

Studien zur C–H-Aktivierung, X^[1]

Synthese von Alkyl(carbonyl)hydrido- und Allylhydrido-Osmiumkomplexen durch Metall-initiierte Fragmentierung von primären Alkoholen und Olefinen[☆]

Ulrich Wecker^a, Helmut Werner^{*a}, Karl Peters^b und Hans-Georg von Schnering^b

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

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstr. 1, D-70506 Stuttgart

Eingegangen am 14. Januar 1994

Key Words: Osmium(II) complexes / Alkyl(carbonyl)hydrido complexes / Allylhydrido complexes / Fragmentation, metal-initiated / C–H Activation

Studies on C–H Activation, X^[1]. – Synthesis of Alkyl(carbonyl)hydrido- and Allylhydridoosmium Complexes by Metal-initiated Fragmentation of Primary Alcohols and Olefins^{*}

The reaction of [(Mes)OsCl₂]_n (**1**) with RCH₂OH/NaOH in the presence of propene leads to complete fragmentation of the primary alcohol and formation of the alkyl(carbonyl)hydrido complexes [(Mes)OsH(R)(CO)] (**2–7**). The corresponding chloro derivatives [(Mes)OsCl(R)(CO)] (**8–13**) are obtained either by H/Cl exchange from **2–7** and CCl₄ or on treatment of [(Mes)OsR₂(CO)] (**16–21**) with HCl at –78°C. The carbonylosmium(II) compound [(Mes)Os(CO)Cl₂] (**15**) reacts with *i*C₄H₉MgI to give a mixture of [(Mes)Os(*i*C₄H₉)₂(CO)] (**21**), [(Mes)OsI(*i*C₄H₉)(CO)] (**22**), and [(Mes)Os(CO)I₂] (**23**), whereas the reaction of **15** with C₆H₁₁CH₂MgBr yields [(Mes)Os(CH₂C₆H₁₁)₂(CO)] (**24**), the olefin complex [(Mes)Os(CH₂=C₆H₁₀)(CO)] (**25**), and [(Mes)OsH(Br)(CO)]

(**26**). The alkylhydridoosmium(II) compound [(Mes)OsH(CH₂C₆H₁₁)(CO)] (**28**) is obtained from the chloro derivative **27** and Mg/Hg/C₂H₅OH. Treatment of **1** with *i*C₃H₇OH/NaOH and propene or isobutene affords the η³-allylhydrido complexes [(Mes)OsH(η³-2-RC₃H₄)] (**31**, **32**) in about 85% yield, while the reaction of **1** with *i*C₃H₇OH/NaOH and *tert*-butylethene gives [(Mes)Os(CH₂=CHtC₄H₉)₂] (**35**). The X-ray structural analysis of [(Mes)OsH(η³-2-CH₃C₃H₄)] (**34**), which like the corresponding η³-allylchloro compound **33** is formed from the η³-allylhydrido complex **31** or **32** and CCl₄, reveals a half sandwich-type structure with an *exo* arrangement of the methallyl ligand.

Bei der Suche nach einfachen Darstellungsmethoden für Aren(olefin)osmium(0)-Komplexe, mit denen wir C–H-Aktivierungsreaktionen durchführen wollten^[2], hatten wir kürzlich die Reaktivität von [(Mes)OsCl₂]_n (**1**, Mes = 1,3,5-Me₃C₆H₃) gegenüber Olefinen und Alkoholen studiert. Die Verbindung [(Mes)Os(C₂H₄)₂] ist in einer Eintopfsynthese aus **1** und Na₂CO₃/C₂H₅OH unter Ethen-Atmosphäre zugänglich^[3], während sich bei Verwendung von Propen an Stelle von Ethen neben [(Mes)OsH(CH₃)(CO)]^[2] die Allylchloroosmium(II)-Verbindung [(Mes)OsCl(η³-C₃H₅)] bildet^[4]. Die Umsetzung von **1** mit Na₂CO₃/C₂H₅OH und 3,3-Dimethyl-1-buten (*tert*-Butylethen) liefert als einziges metallorganisches Produkt den Carbonylhydridomethyl-Komplex **2**, der ebenfalls bei der Photolyse von [(Mes)OsH₂(CO)] oder [(Mes)Os(CO)₂] in einer CH₄-Matrix entsteht^[2]. Durch Markierungsexperimente unter Verwendung von C₂H₅OD und C₂D₅OD konnte gezeigt werden, daß die drei Nicht-Aren-Liganden H, CH₃ und CO aus dem Ethanol stammen und das Olefin bei der Bildung von **2** als H₂-Akzeptor wirkt^[4]. Interessanterweise ist eine Ausbeutesteigerung an **2** festzustellen, wenn bei der Reaktion von **1** statt Na₂CO₃ als Base NaOH eingesetzt wird.

