

Carben-analoge Amidoosmium-Komplexe mit Os–N-Doppelbindung: Synthese, Struktur und Reaktivität von $[(\text{Mes})\text{Os}(=\text{NHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6^{\star}$

Thomas Daniel, Norbert Mahr und Helmut Werner*

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

Eingegangen am 18. Januar 1993

Key Words: Cationic amido osmium(II) complexes, synthesis from dichloro metal precursor and primary amines / Os–N double bond / Aldimino(hydrido)osmium(II) complex, formation by β -hydride migration / Amino(chloro)osmium(II) complex, preparation by protonation of an amido derivate / Dinuclear imidoosmium complex, presence of a Os_2N_2 four-membered ring

Carbene-Type Amidoosmium Complexes with an Os–N Double Bond: Synthesis, Structure and Reactivity of $[(\text{Mes})\text{Os}(=\text{NHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6^{\star}$

The reaction of $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{P}i\text{Pr}_3)\text{Cl}_2]$ (**1**) ($\text{Mes} = 1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$) with primary amines RNH_2 ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}, \text{Et}$) in acetone/water (1:1) gives, after addition of KPF_6 , the amidoosmium(II) complexes $[(\text{Mes})\text{Os}(=\text{NHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**2–4**) in 60–80% yield. From **1** and Et_2NH , the chloro(hydrido)compound $[(\text{Mes})\text{OsH}(\text{P}i\text{Pr}_3)\text{Cl}]$ (**5**) is formed. The X-ray structural analysis of **2** reveals that the geometry around the osmium atom is trigonal-planar (with the midpoint of the mesitylene ring as one coordination site) and that the Os–N distance of 1.923(4) Å is in agreement with an Os–N double bond. Thermolysis of **4**

($\text{R} = \text{Et}$) at 165 °C leads to the formation of the aldimino(hydrido)osmium complex $[(\text{Mes})\text{OsH}(\text{NH}=\text{CHMe})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**6**) by β -hydride migration from the NCH_2 carbon atom to the metal atom. Protonation of **3** ($\text{R} = \text{Me}$) with HCl gives the amine complex $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{NH}_2\text{Me})(\text{P}i\text{Pr}_3)\text{Cl}]\text{PF}_6$ (**7**), whereas on treatment of **3** and **4** with CD_3NO_2 the deuterated derivatives $[(\text{Mes})\text{Os}(=\text{NDR})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ ($[\text{D}_1]$ -**3**, $[\text{D}_1]$ -**4**) are almost quantitatively formed. Compound **2** ($\text{R} = \text{Ph}$) reacts with KOtBu by proton abstraction and phosphane elimination to give the dinuclear imidoosmium complex $[(\text{Mes})_2\text{Os}_2(\mu\text{-NPh})_2]$ (**8**).

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über Azavinylidenosmium(II)-Komplexe $[(\text{Ar})\text{Os}(=\text{N}=\text{CR}_2)(\text{PR}'_3)]\text{X}$ [$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_6, 1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$ (Mes); $\text{PR}'_3 = \text{P}i\text{Pr}_3, \text{PMe}t\text{Bu}_2$]^[1,2] hatten wir uns die Frage gestellt, ob auch damit vergleichbare Amido-Verbindungen $[(\text{Ar})\text{Os}(=\text{NHR})(\text{PR}'_3)]\text{X}$ zugänglich sind. Obwohl von Osmium schon mehrere Carben-Komplexe der Zusammensetzung $[\text{L}_n\text{Os}(=\text{CRR}')]^+$ bekannt sind^[3], ist die Synthese von Halbsandwichverbindungen $[(\text{Ar})\text{Os}(=\text{CR}_2)(\text{PR}'_3)]$ mit Osmium(0) als Zentralatom bisher nicht gelungen. Die Kationen $[(\text{Ar})\text{Os}(=\text{CRR}')(\text{PR}'_3)\text{X}]^+$ ^[4] enthalten Osmium in der Oxidationsstufe +II und sind somit elektronisch, nicht jedoch strukturell mit den Zielverbindungen $[(\text{Ar})\text{Os}(=\text{NHR})(\text{PR}'_3)]^+$ vergleichbar. Daß Amido-Gruppen allgemein in der Lage sind, mit Übergangsmetall-Atomen Doppelbindungen auszubilden, haben verschiedene Untersuchungen gerade in jüngerer Zeit belegt^[5].

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Herstellung der Amidoosmium(II)-Komplexe $[(\text{Mes})\text{Os}(=\text{NHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$, über einen sehr einfachen H/D-Austausch an der Amido-Gruppe, über die thermische Isomerisierung von $[(\text{Mes})\text{Os}(=\text{NH}t\text{Et})(\text{P}i\text{Pr}_3)]^+$ zu der Hydrido(imino)-Verbindung $[(\text{Mes})\text{OsH}(\text{NH}=\text{CHMe})(\text{P}i\text{Pr}_3)]^+$ und über die Bildung des zweikernigen Phenylimido-Komplexes $[(\text{Mes})_2\text{Os}_2(\mu\text{-NPh})_2]$.

Synthese der Komplexe $[(\text{Mes})\text{Os}(=\text{NHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$

Die Darstellungsmethoden von Amido-Übergangsmetall-Komplexen gehen entweder von Aminen^[6,7] oder deren Al-

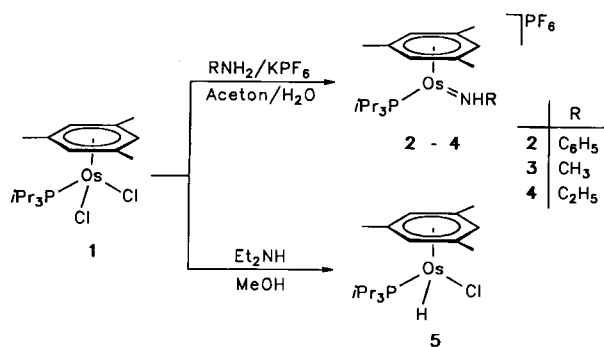
kalimetall-Derivaten aus^[7,8]. Nach den Erfahrungen, die wir bei der Synthese der Azavinylidenosmium-Verbindungen $[(\text{Mes})\text{Os}(=\text{N}=\text{CRR}')(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ gewonnen hatten^[9], schien es uns günstig, auch bei der Herstellung der Amido-Komplexe primäre oder sekundäre Amine sowie ein polares Solvens zu verwenden.

