

Osmiumkomplexe vom Halbsandwichtyp mit Oximen, Iminen und Azavinylidenen als Liganden[☆]

Thomas Daniel, Wolfgang Knaup, Michael Dziallas und Helmut Werner*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-97074 Würzburg

Eingegangen am 22. April 1993

Key Words: Azavinylidene osmium complexes, preparation from oximes or imines / Hydrido(oxime) osmium complexes / Chloro-, hydrido- and iodo(imine) osmium complexes / Imido osmium complexes, formation by nucleophilic addition / Triazole osmium complexes, preparation from a bis(azido) osmium(II) compound and alkyne

Osmium Complexes of the Half-Sandwich Type with Oximes, Imines, and Azavinylidenes as Ligand^{*}

Azavinylideneosmium complexes of the general composition [(arene)Os(=N=CRR')(L)]X (L = PMe₃, PMe_tBu₂, PiPr₃) have been prepared by two methods. The first one uses the hydrido compound [C₆H₆OsHI(PMe_tBu₂)] (2) and oximes HON=CRR' as starting materials and proceeds via the oxime complexes [C₆H₆OsH{N(OH)=CRR'}(PMe_tBu₂)]PF₆ (10, 11) as intermediates. They react with Al₂O₃ with elimination of water to give the final products 6–9. The second method starts with the dichloro- or diiodoosmium(II) compounds [(arene)OsX₂(PR₃)] (14, 16, 19, 21; arene = C₆H₆, 1,3,5-Me₃C₆H₃; R = Me, *i*Pr) which upon treatment with HN=CPh₂ or imine derivatives XN=C(R)Ph (X = Li, SiMe₃) afford the azavinylidene complexes 13b, 18, 23, 33. In the reactions with HN=CPh₂, the corresponding imine complexes [(arene)OsX(NH=CPh₂)(PR₃)]X (15, 17, 20, 22) are formed as the primary products. Whereas nucleophilic addition of H⁻ and CH₃⁻ to the N=C

carbon atom of [C₆H₆Os(=N=CPh₂)(PMe_tBu₂)]⁺ (6) gives the imidoosmium(II) compounds [C₆H₆Os(=NCRPh₂)(PMe_tBu₂)] (24, 25), the reaction of [C₆H₆Os(=N=CPh₂)(PiPr₃)]PF₆ (13b) with LiAlH(O*t*Bu)₃ yields the hydrido(imino) derivative [C₆H₆OsH(NH=CPh₂)(PiPr₃)]PF₆ (26). The bis(azido) complex [C₆H₆Os(N₃)₂(PiPr₃)] (27), which is prepared either from 13b or [C₆H₆OsI₂(PiPr₃)] (14) and NaN₃, undergoes a [3 + 2] cycloaddition reaction with C₂(CO₂Me)₂. Two isomeric (triazole)osmium compounds 28, 29 have been isolated. Treatment of [C₆H₆Os(=N=CRPh)(PiPr₃)]PF₆ with HX (X = O₂CCF₃) leads to addition of the acid to the Os=N bond and, for R = Ph (13b), by subsequent elimination of HX to the formation of a five-membered metallaheterocycle 31. The X-ray structural analysis of [C₆H₆Os(=N=CPh₂)(PMe_tBu₂)]PF₆ (6) reveals an allene-like arrangement of the ligands and substituents around the Os=N=C unit.

Neben Carben- und Carbin-Metallkomplexen haben entsprechende Verbindungen mit M–N-Doppel- und -Dreifachbindungen in jüngster Zeit vermehrt Interesse gefunden^[1]. Nachdem wir uns in den letzten 10 Jahren^[2] intensiv mit Vinyliden-Metallkomplexen beschäftigt haben, interessierte uns die Frage, ob den Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung [L_nM=C=CRR'] auch vergleichbare Vertreter mit N statt C in der α-Position des ungesättigten Liganden an die Seite gestellt werden können. Wäre bei ihnen die M–N–C-Einheit linear, so dürfte man sie als Azavinyliden-Komplexe bezeichnen.

In der vorliegenden Arbeit stellen wir zwei Synthesemethoden für Halbsandwichverbindungen des Typs [(Ar)Os(=N=CRR')(PR₃)]X [Ar=C₆H₆, 1,3,5-Me₃C₆H₃ (Mes)] vor, die Oxime oder Iminen (sowie deren Derivate) als Quelle für den Azavinyliden-Liganden verwenden. Wir zeigen außerdem, daß die Bindung Os=N in den Komplexkationen [(Ar)Os(=N=CRR')(PR₃)]⁺ sehr empfindlich auf den Angriff eines Nucleophils oder Elektrophils reagiert und dadurch auch Cycloadditionsreaktionen, wie sie die isoelektronischen Vinyliden-Verbindungen [(Ar)Os(=C=CRR')(PR₃)] bereitwillig eingehen^[3], sehr erschwert sind.

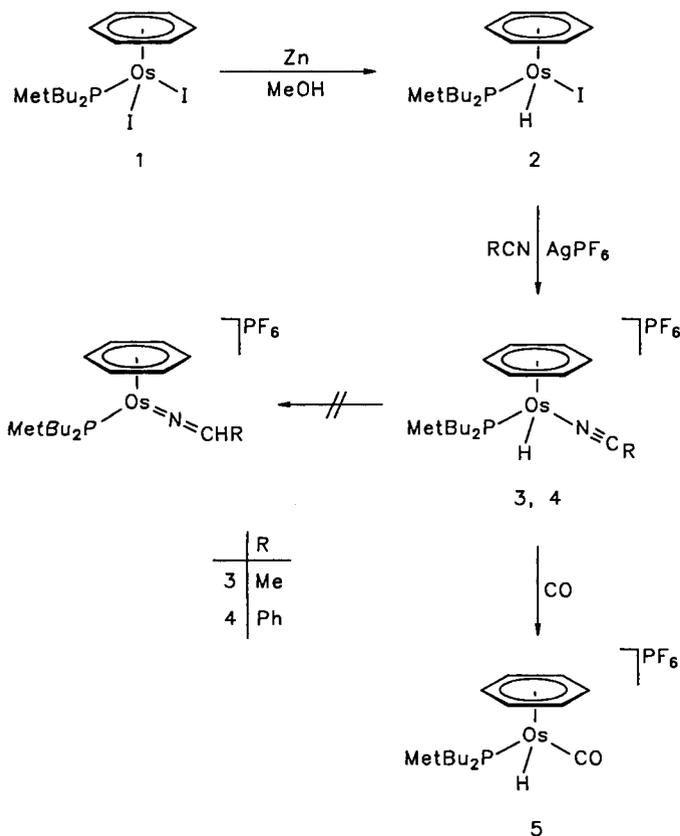
Synthese von [C₆H₆Os(=N=CRR')(PMe_tBu₂)]PF₆: Die Oxim-Methode^[4]

Azavinyliden-Komplexe elektronenarmer Übergangsmetalle sind schon mehrfach durch Reaktion eines Nitrils mit einer Metallhydrid- oder Metallalkyl-Verbindung dargestellt worden. Erker und Mitarbeiter haben z. B. gezeigt, daß Zirconocen-Derivate des Typs [(C₅H₅)₂Zr(=N=CHR)Cl] durch Hydrozirconierung von RCN mit [(C₅H₅)₂ZrHCl]_n zugänglich sind^[5], und diese Methode hat später auch zur Synthese vergleichbarer Komplexe des Scandiums^[6], Titans^[7] und Wolframs^[8] gedient.

Im Fall des Osmiums läßt sie sich allerdings nicht anwenden. Der Hydrido-Komplex [C₆H₆OsHI(PMe_tBu₂)] (2), der am einfachsten durch Einwirkung von Zink auf [C₆H₆OsI₂(PMe_tBu₂)] (1) in Methanol synthetisiert wird (Schema 1), aber auch bei Reaktionen kationischer Vinyliden- oder Carben-Osmiumverbindungen mit NaBH₄ oder NaOCH₃ entsteht^[9], reagiert zwar bereits bei –40°C mit AgPF₆ und Aceto- oder Benzonnitril zu [C₆H₆OsH(NCR)(PMe_tBu₂)]PF₆ (3, 4), doch läßt sich weder thermisch noch photochemisch eine Insertion des koordinierten Nitrils in die Os–H-Bindung erreichen. Die Ursache für das Schei-

tern dieser Versuche könnte die Labilität der Os–NCR-Bindung sein, was sich auch darin zeigt, daß der Nitrilligand in **3** und **4** sehr leicht durch CO unter Bildung des Carbonyl(hydrido)-Komplexes $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{CO})(\text{PMe}_t\text{Bu}_2)]\text{PF}_6$ (**5**) verdrängt wird.

Schema 1

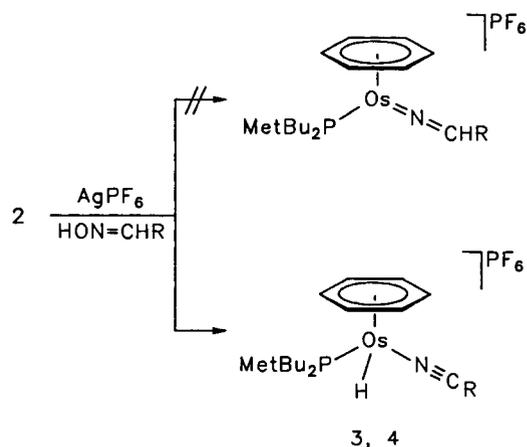
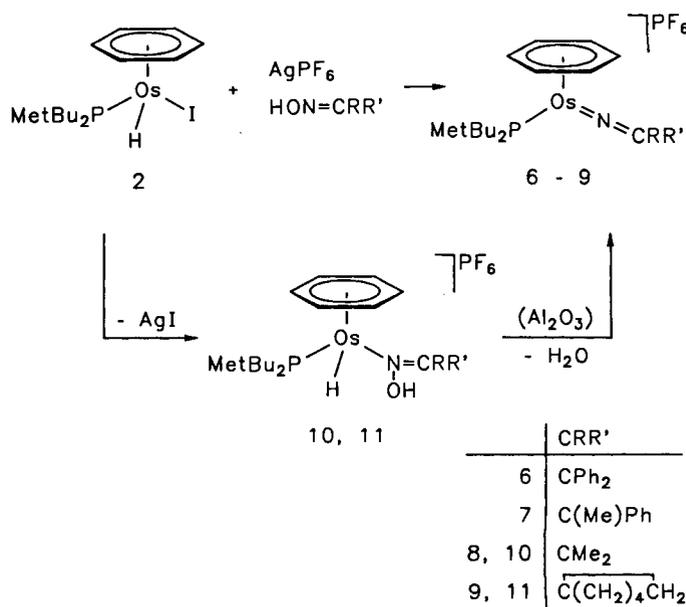


Besser geeignete Reaktionspartner als Nitrile zum Aufbau des Bindungssystems $\text{Os}=\text{N}=\text{CRR}'$ sind Ketoxime $\text{HON}=\text{CRR}'$, die mit **2** und AgPF_6 in guten Ausbeuten die Azavinyliden-Verbindungen $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{N}=\text{CRR}')(\text{PMe}_t\text{Bu}_2)]\text{PF}_6$ (**6–9**) liefern (Schema 2). Während bei Verwendung von $\text{HON}=\text{CPh}_2$ und $\text{HON}=\text{C}(\text{Me})\text{Ph}$ (selbst bei Aufarbeitung der Reaktionslösung unterhalb 0°C) direkt die Komplexe **6** und **7** isoliert werden, gelingt es im Fall von $\text{HON}=\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$ und $\text{HON}=\text{CMe}_2$ bei tiefer Temperatur eine hydridhaltige Zwischenstufe zu fassen und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch zu charakterisieren. Das Auftreten eines breiten Signals bei δ ca. 8,2, das dem NOH-Proton zuzuordnen ist, und der Hydridresonanz im Hochfeldbereich (bei δ ca. -11.3) läßt keinen Zweifel daran, daß es sich bei den Zwischenstufen um die Hydrido(oxim)-Verbindungen $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}\{\text{N}(\text{OH})=\text{CRR}'\}(\text{PMe}_t\text{Bu}_2)]\text{PF}_6$ (**10, 11**) handelt. Bei der Chromatographie an Al_2O_3 entstehen aus **10** und **11** unter Wasserabspaltung die Komplexe **8** und **9** nahezu quantitativ.

6–9 sind orangerote bis rote Feststoffe, die sich in polaren Solvenzien wie CH_3NO_2 , CH_2Cl_2 oder Aceton gut lösen und in Lösung die für 1:1-Elektrolyte zu erwartende Leitfähig-

keit zeigen. Die in Schema 2 angegebene Zusammensetzung ist durch Elementaranalysen und Molmassenbestimmung (für **6** und **9**) gesichert. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen für die *tert*-Butylprotonen des Phosphans nur ein Signal, was darauf schließen läßt, daß bei Raumtemperatur in Lösung eine freie Drehbarkeit des Azavinyliden-Liganden um die Os–N–C–Achse vorliegt. Im Gegensatz dazu wurde bei den strukturverwandten Vinylidenosmium-Verbindungen $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{C}=\text{CHR}')(\text{PR}_3)]$ ein starres Verhalten, d. h. eine stark gehinderte Rotation um die Os–C–C-Bindung, festgestellt^[3b].

Schema 2



Um endgültige Klarheit über die Stereochemie und Bindungsverhältnisse in den ausgehend von **2** dargestellten Azavinyliden-Komplexen zu erhalten, wurde von **6** eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt (Abb. 1, ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in der zugehörigen Legende). Das Kation enthält ein trigonal-planar koordiniertes Zentralatom (mit dem Mittelpunkt des Benzolrings als einer Koordinationsstelle) und entspricht in seinem Aufbau dem

Vinyliden-Halbsandwichkomplex $[(C_5H_5Rh(=C=CHPh)(PiPr_3)]^{[2a,10]}$. Das Metall-, das Stickstoff- und das Kohlenstoffatom C7 sind ebenso wie in den vorher schon untersuchten Azavinyliden-Verbindungen $[(C_5H_5)_2Zr(=N=CHPh)Cl]^{[5a]}$ und $[C_5H_5Mo(=N=CtBu_2)(CO)_2]^{[11]}$ nahezu linear angeordnet und bilden mit C8 und C14 eine Ebene, die senkrecht (Winkel 89.9°) zur besten Ebene aus P1, Os und dem Ringmittelpunkt des Benzols steht. Diese Orthogonalität ist mit der Annahme einer $d_{\pi}p_{\pi}$ -Bindung zwischen Os und N im Einklang, die auch den kurzen Os–N-Abstand von $1.882(6)$ Å erklärt. Für eine Osmium-Stickstoff-Einfachbindung zu einem sp-hybridisierten N-Atom wie in $[Os(NCMe)(PPh_3)_2Br_3]$ wird ein Wert von $2.024(10)$ Å gefunden^[12]. Der Abstand N–C7 [$1.270(9)$ Å] ist dem in anderen Komplexen mit der Baueinheit $M=N=CRR'$ sehr ähnlich^[5a,11] und stimmt auch mit den N–C-Bindungslängen in 2-Azaallenium-Ionen überein^[13]. Die Os–C(Benzol)-Abstände liegen zwischen $2.159(7)$ und $2.239(9)$ Å. Der kürzeste Abstand Os–C2 ist gegenüber von P1 und spiegelt den *trans*-Einfluß des Phosphanliganden wider.