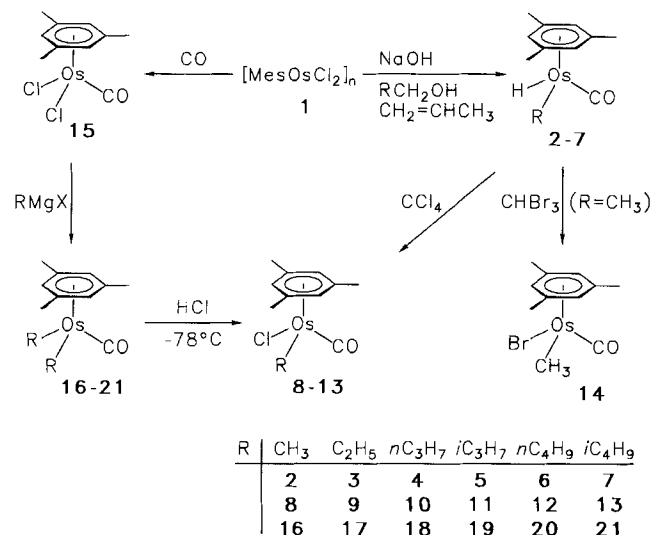
Vor dem Hintergrund dieser Beobachtung haben wir uns gefragt, ob durch eine Metall-initiierte Fragmentierung primärer Alkohole RCH₂OH auf einfache Weise auch andere Alkyl(carbonyl)hydrido-Komplexe des Typs [(Mes)OsH(R)(CO)] zugänglich sind. Es lag uns außerdem daran herauszufinden, ob durch Variation der Reaktionsbedingungen (Verwendung verschiedener Olefine) auch eine Spaltung des Olefins durch C–H-Aktivierung gelingt. Die vorliegende Arbeit informiert über das Ergebnis dieser Bemühungen.

Synthese der Komplexe [(Mes)OsH(R)(CO)] und [(Mes)OsX(R)(CO)]

Die Umsetzung von **1** mit primären Alkoholen RCH₂OH und NaOH in Gegenwart von Propen führt bei 70°C praktisch quantitativ zu den Alkyl(carbonyl)hydridoosmium(II)-Komplexen **2–7** (Schema 1). Ein Reaktionsprodukt mit Propen als Ligand wird nicht beobachtet. Die Verwendung von NaOH (oder KOH) statt Na₂CO₃ ist für das Erreichen einer hohen Ausbeute wichtig. Führt man die Umsetzung in Gegenwart von Ethen und nicht von Propen durch, so ist als Nebenprodukt die Verbindung [(Mes)Os(C₂H₄)₂]^[3]

nachweisbar. Das Produktverhältnis von $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ und $[(\text{Mes})\text{OsH}(\text{CH}_3)(\text{CO})]$ ^[2] ist umgekehrt wie bei der Reaktion von **1** mit $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und Ethen, bei der der Bis(ethen)-Komplex gegenüber dem Hydridomethylmetall-Derivat deutlich überwiegt^[4].

Schema 1



Die Verbindungen **2–7** sind hellgelbe, niedrig schmelzende Feststoffe oder Öle, die sich in allen gängigen organischen Solvenzien gut lösen und ziemlich luftempfindlich sind. Im Gegensatz zu den entsprechenden Trimethylphosphan-Komplexen $[(\text{Ar})\text{OsH}(\text{R})(\text{PMe}_3)]$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_6$, Mes; $\text{R} = \text{Alkyl}$), die bei Chromatographie an Al_2O_3 mit Benzol als Laufmittel die jeweiligen Hydridophenyl-Derivate $[(\text{Ar})\text{OsH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PMe}_3)]$ liefern^[5,6], können die Verbindungen **2–7** ohne Alkyl/Phenyl-Austausch mit Benzol chromatographiert werden. Sie lassen sich auch durch Sublimation im Hochvakuum reinigen.

