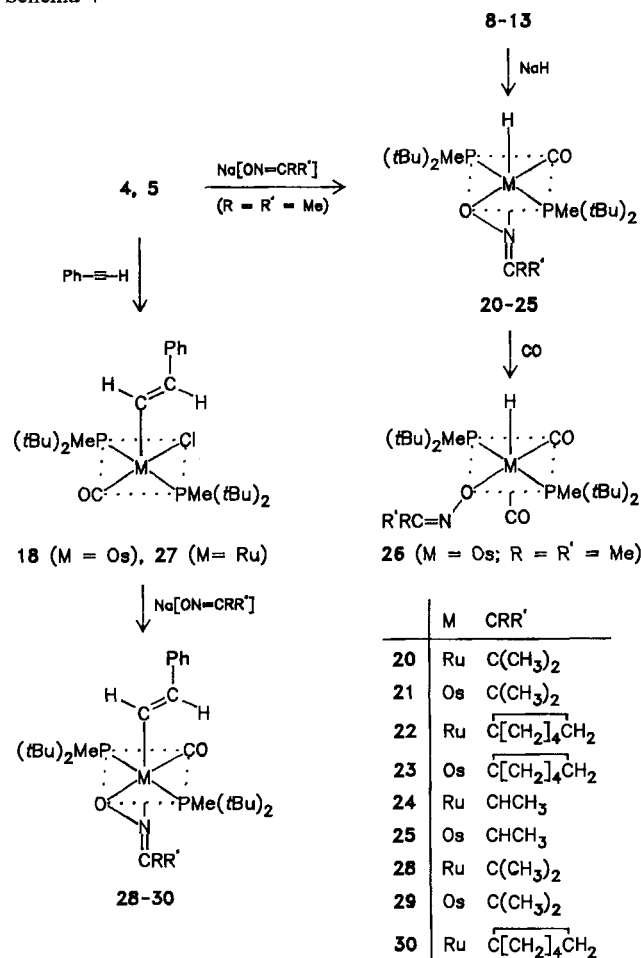
Die Reaktivität der Oxim-Komplexe gegenüber *Lewis-Basen* wurde exemplarisch mit der Osmium-Verbindung 9 untersucht. Wie aufgrund der Stereochemie (*trans*-Stellung zum Hydrid-Liganden) und des nur schwachen Donorvermögens des Oxims zu erwarten, ist die Os–N-Bindung ziemlich labil und läßt sich durch CO leicht spalten. Dabei entsteht der schon früher beschriebene⁵ Dicarboxyl-Komplex 17 (siehe Schema 3). Mit Phenylacetylen reagiert 9 ganz analog wie die Ausgangsverbindung 5 zu 18⁵; auch in Gegenwart von freiem Acetonoxim wird keine Addukt-Bildung beobachtet. Bei Einwirkung von NaBH₄ bildet sich unter Verdrängung des Chloro- und des Oxim-Liganden quantitativ der η²-Boranato-Komplex 19, der ebenfalls aus 5 und NaBH₄ zugänglich ist^{2b}).

Im Gegensatz zur Umsetzung von 9 mit NaBH₄ entstehen bei den Reaktionen der Oxim-Komplexe 8–13 mit NaH in THF durch Abspaltung von HCl die Oximatoruthenium(II)- und -osmium(II)-Verbindungen 20–25 (siehe Schema 4). Einen eindeutigen Hinweis auf die Umwandlung der N–OH in eine N–O-Gruppierung liefern die IR-Spektren der farb-

Schema 3



Schema 4



M	CRR'
20	Ru C(CH ₃) ₂
21	Os C(CH ₃) ₂
22	Ru C[CH ₂] ₄ CH ₂
23	Os C[CH ₂] ₄ CH ₂
24	Ru CHCH ₃
25	Os CHCH ₃
28	Ru C(CH ₃) ₂
29	Os C(CH ₃) ₂
30	Ru C[CH ₂] ₄ CH ₂

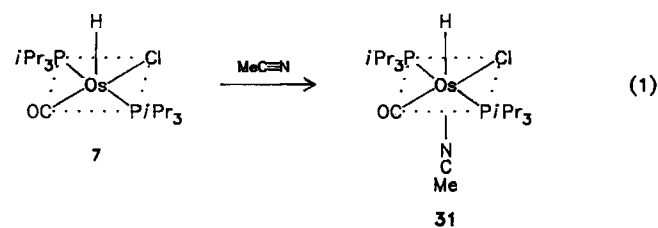
losen, praktisch luftstabilen Feststoffe, in denen die für die Komplexe 8–13 typische O–H-Valenzschwingung bei $\tilde{\nu} \approx 3150 \text{ cm}^{-1}$ verschwunden ist. Die oktaedrische Koordination des Metalls und damit das Vorliegen zweizäh-

gebundener Oximat-Liganden in **20–25** wird durch die ^1H -NMR-Spektren belegt, in denen das Hydrid-Signal bei wesentlich tieferem Feld als in den Spektren fünffach koordinierter Hydridoruthenium(II)- und -osmium(II)-Komplexe erscheint^{1,2)}.

Eine Öffnung der MNO -Chelatbindung in den Oximat-Verbindungen ist durch CO möglich, belegt durch die Reaktion von **21** mit CO (Schema 4) zu dem Dicarboxyl-Komplex **26**, in dem der Oximat-Ligand nur über das Sauerstoff-Atom koordiniert ist. Das Vorhandensein von zwei Metall-gebundenen CO-Gruppen wird durch das Auftreten von zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden im IR-Spektrum und von zwei ^{13}C -NMR-Signalen bei $\delta = 185.33$ und 191.16 bestätigt.