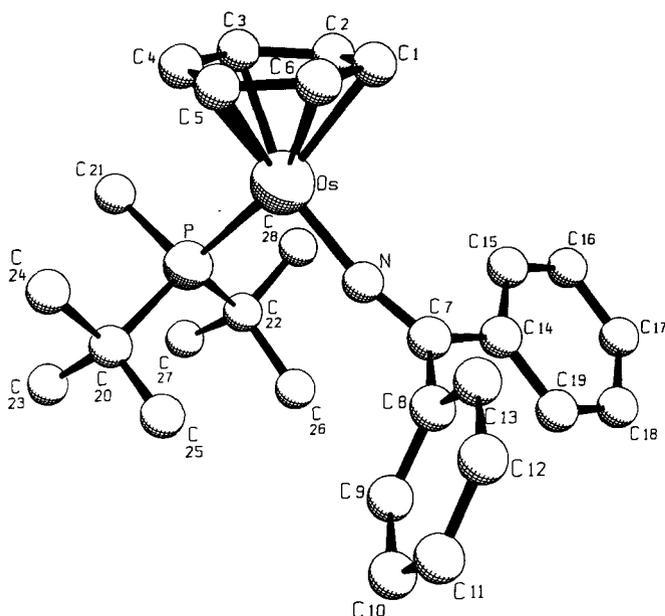


Abb. 1. Struktur des Kations von 6 im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Os–P1 2.392(2), Os–N 1.882(6), Os–C1 2.225(8), Os–C2 2.159(7), Os–C3 2.219(9), Os–C4 2.239(9), Os–C5 2.190(7), Os–C6 2.227(8), N–C7 1.270(9), C7–C8 1.50(1), C7–C14 1.47(1); P1–Os–N 92.9(2), Os–N–C7 168.8(5), N–C7–C8 118.5(6), N–C7–C14 121.0(6), C8–C7–C14 120.4(6)

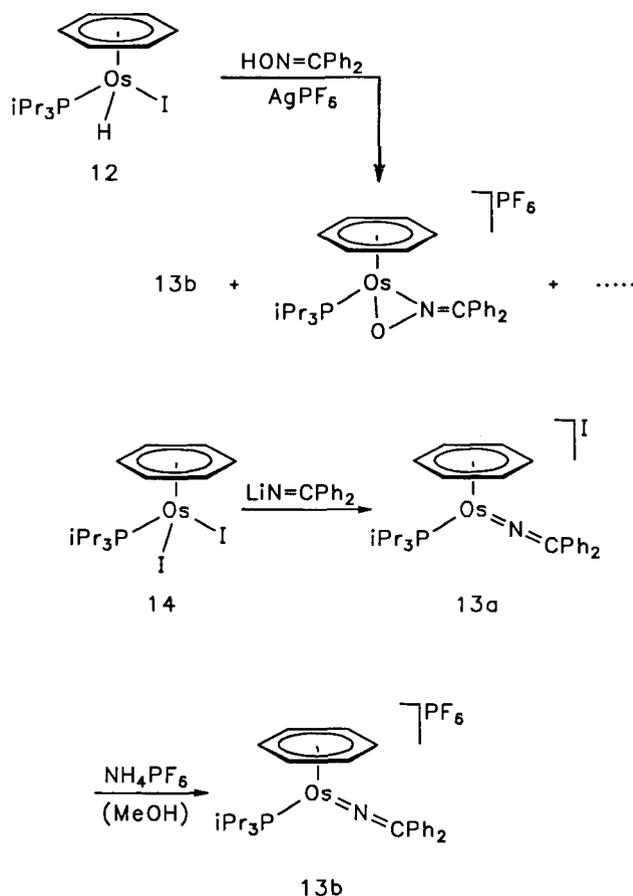
Der Versuch, außer Ketoximen $HON=CRR'$ auch Aldoxime $HON=CHR$ als Reaktionspartner einzusetzen und damit Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[C_6H_6Os(=N=CHR)(PMe_tBu_2)]PF_6$ zu erhalten, scheiterte. Setzt man 2 mit $AgPF_6$ und $HON=CHMe$ bzw. $HON=CHPh$ um, so entstehen als Hauptprodukte die Hydrido(nitril)-Komplexe 3 und 4. Offenbar ist hier nach der zu erwartenden Koordination des Aldoxims an das Osmium eine Wasserabspaltung im Oximliganden bevorzugt, was seine Ursache vermutlich in der Stabilität der Moleküle $N=CR$ hat.

Synthese von $[(Ar)Os(=N=CRR')(PR_3)]PF_6$ (R = Me, *i*Pr): Die Imin-Methode^[14]

Die Anwendung der Oxim-Methode auf die Synthese der mit den Verbindungen 6–9 eng verwandten Komplexe $[C_6H_6Os(=N=CRR')(PiPr_3)]PF_6$ bereitete unerwartete Schwierigkeiten. Obwohl die von Tolman^[15] für Phosphanliganden eingeführten „elektronischen“ und „sterischen“ Parameter χ und θ für PMe_tBu_2 und $PiPr_3$ nahezu gleich sein sollten und wir bei unseren eigenen Arbeiten^[16] auch schon mehrfach die Ähnlichkeit in den Ligandeneigenschaften dieser beiden Phosphane bestätigt fanden, liefert die Reaktion von $[C_6H_6OsHI(PiPr_3)]$ (12) mit $AgPF_6$ und $HON=CPh_2$ nicht als einziges Produkt den Azavinyliden-Komplex $[C_6H_6Os(=N=CPh_2)(PiPr_3)]PF_6$ (13b). Dieser entsteht vielmehr im Gemisch mit mehreren anderen Verbindungen, von denen nur das Oxim-Derivat $[C_6H_6Os(\eta^2-ON=CPh_2)(PiPr_3)]PF_6$ ^[17] spektroskopisch eindeutig identifiziert werden kann. Mehrere Versuche, 13b und den Oximato-Komplex durch fraktionierende Kristallisation oder durch Säulenchromatographie zu trennen, schlugen fehl.

Um den aufgetretenen Schwierigkeiten zu entgehen, wandten wir uns Iminen als möglichen Vorstufen für Azavinyliden-Liganden zu. Aus der Literatur war bekannt, daß *Neutralverbindungen* mit der Struktureinheit $M=N=CRR'$ schon mehrfach ausgehend von $HN=CRR'$ oder den entsprechenden Lithium-, Trialkylsilyl- oder Trialkylstannyl-

Schema 3



Derivaten hergestellt worden sind^[18,19]. Für die Synthese von **13a,b** erwies sich $\text{LiN}=\text{CPh}_2$ als Mittel der Wahl (Schema 3). Bei Einwirkung einer frisch hergestellten etherischen Lösung von $\text{LiN}=\text{CPh}_2$ auf eine Suspension von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2(\text{PiPr}_3)]$ (**14**) in Toluol kann man $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{N}=\text{CPh}_2)(\text{PiPr}_3)]\text{I}$ (**13a**) in Form orangefarbener Kristalle isolieren. Die nur recht mäßige Ausbeute (ca. 30 %) läßt sich erheblich verbessern, wenn das Rohprodukt vor der Aufarbeitung mit NH_4PF_6 aus Methanol umgefällt wird. Man erhält dann **13b** mit einer Ausbeute von fast 60 %. Die Hauptursache für nicht zu vermeidende Nebenreaktionen ist vermutlich die Empfindlichkeit des Lithiumimids $\text{LiN}=\text{CPh}_2$, das nicht völlig frei von Verunreinigungen hergestellt werden kann und in Lösung leicht zu Zersetzung neigt. Die Verbindung **13b** ist recht stabil und kann unter Schutzgas bei Raumtemperatur über Wochen unzersetzt aufbewahrt werden. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten sind (mit Ausnahme der Signale für den Phosphanliganden) denen von **6** sehr ähnlich.

Ein zweiter Weg zu **13b** ist die Umsetzung von **14** mit AgPF_6 und Diphenylketimin (Schema 4). Vereinigt man die Reaktionspartner im Molverhältnis 1:1:1 bei -78°C und erwärmt langsam auf Raumtemperatur, so isoliert man als Zwischenstufe den Imin-Komplex $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}(\text{NH}=\text{CPh}_2)(\text{PiPr}_3)]\text{PF}_6$ (**15**) als orangegelben Feststoff mit ca. 70% Ausbeute. Dieser reagiert sehr rasch mit Triethylamin unter Abspaltung von HI zu **13b**. Die Azavinyliden-Verbindung **13b** erhält man auch direkt, wenn **14** mit AgPF_6 und überschüssigem Diphenylketimin umgesetzt wird. In diesem Fall verläuft die Reaktion wesentlich langsamer, was wahrscheinlich damit zusammenhängt, daß $\text{HN}=\text{CPh}_2$ eine schwächere Base als NEt_3 ist.

Auf ähnliche Weise wie **15** und **13b** sind auch die strukturell verwandten Mesitylenosmium-Komplexe **17** und **18** zugänglich (Schema 4). Die Imino-Zwischenstufe **17** kann man allerdings nicht analysenrein isolieren, da die Weiterreaktion zu **18** vergleichbar schnell ist und man daher stets Substanzgemische von **16**, **17** und **18** erhält. Beweisend für den Strukturvorschlag von **17** ist in erster Linie das ^1H -NMR-Spektrum, in dem bei $\delta = 10.84$ ein durch Quadrupolaufspaltung verbreitertes Singulett für das $\text{HN}=\text{CPh}_2$ -Proton auftritt. Im Spektrum von **15** erscheint dieses Signal bei $\delta = 10.93$. Die Tieffeldverschiebung gegenüber freiem Diphenylketimin ($\delta = 9.85$, in CH_2Cl_2) deutet an, daß das NH -Proton nach

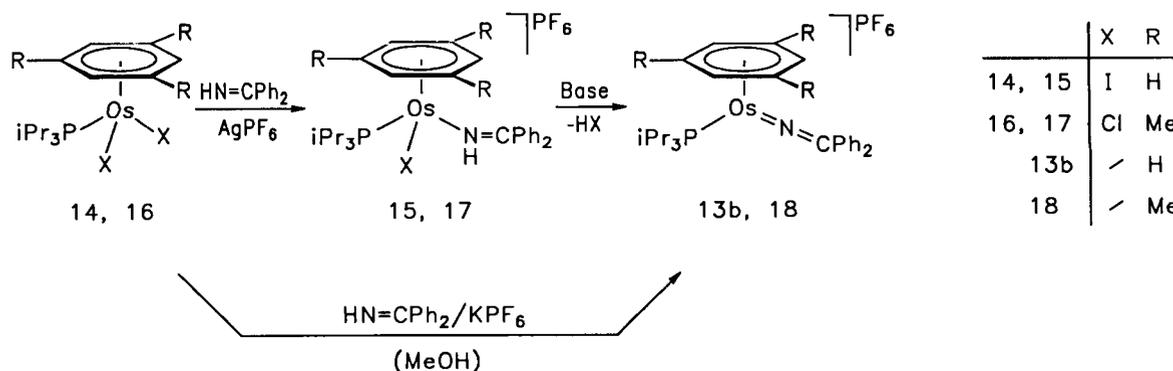
der Koordination des Imins eine höhere Acidität besitzt, was für die Abspaltung von HCl (aus **17**) bzw. HI (aus **15**) zweifellos förderlich ist.

Die Dihalogeno-Verbindungen **14** und **16** können auch ohne Verwendung von Silbersalzen in die Azavinyliden-Komplexe **13b** und **18** übergeführt werden. Wir^[20] und auch andere^[21] hatten bereits in früheren Arbeiten festgestellt, daß der Austausch eines anionischen gegen einen neutralen Liganden durch ein polares Solvens begünstigt wird. Tatsächlich liefert die Umsetzung von **14** und **16** mit KPF_6 und 2–3 Äquivalenten $\text{HN}=\text{CPh}_2$ in Methanol in fast quantitativer Ausbeute die Zielverbindungen **13b** bzw. **18**. In Abwesenheit von KPF_6 ist unter gleichen Bedingungen aus **14** und $\text{HN}=\text{CPh}_2$ der Komplex **13a** erhältlich. Verwendet man statt Methanol Aceton als Lösungsmittel, so isoliert man lediglich Produktgemische, in denen neben den Azavinyliden-Komplexen auch die Imino-Metallverbindungen **15** bzw. **17** nachweisbar sind.

Mit der Imin-Methode lassen sich ebenfalls Diphenylketimin- und Diphenylazavinyliden-Osmiumkomplexe mit PMe_3 als Phosphanligand herstellen. In Schema 5 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Während die Reaktion von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2(\text{PMe}_3)]$ (**19**) mit AgPF_6 und $\text{HN}=\text{CPh}_2$ in CH_2Cl_2 nicht eindeutig verläuft und außer $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}(\text{NH}=\text{CPh}_2)(\text{PMe}_3)]\text{PF}_6$ (**20b**) auch mehrere Nebenprodukte entstehen, erhält man bei Verwendung von KPF_6 und überschüssigem Diphenylketimin in Methanol die Verbindung **20b** mit einer Ausbeute von 80 %. Verzichtet man auf die Zugabe von KPF_6 , so ist das Iodid **20a** zugänglich. Beim trockenen Erhitzen auf 125°C wandelt sich dieses wieder in die Ausgangssubstanzen **19** und $\text{HN}=\text{CPh}_2$ um, d. h. daß der Ligandenaustausch reversibel ist.