Bei Zugabe eines großen Überschusses an Anilin zu einer Suspension von $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{P}i\text{Pr}_3)\text{Cl}_2]$ (**1**) in Aceton/Wasser (1:1) bildet sich eine rote Lösung, aus der mit KPF_6 rotviolett $[(\text{Mes})\text{Os}(=\text{NHPh})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ (**2**) ausgefällt werden kann. Die Ausbeute beträgt 77%. In analoger Weise sind die Verbindungen **3** und **4** (siehe Schema 1) erhältlich. Sie werden im Gegensatz zu **2** allerdings nur dann in guten Ausbeuten isoliert, wenn die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches rasch erfolgt. Zum Bildungsmechanismus der Amido-Komplexe **2–4** nehmen wir an, daß im Primärschritt die Verdrängung eines Chloro-Liganden durch das Amin erfolgt und eine ionische Zwischenstufe $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{P}i\text{Pr}_3)(\text{NH}_2\text{R})\text{Cl}]\text{Cl}$ entsteht. Diese reagiert mit überschüssigem Amin unter HCl -Eliminierung zu $[(\text{Mes})\text{Os}(=\text{NHR})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{Cl}$, das mit KPF_6 in das schwerer lösliche Hexafluorophosphat übergeführt wird. Dieser Vorschlag über die stufenweise Bildung von **2–4** wird durch die Beobachtung gestützt, daß bei den Syntheseversuchen von **3** teilweise ein Gemisch von **3** und dem Amin-Komplex **7** anfällt, das erst nach Zugabe von weiterem Methylamin vollständig zu **3** reagiert.

Versuche, auf ähnlichem Wege wie in Schema 1 für **2–4** gezeigt, einen Amidoosmium-Komplex mit zwei Alkyl-Gruppen am Stickstoff-Atom herzustellen, führten nicht

zum gewünschten Ergebnis. Setzt man **1** mit Diethylamin und KPF_6 in Aceton/Wasser (1:1) um, so läßt sich nach Aufarbeitung der gelben Lösung nur ein schlecht identifizierbares Produktgemisch isolieren. Führt man jedoch die Umsetzung von **1** mit Et_2NH in Methanol durch, so entsteht in guter Ausbeute (84%) die schon früher^[10] auf anderem Wege hergestellte Chloro(hydrido)-Verbindung **5**. Wir nehmen an, daß Diethylamin hierbei als Base wirkt, d.h. im Lösungsmittel Methanol eine Erhöhung der Alkoholat-Ionen-Konzentration bewirkt, und sich durch Angriff von $^-\text{OCH}_3$ auf **1** die Zwischenstufe $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{PiPr}_3)(\text{OCH}_3)\text{Cl}]$ bildet. Nachfolgende β -H-Verschiebung liefert dann den Hydrido-Komplex **5**. Im Einklang mit diesem Vorschlag steht die Beobachtung, daß als Nebenprodukt bei der Umsetzung von **1** mit $\text{Et}_2\text{NH}/\text{CH}_3\text{OH}$ das Ammonium-Salz $[\text{Et}_2\text{NH}_2]^+\text{Cl}^-$ entsteht.

Schema 1



Die Amido-Komplexe **2–4** sind rotviolette (**2**) oder orangefarbene (**3, 4**) Feststoffe, die in polaren Solvenzien wie Aceton, Nitromethan oder Dichlormethan gut löslich sind und in kristallinem Zustand bei -60°C über Wochen unzerstört gelagert werden können. Während **2** auch bei Raumtemperatur unter Argon stabil ist, wandeln sich **3** und **4** bei diesen Bedingungen sowohl in fester Form als auch in Lösung unter teilweiser Zersetzung in Hydridoosmium-Verbindungen um (s.u.). Von den spektroskopischen Daten der Amido-Komplexe (siehe Experimenteller Teil) ist hervorzuheben, daß sich im Gegensatz zu den asymmetrisch substituierten Azavinyliden-Verbindungen $[(\text{Mes})\text{Os}(=\text{N}=\text{CR}-\text{R}')(\text{PiPr}_3)]\text{PF}_6$ ^[2,9] weder für **2** ($\text{R} = \text{Ph}$) noch für **3** und **4** ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) im ^1H - oder ^{13}C -NMR-Spektrum ein doppelter Liniensatz für die Methyl-H- bzw. -C-Atome des Triisopropylphosphan-Liganden nachweisen läßt. Diese Beobachtung kann nur damit erklärt werden, daß entweder die Amido-Gruppe nicht starr an das Zentralatom gebunden ist, oder aber die beiden Substituenten am Stickstoff-Atom koplanar zum Phosphan und dem Mittelpunkt des Mesitylen-Rings angeordnet sind.

Für die zweite Annahme spricht das Auftreten von jeweils 2 Signalsätzen für die am N-Atom gebundenen Methyl- bzw. Ethyl-Substituenten in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **3** und **4**. Diese Komplexe scheinen also als Gemische der (*E*)- und (*Z*)-Isomere vorzuliegen, die in Abb. 1 gezeigt sind. Ein Hinweis hierfür ist auch die Beobachtung von zwei

N-D-Valenzschwingungen im IR-Spektrum der monodeuterierten Verbindung $[\text{D}_1]\text{-4}$, deren Synthese im Zusammenhang mit den Reaktivitätsstudien diskutiert wird.

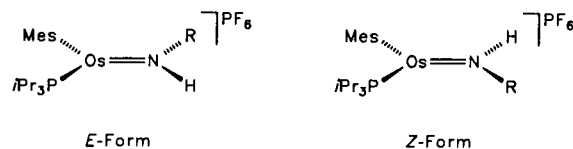


Abb. 1. (*E*)/(*Z*)-Isomere der Amido-Komplexe **2–4**

Molekülstruktur von **2**

Zur Klärung der Stereochemie der Komplexkationen $[(\text{Mes})\text{Os}(=\text{NHR})(\text{PiPr}_3)]^+$ wurde von **2** eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt. In Abb. 2 ist das Molekülmodell des Kations dargestellt. Die Liganden ordnen sich verzerrt trigonal-planar um das Metall-Zentrum (mit dem Mittelpunkt des Mesitylen-Rings als einer Koordinationsstelle), wobei der Winkel P1-Os-N mit $86.7(1)^\circ$ ähnlich wie bei der Azavinyliden-Verbindung $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(=\text{N}=\text{CMe}_2\text{Bu})(\text{PiPr}_3)]^+$ $[88.8(7)^\circ]$ ^[9] deutlich kleiner als 120° ist.