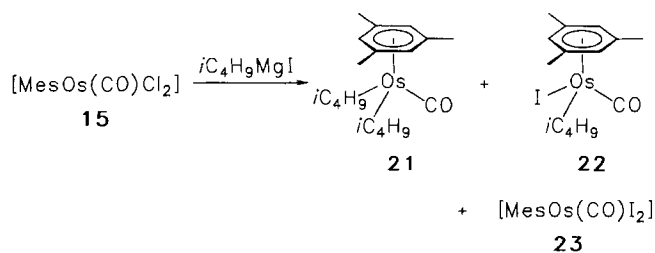
Sowohl die IR- als auch die NMR-spektroskopischen Daten von **2–7** bestätigen die in Schema 1 angegebene pseudo-oktaedrische Struktur. Die IR-Spektren zeigen neben einer intensiven $\nu(\text{CO})$ -Bande bei $1940\text{--}1950\text{ cm}^{-1}$ eine schwächere Os–H-Valenzschwingung bei $2060\text{--}2080\text{ cm}^{-1}$, die in den Raman-Spektren erwartungsgemäß intensitätsstärker ist. In diesen findet man im längerwelligen Bereich auch Banden für die Os–CO, Os–Mesitylen- und Os–Alkyl-Schwingungen, wobei es sich zeigt, daß die unterschiedliche Länge der Alkylreste keinen signifikanten Einfluß auf die Lage der Osmium-Ligand-Schwingung hat. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erscheint im Hochfeldbereich das charakteristische Signal für den Hydridliganden bei δ ca. -10.5 . Ähnlich wie bei dem (Hexamethylbenzol)osmium-Komplex $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{OsH}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{CO})]$ ^[7] ist eine Diastereotopie für die OsCH_2 -Protonen der Alkylgruppen in den Spektren von **3, 4** und **6** zu beobachten. Insgesamt findet man die Resonanzen der Alkylprotonen von **2–7** im erwarteten Bereich von δ ca. $1\text{--}2$, wobei die Signale meist eine Multiplettstruktur aufweisen.

Im Hinblick auf den Mechanismus der Reaktion von **1** mit $\text{NaOH}/\text{RCH}_2\text{OH}$ und Propen nehmen wir an, daß die

Alkoholfragmentierung ähnlich verläuft, wie es von uns bereits für das System $1/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ formuliert worden ist^[4]. Als Intermediat wird vermutlich ein Hydridopropen-Komplex $[(\text{Mes})\text{OsHCl}(\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]$ gebildet, der mit dem Alkoholat-Anion unter Ligandenaustausch (Cl^- gegen OR^-) reagiert. Über $[(\text{Mes})\text{OsH}(\text{OCH}_2\text{R})(\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]$ könnte als weitere Zwischenstufe eine $\text{Os}(\eta^2\text{-O}=\text{CHR})$ -Verbindung entstehen, die nach intramolekularer Umlagerung das Molekülfragment $[\text{OsH}(\text{R})(\text{CO})]$ liefert. Einen ähnlichen Verlauf der durch $[\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{PEtPh}_2)_3]$ initiierten Dehydrierung von Methanol macht eine kürzlich erschienene Ab-initio-MO-Studie wahrscheinlich^[8].