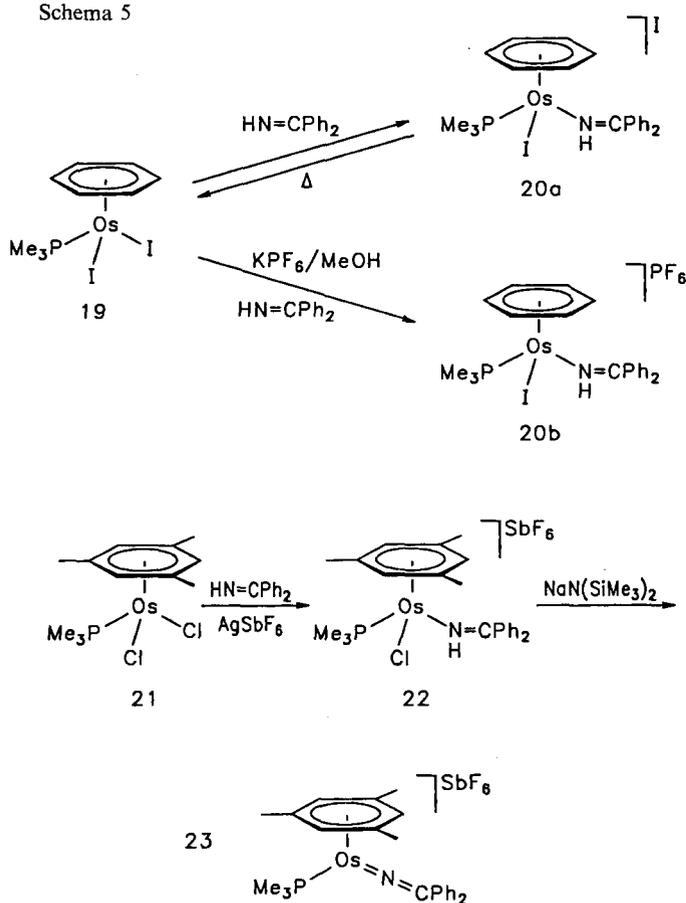
Der Mesitylen-Komplex $[(\text{Mes})\text{OsCl}(\text{NH}=\text{CPh}_2)(\text{PMe}_3)]\text{SbF}_6$ (**22**) bildet sich nahezu quantitativ durch Einwirkung einer CH_2Cl_2 -Lösung von $\text{HN}=\text{CPh}_2$ auf ein Gemisch von $[(\text{Mes})\text{OsCl}_2(\text{PMe}_3)]$ (**21**) und AgSbF_6 . Wichtig ist hierbei ebenso wie bei der Darstellung von **15** und **17** (siehe Schema 4), daß das Zusammengeben der Reaktionspartner bei tiefer Temperatur erfolgt, da sonst durch die Oxidationswirkung des in CH_2Cl_2 löslichen Silbersalzes unerwünschte Nebenreaktionen eintreten. Die Imin-Verbindungen **20a,b** und **22** sind gelbe Feststoffe, die kurzzeitig an Luft gehandhabt und bei Raumtemperatur unter Schutz-

Schema 4



gasatmosphäre über einen längeren Zeitraum gelagert werden können.

Schema 5



Versuche, den Komplex **20b** durch Umsetzung mit Basen in die Azavinyliden-Verbindung [C₆H₆Os(=N=CPh₂)(PMe₃)]PF₆ zu überführen, brachten keinen Erfolg. Selbst nach mehrstündigem Rühren mit überschüssigem NEt₃ in CH₂Cl₂ ist keine Veränderung der Reaktionspartner festzustellen. Dagegen gelingt die Synthese von [(Mes)Os(=N=CPh₂)(PMe₃)]SbF₆ (**23**) aus der Imin-Vorstufe **22**. Mit NEt₃ tritt zwar auch hier keine Abspaltung von HCl ein, doch läßt sich dies mit der stärkeren Base NaN(SiMe₃)₂ in THF mit fast quantitativer Ausbeute erreichen. Im Unterschied zu den Analoga **6**, **13b** und **18** ist der Komplex **23** in Gegenwart von Al₂O₃ labil, so daß er nicht durch Säulenchromatographie an Al₂O₃ gereinigt werden kann. Über die dabei mögliche Bildung eines Isomers von **23** wird an anderer Stelle näher berichtet^[17].

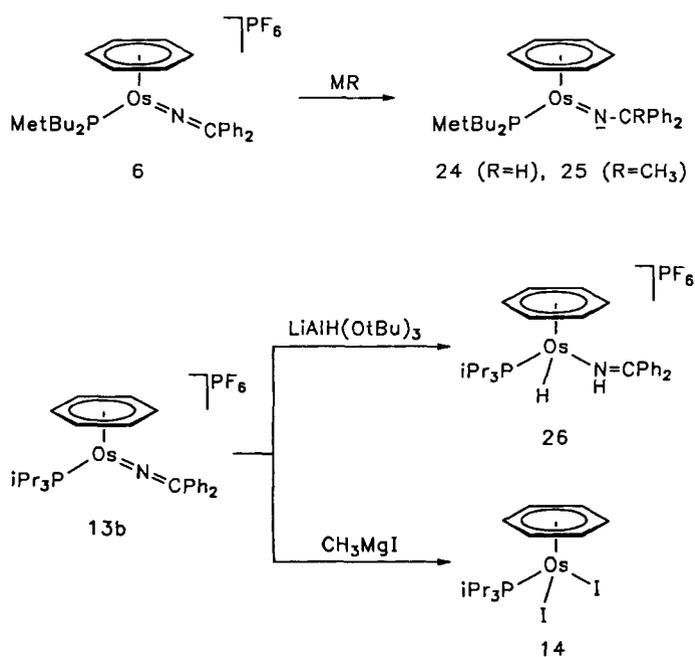
Reaktionen der Komplexe [C₆H₆Os(=N=CPh₂)(PR₃)]PF₆ mit Nucleophilen und Elektrophilen

Da das Stickstoffatom der Einheit Os=N=CRR' eine formal positive Ladung besitzt, war zu erwarten, daß die Komplexe [C₆H₆Os(=N=CPh₂)(PR₃)]PF₆ (**6**, **13b**), die für diese Studien exemplarisch gewählt wurden, bereitwillig mit Nucleophilen reagieren. Tatsächlich entsteht bei Einwirkung von NaH bzw. LiCH₃ auf eine Suspension von **6** in Benzol

bzw. Ether rasch eine gelbe Lösung, aus der in allerdings nur mäßigen Ausbeuten (30–35 %) die Neutralverbindungen [C₆H₆Os(=NCHPh₂)(PMe_tBu₂)] (**24**) bzw. [C₆H₆Os(=NCMePh₂)(PMe_tBu₂)] (**25**) isoliert werden können (Schema 6). Wir nehmen an, daß ähnlich wie im Fall der von Würthwein^[22] untersuchten Dimethylenammonium-Salze [R₂C=N=CR₂]X ein nucleophiler Angriff von H⁻ bzw. CH₃⁻ an dem quartären C-Atom des Azavinylidenliganden erfolgt und sich so die Imido-Komplexe **24** und **25** bilden. Bei der Umsetzung von **6** mit Methylithium entsteht in sehr geringer Menge auch die Dimethylosmium(II)-Verbindung [C₆H₆Os(CH₃)₂(PMe_tBu₂)], die wegen ihrer ähnlichen Löslichkeit nicht vollständig von **25** abgetrennt werden kann; sie wurde NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit den Daten anderer Verbindungen des Typs [C₆H₆Os(CH₃)₂(L)]²³ charakterisiert.

24 und **25** sind sehr oxidationsempfindlich und zersetzen sich in Lösung relativ rasch. Bei -78 °C können sie jedoch mehrere Tage unzersetzt aufbewahrt werden. Die Labilität dieser Imido-Komplexe (und ebenso der Analoga [C₆Me₆Ru(=NCRPh₂)(PMe₃)]^[24]) erklärt möglicherweise auch, warum bei der Reaktion von **13b** mit NaH in Toluol oder THF kein stabiles Produkt faßbar ist. Verwendet man statt NaH das mildere Hydrierungsreagens LiAlH(O^tBu)₃^[25], so erhält man nicht [C₆H₆Os(=NCHPh₂)(PiPr₃)], sondern nach Umfällen mit KPF₆ fast quantitativ die Hydrido(imino)-Verbindung [C₆H₆OsH(NH=CPh₂)(PiPr₃)]PF₆ (**26**). Es ist ein gelber Feststoff, der in seinen Eigenschaften dem Ido(imino)-Derivat **15** sehr ähnlich ist. Strukturbeweisend ist im ¹H-NMR-Spektrum das Hochfeldsignal bei δ = -8.74 für das OsH-Proton und das Singulett im ³¹P-NMR-Spektrum bei δ = 28.40, das unter Off-Resonance-Bedingungen durch Kopplung mit dem metallgebundenen Proton zu einem Dublett aufspaltet. Mit CH₃MgI reagiert **13b** nicht zu

Schema 6



$[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{=NCMePh}_2)(\text{PiPr}_3)]$ (siehe **25**), sondern zu $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2(\text{PiPr}_3)]$ (**14**).

Die Hoffnung, durch Umsetzung von **13b** mit NaN_3 einen Komplex mit einem N=N=N-CPh_2 -Fünfring als Ligand zu erhalten, erfüllte sich nicht. Stattdessen bildet sich – bei einem Molverhältnis $\text{13b}:\text{NaN}_3 = 1:1$ in geringen Mengen, mit einem ca. 10fachen Überschuß von NaN_3 nahezu quantitativ – die Bis(azido)-Verbindung $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{N}_3)_2(\text{PiPr}_3)]$ (**27**), die ebenfalls durch Metathese-Reaktion aus **14** und NaN_3 zugänglich ist (Schema 7). **27** reagiert mit $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$ zu der Verbindung **28**, die das Anion eines disubstituierten 1,2,3-Triazols als Ligand enthält. Im Unterschied zu dem strukturell vergleichbaren Komplex $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)]$, dessen beide Azidliganden mit $\text{C}_2(\text{CF}_3)_2$ eine $[3+2]$ -Cycloaddition eingehen^[26], ist die verbliebene OsN_3 -Einheit in **28** auch gegenüber einem mehrfachen Überschuß von Acetylendicarbonsäure-dimethylester inert. Nach mehrtägigem Stehenlassen von **28** in CH_2Cl_2 oder nach Erwärmen einer Nitromethan-Lösung auf 60°C läßt sich allerdings eine Reaktion feststellen, die zu dem Isomer **29** führt. Triebfeder für die Umwandlung des kinetisch bevorzugten Produkts **28** in die thermodynamisch stabilere Verbindung **29** ist wahrscheinlich der Raumananspruch der am Heterocyclus gebundenen CO_2Me -Gruppen. Im Fall von $[\text{Pd}\{\text{NN}=\text{NC}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\}_2(\text{PPh}_3)_2]$, dem einzigen anderen bisher bekannten Komplex mit dem Anion $[\text{N=N=N-C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})]^-$ als Ligand^[27], findet eine entsprechende Isomerisierung nicht statt. **28** und **29**, deren Zusammensetzung jeweils durch Elementaranalyse gesichert ist, unterscheiden sich in den IR- sowie ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Während für **28** zwei $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden

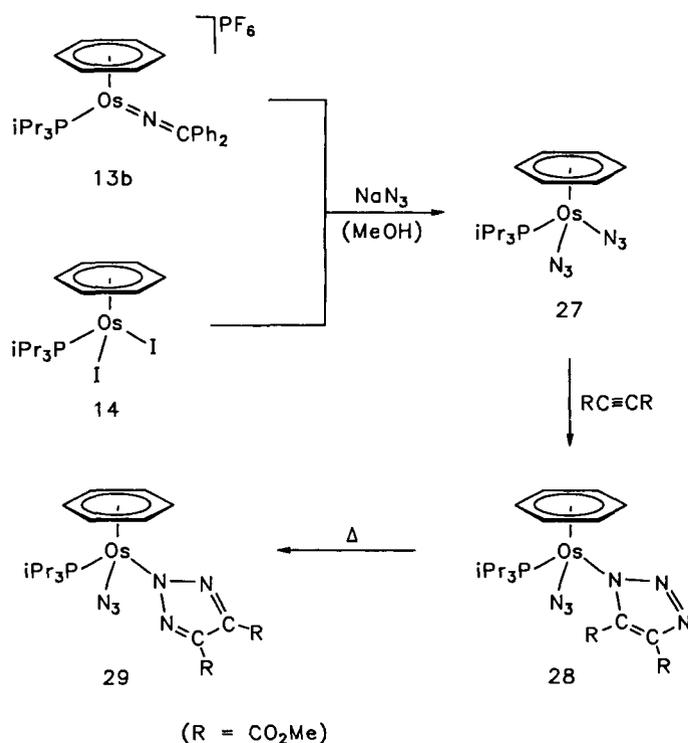
und zwei Signale für die Protonen und Kohlenstoffatome der CO_2CH_3 -Einheiten auftreten, wird für **29** wegen der symmetrischen Anbindung des Fünfrings an das Metall nur eine $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande und nur jeweils eine Resonanz für die CH_3 -Protonen bzw. CO_2^- - und CH_3 -Kohlenstoffatome beobachtet.

Die Untersuchungen zur Reaktivität der Azavinyliden-Komplexe **6** und **13b** gegenüber Elektrophilen verliefen überwiegend enttäuschend. Im Unterschied zu der Vinyliden-Verbindung $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{=C}=\text{CHPh})(\text{PMe}_2\text{Bu}_2)]$, die mit Schwefel, Selen und CuCl unter Addition an die $\text{Os}=\text{C}$ -Bindung reagiert^[3], ist **6** gegenüber S_8 und CuCl inert. Auch nach mehrtägigem Rühren in THF liegen die Ausgangssubstanzen unverändert vor.