Die Oximat-Komplexe **20–25** können nicht nur durch HCl-Abspaltung aus **8–13**, sondern auch durch Umsetzung der Ausgangsverbindungen **4** und **5** mit den Natrium-Salzen der Oxime dargestellt werden. Beispielhaft wurde dieser Syntheseweg (siehe Schema 4) für **20** und **21** verifiziert. Analog erhält man aus **18** und der Ruthenium-Verbindung $\text{Ru}[(E)\text{-CH=CHPh}]\text{Cl}(\text{CO})[\text{PMe}(t\text{Bu})_2]_2$ (**27**) die Alkenyl(oximato)-Komplexe **28–30**. Durch Umsetzung von **20–22** mit Phenylacetylen gelingt ihre Darstellung nicht, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß in den Ausgangsverbindungen **20–22** das Zentralatom keine freie Koordinationsstelle besitzt und damit die für die Insertion notwendige vorangehende Koordination des Alkins scheitert.

Einen Zugang zu Salzen kationischer Hydrido(oxim)ruthenium- und -osmium-Komplexe des Typs $[\text{MH}(\text{N}(\text{OH})=\text{CRR}')(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]^+$ fanden wir bisher nicht. Bei den in Analogie zur Darstellung von **2** (siehe Schema 1) durchgeführten Umsetzungen von $\text{OsHCl}(\text{CO})_2[\text{PMe}(t\text{Bu})_2]_2$ ⁵⁾ mit äquimolaren Mengen AgPF_6 und Aceton- und Benzophenonoxim in Dichlormethan entstanden neben AgCl braune ölige Produkte, die nach Aussage der IR- und ^1H -NMR-Spektren jedoch nicht die gesuchten Verbindungen enthielten. Der beabsichtigte Syntheseweg zu den Azavinyliden-Komplexen $[\text{M}(\text{N}=\text{CRR}')(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]^+$ blieb damit verschlossen. Auch die von Erker und Mitarbeitern entwickelte Methode zur Erzeugung eines Azavinyliden-Liganden durch Insertion eines Nitrils in eine $\text{M}-\text{H}$ -Bindung, zuerst realisiert für $\text{M} = \text{Zr}$ ⁸⁾ und später auch für $\text{M} = \text{Sc}$ ⁹⁾, führte bei Verwendung von $\text{OsHCl}(\text{CO})_2(\text{P}i\text{Pr}_3)_2$ und $\text{OsHCl}(\text{CO})_2[\text{PMe}(t\text{Bu})_2]_2$ nicht zum Ziel. Bei der Umsetzung von **7** mit Acetonitril in Hexan findet statt einer Insertion lediglich eine Addukt-Bildung statt; sie führt in fast quantitativer Ausbeute zum Komplex **31** (Gl. 1). Seine Eigenschaften sind denen von **15** und **16** recht ähnlich.



Tab. 1. ^1H -NMR-Daten (60 MHz) der Komplexe **8–16**, **20–26** und **28–30** (in C_6D_6 , TMS int.; δ in ppm, J und N in Hz)

Komplex	$\delta(\text{MH})$	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{PCH}_3)$	N	$\delta(\text{P-C-CH}_3)$	N	$\delta(\text{N=CRR}')$
8	-14.74(t)	20.0	1.56(vt)	5.0	1.36(vt) 1.43(vt)	13.0 13.0	1.79(e) 2.03(e)
9	-16.07(t)	20.0	1.69(vt)	5.0	1.39(vt) 1.46(vt)	13.5 13.5	1.86(e) 2.14(e)
10	-15.07(t)	20.0	1.63(vt)	6.0	1.43(vt) 1.49(vt)	12.0 12.0	2.59(m) 2.98(m)
11	-16.33(t)	20.0	1.68(vt)	6.0	1.30(vt) 1.36(vt)	12.0 12.0	2.56(m) 3.03(m)
12	-14.80(t)	20.0	1.46(vt)	6.0	1.16(vt) 1.30(vt)	13.0 13.0	1.56(d) ^{a)} 6.83(q) ^{a)}
13	-15.33(t)	20.0	1.43(vt)	6.0	1.23(vt) 1.25(vt)	13.0 13.0	1.63(d) ^{a)} 7.03(q) ^{a)}
14	-15.03(t)	20.0	b)		1.30(dvt) ^{c)} 1.41(dvt) ^{c)}	12.0 12.0	b)
15	-16.07(t)	20.0	b)		1.29(dvt) ^{c)} 1.43(dvt) ^{c)}	12.0 12.0	b)
16	-15.05(t)	20.0	d)		1.27(dvt) ^{c)} 1.43(dvt) ^{c)}	13.5 13.5	1.89(e) 2.06(e)
20	-14.84(t)	20.0	1.11(vt)	5.2	1.43(vt) 1.44(vt)	12.0 12.0	1.91(e) 2.06(e)
21	-15.25(t)	18.0	1.06(vt)	6.0	1.29(vt) ^{e)}	12.0	1.74(e) 1.94(e)
22	-15.03(t)	19.0	1.10(vt)	5.5	1.33(vt) 1.36(vt)	12.0 12.0	2.26(m) 2.61(m)
23	-15.33(t)	20.0	1.13(vt)	6.5	1.30(vt) ^{e)}	12.5	2.20(m) 2.60(m)
24	-14.95(t)	20.0	1.03(vt)	6.0	1.30(vt) ^{e)}	12.0	1.70(d) ^{f)} 6.60(q) ^{f)}
25	-16.00(t)	19.0	1.03(vt)	6.0	1.27(vt) ^{e)}	12.5	1.65(d) ^{f)} 6.40(q) ^{f)}
26	-4.00(t)	20.0	g)		1.26(vt) 1.36(vt)	12.0 12.0	1.70(e) 1.88(e)
28 ^{h)}			g)		1.30(vt) 1.37(vt)	12.0 12.0	1.77(e) 1.90(e)
29 ⁱ⁾			1.27(vt)	5.8	1.13(vt) 1.23(vt)	12.0 12.0	1.77(e) 1.93(e)
30 ^{j)}			1.30(vt)	5.8	1.23(vt) 1.25(vt)	12.0 12.0	2.24(m) 2.63(m)