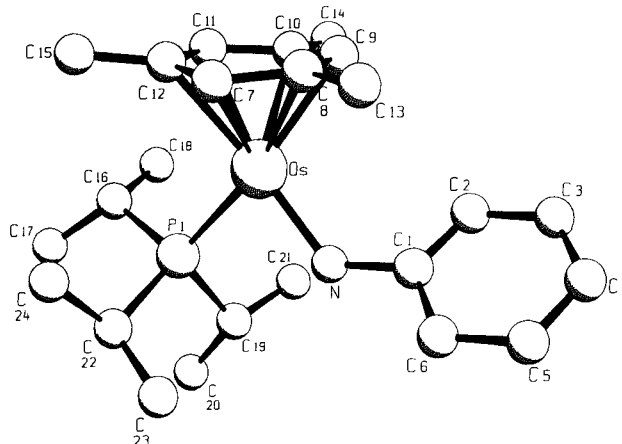


Abb. 2. Struktur des Kations von **2** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $^\circ$: Os–P1 2.377(1), Os–N 1.923(4), Os–C7 2.187(5), Os–C8 2.275(5), Os–C9 2.244(5), Os–C10 2.184(5), Os–C11 2.276(6), Os–C12 2.300(7), N–C1 1.421(6); P1–Os–N $86.7(1)$, Os–N–C1 $128.6(4)$, N–C1–C2 $120.9(5)$, N–C1–C6 $120.0(5)$

Die Art der Koordination des Amido-Liganden an das Molekülfragment $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{PiPr}_3)]$ wird aus der Koplanarität der Atome P1, Os, N, C1 mit dem Mittelpunkt des Mesitylen-Rings deutlich. Zur Ebene P1, Os, N, C1 ist die beste Ebene durch den Phenyl-Ring um $52.9(5)^\circ$ geneigt, so daß ein konjugativer Einfluß des Aryl-Restes ausgeschlossen werden kann. Die für das Stickstoff-Atom zu folgernde sp^2 -Hybridisierung weist der Os–N-Bindung einen deutlichen Doppelbindungsanteil zu, wobei **2** im Kristall in der sterisch günstigeren (*E*)-Form vorliegt. Für den Doppelbindungscharakter der Metall–Amid-Bindung spricht auch der gefundene Os–N-Abstand von $1.923(4)$ Å. Dieser ist zwar um ca. 0.1 Å länger als in $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(=\text{N}=\text{CMe}_2\text{Bu})(\text{PiPr}_3)]^+$ $[1.81(2)$ Å]^[9], allerdings aber auch deutlich kürzer als in

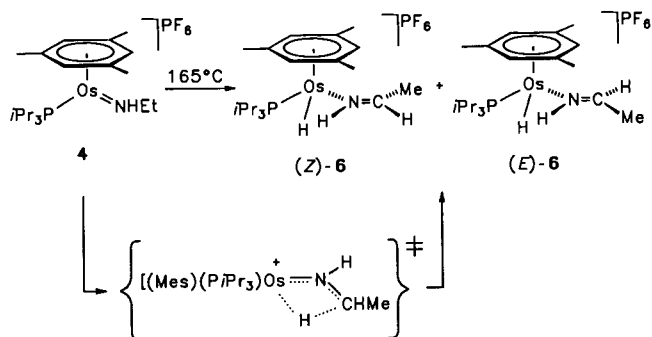
$[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}\{\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}\}(\text{PMetBu}_2)]^+$ [2.158(6) Å]^[11] oder in $[(\text{Mes})\text{Os}\{\text{NH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{PiPr}_3)]^+$ [2.091(5) bzw. 2.074(5) Å]^[9]. Da für die kationische Carben-osmium-Verbindung $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}\{=\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{O}\}(\text{PMetBu}_2)]^+$ eine Os=C-Bindungslänge von 1.953(2) Å bestimmt wurde^[4] und in dem von Bergman et al. beschriebenen Komplex $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{Os}(\equiv\text{N}t\text{Bu})]$ der Os–N-Abstand 1.737(7) Å beträgt^[12], erscheint der Vorschlag einer Carben-analogen Struktur für **2** vernünftig.

Reaktionen der Komplexe 2–4

Thermolyse von 4

Um über die oben bereits erwähnte Labilität der Alkylamido-Verbindungen **3** und **4** Genaueres zu erfahren, wurde zunächst die Umwandlung in Lösung (CD_3NO_2 oder CD_2Cl_2) untersucht. Diese verläuft relativ langsam und liefert stets schlecht charakterisierbare Produktgemische. Erwärmt man jedoch festes **4** 15 min auf 165 °C, so läßt sich in sehr guter Ausbeute (79%) ein Isomerengemisch von (*E*)-**6** und (*Z*)-**6** im Verhältnis von ca. 3:1 isolieren (Schema 2). Unter den gleichen Bedingungen führt die Thermolyse von **3** zu einem Produktgemisch, das den erwarteten Komplex $[(\text{Mes})\text{OsH}(\text{NH}=\text{CH}_2)(\text{PiPr}_3)]\text{PF}_6$ wahrscheinlich nicht enthält.

Schema 2



Hinsichtlich der Stabilität und der Löslichkeit ähnelt das Isomerengemisch (*E*)-/(*Z*)-**6** dem bereits beschriebenen Komplex $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{NH}=\text{CPh}_2)(\text{PiPr}_3)]\text{PF}_6$ ^[2]. Das Vorhandensein eines Imin-Liganden in den beiden Isomeren von **6** belegen neben den Banden bei $\tilde{\nu} = 3320$ und 3290 cm^{-1} im IR-Spektrum, die den N–H-Valenzschwingungen zuzuordnen sind, die Signale bei $\delta = 184.68$ und 183.60 im ¹³C-NMR-Spektrum, die in dem für quartäre N=C-Kohlenstoff-Atome zu erwartenden Bereich liegen^[13]. Im Gegensatz zu der analogen Trifluoacetato-Verbindung $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{O}_2\text{CCF}_3)(\text{NH}=\text{CHPh})(\text{PiPr}_3)]\text{SbF}_6$, die bei der Umsetzung von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\equiv\text{N}=\text{CHPh})(\text{PiPr}_3)]\text{SbF}_6$ mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ entsteht^[9], ist für **6** eine eindeutige Zuordnung der ¹H-NMR-Daten zu den beiden Isomeren auf Grund der Größe der HH-Kopplung zwischen den zwei an der N=C-Bindung befindlichen Protonen möglich. Die Werte für *J*(HH) unterscheiden sich mit 20.9 Hz für die (*E*)- und 12.1 Hz für die (*Z*)-Form deutlich. Die Intensität der Signale, die recht genau dem Verhältnis 3:1 entspricht, unterstreicht darüber-

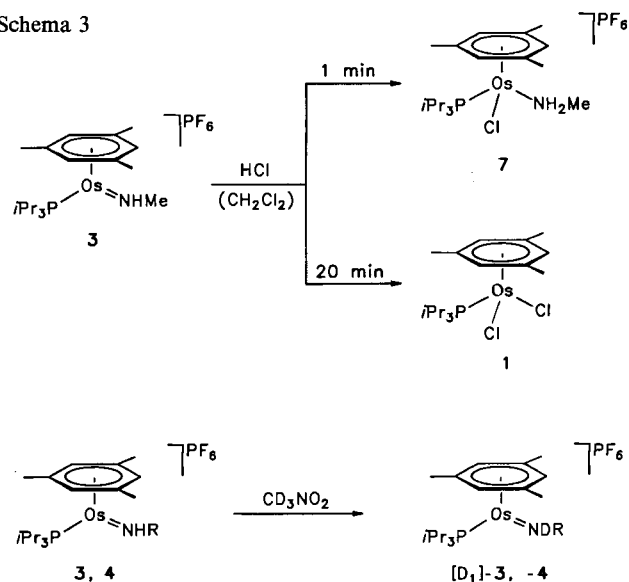
hinaus, daß aus der in Schema 2 gezeigten Umlagerung (mit angedeutetem Übergangszustand) das sterisch weniger anspruchsvollere (*E*)-Isomer als bevorzugtes und thermodynamisch begünstigtes Produkt entsteht.