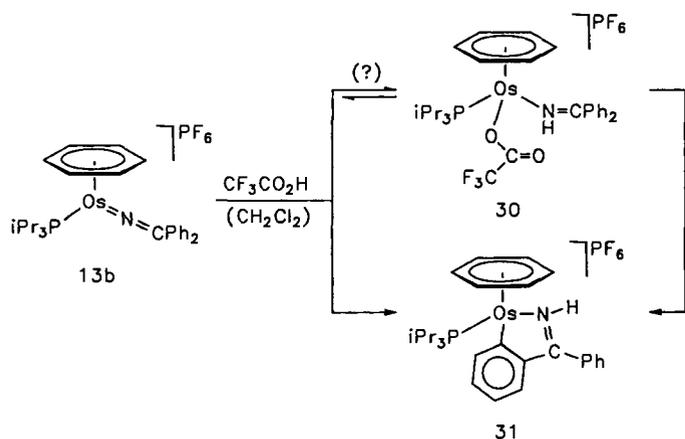
Die Umsetzungen von **13b** mit Säuren HX liefern in Abhängigkeit von der Basizität bzw. Nucleophilie des Anions X^- unterschiedliche Produkte. Während beim Einleiten von HCl -Gas in eine Dichlormethan-Lösung von **13b** ein rascher Farbumschlag von rot nach gelb eintritt und sich hauptsächlich der Dichloro-Komplex $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsCl}_2(\text{PiPr}_3)]$ ^[28] bildet, ist bei Zugabe einer äquimolaren Menge von $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ zu einer Lösung von **13b** in CD_3NO_2 keine Veränderung festzustellen. Bei Erhöhung der $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ -Konzentration (bis zu 20 Moläquivalenten) sind im ^1H -NMR-Spektrum einige neue Signale, z. B. bei δ ca. 10.8 (vgl. **15**: $\delta = 10.93$), zu erkennen, die auf die Bildung der im Gleichgewicht mit **13b** stehenden Imino-Verbindung $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{OCOCH}_3)(\text{NH}=\text{CPh}_2)(\text{PiPr}_3)]\text{PF}_6$ hinweisen. Versucht man, diese durch Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum zu isolieren, so erhält man allerdings nur den Ausgangskomplex zurück.

Eindeutig verläuft dagegen die Reaktion von **13b** mit Trifluoressigsäure. Nach einstündigem Rühren in CH_2Cl_2 (Molverhältnis $\text{13b}:\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H} = 1:3$) entsteht mit ca. 75% Ausbeute der Metallheterocyclus **31**, der gelbe, luftstabile Kristalle bildet. An der in Schema 8 angegebenen Struktur besteht aufgrund der Elementaranalyse und der spektroskopischen Daten [z. B. $\nu(\text{NH}) = 3330\text{ cm}^{-1}$ und $\delta(\text{NH}) = 10.43$] kein Zweifel. Hinsichtlich des Bildungsmechanismus nehmen wir an, daß der *ortho*-Metallierung eine Addition von $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ an die $\text{Os}=\text{N}$ -Bindung vorausgeht und sich intermediär der Imino-Komplex **30** bildet. Nach Eliminierung des CF_3CO_2^- -Anions könnte daraus das Intermediat $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{NH}=\text{CPh}_2)(\text{PiPr}_3)]^{2+}$ (mit einer 16-Elektronen-Konfiguration am Metall) entstehen, das sich durch elektrophilen Angriff an einem der Phenylreste und Bildung des Fünfrings stabilisiert. Vergleichbare Umsetzungen von Vinylidenrhodium-, -iridium- und -osmium-Verbindungen mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ und anderen Säuren HX sind bereits bekannt^[3b,29]. So bildet sich z. B. aus $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{=C}=\text{CHPh})(\text{PiPr}_3)]$ und Trifluoressigsäure zuerst der zu **30** analoge Vinyl(trifluoressigsäure)-Komplex $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{CH}=\text{CHPh})(\text{OCOCF}_3)(\text{PiPr}_3)]$, der bei Raumtemperatur unter $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ -Abspaltung zu dem Metallacyclus $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4)(\text{PiPr}_3)]$ reagiert^[3b]. Eine Deprotonierung von **31** zu einer entsprechenden Neutralverbindung erscheint möglich, dürfte jedoch entscheidend von den Reaktionsbedingungen und der Wahl der Base abhängen.

Schema 7



Schema 8



Synthese und Protonierungsreaktion von $[C_6H_6Os(=N=CHPh)(PiPr_3)]SbF_6$

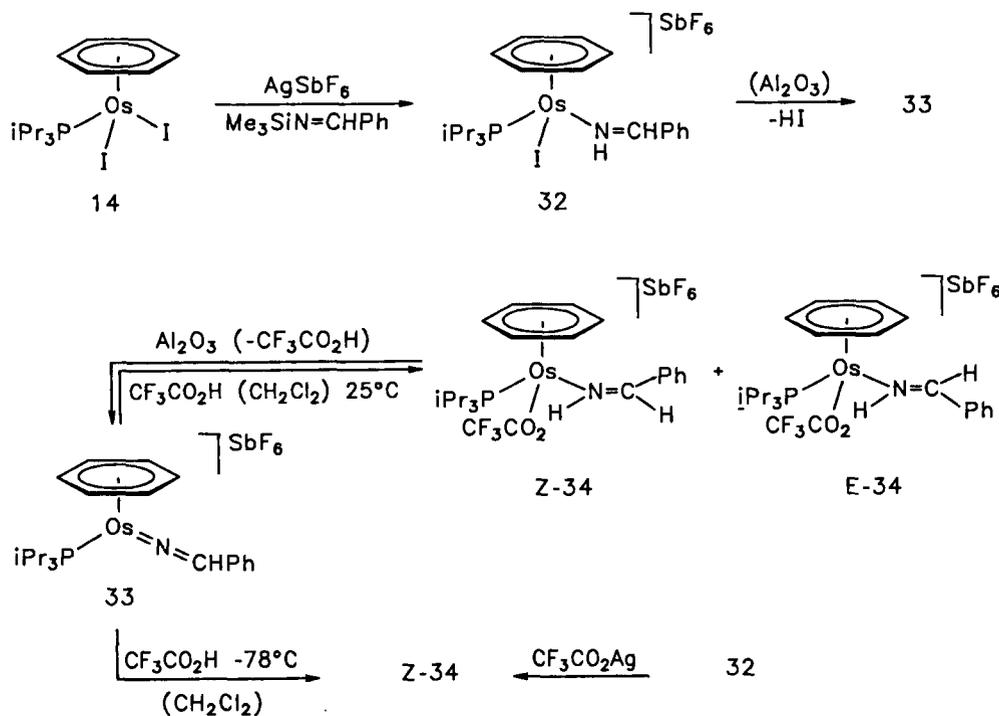
Nachdem es mit der „Oxim-Methode“ nicht gelungen war, Azavinylidenosmium-Komplexe mit der Struktureinheit $Os=N=CHR$ zu erhalten (siehe Reaktionen von **2** mit $AgPF_6$ und $HON=CHMe$ bzw. $HON=CHPh$), versuchten wir, dieses Synthesziel durch eine Modifizierung der „Imin-Methode“ zu erreichen. Da von Aldiminen des Typs $HN=CHR$ nur wenige stabile Vertreter bekannt sind^[30], setzten wir das recht gut zugängliche Derivat $Me_3SiN=CHPh$ als Imin-Äquivalent ein. Nach Zugabe einer CH_2Cl_2 -Lösung von $Me_3SiN=CHPh$ zu einem Feststoffgemisch von **14** und $AgSbF_6$ bei $-78^\circ C$ und langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur entsteht eine gelbbraune Suspension, aus der sich nach Abfiltrieren von AgI der Imino-Komplex $[C_6H_6OsI(NH=CHPh)(PiPr_3)]SbF_6$ (**32**) in guter Ausbeute als gelbes Kristallpulver isolieren läßt (Schema 9).

Auch bei Verwendung eines mehrfachen Überschusses des Silylimins ist kein Produkt mit $Me_3SiN=CHPh$ als Ligand zu fassen. Da CH_2Cl_2 -Lösungen von $Me_3SiN=CHPh$ zumindest für begrenzte Zeit stabil sind, nehmen wir an, daß der $SiMe_3/H$ -Austausch in der Koordinationssphäre des Metalls erfolgt, wie wir es schon früher bei der Bildung von Vinyliden-Komplexen $[L_nM(=C=CH_2)]$ aus $Me_3SiC\equiv CH$ beobachtet hatten^[9a,31].

Eine Überführung der Imino-Verbindung **32** in den Azavinyliden-Komplex $[C_6H_6Os(=N=CHPh)(PiPr_3)]SbF_6$ (**33**) gelingt weder mit NEt_3 noch mit der zur Synthese von **23** verwendeten stärkeren Base $NaN(SiMe_3)_2$. Gibt man eine äquimolare Menge $NaN(SiMe_3)_2$ zu einer Lösung von **32** in THF, so tritt eine vollständige Zersetzung der Imino-Verbindung ein. Die Abspaltung von HI läßt sich jedoch mit deaktiviertem Al_2O_3 (d. h. durch „Chromatographie“) erreichen, wobei der orangefarbene mikrokristalline Komplex **33** fast quantitativ isoliert wird. Aufgrund des Vergleichs der spektroskopischen Daten von **33** mit denen der Vinyliden-Verbindung $[C_6H_6Os(=C=CHPh)(PiPr_3)]^{[3]}$ gehen wir davon aus, daß in beiden Fällen eine allenartige Struktur vorliegt und für **33** zumindest bei Raumtemperatur die Rotation um die $Os=N$ -Bindung stark eingeschränkt ist.

Die Reaktion von **33** mit CF_3CO_2H führt nicht wie diejenige von **13b** (siehe Schema 8) zu einem Metallacyclus, sondern liefert bei $25^\circ C$ nach 10minütigem Rühren in CH_2Cl_2 ein Gemisch (Verhältnis ca. 45:55) der isomeren (Aldimino)trifluoroacetato-Komplexe *Z/E*-**34**. Bei $-78^\circ C$ entsteht nur das *Z*-Isomer, das somit in Reinsubstanz zugänglich ist. Bei dem Versuch der chromatographischen Trennung des Isomerengemisches an Al_2O_3 mit CH_2Cl_2 /Aceton (1:1) als Laufmittel wird die Azavinyliden-Verbindung **33** zurückerhalten. Die Synthese von *Z*-**34** gelingt auch

Schema 9



durch Umsetzung von **32** mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}$, womit zugleich ein Hinweis gegeben ist, daß in **32** die Substituenten an der $\text{N}=\text{C}$ -Bindung ebenfalls *cis*-ständig sind. Unklar bleibt, warum bei der Abspaltung von $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ aus *Z/E*-**34** nur **33** und nicht der entsprechende isomere Metalla-Fünfring entsteht, der – legt man die Eigenschaften des strukturell ähnlichen Komplexes **31** zugrunde – stabil sein sollte.

Fazit

Azavinyliiden-Komplexe des Typs $[(\text{Ar})\text{Os}(=\text{N}=\text{CRR}')(\text{PR}_3)_3]\text{X}$, von denen noch keine Vertreter bekannt waren, sind auf zwei Wegen ausgehend von Oximen oder Iminen als Quelle für den Molekülbaustein $\text{N}=\text{CRR}'$ erhältlich. Gemeinsam ist den beiden Syntheseverfahren, daß zuerst am Osmium ein anionischer Ligand (Cl^- oder I^-) gegen ein Oxim oder Imin ausgetauscht wird und die zum Teil isolierbaren Zwischenstufen $[(\text{Ar})\text{OsH}\{\text{N}(\text{OH})=\text{CRR}'\}(\text{PR}_3)_3]\text{X}$ bzw. $[(\text{Ar})\text{OsX}(\text{NH}=\text{CRR}')(\text{PR}_3)_3]\text{X}$ unter Eliminierung von H_2O bzw. HX zu den Zielverbindungen reagieren. Die Kristallstrukturanalyse von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(=\text{N}=\text{CPh}_2)(\text{PMe}_2\text{Bu}_2)]\text{PF}_6$ (**6**) wie auch die spektroskopischen Daten der homologen Komplexe $[(\text{Ar})\text{Os}(=\text{N}=\text{CRR}')(\text{PR}_3)_3]\text{X}$ bestätigen, daß es sich bei ihnen um Heteroallen-artig aufgebaute Moleküle mit einer linearen $\text{Os}=\text{N}=\text{C}$ -Einheit handelt. Die Kationen $[(\text{Ar})\text{Os}(=\text{N}=\text{CRR}')(\text{PR}_3)_3]^+$ sind damit strukturell und auch bindungstheoretisch mit den neutralen Vinyliidenosmium-Verbindungen $[(\text{Ar})\text{Os}(=\text{C}=\text{CHR}')(\text{PR}_3)_3]$ vergleichbar.

Unterschiede gibt es in der Reaktivität der beiden strukturell analogen Verbindungstypen. Während die Vinyliiden-Komplexe $[(\text{Ar})\text{Os}(=\text{C}=\text{CHR}')(\text{PR}_3)_3]$ bereitwillig mit Elektrophilen unter Addition an die $\text{Os}=\text{C}$ -Bindung reagieren^[3b], sind (begünstigt durch die positive Ladung) die Azavinyliiden-Analoga einem nucleophilen Angriff, z. B. von H^- oder CH_3^- , zugänglich. Sie ermöglichen damit die Synthese von (Aren)osmiumimido-Komplexen. Ähnlich verhalten sich die Teilchen $[(\text{Ar})\text{Os}(=\text{N}=\text{CRR}')(\text{PR}_3)_3]^+$ und $[(\text{Ar})\text{Os}(=\text{C}=\text{CHR}')(\text{PR}_3)_3]$ gegenüber Brönsted-Säuren HX . In beiden Fällen erfolgt eine gleich gerichtete Addition des Elektrophils an die $\text{Os}=\text{N}$ - bzw. $\text{Os}=\text{C}$ -Bindung, so daß auf diesem Wege Iminosmium(II)- bzw. Vinylosmium(II)-Verbindungen entstehen. Die Frage, ob die in dieser Arbeit beschriebenen Azavinyliiden-Komplexe auch Bausteine für Zweikernverbindungen, vielleicht sogar für Metallcluster, sein können, wird gegenwärtig noch untersucht; wir werden darüber zu gegebener Zeit berichten.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG für die Unterstützung unserer Arbeiten. Unser Dank gilt außerdem Frau A. Burger, Frau U. Neumann und Herrn C. P. Kneis für die Durchführung von Elementaranalysen, Frau R. Schedl und Frau M. L. Schäfer für DTA- und NMR-Messungen und Frau P. Schneider für geschickte experimentelle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon und in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Herstellung der Ausgangsverbindungen $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2(\text{PMe}_2\text{Bu}_2)]$ (**1**)^[9a], $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsHI}(\text{PiPr}_3)]$ (**12**)^[32],

$[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2(\text{PiPr}_3)]$ (**14**)^[33], $[(\text{Mes})\text{OsCl}_2(\text{PiPr}_3)]$ (**16**)^[28], $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsI}_2(\text{PMe}_3)]$ (**19**)^[20b] und $[(\text{Mes})\text{OsCl}_2(\text{PMe}_3)]$ (**21**)^[34] erfolgte nach Literaturangabe. – Schmelz- und Zersetzungspunkte: DTA. – Werte der Äquivalentleitfähigkeit Λ in Nitromethan. – IR: Perkin-Elmer 1420. – NMR: Varian EM 360 L, Jeol FX 90 Q, Bruker AC 200 und Bruker AMX 400; Abkürzungen: vt = virtuelles Triplett, br = breites Signal. – MS: Varian MAT CH 7.