^{a)} $J(\text{HH}) = 3.4$ Hz. — ^{b)} Signale der PCH_3 - und der $-\text{CH}_2-$ -Protonen sind überlagert. — ^{c)} $J(\text{HH}) = 6.0$ Hz. — ^{d)} $\delta(\text{PCH}) = 2.66$ (m). — ^{e)} Unterschied der chemischen Verschiebung der erwarteten zwei Signale ist kleiner als 0.01 ppm. — ^{f)} $J(\text{HH}) = 3.8$ Hz. — ^{g)} Signal wird von Signal der PCH_3 -Protonen verdeckt. — ^{h)} $\delta = 9.50$ [dt, $J(\text{HH}) = 14.0$, $J(\text{PH}) = 1.5$ Hz, H_a], 6.20 [dt, $J(\text{HH}) = 14.0$, $J(\text{PH}) = 1.5$ Hz, H_β], 7.16 (m, C_6H_5). — ⁱ⁾ $\delta = 9.80$ [dt, $J(\text{HH}) = 14.0$, $J(\text{PH}) = 2.0$ Hz, H_a], 6.53 [dt, $J(\text{HH}) = 14.0$, $J(\text{PH}) = 2.0$ Hz, H_β], 7.26 (m, C_6H_5). — ^{j)} $\delta = 9.73$ [dt, $J(\text{HH}) = 14.0$, $J(\text{PH}) = 1.8$ Hz, H_a], 6.57 [dt, $J(\text{HH}) = 14.0$, $J(\text{PH}) = 1.8$ Hz, H_β], 7.26 (m, C_6H_5).

Abschließend bleibt festzuhalten, daß aus der Element-Triade Fe-Ru-Os unseres Wissens bisher nur einige wenige (Ketoxim)ruthenium-Komplexe¹⁰⁾, jedoch keine entsprechenden Osmium-Verbindungen bekannt waren. Als einzige Oximato-Komplexe mit der Gruppierung MNO wurden $\text{Ru}[\text{N}(\text{O})=\text{CMe}_2](\text{PPh}_3)_2$ und $\text{Ru}[\text{N}(\text{O})=\text{CMe}_2](\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ in der Literatur beschrieben¹⁰⁾. Wie die vorliegenden Ergebnisse zeigen, „vertragen“ sich nicht nur Phosphan- sondern

auch Hydrid- und Oxim- bzw. Oximato-Liganden durchaus miteinander, was in Anbetracht ihres (nach Pearson¹¹⁾ sehr unterschiedlichen „harten“ bzw. „weichen“ Charakters recht bemerkenswert ist.

Unser Dank richtet sich an die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* für die großzügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Der Firma *Degussa AG* danken wir für wertvolle Chemikalienspenden, Frau *U. Neumann* und Herrn *C. P. Kneis* für Elementaranalysen, Frau *Dr. G. Lange* und Herrn *F. Dadrich* für Massenspektren und Herrn *Dr. W. Buchner*, Herrn *Dr. U. Brekau* sowie Frau *M. Treiber* für zahlreiche NMR-Messungen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem N₂ und in N₂-gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen **4**–**7**^{1,2)} und **27**⁵⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt. – Schmelzpunktbestimmung mit DTA: Thermoanalyzer DuPont 990.

(*Acetonoxim*)*carbonyl(chloro)bis(di-tert-butylmethylphosphan)hydridoruthenium(II)* (**8**): Eine Lösung von 49 mg (0.10 mmol) **4** in 5 ml Benzol wird mit 22 mg (0.30 mmol) Acetonoxim versetzt und 20 min bei Raumtemp. gerührt. Die farblos gewordene Reaktionslösung wird i. Vak. auf ca. 0.5 ml eingengt. Nach Zugabe von 2 ml Methanol bildet sich ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag, der abfiltriert, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 45 mg (81%), Schmp. 65°C (Zers.). – IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}(\text{OH}) = 3160$, $\tilde{\nu}(\text{RuH}) = 2200$, $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1880 \text{ cm}^{-1}$. – ³¹P-NMR (90 MHz, C₆D₆): $\delta = 44.40$ (s, d in off-resonance). – MS (70 eV): m/z (%) = 559 (1) [M⁺], 486 (40) [M⁺ – N(OH) = CMe₂].