Protonierungsreaktionen von 3, 4

Ähnlich wie die Azavinyliden-Komplexe $[(\text{Ar})\text{Os}(\equiv\text{N}=\text{CR}_2)(\text{PR}_3)]^+$ ^[2,9] lassen sich auch die kationischen Amido-Verbindungen $[(\text{Mes})\text{Os}(\equiv\text{NHR})(\text{PiPr}_3)]^+$ an der Os=N-Bindung protonieren. Leitet man in eine Dichlormethan-Lösung von **3** kurzzeitig trockenes HCl-Gas ein, so findet ein rascher Farbwechsel von Rot nach Gelb statt. Nach 20 min. Rühren bei Raumtemperatur wird der Dichloro-Komplex **1** mit 91% Ausbeute isoliert. Arbeitet man dagegen die gelbe Reaktionslösung sofort auf, so erhält man ebenfalls nahezu quantitativ (92%) den Chloro(methylamin)-Komplex **7** (Schema 3). Die Bildung von **7** (ein in seinen Eigenschaften mit $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuH}(\text{NH}_2i\text{Pr})(\text{PMe}_3)]\text{PF}_6$ ^[14] vergleichbarer Feststoff) als Zwischenprodukt war bekanntlich schon bei den Syntheseversuchen von **3** aus **1** beobachtet worden.

Eine reversible Addition an die Os=N-Bindung von **3** und **4** läßt sich bei Einwirkung von CD_3NO_2 (einer wesentlich schwächeren Säure als HCl) nachweisen. Beim mehrstündigen Rühren von Lösungen der Amido-Komplexe in CD_3NO_2 bei Raumtemperatur findet ein vollständiger H/D-Austausch des Amido-Protons statt. Nach Abziehen des Lösungsmittels isoliert man die monodeutierten Verbindungen $[\text{D}_1]\text{-3}$ und $[\text{D}_1]\text{-4}$ mit 80–90% Ausbeute (Schema 3). Charakteristisch von ihren spektroskopischen Daten ist die N–D-Valenzschwingung bei $\tilde{\nu} \approx 2500\text{ cm}^{-1}$ im IR-Spektrum, wobei im Fall von $[\text{D}_1]\text{-4}$, wie oben bereits erwähnt, für jedes der beiden Isomere (*E*)/(*Z*) eine separate Bande auftritt.

Schema 3

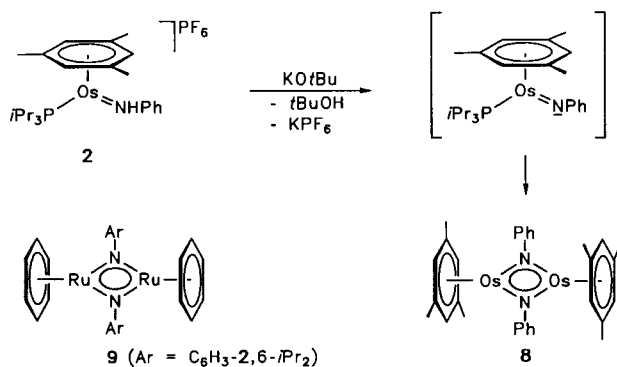


Umsetzung von 2 mit KOrBu

Die Bildung eines Nitren-Komplexes^[15] der allgemeinen Zusammensetzung $[(\text{Ar})\text{Os}(\equiv\text{NR})(\text{PR}_3)]$, von denen wir zwei

Vertreter durch Reaktion von NaH bzw. LiCH₃ mit [C₆H₆Os(=N=CPh₂)(PMe₂Bu₂)]PF₆ synthetisiert hatten^[16], könnte auch durch Deprotonierung der Kationen [(Mes)Os(=NHR)(PiPr₃)]⁺ gelingen. Bei Zugabe von überschüssigem KOtBu zu einer Suspension von **2** in Ether bildet sich nach 30min. Rühren eine rotviolette Lösung, aus der sich jedoch nicht die einkernige Nitren-Verbindung [(Mes)Os(=NPh)(PiPr₃)], sondern der zweikernige Imido-Komplex **8** mit 57% Ausbeute isolieren läßt. Im Gemisch mit anderen Produkten wird **8** auch aus **2** und NaH in THF gebildet. Wir nehmen an (siehe Schema 4), daß die erwartete Nitren-Verbindung als Zwischenstufe auftritt, die aber wahrscheinlich nicht stabil ist und unter Abspaltung von PiPr₃ zu dem Zweikernkomplex reagiert. Eine vergleichbare Umsetzung, bei der aus [C₆Me₆Ru(NH₂Ph)(PMe₃)Cl]BF₄ und LiN(SiMe₃)₂ das dreifach verbrückte Kation [(C₆Me₆-Ru)₂(μ-NHPh)]⁺ entsteht, wurde kürzlich von Boncella et al. beschrieben^[17].

Schema 4



Verbindung **8** ist ein roter, weitgehend luftstabiler Feststoff, der sich in den meisten organischen Solvenzien gut löst und dessen Zusammensetzung sowohl durch Elementaranalyse als auch durch Molmassebestimmung in CH₂Cl₂ belegt ist. Strukturell ist **8** dem von Schrock et al. beschriebenen Ruthenium-Komplex [(C₆H₆)₂Ru₂(μ-NC₆H₃-2,6-*i*Pr₂)] (**9**) an die Seite zu stellen, der das Produkt der Umsetzung von [C₆H₆RuCl₂]₂ und LiNH(C₆H₃-2,6-*i*Pr₂) ist^[18]. Im Gegensatz zu **8** und **9** ist die Imidoosmium-Verbindung [C₆Me₆Os(≡NtBu)] im Kristall monomer^[12], was möglicherweise auf die Sperrigkeit nicht nur der *tert*-Butyl-Gruppe, sondern auch des Hexamethylbenzol-Rings zurückzuführen ist.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Unser Dank gilt außerdem Frau U. Neumann, Frau R. Schedl und Herrn C. P. Kneis für die Durchführung von Elementaranalysen, Frau M.-L. Schäfer und Herrn Dr. W. Buchner für NMR-Messungen und der Degussa AG für wertvolle Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon und in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Herstellung der Ausgangsverbin-

dung [(Mes)Os(PiPr₃)Cl₂] (**1**) erfolgte nach Literaturangabe^[19]. – Bestimmung der Schmelz- und Zersetzungspunkte mit DTA. – Werte der Äquivalentleitfähigkeit Λ in Nitromethan. – IR: Perkin-Elmer 1420. – NMR: Varian EM 360 L, Jeol FX 90 Q, Bruker AMX 400; ¹³C-NMR: stets C,H-entkoppelt, ³¹P-NMR: stets P,H-entkoppelt.