1. *Darstellung von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsHI}(\text{PMe}_2\text{Bu}_2)]$ (**2**):* Eine Suspension von 320 mg (0.50 mmol) **1** in 30 ml Methanol wird mit überschüssigem Zinkstaub (ca. 400 mg) versetzt und 12 h kräftig gerührt. Das Solvens wird i. Vak. entfernt und der Rückstand zweimal mit je 10 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden filtriert, das Filtrat wird auf ca. 3 ml eingengt und die konzentrierte Lösung über Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 5 cm) mit Benzol chromatographiert. Das Eluat wird auf ca. 2 ml eingengt und mit 15 ml Pentan versetzt. Es bildet sich ein gelber kristalliner Niederschlag, der abfiltriert, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Durch Spektrenvergleich mit einer authentischen Probe^[9a] wird das Produkt als **2** identifiziert. Ausb. 189 mg (68%).

2. *Darstellung von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{NCMe})(\text{PMe}_2\text{Bu}_2)]\text{PF}_6$ (**3**):* Eine Lösung von 15.6 μl (0.30 mmol) Acetonitril in 10 ml CH_2Cl_2 wird bei -78°C zu einem Feststoffgemisch von 139 mg (0.25 mmol) **2** und 60.3 mg (0.25 mmol) AgPF_6 gegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. wird die Lösung 15 min gerührt, danach zur Abtrennung von AgI über Filterlocken filtriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in 2 ml CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung über Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 5 cm) mit CH_2Cl_2 chromatographiert. Das Eluat wird auf ca. 2 ml eingengt und das Konzentrat mit 15 ml Pentan versetzt. Es bildet sich ein farbloser kristalliner Niederschlag, der abfiltriert, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 122 mg (79%); $\Lambda = 73 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. – IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 2210$, $\nu(\text{OsH}) 2025 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): $\delta = 5.61$ (s, C_6H_6), 2.53 [d, $J(\text{PH}) = 1.8 \text{ Hz}$, CH_3CN], 1.44 [d, $J(\text{PH}) = 8.4 \text{ Hz}$, PCH_3], 1.27 und 1.15 [jeweils d, $J(\text{PH}) = 13.5 \text{ Hz}$, PCCH_3], -10.17 [d, $J(\text{PH}) = 36.8 \text{ Hz}$, OsH]. – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 36.2 MHz): $\delta = 23.80$ (s, PMe_2Bu_2), -144.45 [sept, $J(\text{PF}) = 707.1 \text{ Hz}$, PF_6]. – $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{F}_6\text{NOsP}_2$ (615.6): ber. C 33.17, H 5.08, N 2.28; gef. C 33.31, H 5.30, N 2.18.

3. *Darstellung von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{NCPh})(\text{PMe}_2\text{Bu}_2)]\text{PF}_6$ (**4**):* Wie für **3** beschrieben, ausgehend von 30.6 μl (0.30 mmol) Benzonitril und je 0.25 mmol **2** und AgPF_6 . Man erhält farblose Kristalle, Ausb. 137 mg (81%). – IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 2230$, $\nu(\text{OsH}) 2035 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): $\delta = 7.57$ (m, C_6H_5), 5.72 (s, C_6H_6), 1.53 [d, $J(\text{PH}) = 8.6 \text{ Hz}$, PCH_3], 1.36 und 1.26 [jeweils d, $J(\text{PH}) = 13.5 \text{ Hz}$, PCCH_3], -10.06 [d, $J(\text{PH}) = 36.0 \text{ Hz}$, OsH]. – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 36.2 MHz): $\delta = 23.52$ (s, PMe_2Bu_2), -144.42 [sept, $J(\text{PF}) = 707.0 \text{ Hz}$, PF_6]. – $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{F}_6\text{NOsP}_2$ (677.7): ber. C 38.99, H 4.91, N 2.07; gef. C 39.00, H 5.02, N 2.17.

4. *Darstellung von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Bu}_2)]\text{PF}_6$ (**5**):* Durch eine Lösung von 0.15 mmol **3** oder **4** in 5 ml Aceton wird ca. 1 min ein langsamer CO -Strom geleitet. Nach 10 min. Rühren wird das Solvens i. Vak. entfernt, der Rückstand in 2 ml CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung über Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 5 cm) mit CH_2Cl_2 chromatographiert. Das Lösungsmittel wird vom Eluat i. Vak. entfernt, der gelbe Rückstand zweimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 62 mg (69%); $\Lambda = 77 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. – IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{OsH}) = 2125$, $\nu(\text{CO}) 1960 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2 , 60 MHz): $\delta = 6.47$ (br s, C_6H_6), 1.74 [d, $J(\text{PH}) = 8.9 \text{ Hz}$, PCH_3], 1.26 und 1.17 [jeweils d, $J(\text{PH}) = 13.3 \text{ Hz}$, PCCH_3], -12.57 [d, $J(\text{PH}) = 27.8 \text{ Hz}$, OsH]. – $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{OosP}_2$ (602.5): ber. C 31.89, H 4.68; gef. C 31.38, H 4.20.

5. *Darstellung der Verbindungen* [$C_6H_6Os(=N=CRR')$ -($PMetBu_2$)] PF_6 (**6–9**): Ein Feststoffgemisch von 167 mg (0.30 mmol) **2** und 73 mg (0.30 mmol) $AgPF_6$ wird bei $-78^\circ C$ mit einer Lösung von 0.30 mmol des Oxims $HON=CRR'$ [$CRR' = CPh_2$, $C(Me)Ph$, CMe_2 , $\bar{C}(CH_2)_4\bar{C}H_2$] in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt und 5 min gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird die Lösung filtriert, das Filtrat auf ca. 3 ml eingengt und das Konzentrat an Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe III, Säulenhöhe 5–8 cm) mit CH_2Cl_2 chromatographiert. Das Eluat wird i. Vak. zur Trockne gebracht, der Rückstand wird mit 10 ml Pentan gewaschen und aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert. Man erhält orangefarbene bis rote Kristalle. Ausb. 60–70%.

6: $\Lambda = 74 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. – 1H -NMR (CD_3NO_2 , 60 MHz): $\delta = 7.49$ (m, C_6H_5), 6.30 (s, C_6H_6), 1.74 [d, $J(PH) = 8.8$ Hz, PCH_3], 1.12 [d, $J(PH) = 14.2$ Hz, $PCCH_3$]. – ^{13}C -NMR (CD_3NO_2 , 50.2 MHz): $\delta = 159.89$ [d, $J(PC) = 3.1$ Hz, $N=CPh_2$], 132.35, 131.05, 130.25 und 129.41 (jeweils s, C_6H_5), 81.35 [d, $J(PC) = 2.2$ Hz, C_6H_6], 36.43 [d, $J(PC) = 25.0$ Hz, $PCCH_3$], 29.85 [d, $J(PC) = 3.2$ Hz, $PCCH_3$], 10.01 [d, $J(PC) = 32.4$ Hz, PCH_3]. – ^{31}P -NMR (CD_3NO_2 , 36.2 MHz): $\delta = 18.89$ (s, $PMetBu_2$), -144.47 [sept, $J(PF) = 707.2$ Hz, PF_6]. – $C_{28}H_{37}F_6NO_5P_2$ (753.8): ber. C 44.62, H 4.95, N 1.86; gef. C 44.26, H 4.94, N 1.66. – Molmasse 742 (osmometr. in CH_3NO_2).

7: $\Lambda = 72 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. – 1H -NMR (CD_3NO_2 , 60 MHz): $\delta = 7.42$ (m, C_6H_5), 6.20 (s, C_6H_6), 2.58 [d, $J(PH) = 1.6$ Hz, $N=CCH_3$], 1.72 [d, $J(PH) = 8.4$ Hz, PCH_3], 1.20 [d, $J(PH) = 14.0$ Hz, $PCCH_3$]. – $C_{23}H_{35}F_6NO_5P_2$ (691.7): ber. C 39.94, H 5.10, N 2.03; gef. C 39.66, H 4.81, N 1.85.

8: $\Lambda = 70 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. – 1H -NMR (CD_3NO_2 , 60 MHz): $\delta = 6.05$ (s, C_6H_6), 2.67 [d, $J(PH) = 1.9$ Hz, $N=C(CH_3)_2$], 1.85 [d, $J(PH) = 8.6$ Hz, PCH_3], 1.16 [d, $J(PH) = 14.0$ Hz, $PCCH_3$]. – ^{31}P -NMR (CD_3NO_2 , 36.2 MHz): $\delta = 18.86$ (s, $PMetBu_2$), -144.45 [sept, $J(PF) = 707.5$ Hz, PF_6]. – $C_{18}H_{33}F_6NO_5P_2$ (629.6): ber. C 34.34, H 5.28, N 2.22; gef. C 33.86, H 5.33, N 2.01.

9: $\Lambda = 70 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. – 1H -NMR (CD_3NO_2 , 60 MHz): $\delta = 6.09$ (s, C_6H_6), 3.13 und 1.57 (jeweils m, CH_2), 1.91 [d, $J(PH) = 8.6$ Hz, PCH_3], 1.23 [d, $J(PH) = 14.0$ Hz, $PCCH_3$]. – ^{13}C -NMR (CD_3NO_2 , 50.2 MHz): $\delta = 161.78$ [d, $J(PC) = 4.6$ Hz, $N=\bar{C}(CH_2)_4\bar{C}H_2$], 80.36 [d, $J(PC) = 2.6$ Hz, C_6H_6], 35.75 [d, $J(PC) = 24.3$ Hz, $PCCH_3$], 30.19 [d, $J(PC) = 3.3$ Hz, $PCCH_3$], 28.41, 27.00, 26.93 und 26.09 [jeweils s, $(CH_2)_5$], 11.78 [d, $J(PC) = 33.8$ Hz, PCH_3]. – ^{31}P -NMR (CD_3NO_2 , 36.2 MHz): $\delta = 18.74$ (s, $PMetBu_2$), -144.41 [sept, $J(PF) = 707.0$ Hz, PF_6]. – $C_{21}H_{37}F_6NO_5P_2$ (669.7): ber. C 37.66, H 5.57, N 2.09; gef. C 37.94, H 5.90, N 1.94. – Molmasse 680 (osmometr. in CH_3NO_2).

Wird das aus **2**, $AgPF_6$ und $HON=CRR'$ erhaltene Reaktionsgemisch nicht bei Raumtemp. sondern bei -25 bis $-20^\circ C$ aufgearbeitet, so wird für $CRR' = CMe_2$ und $\bar{C}(CH_2)_4\bar{C}H_2$ jeweils ein gelber Feststoff (**10**, **11**) isoliert. Ausb. 70–75%.

10: 1H -NMR (CD_3NO_2 , 60 MHz, $10^\circ C$): $\delta = 5.88$ [d, $J(PH) = 0.5$ Hz, C_6H_6], 2.03 und 2.01 [jeweils s, $N=C(CH_3)_2$], 1.88 [d, $J(PH) = 9.6$ Hz, PCH_3], 1.21 und 1.20 [jeweils d, $J(PH) = 14.3$ Hz, $PCCH_3$], -11.27 [d, $J(PH) = 36.4$ Hz, OsH], Signal von NOH bei $\delta = 8.18$ (br s), in CH_2Cl_2 .

11: 1H -NMR (CD_3NO_2 , 60 MHz, $10^\circ C$): $\delta = 5.99$ [d, $J(PH) = 0.4$ Hz, C_6H_6], 2.47 und 1.78 [jeweils m, $(CH_2)_5$], 1.96 [d, $J(PH) = 9.5$ Hz, PCH_3], 1.26 und 1.25 [jeweils d, $J(PH) = 14.3$ Hz, $PCCH_3$], -11.36 [d, $J(PH) = 36.0$ Hz, OsH], Signal von NOH bei $\delta = 8.21$ (br s), in CH_2Cl_2 .

6. *Reaktion von 2 mit $AgPF_6$ und Aldoximen*: Ein Feststoffgemisch von 56 mg (0.10 mmol) **2** und 24 mg (0.10 mmol) $AgPF_6$ wird bei $-78^\circ C$ mit einer Lösung von 0.10 mmol $HON=CHR$ ($R = Me$, Ph) in 8 ml CH_2Cl_2 versetzt und 5 min gerührt. Die Aufarbeitung

erfolgt wie für **6–9** beschrieben. Man isoliert einen farblosen Feststoff, der 1H -NMR-spektroskopisch als **3** bzw. **4** identifiziert wird. Ausb. 65–70%.

7. *Darstellung von* [$C_6H_6Os(=N=CPh_2)(PiPr_3)]I$ (**13a**): a) Eine Suspension von 109 mg (0.16 mmol) **14** in 10 ml Toluol wird mit 0.9 ml einer 0.2 M Lösung von $LiN=CPh_2$ in Ether versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Danach wird das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 10 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Der Extrakt wird i. Vak. eingengt und das verbleibende Öl aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert. (Sollten in dem so erhaltenen Produkt noch Reste von **14** enthalten sein, so können diese durch Chromatographie über Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe I, Säulenhöhe 4 cm) mit Aceton als Laufmittel abgetrennt werden.) Man erhält einen orangefarbenen mikrokristallinen Feststoff. Ausb. 34 mg (29%). – b) Eine Suspension von 74 mg (0.11 mmol) **14** in 5 ml Methanol wird mit 100 μ l (0.51 mmol) $HN=CPh_2$ versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt, der Rückstand wird in 1 ml CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung über Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe III, Säulenhöhe 5 cm) mit CH_2Cl_2 chromatographiert. Das Eluat wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert. Ausb. 67 mg (83%); Zers.-P. $132^\circ C$; $\Lambda = 71 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. – 1H -NMR (CD_3NO_2 , 60 MHz): $\delta = 7.47$ (m, C_6H_5), 6.43 (s, C_6H_6), 2.33 (m, $PCHCH_3$), 1.12 [dd, $J(PH) = 14.7$, $J(HH) = 7.0$ Hz, $PCHCH_3$]. – ^{31}P -NMR (CD_3NO_2 , 36.2 MHz): $\delta = 30.05$ (s). – $C_{28}H_{37}INO_5P$ (735.7): ber. C 45.71, H 5.07, N 1.90; gef. C 45.27, H 4.65, N 1.42.