C₂₂H₅₀ClNO₂P₂Ru (559.1) Ber. C 47.26 H 9.01 N 2.50
Gef. C 47.03 H 9.20 N 2.37

(*Acetonoxim*)*carbonyl(chloro)bis(di-tert-butylmethylphosphan)hydridoosmium(II)* (**9**): Ausgehend von 58 mg (0.10 mmol) **5** und 22 mg (0.30 mmol) Acetonoxim, analog wie für **8** beschrieben; Ausb. 55 mg (85%) farblose Kristalle, Schmp. 68°C (Zers.). – IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}(\text{OH}) = 3150$, $\tilde{\nu}(\text{OsH}) = 2140$, $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1890 \text{ cm}^{-1}$. – ¹³C-NMR (200 MHz, C₆D₆): $\delta = 183.30$ [t, J(PC) = 9.5 Hz, CO], 156.60 [s, C(CH₃)₂], 37.66 (vt, N = 17.2 Hz, PCCH₃), 37.26 (vt, N = 18.3 Hz, PCCH₃), 29.63 (s, PCCH₃), 29.39 (s, PCCH₃), 24.99 [s, C(CH₃)₂], 18.13 [s, C(CH₃)₂], 6.04 (vt, N = 21.3 Hz, PCH₃). – ³¹P-NMR (90 MHz, C₆D₆): $\delta = 16.30$ (s, d in off-resonance). – MS (70 eV): m/z (%) = 649 (1) [M⁺], 576 (100) [M⁺ – N(OH) = CMe₂].

C₂₂H₅₀ClNO₂OsP₂ (648.2)

Ber. C 40.76 H 7.77 N 2.16 Os 29.34

Gef. C 40.28 H 8.04 N 1.90 Os 29.60

(*Carbonylchloro(cyclohexanonoxim)bis(di-tert-butylmethylphosphan)hydridoruthenium(II)* (**10**): Ausgehend von 49 mg (0.10 mmol) **4** und 34 mg (0.30 mmol) Cyclohexanonoxim, analog wie für **8** beschrieben; Ausb. 50 mg (84%) farblose Kristalle, Schmp. 98°C (Zers.). – IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}(\text{OH}) = 3160$, $\tilde{\nu}(\text{RuH}) = 2170$, $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1890 \text{ cm}^{-1}$. – ³¹P-NMR (90 MHz, C₆D₆): $\delta = 45.38$ (s, d in off-resonance).

C₂₅H₅₄ClNO₂P₂Ru (599.2) Ber. C 50.11 H 9.08 N 2.34

Gef. C 49.66 H 9.24 N 2.07

(*Carbonylchloro(cyclohexanonoxim)bis(di-tert-butylmethylphosphan)hydridoosmium(II)* (**11**): Ausgehend von 58 mg (0.10 mmol) **5** und 34 mg (0.30 mmol) Cyclohexanonoxim, analog wie für **8** beschrieben; Ausb. 62 mg (90%) farblose Kristalle, Schmp. 118°C (Zers.). – IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}(\text{OH}) = 3180$, $\tilde{\nu}(\text{OsH}) = 2170$,

$\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1880 \text{ cm}^{-1}$. – ³¹P-NMR (90 MHz, C₆D₆): $\delta = 16.82$ (s, d in off-resonance).

C₂₅H₅₄ClNO₂OsP₂ (688.3) Ber. C 43.62 H 7.91 N 2.03

Gef. C 43.49 H 8.17 N 1.94

(*Acetaldoxim*)*carbonyl(chloro)bis(di-tert-butylmethylphosphan)hydridoruthenium(II)* (**12**): Ausgehend von 49 mg (0.10 mmol) **4** und 18 mg (0.30 mmol) Acetaldoxim, analog wie für **8** beschrieben; Ausb. 44 mg (81%) farblose Kristalle, Schmp. 64°C (Zers.). – IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}(\text{OH}) = 3140$, $\tilde{\nu}(\text{RuH}) = 2100$, $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1885 \text{ cm}^{-1}$. – ³¹P-NMR (90 MHz, C₆D₆): $\delta = 46.36$ (s, d in off-resonance).

C₂₁H₄₈ClNO₂P₂Ru (545.1) Ber. C 46.27 H 8.88 N 2.57

Gef. C 45.96 H 8.88 N 2.44

(*Acetaldoxim*)*carbonyl(chloro)bis(di-tert-butylmethylphosphan)hydridoosmium(II)* (**13**): Ausgehend von 58 mg (0.10 mmol) **5** und 18 mg (0.30 mmol) Acetaldoxim, analog wie für **8** beschrieben; Ausb. 54 mg (85%) farblose Kristalle, Schmp. 104°C (Zers.). – IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}(\text{OH}) = 3140$, $\tilde{\nu}(\text{OsH}) = 2180$, $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1880 \text{ cm}^{-1}$. – ³¹P-NMR (90 MHz, C₆D₆): $\delta = 17.67$ (s, d in off-resonance). – MS (70 eV): m/z (%) = 635 (1) [M⁺], 576 (100) [M⁺ – N(OH) = CHMe].

C₂₁H₄₈ClNO₂OsP₂ (634.2) Ber. C 39.77 H 7.63 N 2.21

Gef. C 39.96 H 7.74 N 1.95

(*Carbonylchloro(cyclohexanonoxim)hydridobis(triisopropylphosphan)ruthenium(II)* (**14**): Eine Lösung von 58 mg (0.12 mmol) **6** in 5 ml Benzol wird mit 34 mg (0.30 mmol) Cyclohexanonoxim versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. wird der Rückstand zweimal mit je 5 ml Hexan extrahiert und die vereinigten Extrakte erneut zur Trockne gebracht. Es verbleibt ein farbloses Pulver, das aus Benzol/Methanol umkristallisiert wird; Ausb. 60 mg (83%), Schmp. 134°C (Zers.). – IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}(\text{OH}) = 3140$, $\tilde{\nu}(\text{RuH}) = 2100$, $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1890 \text{ cm}^{-1}$. – ³¹P-NMR (90 MHz, C₆D₆): $\delta = 48.53$ (s, d in off-resonance).