1. Darstellung von [(Mes)Os(=NHPh)(PiPr₃)]PF₆ (**2**): Eine Suspension von 206 mg (0.38 mmol) **1** in 6 ml Aceton/Wasser (1:1) wird tropfenweise mit 300 μ l (3.29 mmol) Anilin versetzt. Nach 10min. Rühren bei Raumtemp. gibt man zu der Lösung 75.0 mg (0.41 mmol) KPF₆ und rührt nochmals 10 min. Es bildet sich eine rote Suspension, die dreimal mit je 5 ml CH₂Cl₂ extrahiert wird. Die vereinigten Extrakte werden i. Vak. eingengt, der ölige Rückstand wird zweimal mit je 10 ml Ether gewaschen und in 1 ml CH₂Cl₂ gelöst. Die Lösung wird an Al₂O₃ (neutral, Akt-Stufe V, Säulenhöhe 4 cm) mit CH₂Cl₂ als Laufmittel chromatographiert. Das Eluat wird zur Trockne gebracht und der Rückstand aus CH₂Cl₂/Ether umkristallisiert. Man erhält einen rotvioletten, mikrokristallinen Feststoff; Ausb. 207 mg (77%); Zers.-P. 153°C. – $\Lambda = 74 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3320 \text{ cm}^{-1}$ [$\nu(\text{NH})$]. – ¹H-NMR (CD₃NO₂, 400 MHz): $\delta = 13.69$ [br. d, $J(\text{PH}) = 8.8 \text{ Hz}$, NH], 7.37 und 7.26 (jeweils m, C₆H₅), 6.10 (s, C₆H₃Me₃), 2.58 (m, PCHCH₃), 2.22 (s, C₆H₃Me₃), 1.39 [dd, $J(\text{PH}) = 14.2$, $J(\text{HH}) = 7.2 \text{ Hz}$, PCHCH₃]. – ¹³C-NMR (CD₃NO₂, 100.6 MHz): $\delta = 163.44$ [d, $J(\text{PC}) = 3.5 \text{ Hz}$, C-*i* von C₆H₅], 130.00, 127.23 und 123.70 (jeweils s, C-*o*, -*m*, -*p* von C₆H₅), 93.67 [d, $J(\text{PC}) = 2.1 \text{ Hz}$, CCH₃ von Mesitylen], 78.52 [d, $J(\text{PC}) = 2.8 \text{ Hz}$, CH von Mesitylen], 26.87 [d, $J(\text{PC}) = 27.8 \text{ Hz}$, PCHCH₃], 20.45 (s, CCH₃ von Mesitylen), 20.28 (s, PCHCH₃). – ³¹P-NMR (CD₃NO₂, 36.2 MHz): $\delta = 31.03$ (s, PiPr₃), –144.42 [sept, $J(\text{PF}) = 707.2 \text{ Hz}$, PF₆].

C₂₄H₃₉F₆NOsP₂ (707.7) Ber. C 40.73 H 5.55 N 1.98
Gef. C 40.47 H 5.65 N 1.86

2. Darstellung von [(Mes)Os(=NHMe)(PiPr₃)]PF₆ (**3**): Wie für **2** beschrieben, ausgehend von 228 mg (0.42 mmol) **1**, 500 μ l (5.80 mmol) einer 40proz. wäßrigen Lösung von Methylamin und 90 mg (0.48 mmol) KPF₆. Man erhält ein orangerotes mikrokristallines Pulver; Ausb. 179 mg (66%); Zers.-P. 164°C. – $\Lambda = 78 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3345 \text{ cm}^{-1}$ [$\nu(\text{NH})$]. – ¹H-NMR (CD₃NO₂, 400 MHz): $\delta = 12.97$ (br. s, NH), 6.02 (s, C₆H₃Me₃), 2.63 [d, $J(\text{PH}) = 2.2 \text{ Hz}$, NCH₃ von (*E*)- oder (*Z*)-Isomer], 2.61 [d, $J(\text{PH}) = 1.9 \text{ Hz}$, NCH₃ von (*E*)- oder (*Z*)-Isomer], 2.44 (s, C₆H₃Me₃), 2.39 (m, PCHCH₃), 1.26 [dd, $J(\text{PH}) = 14.1$, $J(\text{HH}) = 7.2 \text{ Hz}$, PCHCH₃]. – ¹³C-NMR (CD₃NO₂, 100.6 MHz): $\delta = 93.17$ [d, $J(\text{PC}) = 2.5 \text{ Hz}$, CCH₃ von Mesitylen], 78.26 [d, $J(\text{PC}) = 3.0 \text{ Hz}$, CH von Mesitylen], 59.34 [d, $J(\text{PC}) = 3.3 \text{ Hz}$, NCH₃ von (*E*)- oder (*Z*)-Isomer], 59.14 [d, $J(\text{PC}) = 3.7 \text{ Hz}$, NCH₃ von (*E*)- oder (*Z*)-Isomer], 26.10 [d, $J(\text{PC}) = 27.7 \text{ Hz}$, PCHCH₃], 20.71 (s, CCH₃ von Mesitylen), 20.04 (s, PCHCH₃). – ³¹P-NMR (CD₃NO₂, 36.2 MHz): $\delta = 31.68$ (s, PiPr₃), –144.42 [sept, $J(\text{PF}) = 707.1 \text{ Hz}$, PF₆].