8. *Darstellung von* [$C_6H_6Os(=N=CPh_2)(PiPr_3)]PF_6$ (**13b**): a) Eine Suspension von 136 mg (0.20 mmol) **14** in 10 ml Toluol wird tropfenweise mit 0.5 ml einer 0.8 M Lösung von $LiN=CPh_2$ in Ether versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Danach wird das Solvens i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 68 mg (0.42 mmol) NH_4PF_6 und 3 ml Methanol versetzt und die Suspension 20 min bei Raumtemp. gerührt. Nach analoger Aufarbeitung wie für **13a** erhält man ein orangefarbenes Kristallpulver. Ausb. 87 mg (58%). – b) Eine Suspension von 225 mg (0.33 mmol) **14** in 10 ml Methanol wird mit 70 mg (0.38 mmol) KPF_6 und 150 μ l (0.90 mmol) $HN=CPh_2$ versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Das Solvens wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 20 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Der Extrakt wird auf ca. 1 ml eingengt und das Konzentrat über Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe III, Säulenhöhe 6 cm) mit CH_2Cl_2 als Laufmittel chromatographiert. Das Eluat wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert. Ausb. 214 mg (86%); Zers.-P. $169^\circ C$; $\Lambda = 77 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. – 1H -NMR (CD_3NO_2 , 60 MHz): $\delta = 7.57$ (m, C_6H_5), 6.37 (s, C_6H_6), 2.37 (m, $PCHCH_3$), 1.12 [dd, $J(PH) = 14.7$, $J(HH) = 7.1$ Hz, $PCHCH_3$]. – ^{13}C -NMR (CD_3NO_2 , 50.2 MHz): $\delta = 158.99$ [d, $J(PC) = 4.4$ Hz, $N=CPh_2$], 131.14, 130.36 und 129.59 (jeweils s, *o*-, *m*- und *p*-C von C_6H_5), 124.45 [d, $J(PC) = 2.8$ Hz, *ipso*-C von C_6H_5], 81.28 (s, C_6H_6), 27.29 [d, $J(PC) = 29.4$ Hz, $PCHCH_3$], 20.12 (s, $PCHCH_3$). – ^{31}P -NMR (CD_3NO_2 , 36.2 MHz): $\delta = 29.93$ (s, $PiPr_3$), -145.55 [sept, $J(PF) = 706.8$ Hz, PF_6]. – $C_{28}H_{37}F_6NO_5P_2$ (753.8): ber. C 44.62, H 4.95, N 1.86; gef. C 45.08, H 5.04, N 1.83.

9. *Darstellung von* [$C_6H_6OsI(NH=CPh_2)(PiPr_3)]PF_6$ (**15**): Ein Feststoffgemisch von 149 mg (0.22 mmol) **14** und 55 mg (0.22 mmol) $AgPF_6$ wird bei $-78^\circ C$ mit einer Lösung von 39 μ l (0.22 mmol) $HN=CPh_2$ in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt und nach Erwärmen auf Raumtemp. 10 min gerührt. Die Suspension wird über Filterflocken filtriert, das Filtrat i. Vak. auf ca. 2 ml eingengt und das Konzentrat mit 20 ml Ether versetzt. Es bildet sich ein orangegelber mikrokristalliner Niederschlag, der abfiltriert, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 137 mg (71%); Zers.-P. $141^\circ C$; $\Lambda = 84 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. – IR (KBr): $\nu(NH) = 3235 \text{ cm}^{-1}$. – 1H -NMR

(CD₃NO₂, 60 MHz): $\delta = 10.93$ (br s, NH), 7.57 (m, C₆H₅), 5.77 (s, C₆H₆), 2.90 (m, PCHCH₃), 1.33 [dd, $J(\text{PH}) = 13.7$, $J(\text{HH}) = 7.1$ Hz, PCHCH₃]. – ³¹P-NMR (CD₃NO₂, 36.2 MHz): $\delta = -1.74$ (s, PiPr₃), -145.48 [sept, $J(\text{PF}) = 707.4$ Hz, PF₆]. – C₂₈H₃₈F₆INO₅P₂ (881.7): ber. C 38.15, H 4.34, N 1.59; gef. C 38.32, H 4.58, N 1.61.

10. *Darstellung von 13b aus 15*: Eine Lösung von 132 mg (0.15 mmol) **15** in 5 ml CH₂Cl₂ wird mit 50 μ l (0.36 mmol) NEt₃ versetzt und 15 min bei Raumtemp. gerührt. Das Solvens wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in 1 ml CH₂Cl₂ gelöst und die Lösung wie oben unter 8. beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 104 mg **13b** (92%).

11. *Darstellung von [(Mes)OsCl(NH=CPh₂)(PiPr₃)]PF₆ (17)*: Ein Feststoffgemisch von 86 mg (0.16 mmol) **16** und 40 mg (0.16 mmol) AgPF₆ wird bei -78°C mit einer Lösung von 27 μ l (0.16 mmol) HN=CPh₂ in 10 ml CH₂Cl₂ versetzt und nach Erwärmen auf 0°C 10 min gerührt. Die Suspension wird über Filterflocken filtriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Nach Umkristallisation des Rückstands aus CH₂Cl₂/Pentan erhält man einen gelbbraunen Feststoff, der laut ¹H- und ³¹P-NMR-Spektrum neben **17** noch einige Verunreinigungen (z. B. **16** und **18**) enthält. Eine wiederholte Umkristallisation liefert kein analysenreines Produkt, da sich **17** in Lösung ziemlich rasch zersetzt. Spektroskopische Daten von **17**: ¹H-NMR (CD₃NO₂, 60 MHz): $\delta = 10.84$ (br s, NH), 7.73 (m, C₆H₅), 5.38 (s, C₆H₃Me₃), 2.89 (m, PCHCH₃), 2.28 (s, C₆H₃Me₃), 1.59 [dd, $J(\text{PH}) = 13.5$, $J(\text{HH}) = 6.9$ Hz, PCHCH₃]. – ³¹P-NMR (CD₃NO₂, 36.2 MHz): $\delta = -1.66$ (s, PiPr₃), -144.46 [sept, $J(\text{PF}) = 707.2$ Hz, PF₆].

12. *Darstellung von [(Mes)Os(=N=CPh₂)(PiPr₃)]PF₆ (18)*: Ein Feststoffgemisch aus 173 mg (0.32 mmol) **16** und 81 mg (0.32 mmol) AgPF₆ wird bei -78°C mit einer Lösung von 120 μ l (0.72 mmol) HN=CPh₂ in 15 ml CH₂Cl₂ versetzt und nach Erwärmen auf Raumtemp. 20 min gerührt. Die Suspension wird über Filterflocken filtriert, das Filtrat i. Vak. auf ca. 1 ml eingengt und das Konzentrat über Al₂O₃ (neutral, Akt.-Stufe III, Säulenhöhe 4 cm) mit CH₂Cl₂ als Laufmittel chromatographiert. Das Eluat wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand aus CH₂Cl₂/Pentan umkristallisiert. Man erhält einen orangefarbenen mikrokristallinen Feststoff. Ausb. 119 mg (47%); Zers.-P. 174°C ; $\Lambda = 81 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. – ¹H-NMR (CD₃NO₂, 60 MHz): $\delta = 7.45$ (m, C₆H₅), 6.15 (s, C₆H₃Me₃), 2.57 (s, C₆H₃Me₃), 2.23 (m, PCHCH₃), 1.10 [dd, $J(\text{PH}) = 14.3$, $J(\text{HH}) = 6.9$ Hz, PCHCH₃]. – ¹³C-NMR (CD₃NO₂, 22.5 MHz): $\delta = 158.92$ (s, N=CPh₂), 130.96, 129.98 und 129.64 (jeweils s, *o*-, *m*- und *p*-C von C₆H₅), 124.93 [d, $J(\text{PC}) = 3.4$ Hz, *ipso*-C von C₆H₅], 96.62 [d, $J(\text{PC}) = 2.6$ Hz, C_{Ring}-CH₃], 82.20 [d, $J(\text{PC}) = 2.6$ Hz, C_{Ring}-H], 27.51 [d, $J(\text{PC}) = 28.2$ Hz, PCHCH₃], 20.89 (s, C_{Ring}-CH₃), 20.05 (s, PCHCH₃). – ³¹P-NMR (CD₃NO₂, 36.2 MHz): $\delta = 28.23$ (s, PiPr₃), -145.48 [sept, $J(\text{PF}) = 707.2$ Hz, PF₆]. – C₃₁H₄₃F₆NO₅P₂ (795.8): ber. C 46.79, H 5.45, N 1.76; gef. C 46.18, H 5.07, N 1.63.

13. *Darstellung von [C₆H₆Osl(NH=CPh₂)(PMe₃)]I (20a)*: Eine Suspension von 151 mg (0.25 mmol) **19** in 5 ml Methanol wird mit 150 μ l (0.90 mmol) HN=CPh₂ versetzt und 90 min bei 60°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das Solvens i. Vak. entfernt, der Rückstand zweimal mit je 10 ml Ether gewaschen und in 1 ml CH₂Cl₂ gelöst. Die Lösung wird über Al₂O₃ (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 5 cm) mit CH₂Cl₂ als Laufmittel chromatographiert. Nach Einengen des Eluats und Umkristallisation des Rückstands aus CH₂Cl₂/Ether erhält man einen gelben mikrokristallinen Feststoff. Ausb. 158 mg (81%); Zers.-P. 117°C ; $\Lambda = 71 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. – IR (KBr): $\nu(\text{NH}) = 3210 \text{ cm}^{-1}$. – ¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): $\delta = 10.50$ (br s, NH), 7.57 (m, C₆H₅), 5.83 [d, $J(\text{PH}) = 1.0$ Hz, C₆H₆], 1.93 [d, $J(\text{PH}) = 10.4$ Hz, PCH₃]. – ³¹P-NMR (CDCl₃, 36.2 MHz):

$\delta = -42.89$ (s). – C₂₂H₂₆I₂NO₅P (779.4): ber. C 33.90, H 3.36, N 1.80; gef. C 33.88, H 3.37, N 1.80.

14. *Thermolyse von 20a*: 117 mg (0.15 mmol) **20a** werden in Substanz 15 min auf 125°C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. verbleibt ein orangefarbener Feststoff, der nach Lösen in CDCl₃ ¹H-NMR-spektroskopisch als Gemisch aus **19** und HN=CPh₂ identifiziert wird.

15. *Darstellung von [C₆H₆Osl(NH=CPh₂)(PMe₃)]PF₆ (20b)*: a) Ein Feststoffgemisch aus 101 mg (0.17 mmol) **19** und 43 mg (0.17 mmol) AgPF₆ wird bei -78°C mit einer Lösung von 50 μ l (0.30 mmol) HN=CPh₂ in 15 ml CH₂Cl₂ versetzt und nach Erwärmen auf Raumtemp. 30 min gerührt. Die Suspension wird über Filterflocken filtriert, das Filtrat i. Vak. auf ca. 1 ml eingengt und das Konzentrat über Al₂O₃ (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 6 cm) mit CH₂Cl₂ als Laufmittel chromatographiert. Nach Einengen des Eluats und zweimaliger Umkristallisation des Rückstands aus CH₂Cl₂/Ether erhält man einen gelben Feststoff. Ausb. 62 mg (46%). – b) Eine Suspension von 264 mg (0.45 mmol) **19** in 10 ml Methanol wird mit 90 mg (0.49 mmol) KPF₆ und 300 μ l (1.80 mmol) HN=CPh₂ versetzt und 2 h bei 60°C gerührt. Die gelbe Lösung wird nach Abkühlen auf Raumtemp. i. Vak. zur Trockne gebracht, der Rückstand zweimal mit je 10 ml Ether gewaschen und mit 20 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Der Extrakt wird i. Vak. auf ca. 1 ml eingengt und das Konzentrat wie unter a) beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 287 mg (80%); Zers.-P. 114°C ; $\Lambda = 74 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. – IR (KBr): $\nu(\text{NH}) = 3210 \text{ cm}^{-1}$. – ¹H-NMR (CD₃NO₂, 60 MHz): $\delta = 10.63$ (br s, NH), 7.63 (m, C₆H₅), 5.75 [d, $J(\text{PH}) = 0.9$ Hz, C₆H₆], 1.83 [d, $J(\text{PH}) = 10.6$ Hz, PCH₃]. – ¹³C-NMR (CD₃NO₂, 22.5 MHz): $\delta = 185.35$ [d, $J(\text{PC}) = 3.4$ Hz, HN=CPh₂], 136.45 [d, $J(\text{PC}) = 1.7$ Hz, C₆H₅], 136.11, 133.34, 131.86, 129.36, 128.22 und 128.07 (jeweils s, C₆H₅), 81.17 [d, $J(\text{PC}) = 2.6$ Hz, C₆H₆], 18.24 [d, $J(\text{PC}) = 40.2$ Hz, PCH₃]. – ³¹P-NMR (CD₃NO₂, 36.2 MHz): $\delta = -45.70$ (s, PMe₃), -145.53 [sept, $J(\text{PF}) = 707.0$ Hz, PF₆]. – C₂₂H₂₆F₆INO₅P₂ (797.5): ber. C 33.13, H 3.29, N 1.76; gef. C 33.36, H 3.56, N 1.79.

16. *Darstellung von [(Mes)OsCl(NH=CPh₂)(PMe₃)]SbF₆ (22)*: Ein Feststoffgemisch aus 109 mg (0.24 mmol) **21** und 82 mg (0.24 mmol) AgSbF₆ wird bei -78°C mit einer Lösung von 40 μ l (0.24 mmol) HN=CPh₂ in 15 ml CH₂Cl₂ versetzt und nach Erwärmen auf Raumtemp. 15 min gerührt. Die Suspension wird über Filterflocken filtriert, das Filtrat i. Vak. eingengt und der Rückstand aus CH₂Cl₂/Ether umkristallisiert. Man erhält einen gelben mikrokristallinen Feststoff. Ausb. 189 mg (94%); Zers.-P. 130°C ; $\Lambda = 75 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. – IR (KBr): $\nu(\text{NH}) = 3230 \text{ cm}^{-1}$. – ¹H-NMR (CD₃NO₂, 60 MHz): $\delta = 10.67$ (br s, NH), 7.60 (m, C₆H₅), 5.23 (s, C₆H₃Me₃), 2.17 (s, C₆H₃Me₃), 1.65 [d, $J(\text{PH}) = 10.8$ Hz, PCH₃]. – ³¹P-NMR (CD₃NO₂, 36.2 MHz): $\delta = -37.80$ (s). – C₂₅H₃₂ClF₆NO₅PSb (838.9): ber. C 35.79, H 3.84, N 1.67; gef. C 35.59, H 3.87, N 1.55.