C₂₅H₅₄ClNO₂P₂Ru (599.2) Ber. C 50.11 H 9.08 N 2.34

Gef. C 49.91 H 9.20 N 2.19

(*Carbonylchloro(cyclohexanonoxim)hydridobis(triisopropylphosphan)osmium(II)* (**15**): Ausgehend von 52 mg (0.09 mmol) **7** und 34 mg (0.30 mmol) Cyclohexanonoxim, analog wie für **14** beschrieben; Ausb. 51 mg (83%) farblose Kristalle, Schmp. 142°C (Zers.). – IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}(\text{OH}) = 3150$, $\tilde{\nu}(\text{OsH}) = 2140$, $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1890 \text{ cm}^{-1}$. – ³¹P-NMR (90 MHz, C₆D₆): $\delta = 23.77$ (s, d in off-resonance).

C₂₅H₅₄ClNO₂OsP₂ (688.3) Ber. C 43.62 H 7.91 N 2.03

Gef. C 43.89 H 8.29 N 1.94

(*Acetonoxim*)*carbonyl(chloro)hydridobis(triisopropylphosphan)osmium(II)* (**16**): Eine Suspension von 65 mg (0.11 mmol) **7** in 5 ml Methanol wird mit 20 mg (0.27 mmol) Acetonoxim versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 60 mg (84%), Schmp. 136°C (Zers.). – IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}(\text{OH}) = 3150$, $\tilde{\nu}(\text{OsH}) = 2180$, $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1880 \text{ cm}^{-1}$. – ³¹P-NMR (90 MHz, C₆D₆): $\delta = 8.57$ (s, d in off-resonance). – MS (70 eV): m/z (%) = 649 (1) [M⁺], 576 (40) [M⁺ – N(OH) = CMe₂].

C₂₂H₅₀ClNO₂OsP₂ (648.2) Ber. C 40.76 H 7.77 N 2.16

Gef. C 41.18 H 8.08 N 2.00

Darstellung von Dicarbonyl(chloro)bis(di-tert-butylmethylphosphan)hydridoosmium(II) (**17**) aus **9**: In eine Suspension von 50 mg (0.08 mmol) **9** in 5 ml Hexan wird 2 min CO eingeleitet und das Reaktionsgemisch 10 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtration

wird das Filtrat zur Trockne gebracht, der Rückstand in 5 ml Benzol gelöst und die Lösung filtriert. Das Filtrat wird auf ca. 0.5 ml eingeeengt und das Konzentrat mit 2 ml Methanol versetzt. Es bildet sich ein farblos, feinkristalliner Niederschlag, der nach Spektrenvergleich⁵⁾ als **17** identifiziert wird; Ausb. 40 mg (82%).

Darstellung von Carbonyl(chloro)bis(di-tert-butylmethylphosphan)[(E)-2-phenylvinyl]osmium(II) (18) aus 9: Eine Lösung von 50 mg (0.08 mmol) **9** in 5 ml Benzol wird mit 11 μ l (0.11 mmol) Phenylacetylen versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Es tritt ein Farbumschlag von farblos nach violett ein. Die Reaktionslösung wird i. Vak. auf ca. 0.5 ml eingeeengt und das Konzentrat mit 2 ml Hexan versetzt. Es bildet sich ein violetter Niederschlag, der durch Spektrenvergleich⁵⁾ als **18** identifiziert wird; Ausb. 45 mg (83%).

Darstellung von Carbonylbis(di-tert-butylmethylphosphan)-hydrido(η^2 -tetrahydroborato)osmium(II) (19) aus 9: Eine Lösung von 60 mg (0.09 mmol) **9** in 5 ml Benzol wird mit 38 mg (1.0 mmol) NaBH₄ versetzt. Nach tropfenweiser Zugabe von 1 ml Methanol wird das Reaktionsgemisch noch 2 min bei Raumtemp. gerührt, von überschüssigem NaBH₄ abfiltriert und das Filtrat bis fast zur Trockne eingeeengt. Das Konzentrat wird mit 5 ml Methanol versetzt. Dabei bildet sich ein gelber Niederschlag, der durch Spektrenvergleich^{2b)} als **19** identifiziert wird; Ausb. 52 mg (99%).

(Acetonoximato-N,O)carbonylbis(di-tert-butylmethylphosphan)-hydridoruthenium(II) (20): Eine Lösung von 56 mg (0.10 mmol) **8** in 5 ml THF wird mit 24 mg (0.10 mmol) NaH versetzt und 20 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. wird der Rückstand zweimal mit je 5 ml Hexan extrahiert, die Extrakte werden filtriert und erneut zur Trockne gebracht. Es verbleibt ein farbloses, feinkristallines Pulver, das aus Benzol/Methanol umkristallisiert wird; Ausb. 44 mg (84%), Schmp. 114 °C (Zers.). — IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}(\text{RuH}) = 2100$, $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1880 \text{ cm}^{-1}$. — ¹³C-NMR (200 MHz, C₆D₆): $\delta = 186.13$ [t, J(PC) = 9.4 Hz, CO], 155.40 [s, C(CH₃)₂], 35.27 (vt, N = 17.2 Hz, PCCH₃), 34.66 (vt, N = 17.2 Hz, PCCH₃), 30.08 (s, PCCH₃), 29.18 (s, PCCH₃), 21.54 [s, C(CH₃)₂], 19.15 [s, C(CH₃)₂], 5.04 (vt, N = 18.4 Hz, PCH₃). — ³¹P-NMR (90 MHz, C₆D₆): $\delta = 55.03$ (s, d in off-resonance). — MS (70 eV): m/z (%) = 523 (1) [M⁺], 451 (100) [M⁺ - N(O)CMe₂].