C₁₉H₃₇F₆NOsP₂ (645.6) Ber. C 35.35 H 5.78 N 2.17
Gef. C 35.05 H 5.87 N 2.11

3. Darstellung von [(Mes)Os(=NH*Et*)(PiPr₃)]PF₆ (**4**): Wie für **2** beschrieben, ausgehend von 321 mg (0.59 mmol) **1**, 500 μ l (4.82 mmol) einer 50proz. wäßrigen Lösung von Ethylamin und 120 mg (0.65 mmol) KPF₆. Man erhält einen orangeroten kristallinen Feststoff; Ausb. 238 mg (61%); Zers.-P. 160°C. – $\Lambda = 85 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3340 \text{ cm}^{-1}$ [$\nu(\text{NH})$]. – ¹H-NMR (CD₃NO₂, 400 MHz): $\delta = 12.89$ (br. s, NH), 6.03 (s, C₆H₃Me₃), 3.08 [dq, $J(\text{PH}) = 1.2$, $J(\text{HH}) = 7.2 \text{ Hz}$, CH₂CH₃ von (*E*)- oder (*Z*)-Isomer], 3.06 [dq, $J(\text{PH}) = 1.2$, $J(\text{HH}) = 7.2 \text{ Hz}$, CH₂CH₃ von (*E*)- oder (*Z*)-Isomer], 2.45 (s, C₆H₃Me₃), 2.38 (m, PCHCH₃), 1.28 [dd, $J(\text{PH}) = 14.1$, $J(\text{HH}) = 7.2 \text{ Hz}$, PCHCH₃], 1.22 [t, $J(\text{HH}) = 7.2 \text{ Hz}$,

CH_2CH_3]. – ^{13}C -NMR (CD_3NO_2 , 100.6 MHz): $\delta = 93.32$ [d, $J(\text{PC}) = 2.4$ Hz, CCH_3 von Mesitylen], 78.10 [d, $J(\text{PC}) = 2.8$ Hz, CH von Mesitylen], 67.64 [d, $J(\text{PC}) = 3.5$ Hz, CH_2CH_3 von (*E*)- oder (*Z*)-Isomer], 67.44 [d, $J(\text{PC}) = 3.5$ Hz, CH_2CH_3 von (*E*)- oder (*Z*)-Isomer], 26.07 [d, $J(\text{PC}) = 27.8$ Hz, PCHCH_3], 20.97 (s, CCH_3 von Mesitylen), 20.05 (s, PCHCH_3), 16.29 und 16.25 [jeweils s, CH_2CH_3 von (*E*)- und (*Z*)-Isomer]. – ^{31}P -NMR (CD_3NO_2 , 36.2 MHz): $\delta = 31.63$ (s, PiPr_3), –144.42 [sept, $J(\text{PF}) = 707.1$ Hz, PF_6].

$\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{F}_6\text{NOsP}_2$ (659.7) Ber. C 36.42 H 5.96 N 2.12
Gef. C 36.14 H 5.88 N 2.03

4. *Reaktion von 1 mit Diethylamin in Methanol*: Eine Lösung von 112 mg (0.21 mmol) **1** in 3 ml Methanol wird mit 300 μl (2.90 mmol) Diethylamin versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Die gelbbraune Lösung wird i. Vak. zur Trockne gebracht, der Rückstand in 1 ml CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 5 cm) chromatographiert. Mit CH_2Cl_2 eluiert man eine gelbe Fraktion, aus der man **5** nach Entfernen des Solvens i. Vak. als gelben mikrokristallinen Feststoff isoliert; Ausb. 89.0 mg (84%). Die Identifizierung von **5** erfolgt anhand des Vergleichs der ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten mit denen einer authentischen Probe^[10].

5. *Darstellung von [(Mes)OsH(NH=CHMe)(PiPr₃)]PF₆ (6)*: Eine Probe von 245 mg (0.37 mmol) **4** wird ohne Solvens 15 min auf 165 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wird der gelbbraune Feststoff in 1 ml CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 5 cm) chromatographiert. Mit CH_2Cl_2 eluiert man eine gelbe Zone, die i. Vak. zur Trockne gebracht wird. Nach Umkristallisation des Rückstands aus CH_2Cl_2 /Ether erhält man gelbe Kristalle; Ausb. 193 mg (79%); Zers.-P. 181 °C. – $\Lambda = 80$ $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$. – Aufgrund der spektroskopischen Daten liegt ein 3:1-Gemisch der (*E*)- und (*Z*)-Isomere von **6** vor.

(*E*)-**6**: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3290$ cm^{-1} [$\nu(\text{NH})$], 2065 [$\nu(\text{OsH})$]. – ^1H -NMR (CD_3NO_2 , 400 MHz): $\delta = 10.05$ [br. d, $J(\text{HH}) = 20.9$ Hz, NH], 8.11 [dq, $J(\text{HH}) = 20.9$ und 5.2 Hz, N=CH], 5.33 (s, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 2.31 (s, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 2.26 (m, PCHCH_3), 2.14 [d, $J(\text{HH}) = 5.2$ Hz, N=CCH₃], 1.24 und 1.16 [jeweils dd, $J(\text{PH}) = 13.5$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, PCHCH_3], –10.25 [d, $J(\text{PH}) = 38.8$ Hz, OsH]. – ^{13}C -NMR (CD_3NO_2 , 100.6 MHz): $\delta = 184.68$ (s, N=C), 98.70 [d, $J(\text{PC}) = 1.8$ Hz, CCH_3 von Mesitylen], 78.22 [d, $J(\text{PC}) = 2.2$ Hz, CH von Mesitylen], 27.24 [d, $J(\text{PC}) = 28.7$ Hz, PCHCH_3], 26.81 (s, N=CCH₃), 20.49 und 20.15 (jeweils s, PCHCH_3), 19.57 (s, CCH_3 von Mesitylen). – ^{31}P -NMR (CD_3NO_2 , 36.2 MHz): $\delta = 26.15$ (s, PiPr_3 ; d in off-resonance), –144.59 [sept, $J(\text{PF}) = 707.5$ Hz, PF_6].

(*Z*)-**6**: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3320$ cm^{-1} [$\nu(\text{NH})$], 2065 [$\nu(\text{OsH})$]. – ^1H -NMR (CD_3NO_2 , 400 MHz): $\delta = 10.51$ [br. d, $J(\text{HH}) = 12.1$ Hz, NH], 8.21 [dq, $J(\text{HH}) = 12.1$ und 5.9 Hz, N=CH], 5.21 (s, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 2.36 (s, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 2.26 (m, PCHCH_3), –9.85 [d, $J(\text{PH}) = 39.4$ Hz, OsH], Signale für N=CCH₃ und PCHCH_3 nicht zweifelsfrei zuzuordnen. – ^{13}C -NMR (CD_3NO_2 , 100.6 MHz): $\delta = 183.60$ (s, N=C), 99.01 [d, $J(\text{PC}) = 1.7$ Hz, CCH_3 von Mesitylen], 78.12 [d, $J(\text{PC}) = 2.2$ Hz, CH von Mesitylen], 27.28 [d, $J(\text{PC}) = 28.7$ Hz, PCHCH_3], 25.33 (s, N=CCH₃), 20.31 und 20.23 (jeweils s, PCHCH_3), 19.91 (s, CCH_3 von Mesitylen). – ^{31}P -NMR (CD_3NO_2 , 36.2 MHz): $\delta = 28.00$ (s, PiPr_3 ; d in off-resonance), –144.59 [sept, $J(\text{PF}) = 707.5$ Hz, PF_6].