17. *Darstellung von [(Mes)Os(=N=CPh₂)(PMe₃)]SbF₆ (23)*: Eine Lösung von 101 mg (0.12 mmol) **22** in 5 ml THF wird mit 1.2 ml einer 0.1 M Lösung von NaN(SiMe₃)₂ in THF versetzt und 15 min bei Raumtemp. gerührt. Das Solvens wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 15 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Der Extrakt wird i. Vak. zur Trockne gebracht, der Rückstand zweimal mit je 10 ml Ether gewaschen und aus CH₂Cl₂/Ether umkristallisiert. Man erhält einen orangefarbenen mikrokristallinen Feststoff. Ausb. 83 mg (86%); Zers.-P. 134°C ; $\Lambda = 73 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. – ¹H-NMR (CD₃NO₂, 60 MHz): $\delta = 7.47$ (m, C₆H₅), 6.08 (s, C₆H₃Me₃), 2.58 (s, C₆H₃Me₃), 1.52 [d, $J(\text{PH}) = 10.6$ Hz, PCH₃]. – ³¹P-NMR (CD₃NO₂, 36.2 MHz): $\delta = -31.70$ (s). – C₂₅H₃₁F₆NO₅PSb (802.4): ber. C 37.42, H 3.89, N 1.75; gef. C 37.13, H 3.92, N 1.69.

18. Darstellung von $[C_6H_6Os(=NCHPh_2)(PMetBu_2)]$ (**24**): Eine Suspension von 211 mg (0.28 mmol) **6** in 8 ml Benzol wird mit 7 mg (0.30 mmol) NaH versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Das Solvens wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 15 ml Pentan extrahiert. Der Extrakt wird i. Vak. auf ca. 2 ml eingengt, das Konzentrat auf $-78^\circ C$ gekühlt und 12 h stehengelassen. Es bilden sich gelbe, sehr luftempfindliche Kristalle, die abfiltriert, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und getrocknet werden. Ausb. 60 mg (35%); Zers.-P. $89^\circ C$. — MS (70 eV), m/z (%): 611 (2) $[M^+]$, 442 (18) $[M^+ - NHPH_2]$, 364 (40) $[M^+ - NHPH_2 - C_6H_6]$. — IR (C_6H_6): $\nu(NH) = 3250\text{ cm}^{-1}$. — 1H -NMR (C_6D_6 , 60 MHz): $\delta = 7.39$ (m, C_6H_5), 5.21 [d, $J(PH) = 0.6\text{ Hz}$, $CHPh_2$], 5.13 (s, C_6H_6), 1.75 [d, $J(PH) = 8.1\text{ Hz}$, PCH_3], 1.14 [d, $J(PH) = 14.0\text{ Hz}$, $PCCH_3$]. — $C_{28}H_{38}NOsP$ (609.8): ber. C 55.15, H 6.28, N 2.30; gef. C 54.80, H 5.81, N 1.83.

19. Darstellung von $[C_6H_6Os(=NMePh_2)(PMetBu_2)]$ (**25**): Eine Suspension von 181 mg (0.24 mmol) **6** in 8 ml Ether wird mit 0.4 ml (0.24 mmol) einer 0.6 N Lösung von Methylolithium in Ether versetzt und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie für **24** beschrieben. Man erhält ein hellgelbes, sehr luftempfindliches Öl. Ausb. 43 mg (29%). — MS (70 eV), m/z (%): 625 (2) $[M^+]$, 442 (10) $[M^+ - NMePh_2]$, 364 (29) $[M^+ - NMePh_2 - C_6H_6]$. — 1H -NMR (C_6D_6 , 60 MHz): $\delta = 7.51$ (m, C_6H_5), 5.10 (s, C_6H_6), 3.60 (br s, $NCCCH_3$), 1.80 [d, $J(PH) = 8.4\text{ Hz}$, PCH_3], 1.18 [d, $J(PH) = 13.9\text{ Hz}$, $PCCH_3$]. — $C_{29}H_{40}NOsP$ (623.8): ber. C 55.54, H 6.46, N 2.25; gef. C 56.29, H 5.98, N 2.10.

20. Darstellung von $[C_6H_6OsH(NH=CPh_2)(PiPr_3)]PF_6$ (**26**): Eine Lösung von 114 mg (0.15 mmol) **13b** in 5 ml THF wird mit 0.85 ml einer 0.36 M Lösung von $LiAlH(OtBu)_3$ in THF versetzt und 20 min bei Raumtemp. gerührt. Das Solvens wird i. Vak. entfernt und der Rückstand in 5 ml Methanol gelöst. Die Lösung wird mit 40 mg (0.22 mmol) KPF₆ versetzt und 20 min bei Raumtemp. gerührt. Das Solvens wird i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 15 ml CH_2Cl_2 extrahiert und der Extrakt auf ca. 1 ml eingengt. Das Konzentrat wird über Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 2 cm) mit CH_2Cl_2 als Laufmittel chromatographiert. Nach Einengen des Eluats und Umkristallisation des Rückstands aus CH_2Cl_2 /Ether erhält man einen gelben mikrokristallinen Feststoff. Ausb. 96 mg (85%); Zers.-P. $139^\circ C$; $\Lambda = 75\text{ cm}^2\ \Omega^{-1}\text{ mol}^{-1}$. — IR (KBr): $\nu(NH) = 3300$, $\nu(OsH) 2105\text{ cm}^{-1}$. — 1H -NMR (CD_3NO_2 , 90 MHz): $\delta = 10.83$ (br s, NH), 7.57 (m, C_6H_5), 5.52 (s, C_6H_6), 2.21 (m, $PCHCH_3$), 1.23 und 1.20 [jeweils dd, $J(PH) = 13.8$, $J(HH) = 7.0\text{ Hz}$, $PCHCH_3$], -8.74 [d, $J(PH) = 39.6\text{ Hz}$, OsH]. — ^{13}C -NMR (CD_3NO_2 , 22.5 MHz): $\delta = 185.80$ [d, $J(PC) = 1.5\text{ Hz}$, $HN=CPh_2$], 139.73, 139.18, 133.42, 131.70, 131.28, 130.33, 129.39 und 129.26 (jeweils s, C_6H_5), 81.64 [d, $J(PC) = 2.2\text{ Hz}$, C_6H_6], 28.34 [d, $J(PC) = 29.3\text{ Hz}$, $PCHCH_3$], 20.08 (s, $PCHCH_3$), 19.67 [d, $J(PC) = 2.2\text{ Hz}$, $PCHCH_3$]. — ^{31}P -NMR (CD_3NO_2 , 36.2 MHz): $\delta = 28.40$ (s, d in Off-Resonance; $PiPr_3$), -144.42 [sept, $J(PF) = 707.5\text{ Hz}$, PF_6]. — $C_{28}H_{39}F_6NOsP_2$ (755.8): ber. C 44.50, H 5.20, N 1.85; gef. C 44.23, H 5.28, N 1.90.

21. Reaktion von **13b** mit CH_3MgI : Eine Suspension von 178 mg (0.24 mmol) **13b** in 5 ml Ether wird mit 0.8 ml einer 0.9 M Lösung von CH_3MgI in Ether versetzt und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Das Solvens wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 20 ml Toluol/ CH_2Cl_2 (1:1) extrahiert. Nach Einengen des Extrakts verbleibt ein orangefarbener Feststoff, der 1H -NMR-spektroskopisch als **14** identifiziert wird. Ausb. 146 mg (89%).

22. Darstellung von $[C_6H_6Os(N_3)_2(PiPr_3)]$ (**27**): a) Eine Lösung von 75 mg (0.10 mmol) **13b** in 5 ml Methanol wird mit 65 mg (1.00 mmol) NaN_3 versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Das Solvens wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 10 ml CH_2Cl_2 extra-

hiert. Der Extrakt wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert. Man erhält einen gelben mikrokristallinen Feststoff. Ausb. 46 mg (90%). — b) Eine Suspension von 319 mg (0.47 mmol) **14** in 10 ml Methanol wird mit 220 mg (3.38 mmol) NaN_3 versetzt und 45 min bei Raumtemp. gerührt. Die Suspension wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 20 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Der Extrakt wird auf ca. 3 ml eingengt und das Konzentrat mit 25 ml Pentan versetzt. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, der abfiltriert, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 223 mg (93%); Zers.-P. $144^\circ C$. — IR (KBr): $\nu(N_3) = 2035\text{ cm}^{-1}$. — 1H -NMR ($CDCl_3$, 60 MHz): $\delta = 5.80$ (s, C_6H_6), 2.57 (m, $PCHCH_3$), 1.30 [dd, $J(PH) = 13.2$, $J(HH) = 7.0\text{ Hz}$, $PCHCH_3$]. — ^{31}P -NMR ($CDCl_3$, 36.2 MHz): $\delta = 5.61$ (s). — $C_{15}H_{27}N_6OsP_2$ (512.6): ber. C 35.15, H 5.31, N 16.40; gef. C 35.53, H 5.36, N 16.45.

23. Darstellung von $[C_6H_6Os(N_3)\{NN=NC(CO_2Me)=C(CO_2Me)\}(PiPr_3)]$ (**28**): Eine Lösung von 106 mg (0.21 mmol) **27** in 5 ml CH_2Cl_2 wird mit 30 μ l (0.25 mmol) $C_2(CO_2Me)_2$ versetzt und 90 min bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wird i. Vak. auf ca. 1 ml eingengt und das Konzentrat über Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 4 cm) mit CH_2Cl_2 chromatographiert. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. und Umkristallisation des Rückstands aus CH_2Cl_2 /Pentan erhält man einen gelben mikrokristallinen Feststoff. Ausb. 124 mg (90%); Zers.-P. $147^\circ C$. — IR (KBr): $\nu(N_3) = 2050$, $\nu(C=O) 1735$ und 1705 cm^{-1} . — 1H -NMR ($CDCl_3$, 90 MHz): $\delta = 5.73$ (s, C_6H_6), 3.93 und 3.78 (jeweils s, CO_2CH_3), 2.43 (m, $PCHCH_3$), 1.09 und 1.03 [jeweils dd, $J(PH) = 13.2$, $J(HH) = 7.3\text{ Hz}$, $PCHCH_3$]. — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): $\delta = 164.72$ und 161.44 (jeweils s, CO_2CH_3), 142.13 und 136.15 (jeweils s, N=C), 79.06 [d, $J(PC) = 2.2\text{ Hz}$, C_6H_6], 53.02 und 51.63 (jeweils s, CO_2CH_3), 24.31 [d, $J(PC) = 25.8\text{ Hz}$, $PCHCH_3$], 19.31 [d, $J(PC) = 2.7\text{ Hz}$, $PCHCH_3$], 19.07 (s, $PCHCH_3$). — ^{31}P -NMR ($CDCl_3$, 36.2 MHz): $\delta = 5.37$ (s). — $C_{21}H_{33}N_6O_4OsP$ (654.7): ber. C 38.53, H 5.08, N 12.84; gef. C 38.53, H 5.04, N 12.81.

24. Darstellung von $[C_6H_6Os(N_3)\{NN=C(CO_2Me)C(CO_2Me)=N\}(PiPr_3)]$ (**29**): Eine Suspension von 117 mg (0.18 mmol) **28** in 0.3 ml CD_3NO_2 wird 2.5 h bei $60^\circ C$ gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand in 1 ml CH_2Cl_2 gelöst. Die Lösung wird über Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 4 cm) mit CH_2Cl_2 chromatographiert, das Eluat i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert. Man erhält ein gelbes Kristallpulver. Ausb. 48 mg (41%); Zers.-P. $158^\circ C$. — IR (KBr): $\nu(N_3) = 2030$, $\nu(C=O) 1735\text{ cm}^{-1}$. — 1H -NMR ($CDCl_3$, 60 MHz): $\delta = 5.87$ (s, C_6H_6), 3.87 (s, CO_2CH_3), 2.58 (m, $PCHCH_3$), 1.23 und 1.05 [jeweils dd, $J(PH) = 13.8$, $J(HH) = 7.3\text{ Hz}$, $PCHCH_3$]. — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): $\delta = 162.37$ (s, CO_2CH_3), 140.16 (s, N=C), 79.40 [d, $J(PC) = 2.4\text{ Hz}$, C_6H_6], 52.01 (s, CO_2CH_3), 25.18 [d, $J(PC) = 25.8\text{ Hz}$, $PCHCH_3$], 19.57 (s, $PCHCH_3$), 19.16 [d, $J(PC) = 1.7\text{ Hz}$, $PCHCH_3$]. — ^{31}P -NMR ($CDCl_3$, 36.2 MHz): $\delta = 4.90$ (s). — $C_{21}H_{33}N_6O_4OsP$ (654.7): ber. C 38.53, H 5.08, N 12.84; gef. C 38.28, H 5.04, N 12.40.

25. Darstellung von $[C_6H_6Os\{NH=C(Ph)C_6H_4\}(PiPr_3)]PF_6$ (**31**): Eine Lösung von 152 mg (0.20 mmol) **13b** in 3 ml CH_2Cl_2 wird mit 50 μ l (0.65 mmol) CF_3CO_2H versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 25 ml Ether bildet sich ein gelber Niederschlag, der abfiltriert, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 112 mg (74%); Zers.-P. $214^\circ C$; $\Lambda = 72\text{ cm}^2\ \Omega^{-1}\text{ mol}^{-1}$. — IR (KBr): $\nu(NH) = 3330\text{ cm}^{-1}$. — 1H -NMR (CD_3NO_2 , 90 MHz): $\delta = 10.43$ (br s, NH), 8.28, 7.59 und 7.12 (jeweils m, C_6H_4 und C_6H_5), 5.97 [d, $J(PH) = 0.6\text{ Hz}$, C_6H_6], 2.19 (m, $PCHCH_3$), 1.19 und 0.96 [jeweils dd, $J(PH) = 13.6$, $J(HH) = 7.0\text{ Hz}$, $PCHCH_3$]. —

³¹P-NMR (CD₃NO₂, 36.2 MHz): δ = 1.65 (s, PiPr₃), -145.48 [sept, J(PF) = 707.0 Hz, PF₆]. - C₂₈H₃₇F₆NOsP₂ (753.8): ber. C 44.62, H 4.95, N 1.86; gef. C 44.28, H 5.05, N 1.78.