C₂₂H₄₉NO₂P₂Ru (522.6) Ber. C 50.52 H 9.44 N 2.68
Gef. C 50.10 H 9.57 N 2.34

(Acetonoximato-N,O)carbonylbis(di-tert-butylmethylphosphan)-hydridoosmium(II) (21): Ausgehend von 65 mg (0.10 mmol) **9** und 24 mg (0.10 mmol) NaH, analog wie für **20** beschrieben; Ausb. 53 mg (86%) farbloses mikrokristallines Pulver, Schmp. 110 °C (Zers.). — IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}(\text{OsH}) = 2100$, $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1880 \text{ cm}^{-1}$. — ¹³C-NMR (200 MHz, C₆D₆): $\delta = 187.38$ [t, J(PC) = 9.5 Hz, CO], 138.87 [s, C(CH₃)₂], 35.66 (vt, N = 22.0 Hz, PCCH₃), 35.28 (vt, N = 22.0 Hz, PCCH₃), 30.21 (s, PCCH₃), 29.14 (s, PCCH₃), 21.33 [s, C(CH₃)₂], 17.60 [s, C(CH₃)₂], 3.73 (vt, N = 24.0 Hz, PCH₃). — ³¹P-NMR (90 MHz, C₆D₆): $\delta = 31.53$ (s, d in off-resonance). — MS (70 eV): m/z (%) = 613 (19) [M⁺], 541 (5) [M⁺ - N(O)CMe₂].

C₂₂H₄₉NO₂OsP₂ (611.8)
Ber. C 43.19 H 8.07 N 2.29 Os 31.09
Gef. C 43.16 H 8.32 N 1.96 Os 30.95

Carbonyl(cyclohexanonoximato-N,O)bis(di-tert-butylmethylphosphan)hydridoruthenium(II) (22): Ausgehend von 60 mg (0.10 mmol) **10** und 24 mg (0.10 mmol) NaH, analog wie für **20** beschrieben; Ausb. 47 mg (83%) farbloses mikrokristallines Pulver, Schmp. 96 °C (Zers.). — IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}(\text{RuH}) = 2050$, $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1880 \text{ cm}^{-1}$. — ³¹P-NMR (90 MHz, C₆D₆): $\delta = 54.90$ (s, d in off-

resonance). — MS (70 eV): m/z (%) = 563 (10) [M⁺], 451 (80) [M⁺ - N(O)C₆H₁₀].

C₂₅H₅₃NO₂P₂Ru (562.8) Ber. C 53.36 H 9.49 N 2.49
Gef. C 53.37 H 9.69 N 2.21

Carbonyl(cyclohexanonoximato-N,O)bis(di-tert-butylmethylphosphan)hydridoosmium(II) (23): Ausgehend von 69 mg (0.10 mmol) **11** und 24 mg (0.10 mmol) NaH, analog wie für **20** beschrieben; Ausb. 54 mg (83%) farbloses mikrokristallines Pulver, Schmp. 112 °C (Zers.). — IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}(\text{OsH}) = 2105$, $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1880 \text{ cm}^{-1}$. — ³¹P-NMR (90 MHz, C₆D₆): $\delta = 30.47$ (s, d in off-resonance). — MS (70 eV): m/z (%) = 653 (15) [M⁺], 541 (20) [M⁺ - N(O)C₆H₁₀].

C₂₅H₅₃NO₂OsP₂ (651.8) Ber. C 46.05 H 8.19 N 2.14
Gef. C 45.65 H 8.22 N 1.85

(Acetaldoximato-N,O)carbonylbis(di-tert-butylmethylphosphan)hydridoruthenium(II) (24): Ausgehend von 55 mg (0.10 mmol) **12** und 24 mg (0.10 mmol) NaH, analog wie für **20** beschrieben; Ausb. 37 mg (72%) farbloses feinkristallines Pulver, Schmp. 98 °C (Zers.). — IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}(\text{RuH}) = 2080$, $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1885 \text{ cm}^{-1}$. — ³¹P-NMR (90 MHz, C₆D₆): $\delta = 46.36$ (s, d in off-resonance). — MS (70 eV): m/z (%) = 509 (10) [M⁺], 451 (80) [M⁺ - N(O)CHMe].

C₂₁H₄₇NO₂P₂Ru (508.6) Ber. C 49.59 H 9.31 N 2.75
Gef. C 49.14 H 9.20 N 2.44

(Acetaldoximato-N,O)carbonylbis(di-tert-butylmethylphosphan)hydridoosmium(II) (25): Ausgehend von 64 mg (0.10 mmol) **13** und 24 mg (0.10 mmol) NaH, analog wie für **20** beschrieben; Ausb. 50 mg (84%) farbloses feinkristallines Pulver, Schmp. 79 °C (Zers.). — IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}(\text{OsH}) = 2080$, $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1870 \text{ cm}^{-1}$. — ³¹P-NMR (90 MHz, C₆D₆): $\delta = 31.06$ (s, d in off-resonance). — MS (70 eV): m/z (%) = 599 (12) [M⁺], 541 (41) [M⁺ - N(O)CHMe].