$\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{F}_6\text{NOsP}_2$ (659.7) Ber. C 36.42 H 5.96 N 2.12
Gef. C 36.42 H 6.18 N 2.05

6. *Darstellung von [(Mes)Os(NH₂Me)(PiPr₃)Cl]PF₆ (7)*: Durch eine Lösung von 238 mg (0.44 mmol) **3** in 10 ml CH_2Cl_2 wird bei Raumtemp. 30 s HCl geleitet. Die Lösung wird i. Vak. auf ca. 1 ml

eingengt und das Konzentrat an Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 3 cm) chromatographiert. Die mit CH_2Cl_2 eluierte gelbe Fraktion wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert. Man erhält einen gelben mikrokristallinen Feststoff; Ausb. 276 mg (92%); Zers.-P. 131 °C. – $\Lambda = 76$ $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3345$ und 3300 cm^{-1} [$\nu(\text{NH})$]. – ^1H -NMR (CD_3NO_2 , 400 MHz): $\delta = 5.75$ (s, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 3.99 (br. s, NH₂), 2.86 (s, NCH₃), 2.63 (m, PCHCH_3), 2.35 (s, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 1.41 und 1.34 [jeweils dd, $J(\text{PH}) = 13.5$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, PCHCH_3]. – ^{13}C -NMR (CD_3NO_2 , 22.5 MHz): $\delta = 96.25$ [d, $J(\text{PC}) = 2.4$ Hz, CCH_3 von Mesitylen], 79.17 [d, $J(\text{PC}) = 2.4$ Hz, CH von Mesitylen], 39.58 [d, $J(\text{PC}) = 2.4$ Hz, NCH₃], 27.43 [d, $J(\text{PC}) = 25.9$ Hz, PCHCH_3], 21.11 [d, $J(\text{PC}) = 1.0$ Hz, PCHCH_3], 20.65 [d, $J(\text{PC}) = 2.0$ Hz, PCHCH_3], 18.96 (s, CCH_3 von Mesitylen). – ^{31}P -NMR (CD_3NO_2 , 36.2 MHz): $\delta = -1.26$ (s, PiPr_3), –144.37 [sept, $J(\text{PF}) = 707.5$ Hz, PF_6].

$\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{ClF}_6\text{NOsP}_2$ (682.1) Ber. C 33.46 H 5.61 N 2.05
Gef. C 33.83 H 5.60 N 2.04

Wird die Reaktionslösung nach dem Einleiten von HCl (30 s) noch 20 min bei Raumtemp. gerührt und wie oben beschrieben aufgearbeitet, so isoliert man ebenfalls einen gelben Feststoff, der ^1H -NMR-spektroskopisch als **1** identifiziert wird; Ausb. 217 mg (91%).

7. *Reaktion von 3, 4 mit CD₃NO₂*: Eine Lösung von 0.10 mmol **3** bzw. **4** in 0.3 ml CD_3NO_2 wird 1.5 h (für **3**) bzw. 2.5 h (für **4**) bei

Tab. 1. Atomparameter von **2**; die Temperaturfaktoren der anisotrop verfeinerten Atome sind in Form des isotropen äquivalenten Temperaturfaktors B_{eq} angegeben: $B_{\text{eq}} = (4/3) [a^2\beta(1,1) + b^2\beta(2,2) + c^2\beta(3,3) + ab(\cos\gamma)\beta(1,2) + ac(\cos\beta)\beta(1,3) + bc(\cos\alpha)\beta(2,3)]$

Atom	x	y	z	B_{eq}
Os	0.19074(3)	0.15347(2)	0.43449(2)	3.476(8)
P1	0.2181(2)	0.3075(1)	0.4721(1)	3.66(6)
P2	0.1885(3)	0.6831(2)	0.3458(2)	7.42(9)
F1	0.215(1)	0.7591(7)	0.4023(6)	20.5(5)
F2	0.1001(9)	0.7382(7)	0.3118(9)	21.6(5)
F3	0.1329(9)	0.6359(7)	0.4096(7)	20.4(4)
F4	0.2722(8)	0.6229(8)	0.3750(9)	21.1(5)
F5	0.243(1)	0.7344(8)	0.2866(6)	23.6(4)
F6	0.157(1)	0.6107(6)	0.2870(6)	24.3(5)
O	0.5165(6)	0.2858(6)	0.3756(6)	9.3(3)
N	0.3247(5)	0.1546(4)	0.3970(4)	3.6(2)
C1	0.3807(7)	0.0813(6)	0.3665(5)	4.1(2)
C2	0.3971(8)	0.0037(6)	0.4123(6)	6.2(3)
C3	0.451(1)	-0.0675(8)	0.3836(8)	9.1(4)
C4	0.494(1)	-0.0597(8)	0.3100(8)	9.2(4)
C5	0.4820(9)	0.0161(9)	0.2641(6)	8.9(4)
C6	0.4263(8)	0.0901(8)	0.2921(6)	6.6(3)
C7	0.0556(7)	0.1068(6)	0.3631(5)	4.3(2)
C8	0.1192(7)	0.0298(6)	0.3710(5)	4.1(2)
C9	0.1575(7)	0.0059(6)	0.4518(5)	4.3(2)
C10	0.1333(7)	0.0584(6)	0.5232(5)	4.5(2)
C11	0.0573(7)	0.1259(6)	0.5117(5)	5.0(3)
C12	0.0180(7)	0.1500(6)	0.4327(5)	4.6(2)
C13	0.1506(9)	-0.0199(6)	0.2960(5)	6.0(3)
C14	0.1779(9)	0.0338(7)	0.6075(5)	6.4(3)
C15	-0.0645(8)	0.2169(8)	0.4201(7)	6.2(3)
C16	0.1301(7)	0.3493(6)	0.5479(5)	4.5(2)
C17	0.1192(8)	0.4531(6)	0.5559(6)	6.0(3)
C18	0.1546(8)	0.3091(7)	0.6346(5)	5.7(3)
C19	0.3495(7)	0.3285(6)	0.5129(5)	4.5(2)
C20	0.3754(9)	0.4271(6)	0.5388(7)	6.7(3)
C21	0.3885(9)	0.2625(7)	0.5806(6)	6.5(3)
C22	0.2041(7)	0.3878(6)	0.3842(5)	4.3(2)
C23	0.2815(8)	0.3743(7)	0.3207(6)	5.9(3)
C24	0.0961(8)	0.3835(7)	0.3425(6)	5.7(3)
C25	0.682(1)	0.3411(8)	0.3757(8)	8.6(4)
C26	0.6058(8)	0.2714(7)	0.3864(6)	6.0(3)
C27	0.642(1)	0.1809(9)	0.4118(9)	10.5(4)

Raumtemp. gerührt. Das Solvens wird i. Vak. entfernt und der Rückstand aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ umkristallisiert. Man erhält einen orangefarbenen mikrokristallinen Feststoff; Ausb. 58 mg (91%) (für $[\text{D}_1]\text{-3}$), 51 mg (77%) (für $[\text{D}_1]\text{-4}$). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2510 \text{ cm}^{-1}$ [$\nu(\text{ND})$] (für $[\text{D}_1]\text{-3}$), 2482 und 2474 cm^{-1} [$\nu(\text{ND})$] (für $[\text{D}_1]\text{-4}$).