Mit CCl_4 und CHBr_3 reagieren die aus **1** gebildeten Alkylhydrido-Komplexe unter Spaltung der Os–H-Bindung und Bildung der entsprechenden Alkylhalogenosmium(II)-Verbindungen $[(\text{Mes})\text{OsX}(\text{R})(\text{CO})]$ (**8–14**) (Schema 1). Die Ausbeute ist praktisch quantitativ. Die Alkylchloro-Derivate **8–13** sind ebenfalls durch Einleiten von HCl -Gas in eine auf -78°C gekühlte Dichlormethan-Lösung der Dialkylsmium(II)-Komplexe $[(\text{Mes})\text{OsR}_2(\text{CO})]$ (**16–21**) zugänglich, die ihrerseits bei Umsetzungen von $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})\text{Cl}_2]$ (**15**) mit Alkyl-Grignardreagenzien entstehen. Während wir über die Synthese von **16–20** schon berichtet haben^[9], ist die Diisobutyl-Verbindung **21** neu. Sie bildet sich in geringer Menge bei Einwirkung einer etherischen Lösung von $i\text{C}_4\text{H}_9\text{MgI}$ auf **15** (siehe Schema 2) und kann von den als Hauptprodukte erhaltenen Verbindungen $[(\text{Mes})\text{OsI}(i\text{C}_4\text{H}_9)(\text{CO})]$ (**22**) und $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})\text{I}_2]$ (**23**) chromatographisch abgetrennt werden. Aus **21** und HCl entsteht mit 95% Ausbeute der Alkylchloro-Komplex **13**. Im Unterschied zu den Hydrido-Verbindungen **2–7** sind die Halogeno-Derivate **8–14** nur mäßig luftempfindliche Feststoffe, die sich wenig in Hexan, jedoch gut in CH_2Cl_2 , Benzol und Toluol lösen. Von den spektroskopischen Daten ist hervorzuheben, daß in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren für die Protonen der OsCH_2 -Gruppen von **9, 10, 12** und **13** jeweils zwei Signale zu beobachten sind und in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren das Signal des Metall-gebundenen Kohlenstoffatoms der jeweiligen Alkylgruppen nach höherem Feld verschoben ist. Im Raman-Spektrum von **9** erscheinen die Banden der CO-, Os–Ethyl- und Os–Mesitylen-Schwingung bei nahezu den gleichen Wellenzahlen wie für $[(\text{Mes})\text{OsI}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO})]$ ^[9], was darauf hinweist, daß der Halogenligand nur einen sehr geringen Einfluß auf die Bindungsstärke des Metalls zu den CO- und Alkyl-Gruppen sowie zu dem Sechsring hat.