C₂₁H₄₇NO₂OsP₂ (597.7) Ber. C 42.20 H 7.93 N 2.34
Gef. C 41.67 H 7.98 N 2.34

Darstellung von 20, 21 aus 4, 5: Eine Suspension von 0.25 mmol **4** bzw. **5** in 10 ml Methanol wird mit 38 mg (0.40 mmol) Natriumacetoximat versetzt und 20 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. verbleibt ein farblos, feinkristalliner Niederschlag, der abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 61 mg (87%), Schmp. 118 °C (Zers.). — IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}(\text{OsH}) = 2040$, $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1975, 1900 \text{ cm}^{-1}$. — ¹³C-NMR (200 MHz, C₆D₆): $\delta = 191.16$ [t, J(PC) = 6.1 Hz, CO], 185.33 [t, J(PC) = 7.6 Hz, CO], 146.91 [s, C(CH₃)₂], 35.70 (vt, N = 21.5 Hz, PCCH₃), 33.51 (vt, N = 21.3 Hz, PCCH₃), 30.03 (s, PCCH₃), 29.20 (s, PCCH₃), 21.78 [s, C(CH₃)₂], 14.47 [s, C(CH₃)₂], 5.02 (vt, N = 26.1 Hz, PCH₃). — ³¹P-NMR (90 MHz, C₆D₆): $\delta = 33.05$ (s, d in off-resonance). — MS (70 eV): m/z (%) = 641 (5) [M⁺], 613 (27) [M⁺ - CO], 541 (30) [M⁺ - CO - N(O)CMe₂].

(Acetonoximato-O)dicarbonylbis(di-tert-butylmethylphosphan)-hydridoosmium(II) (26): In eine Lösung von 68 mg (0.11 mmol) **21** in 5 ml Benzol wird 1 min CO eingeleitet und das Reaktionsgemisch danach noch 10 min bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wird i. Vak. auf ca. 0.5 ml eingeeengt und das Konzentrat mit 2 ml Methanol versetzt. Es bildet sich ein farblos, feinkristalliner Niederschlag, der abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 61 mg (87%), Schmp. 118 °C (Zers.). — IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}(\text{OsH}) = 2040$, $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1975, 1900 \text{ cm}^{-1}$. — ¹³C-NMR (200 MHz, C₆D₆): $\delta = 191.16$ [t, J(PC) = 6.1 Hz, CO], 185.33 [t, J(PC) = 7.6 Hz, CO], 146.91 [s, C(CH₃)₂], 35.70 (vt, N = 21.5 Hz, PCCH₃), 33.51 (vt, N = 21.3 Hz, PCCH₃), 30.03 (s, PCCH₃), 29.20 (s, PCCH₃), 21.78 [s, C(CH₃)₂], 14.47 [s, C(CH₃)₂], 5.02 (vt, N = 26.1 Hz, PCH₃). — ³¹P-NMR (90 MHz, C₆D₆): $\delta = 33.05$ (s, d in off-resonance). — MS (70 eV): m/z (%) = 641 (5) [M⁺], 613 (27) [M⁺ - CO], 541 (30) [M⁺ - CO - N(O)CMe₂].

C₂₃H₄₉NO₃OsP₂ (639.8)
Ber. C 43.18 H 7.72 N 2.19 Os 29.73
Gef. C 42.73 H 7.94 N 1.92 Os 29.70

(Acetonoximato-N,O)carbonylbis(di-tert-butylmethylphosphan)-[(E)-2-phenylvinyl]ruthenium(II) (28): Eine Suspension von 80 mg (0.14 mmol) **27** in 5 ml Methanol wird mit 39 mg (0.41 mmol) Natriumacetoximat versetzt und 20 min bei Raumtemp. gerührt.

Nach Entfernen des Solvens i. Vak. wird der Rückstand zweimal mit je 10 ml Hexan extrahiert, und die vereinigten Extrakte werden i. Vak. erneut zur Trockne gebracht. Es verbleibt ein öliger Rückstand, der in ca. 1 ml Benzol gelöst wird. Nach Zugabe von 3 ml Methanol zu der Lösung bildet sich ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag, der abfiltriert, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 60 mg (68%), Schmp. 106 °C (Zers.). — IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1880 \text{ cm}^{-1}$. — ³¹P-NMR (90 MHz, C₆D₆): $\delta = 33.98 \text{ (s)}$.

C₃₀H₅₅NO₂P₂Ru (624.8) Ber. C 57.67 H 8.87 N 2.24
Gef. C 57.65 H 8.77 N 1.91

(Acetonoximato-*N,O*)carbonylbis(di-*tert*-butylmethylphosphan)-[(*E*)-2-phenylvinyl]osmium(II) (29): Ausgehend von 92 mg (0.14 mmol) 17 und 34 mg (0.36 mmol) Natriumacetonoximat, analog wie für 28 beschrieben; Ausb. 65 mg (65%) farblose Kristalle, Schmp. 136 °C (Zers.). — IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1880 \text{ cm}^{-1}$. — ³¹P-NMR (90 MHz, C₆D₆): $\delta = 8.21 \text{ (s)}$. — MS (70 eV): m/z (%) = 715 (13) [M⁺], 643 (25) [M⁺ - N(O)CMe₂], 540 (24) [M⁺ - N(O)CMe₂ - C₂H₂Ph].