8. Darstellung von $[(\text{Mes})_2\text{Os}_2(\mu\text{-NPh})_2]$ (8): Eine Suspension von 186 mg (0.26 mmol) **2** in 10 ml Ether wird mit 70.0 mg (0.62 mmol) KOtBu versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 30 ml Pentan extrahiert. Der Extrakt wird auf ca. 3 ml konzentriert und das Konzentrat auf -78°C gekühlt. Der nach mehrstündigem Stehen ausfallende rote mikrokristalline Feststoff wird abfiltriert, zweimal mit je 5 ml kaltem Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet; Ausb. 59.0 mg (57%); Zers.-P. 62°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1230 \text{ cm}^{-1}$ [$\nu(\text{OsNC})$]. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 60 MHz): $\delta = 7.13$ (m, C_6H_5), 4.85 (s, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 1.70 (s, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 173.74$ (s, C-*i* von C_6H_5), 127.39, 122.65 und 121.54 (jeweils s, C-*o*, -*m*, -*p* von C_6H_5), 83.05 (s, CCH_3 von Mesitylen), 73.10 (s, CH von Mesitylen), 19.73 (s, CCH_3 von Mesitylen).

$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Os}_2$ (803.0) Ber. C 44.87 H 4.27 N 3.49

Gef. C 44.82 H 4.54 N 3.32

Molmasse 831 (osmometr. in CH_2Cl_2)

9. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **2**^[20]: Kristalle aus Aceton/Ether; $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{F}_6\text{NOsP}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (765.8); Kristallgröße $0.2 \times 0.2 \times 0.15 \text{ mm}$; monoklin; Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14); $Z = 4$; $a = 13.327(4)$, $b = 14.758(2)$, $c = 16.225(5) \text{ \AA}$; $\beta = 93.80(1)^\circ$; $V = 3184 \text{ \AA}^3$, $d_{\text{ber.}} = 1.597 \text{ g cm}^{-3}$, Mo- K_α ($\lambda = 0.70930 \text{ \AA}$); Graphitmonochromator; Zr-Filter (Faktor 15.41), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; $\omega/2\theta$ -Scan; Meßbereich $2\theta_{\text{max}} = 46^\circ$; gemessene Reflexe: 3540; unabhängige Reflexe: 3317; davon beobachtet: 2414 [$F_o > 3\sigma(F_o)$]; Lp- und empirische Absorptionskorrektur (Ψ -Scan-Verfahren, min. Transmission 69.0%); lineare Zerfallskorrektur (Intensitätsverlust 8.9%); Lösung der Struktur nach Patterson-Methode (SHELX-86), anisotrope Beschreibung der Nichtwasserstoff-Atome; Wasserstoff-Positionen nach Reitermodell; $R = 0.027$; $R_w = 0.029$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$]; Reflex/Parameter-Verhältnis: 7.0; Restelektronendichte: $+0.527/-0.338 \text{ e/\AA}^3$; Atomparameter: Tab. 1. Die 9 höchsten Peaks der abschließend durchgeführten Differenz-Fourier-Synthese liegen alle im Bereich des PF_6^- -Anions.

* Herrn Professor Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet.

^[1] H. Werner, W. Knaup, M. Dziallas, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 277–278; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 248–250.

^[2] T. Daniel, M. Müller, H. Werner, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3118–3120.

^[3] ^[3a] W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 167–190. —

^[3b] P. J. Brothers, W. R. Roper, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1293–1326.

^[4] H. Werner, W. Knaup, M. Schulz, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1121–1125.

^[5] ^[5a] M. A. Dewey, D. A. Knight, A. Arif, J. A. Gladysz, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 815–824. — ^[5b] W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, John Wiley & Sons, New York, **1988**.

^[6] ^[6a] D. R. Schaad, C. R. Landis, *Organometallics* **1992**, *11*, 2024–2029. — ^[6b] J. F. Hartwig, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *Organometallics* **1991**, *10*, 1875–1887. — ^[6c] F. L. Joslin, M. P. Johnson, J. T. Mague, D. M. Roundhill, *Organometallics* **1991**, *10*, 41–43. — ^[6d] L. Luan, P. S. White, M. Brookhart, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8190–8192. — ^[6e] M. A. Dewey, J. M. Bakke, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1990**, *9*, 1349–1351. — ^[6f] J. F. Hartwig, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2717–2719. — ^[6g] H. E. Bryndza, W. C. Fultz, W. Tam, *Organometallics* **1985**, *4*, 939–940.

^[7] ^[7a] P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8729–8731. — ^[7b] M. H. Chisholm, I. P. Rothwell in *Comprehensive Coordination Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, Vol. 2, S. 162–168.

^[8] ^[8a] Y. Bai, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, M. Witt, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 825–831. — ^[8b] Y. Bai, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1991**, *46*, 1357–1363. — ^[8c] J. Chang, M. D. Seidler, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3258–3271. — ^[8d] H. E. Bryndza, L. K. Fong, R. A. Pacicello, W. Tam, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1444–1456. — ^[8e] W. A. Nugent, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 965–969.

^[9] T. Daniel, Dissertation, Universität Würzburg, **1992**.

^[10] S. Stahl, H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2944–2947.

^[11] H. Werner, T. Daniel, O. Nürnberg, W. Knaup, U. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 229–235.

^[12] R. I. Michelman, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5100–5102.

^[13] ^[13a] H. Fischer, S. Zeuner, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 201–207. — ^[13b] H. Hoberg, V. Götz, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *169*, 209–217.

^[14] H. Werner, H. Kletzin, R. Zolk, H. Otto, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, C11–C15.

^[15] Zur Bezeichnung von Verbindungen des Typs $[\text{L}_n\text{M}(=\text{NR})]$ als Nitren-Komplexe siehe: ^[15a] J. Ashley-Smith, M. Green, N. Mayne, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 409. — ^[15b] M. J. McGlinchey, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1265.

^[16] W. Knaup, Dissertation, Universität Würzburg, **1988**.

^[17] G. C. Martin, G. J. Palenik, J. M. Boncella, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2027–2030.

^[18] T. B. Klee, L. Y. Park, J. R. Robbins, R. R. Schrock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 121–122.

^[19] H. Werner, S. Stahl, W. Kohlmann, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, 285–298.

^[20] Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56960, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[16/93]