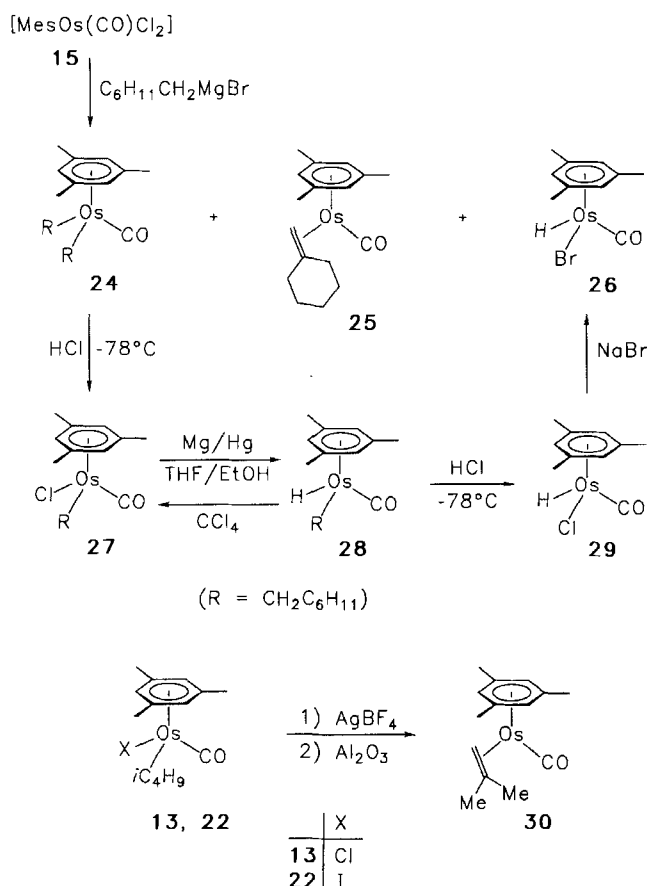
Schema 2



(Cyclohexylmethyl)- und (Methylencyclohexan)osmium-Verbindungen

Im Gegensatz zur Reaktion von **15** mit iC_4H_9MgI , bei der neben **21** und **23** der Monoalkyl-Komplex **22** entsteht, erhält man bei der Umsetzung von **15** mit $C_6H_{11}CH_2MgBr$ außer dem erwarteten Produkt $[(Mes)Os(CH_2C_6H_{11})_2(CO)]$ (**24**) die Carbonyl(olefin)osmium(0)-Verbindung $[(Mes)Os(CH_2=C_6H_{10})(CO)]$ (**25**) und das Bromohydrido-Derivat $[(Mes)OsH(Br)(CO)]$ (**26**) (Schema 3). Die Trennung gelingt durch Säulenchromatographie. Der Olefin-Komplex **25** ist ein blaßgelber Feststoff, der in seinen Eigenschaften den schon früher beschriebenen Verbindungen $[(Mes)Os(C_2H_4)(CO)]$ ^[3] und $[(Mes)Os(CH_2=CHR)(CO)]$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$)^[9] ähnelt. Ein Analogon von der Zusammensetzung $[(Mes)Os(CH_2=CMe_2)(CO)]$ (**30**) ist nach der von uns entwickelten $AgBF_4/Al_2O_3$ -Methode ausgehend von **13** oder **22** in mehr als 90proz. Ausbeute erhältlich (Schema 3). Die ¹H-NMR-Spektren von **25** und **30** zeigen zwei Signale für die olefinischen CH_2 -Protonen, was auf deren unterschiedliche Entfernung zum Metall (inner- und outer-Position) hinweist.

Schema 3



Einige Folgereaktionen des Bis(cyclohexylmethyl)-Komplexes **24** sind in Schema 3 zusammengefaßt. Bei Einwirkung von HCl auf eine CH_2Cl_2 -Lösung von **24** entsteht bei $-78^\circ C$ die Alkylchloro-Verbindung **27**, die mit Magnesiumamalgam in THF/Ethanol in fast quantitativer Ausbeute zu dem Alkylhydrido-Komplex **28** reagiert. Die Reaktion

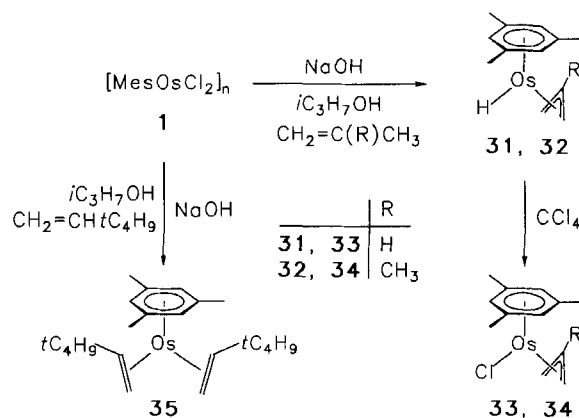
von **28** mit CCl_4 führt zu **27** zurück. Ebenso wie die vergleichbaren Hydridoosmium(II)-Verbindungen **2–7** ist **28** ein hellgelber, luftempfindlicher und niedrig schmelzender Feststoff, der im Hochvakuum unzersetzt sublimierbar ist.

Die Umsetzung von **28** mit HCl führt, ähnlich wie diejenige von **24**, zur Spaltung der Osmium-Alkyl-Bindung und zur Bildung des Carbonylchlorohydrido-Komplexes **29**, der mit NaBr in Aceton eine Metathesereaktion eingeht und das entsprechende Bromo-Derivat **26** bildet. Die Chlorohydrido-Verbindung **29** war von uns ursprünglich durch Umsetzung von **15** mit Zink und Methanol dargestellt worden^[3]. Unter den Bedingungen der Synthese von **29** aus **28** und HCl läßt sich die Bildung des Dichloro-Komplexes **15** nicht nachweisen.