C₃₀H₅₅NO₂OsP₂ (713.9) Ber. C 50.47 H 7.76 N 1.96
Gef. C 49.99 H 7.78 N 1.97

Carbonyl(cyclohexanonoximato-*N,O*)bis(di-*tert*-butylmethylphosphan)-[(*E*)-2-phenylvinyl]osmium(II) (30): Ausgehend von 115 mg (0.17 mmol) 17 und 41 mg (0.34 mmol) Natriumcyclohexanonoximat, analog wie für 28 beschrieben; Ausb. 95 mg (74%), Schmp. 146 °C (Zers.). — IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1880 \text{ cm}^{-1}$. — ³¹P-NMR (90 MHz, C₆D₆): $\delta = 22.99 \text{ (s)}$.

C₃₃H₅₉NO₂OsP₂ (754.0) Ber. C 52.56 H 7.89 N 1.86
Gef. C 52.00 H 7.93 N 1.75

Acetonitril(carbonyl)chloro(hydrido)bis(triisopropylphosphan)-osmium(II) (31): Eine Suspension von 60 mg (0.10 mmol) 7 in 5 ml Benzol wird mit 0.2 ml Acetonitril versetzt und 2 min bei Raumtemp. gerührt. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 55 mg (89%), Schmp. 126 °C (Zers.). — IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}(\text{CN}) = 2210$, $\tilde{\nu}(\text{OsH}) = 2080$, $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1880 \text{ cm}^{-1}$. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.77 \text{ (m, PCH)}$, 2.40 (s, CH₃CN), 1.37 [dvt, $N = 12.5$, $J(\text{HH}) = 6.5 \text{ Hz}$, PCHCH₃], 1.27 [dvt, $N = 12.5$, $J(\text{HH}) = 6.5 \text{ Hz}$, PCHCH₃], -12.32 [t, $J(\text{PH}) = 18.6 \text{ Hz}$,

OsH]. — ³¹P-NMR (90 MHz, CDCl₃): $\delta = 18.25 \text{ (s, d in off-resonance)}$. — MS (70 eV): m/z (%) = 577 (35) [M⁺ - CH₃CN].

C₂₁H₄₆ClNOOsP₂ (616.2) Ber. C 40.93 H 7.46 N 2.27
Gef. C 40.63 H 7.20 N 2.11

CAS-Registry-Nummern

4: 105015-57-4 / 5: 104911-48-0 / 6: 102513-17-7 / 7: 102513-18-8 / 8: 124401-94-1 / 9: 124401-95-2 / 10: 124401-96-3 / 11: 124401-97-4 / 12: 124401-98-5 / 13: 124401-99-6 / 14: 124402-00-2 / 15: 124402-01-3 / 16: 124402-02-4 / 17: 122116-99-8 / 18: 122115-88-2 / 19: 104911-50-4 / 20: 124402-03-5 / 21: 124402-04-6 / 22: 124402-05-7 / 23: 124402-06-8 / 24: 124402-11-5 / 25: 124402-12-6 / 26: 124402-07-9 / 27: 122144-67-6 / 28: 124402-08-0 / 29: 124402-09-1 / 30: 124402-13-7 / 31: 124402-10-4

- ¹⁾ M = Ru, Os; PR₃ = PiPr₃; M. A. Esteruelas, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **303** (1986) 221.
- ²⁾ ^{2a)} M = Ru; PR₃ = PMe(*t*Bu)₂; D. F. Gill, B. L. Shaw, *Inorg. Chim. Acta* **32** (1979) 19. — ^{2b)} M = Os; PR₃ = PMe(*t*Bu)₂; H. Werner, M. A. Esteruelas, U. Meyer, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **120** (1987) 11.
- ³⁾ H. Werner, W. Knaup, M. Dziallas, *Angew. Chem.* **99** (1987) 277; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 248.
- ⁴⁾ ^{4a)} R. Weinand, H. Werner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1145. — ^{4b)} H. Werner, W. Knaup, R. Weinand, Publikation in Vorbereitung.
- ⁵⁾ H. Werner, U. Meyer, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2097.
- ⁶⁾ *The Aldrich Library of NMR Spectra* (C. J. Pouchert, J. R. Campbell, Hrsg.), Bd. X, Aldrich Chemical Company Inc., Milwaukee 1974.
- ⁷⁾ *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), Bd. 13/1, S. 95 und dort zit. Lit., Georg Thieme Verlag Stuttgart 1986.
- ⁸⁾ ^{8a)} G. Erker, W. Frömberg, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* **96** (1984) 72; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 68. — ^{8b)} W. Frömberg, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **280** (1985) 343. — ^{8c)} G. Erker, W. Frömberg, C. Krüger, E. Raabe, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2400.
- ⁹⁾ J. E. Bercaw, D. L. Davies, P. T. Wolczanski, *Organometallics* **5** (1986) 443.
- ¹⁰⁾ A. R. Middleton, J. R. Thornback, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 174.
- ¹¹⁾ ^{11a)} R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3533. — ^{11b)} R. G. Pearson, *Survey Progr. Chem.* **5** (1969) 1. — ^{11c)} R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **64** (1987) 561.
- ¹²⁾ Überblick über Oxim- und Oximato-Metallkomplexe: R. C. Mehrotra in *Comprehensive Coordination Chemistry* (G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, Hrsg.), Bd. 2, S. 269/270, Pergamon Press, Oxford 1987.

[287/89]