26. *Darstellung von [C₆H₆Osi(NH=CHPh)(PiPr₃)]SbF₆ (32)*: Ein Feststoffgemisch von 440 mg (0.65 mmol) **14** und 222 mg (0.65 mmol) AgSbF₆ wird bei -78 °C mit einer Lösung von 100 µl (0.67 mmol) Me₃SiN=CHPh in 20 ml CH₂Cl₂ versetzt und nach Erwärmen auf Raumtemp. 30 min gerührt. Die erhaltene Suspension wird über Filterflocken filtriert, das Filtrat i. Vak. auf ca. 5 ml eingengt und das Konzentrat mit 25 ml Ether versetzt. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, der abfiltriert, mit Ether und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 443 mg (76%); Zers.-P. 162 °C; Λ = 76 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹. - IR (CH₂Cl₂): ν(NH) = 3240 cm⁻¹. - ¹H-NMR (CD₃NO₂, 400 MHz): δ = 10.44 [br d, J(HH) = 21.2 Hz, NH], 9.17 [d, J(HH) = 21.2 Hz, =CHPh], 7.67 (m, C₆H₅), 6.27 (s, C₆H₆), 2.88 (m, PCHCH₃), 1.37 und 1.32 [jeweils dd, J(PH) = 13.9, J(HH) = 7.2 Hz, PCHCH₃]. - ¹³C-NMR (CD₃NO₂, 100.6 MHz): δ = 181.05 [d, J(PC) = 1.6 Hz, HN=CHPh], 135.66, 133.96, 130.95 und 129.53 (jeweils s, C₆H₅), 83.31 [d, J(PC) = 2.5 Hz, C₆H₆], 29.19 [d, J(PC) = 27.3 Hz, PCHCH₃], 21.04 und 20.34 [jeweils d, J(PC) = 1.7 Hz, PCHCH₃]. - ³¹P-NMR (CD₃NO₂, 36.2 MHz): δ = -3.99 (s). - C₂₂H₃₄F₆INOsPsb (896.3): ber. C 29.48, H 3.82, N 1.56; gef. C 29.89, H 3.84, N 1.58.

27. *Darstellung von [C₆H₆Os(=N=CHPh)(PiPr₃)]SbF₆ (33)*: Eine Lösung von 163 mg (0.18 mmol) **32** in 1 ml CH₂Cl₂ wird über Al₂O₃ (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 2 cm) mit CH₂Cl₂/Aceton (1:1) als Laufmittel chromatographiert. Das Eluat wird zur Trockne gebracht und der Rückstand aus CH₂Cl₂/Ether umkristallisiert. Man erhält einen orangefarbenen mikrokristallinen Feststoff. Ausb. 129 mg (93%); Zers.-P. 115 °C; Λ = 71 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹. - ¹H-NMR (CD₃NO₂, 60 MHz): δ = 7.52 (m, C₆H₅), 6.33 (s, C₆H₆), 2.77 [d, J(PH) = 7.8 Hz, =CHPh], 2.37 (m, PCHCH₃), 1.32 und 1.18 [jeweils dd, J(PH) = 14.2, J(HH) = 7.0 Hz, PCHCH₃]. - ³¹P-NMR (CD₃NO₂, 36.2 MHz): δ = 30.11 (s). - C₂₂H₃₃F₆NOsPsb (768.4): ber. C 34.39, H 4.33, N 1.82; gef. C 34.24, H 4.33, N 1.83.

28. *Darstellung von [C₆H₆Os(O₂CCF₃)(Z-NH=CHPh)(PiPr₃)]SbF₆ (Z-34)*: a) Eine Lösung von 192 mg (0.25 mmol) **33** in 10 ml CH₂Cl₂ wird bei -78 °C tropfenweise mit 19 µl (0.25 mmol) CF₃CO₂H versetzt und langsam (ca. 20 min) auf Raumtemp. erwärmt. Nach 10-min. Rühren wird die Lösung auf ca. 2 ml eingengt und das Konzentrat mit 20 ml Ether versetzt. Es bildet sich ein gelber mikrokristalliner Niederschlag, der von der überstehenden Lösung getrennt, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 183 mg (83%). - b) Eine Lösung von 235 mg (0.26 mmol) **32** in 15 ml CH₂Cl₂ wird mit 58 mg (0.26 mmol) CF₃CO₂Ag versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Es entsteht eine gelbbraune Suspension, die über Filterflocken filtriert wird. Das Filtrat wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand aus CH₂Cl₂/Ether umkristallisiert. Ausb. 223 mg (97%); Zers.-P. 179 °C; Λ = 71 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹. - IR (KBr): ν(NH) = 3295, ν(C=O) 1715 cm⁻¹. - ¹H-NMR (CD₃NO₂, 90 MHz): δ = 10.73 [br d, J(HH) = 21.3 Hz, NH], 8.90 [dd, J(PH) = 1.0, J(HH) = 21.3 Hz, =CHPh], 7.69 (m, C₆H₅), 6.35 [d, J(PH) = 0.4 Hz, C₆H₆], 2.61 (m, PCHCH₃), 1.31 und 1.30 [jeweils dd, J(PH) = 14.0, J(HH) = 7.1 Hz, PCHCH₃]. - ¹³C-NMR (CD₃NO₂, 100.6 MHz): δ = 177.29 [d, J(PC) = 2.2 Hz, HN=CHPh], 165.67 [dq, J(PC) = 1.5, J(CF) = 37.3 Hz, O₂CCF₃], 135.81, 133.77, 131.00 und 129.41 (jeweils s, C₆H₅), 114.70 [q, J(CF) = 289.5 Hz, O₂CCF₃], 81.40 [d, J(PC) = 1.6 Hz, C₆H₆], 26.37 [d, J(PC) = 26.6 Hz, PCHCH₃], 19.83 und 19.74 (jeweils s, PCHCH₃). - ³¹P-NMR (CD₃NO₂, 36.2 MHz): δ = 9.54 (s). - C₂₄H₃₄F₉NO₂O₂PSb (882.4): ber. C 32.67, H 3.88, N 1.59; gef. C 32.73, H 4.09, N 1.54.

29. *Darstellung des Isomergemisches Z-34/E-34*: Eine Lösung von 131 mg (0.17 mmol) **33** in 5 ml CH₂Cl₂ wird mit 13 µl (0.17

mmol) CF₃CO₂H versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter 28, a) beschrieben. Man erhält einen gelben Feststoff. Ausb. 126 mg (84%); Zers.-P. 151 °C; Λ = 82 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹. - Die IR- und NMR-Spektren zeigen, daß ein Gemisch von Z-34 und E-34 im Molverhältnis ca. 55:45 vorliegt. Daten für E-34: IR (KBr): ν(NH) = 3270, ν(C=O) 1715 cm⁻¹. - ¹H-NMR (CD₃NO₂, 90 MHz): δ = 10.42 [br d, J(HH) = 22.2 Hz, NH], 9.14 [dd, J(PH) = 0.8, J(HH) = 22.2 Hz, =CHPh], 7.67 (m, C₆H₅), 6.26 [d, J(PH) = 0.4 Hz, C₆H₆], 2.86 (m, PCHCH₃), 1.37 und 1.30 [jeweils dd, J(PH) = 13.9, J(HH) = 7.1 Hz, PCHCH₃]. - ¹³C-NMR (CD₃NO₂, 100.6 MHz): δ = 181.10 [d, J(PC) = 2.9 Hz, HN=CHPh], 165.67 [dq, J(PC) = 1.5, J(CF) = 37.3 Hz, O₂CCF₃], 135.72, 134.05, 131.00 und 129.15 (jeweils s, C₆H₅), 114.70 [q, J(CF) = 289.5 Hz, O₂CCF₃], 83.37 [d, J(PC) = 2.2 Hz, C₆H₆], 29.04 [d, J(PC) = 27.5 Hz, PCHCH₃], 21.04 und 20.32 (jeweils s, PCHCH₃). - ³¹P-NMR (CD₃NO₂, 36.2 MHz): δ = -3.95 (s).

30. *Reaktion von E-34/Z-34 mit Al₂O₃*: Eine Lösung von 123 mg (0.14 mmol) des nach 29. erhaltenen Gemisches von E-34/Z-34 in 1 ml CH₂Cl₂ wird über Al₂O₃ (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 3 cm) mit CH₂Cl₂/Aceton (1:1) als Laufmittel chromatographiert. Das (rote) Eluat wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand aus CH₂Cl₂/Ether umkristallisiert. Man erhält einen orangefarbenen Feststoff, der ¹H-NMR-spektroskopisch als **33** identifiziert wird. Ausb. 107 mg (87%).

* Herrn Professor Dr. O. J. Scherer zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, John Wiley & Sons, New York, 1988.

[2] [2a] Erste Arbeit: J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 428–429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 414–416. - [2b] Übersichten: H. Werner, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1109–1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1077–1089; *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1992**, *40*, 435–444.

[3] [3a] H. Werner, A. Höhn, R. Weinand, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, C15-C19. - [3b] H. Werner, R. Weinand, W. Knaup, K. Peters, H. G. von Schnering, *Organomet.* **1991**, *10*, 3967–3977.

[4] [4a] W. Knaup, Dissertation, Universität Würzburg, 1988. - [4b] Kurzmitteilung: H. Werner, W. Knaup, M. Dziallas, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 277–278; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 248–250.

[5] [5a] G. Erker, W. Frömberg, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 72–73; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 68–69. - [5b] W. Frömberg, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *280*, 343–354.

[6] J. E. Bercaw, D. L. Davies, P. T. Wolczanski, *Organometallics* **1986**, *5*, 443–450.

[7] M. Bochmann, L. M. Wilson, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, *Organomet.* **1988**, *7*, 1148–1154.

[8] [8a] S. G. Feng, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6477–6478. - [8b] J. D. Debad, P. Legzdins, R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, *Organomet.* **1992**, *11*, 6–8.

[9] [9a] W. Knaup, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, 471–489. - [9b] H. Werner, W. Knaup, M. Schulz, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1121–1125.

[10] H. Werner, J. Wolf, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *336*, 397–411.

[11] H. M. M. Shearer, J. D. Sowerby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2629–2632.

[12] F. A. Cotton, S. A. Duraj, C. C. Hinckley, M. Matusz, W. J. Roth, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3080–3083.

[13] M. Al-Talib, I. Jibril, E.-U. Würthwein, J. C. Jochims, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 3365–3373.

[14] [14a] T. Daniel, Dissertation, Universität Würzburg, 1992. - [14b] Kurzmitteilung: T. Daniel, M. Müller, H. Werner, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3118–3120.

[15] [15a] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348. - Siehe auch: [15b] T. Bartik, T. Himmler, H.-G. Schulte, K. Seevogel, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *272*, 29–41. - [15c] T. Bartik, T. Himmler, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *293*, 343–351.

[16] [16a] H. Werner, M. A. Esteruelas, U. Meyer, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 11–15. - [16b] M. A. Esteruelas, E. Sola,

- L. A. Oro, H. Werner, U. Meyer, *J. Mol. Catal.* **1989**, *53*, 43–52. — ^[16c] H. Werner, U. Meyer, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2097–2107. — ^[16d] A. Andriollo, M. A. Esteruelas, U. Meyer, L. A. Oro, R. A. Sánchez-Delgado, E. Sola, C. Valero, H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7431–7437. — ^[16e] U. Meyer, H. Werner, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 697–702. — ^[16f] M. Aracama, M. A. Esteruelas, F. J. Lahoz, J. A. Lopez, U. Meyer, L. A. Oro, H. Werner, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 288–293. — ^[16g] M. A. Esteruelas, F. J. Lahoz, J. A. Lopez, L. A. Oro, C. Schlünken, C. Valero, H. Werner, *Organomet.* **1992**, *11*, 2034–2043. — ^[16h] H. Werner, T. Daniel, O. Nürnberg, W. Knaup, U. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 229–235.
- ^[17] T. Daniel, O. Nürnberg, H. Werner, Manuskript in Vorbereitung.
- ^[18] Beispiele: ^[18a] M. Kilner, C. Midcalf, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 292–297. — ^[18b] M. J. Doyle, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin, J. McMeeking, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1494–1501. — ^[18c] E. Cetinkaya, A. W. Johnson, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin, K. W. Muir, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1236–1243. — ^[18d] B. Cetinkaya, M. F. Lappert, J. McMeeking, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1975–1982. — ^[18e] E. W. Abel, C. A. Burton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, *42*, 1697–1699. — ^[18f] I. A. Latham, G. J. Leigh, G. Huttner, I. Jibril, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 377–383. — ^[18g] G. Erker, W. Frömberg, C. Krüger, E. Raabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2400–2405.
- ^[19] Übersicht: M. Kilner, *Adv. Organomet. Chem.* **1972**, *10*, 115–198.
- ^[20] ^[20a] H. Werner, R. Werner, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 721–722; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 683–684. — ^[20b] H. Werner, R. Werner, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3766–3780.
- ^[21] ^[21a] D. R. Robertson, T. A. Stephenson, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *142*, C31–C34. — ^[21b] F. Faraone, G. A. Loprete, G. Tre-soldi, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *34*, L251–L253. — ^[21c] Y. Hung, W.-J. Kung, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 457–463.
- ^[22] E.-U. Würthwein, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 110–111; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 99–100.
- ^[23] ^[23a] H. Werner, H. Kletzin, A. Höhn, W. Paul, W. Knaup, M. L. Ziegler, O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 227–239. — ^[23b] K. Roder, H. Werner, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 833–840.
- ^[24] H. Werner, T. Daniel, W. Knaup, O. Nürnberg, *J. Organomet. Chem.* **1993**, im Druck.
- ^[25] G. C. Martin, J. M. Boncella, E. J. Wucherer, *Organomet.* **1991**, *10*, 2804–2811.
- ^[26] W. Rigby, P. M. Bailey, J. A. McCleverty, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 371–381.
- ^[27] P. Kreutzer, C. Weis, H. Boehme, T. Kemmerich, W. Beck, C. Spencer, R. Mason, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1972**, *27*, 745–747.
- ^[28] H. Werner, S. Stahl, W. Kohlmann, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, 285–298.
- ^[29] ^[29a] M = Rh: H. Werner, J. Wolf, U. Schubert, K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, 327–356. — ^[29b] M = Ir: H. Werner, A. Höhn, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *272*, 105–113.
- ^[30] ^[30a] H. Bock, R. Damm, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1961–1970. — ^[30b] G. Tennant in *Comprehensive Organic Chemistry* (Hrsg.: D. Barton, D. Ollis), Pergamon, Oxford **1979**, Vol. 2, S. 385–527.
- ^[31] A. Höhn, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *382*, 255–272.
- ^[32] ^[32a] H. Werner, K. Roder, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, C38–C42. — ^[32b] K. Roder, Dissertation, Universität Würzburg, **1987**.
- ^[33] H. Werner, H. Kletzin, K. Roder, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 401–417.
- ^[34] M. Schulz, S. Stahl, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 469–479.

[129/93]