Allylhydrido-Komplexe aus Olefinen: Ein ungewöhnliches Beispiel einer C–H-Aktivierungsreaktion

Bei Verwendung von 2-Propanol statt *n*-Propanol (siehe Schema 1) führt die Reaktion von **1** mit NaOH und Propen nicht zu einem Alkylhydrido- oder Olefin-Komplex, sondern liefert überraschenderweise mit ca. 85% Ausbeute die η^3 -Allylhydridoosmium(II)-Verbindung $[(Mes)OsH(\eta^3-C_3H_5)]$ (**31**). Mit Isobuten als olefinischer Komponente entsteht der 2-Methallyl-Komplex **32** (Schema 4). Die Stärke der Base und die Art des Alkohols haben offensichtlich einen entscheidenden Einfluß auf den Reaktionsverlauf, da sich bei der Umsetzung von **1** mit Na_2CO_3 und Propen in Ethanol neben **2** das Allylchloro-Derivat $[(Mes)OsCl(\eta^3-C_3H_5)]$ (**33**) bildet^[4]. Die Verbindung **33** kann (ebenso wie **34**) auch durch Reaktion von **31** (bzw. **32**) mit CCl_4 dargestellt werden. Die zu **33** und **34** analogen (Benzol)osmium-Komplexe $[C_6H_6OsCl(\eta^3-C_3H_5)]$ und $[C_6H_6OsCl(\eta^3-2-MeC_3H_4)]$ sind bekannt und wurden durch Einwirkung von Allylquecksilberchloriden auf $[C_6H_6OsCl_2]_n$ synthetisiert^[10].

Schema 4



Die Zusammensetzung der η^3 -Allylhydrido-Komplexe **31** und **32**, welche farblose, luftempfindliche und im Hochvakuum sublimierbare Feststoffe sind, ist durch Elementaranalysen und Massenspektren gesichert. Die NMR-Daten lassen erkennen, daß **31** und **32** ebenso wie die strukturverwandten Iridiumverbindungen $[C_5Me_5IrH(\eta^3-C_3H_4R)]$ ($R = H, CH_3$)^[11] einen starren, auch in Lösung nicht um

die Os–C₃H₄R-Bindungsachse rotierenden Allyl-Liganden besitzen. Charakteristisch ist neben der Hochfeldresonanz für das metallgebundene Proton bei $\delta = -11.10$ (**31**) bzw. -11.32 (**32**), die durch Kopplung mit einem Satz der α -Allylprotonen in ein Triplett aufgespalten ist, das Auftreten von jeweils zwei Signalen bei $\delta = 2.69$ und 2.33 (**31**) bzw. 2.91 und 2.64 (**32**) für die *syn*- und *anti*-Protonen der CH₂-Allylgruppen. Die ¹³C-NMR-Spektren von **31** und **32** zeigen zwei Signale für die koordinierten allylischen Kohlenstoffatome, deren chemische Verschiebungen denen der oben erwähnten η^3 -Allylhydrido-iridium-Komplexe sehr ähnlich sind^[11].

Mechanistisch könnte die Bildung der Verbindungen **31** und **32** analog verlaufen wie diejenige der Alkylhydrido-Komplexe **2**–**7**. Denkbar wäre nach Aufbrechen der oligomeren^[3] oder polymeren^[6] Struktur von **1** das Auftreten einer Chlorohydrido- oder Alkoxyhydridometall-Zwischenstufe [(Mes)OsH(X)(CH₂=C(R)CH₃)] (X = Cl, OiC₃H₇), aus der unter Abspaltung von HX das 16-Elektronen-Teilchen [(Mes)Os(CH₂=C(R)CH₃)] entstehen könnte. Aus diesem sollte sich dann durch intramolekulare C–H-Aktivierung, ähnlich wie dies für [Fe(CO)₃(CH₂=CHCH₃)]^[12], [C₅Me₅Re(CO)(CH₂=CHCH₃)]^[13] oder für Olefiniridium-Verbindungen mit einer 16-Elektronen-Konfiguration des Metalls^[1,14] bekannt ist, der η^3 -Allylhydrido-Komplex bilden.

Die Erkenntnis, daß der Hydridligand in **31** und **32** tatsächlich aus dem Olefin (Propen bzw. Isobuten) und nicht aus dem Alkohol stammt, läßt sich experimentell durch den Einsatz von *i*C₃D₇OD und NaOD belegen. In diesem Fall ist kein Einbau von Deuterium in den isolierten Komplex nachweisbar, d.h. es entsteht ausschließlich [(Mes)OsH(η^3 -C₃H₄R)] (R = H, CH₃). Im Gegensatz zur Bildung von **2** aus **1**, Na₂CO₃/C₂H₅OH und CH₂=CH*t*C₄H₉^[4] scheidet damit der Alkohol als Hydridquelle aus.

Die Allylchloro-Komplexe **33** und **34**, von denen der erste bereits auf einem anderen Weg dargestellt wurde^[4], sind gelbe, weitgehend luftstabile Feststoffe, die sich in CH₂Cl₂ und Benzol gut, in Hexan dagegen schlecht lösen. Überraschend weit nach tiefem Feld verschoben ist die Resonanz des quartären C-Atoms des Methallyl-Liganden von **34**, was auf eine verstärkte Wechselwirkung der C₃-Einheit mit dem Metall hinweisen könnte. Im ¹H-NMR-Spektrum von **34** erscheinen die Signale der CH₂-Protonen als Singulets, d.h. es tritt ebenso wie im Fall von **32** und **33** keine geminale Kopplung zwischen den *syn*- und den *anti*-Protonen ein.

Die Frage, ob die zentrale Gruppe C–R des Allyl-Liganden in **33** und **34** (und wahrscheinlich auch in **31** und **32**) in Richtung zum Metall (*endo*-Stellung) oder weg vom Metall (*exo*-Stellung) angeordnet ist, wurde durch die Kristallstrukturanalyse von **34** beantwortet. Wie Abb. 1 zeigt, liegt das *exo*-Isomer vor, das ebenso wie bei vergleichbaren Allyl(cyclopentadienyl)-Komplexen^[15] offensichtlich sterisch bevorzugt ist. Die Allylgruppe ist symmetrisch an das Zentralatom gebunden, wobei die Os–C-Bindungsabstände nur wenig differieren. Bei zahlreichen anderen η^3 -Allyl-Metallverbindungen wird ein kürzerer Abstand vom Metall zum

zentralen, β -ständigen Allyl-C-Atom gefunden^[13a,15b,16,17]. Das Kohlenstoffatom C13 ist aus der Ebene [C10,C11,C12] ganz leicht (um 4.5°) in Richtung zum Osmium abgewinkelt.

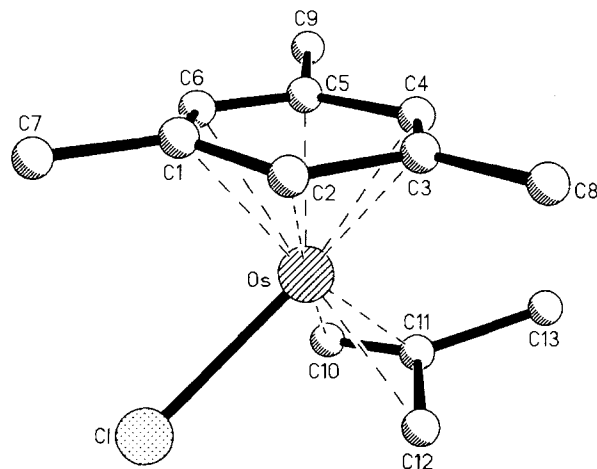


Abb. 1. Struktur von **34** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Os–C1 2.275(5), Os–C2 2.227(5), Os–C3 2.163(4), Os–C4 2.181(5), Os–C5 2.172(5), Os–C6 2.228(5), Os–C10 2.169(5), Os–C11 2.166(5), Os–C12 2.167(5), Os–C1 2.409(1), C10–C11 1.387(8), C11–C12 1.419(8), C11–C13 1.512(9); Cl–Os–C10 84.2(2), Cl–Os–C11 102.2(2), Cl–Os–C12 84.1(8), C10–C11–C12 115.7(5), C10–C11–C13 123.4(5), C12–C11–C13 120.7(5), C10–Os–C11 37.3(2), C11–Os–C12 38.2(2), C10–Os–C12 66.4(2)

Die symmetrische Koordination der C₄H₇-Einheit in **34** spiegelt sich auch in den nahezu identischen Bindungswinkeln Cl–Os–C10 und Cl–Os–C12 (84.2 bzw. 84.1°) sowie C10–Os–C11 und C11–Os–C12 (37.3 bzw. 38.2°) wider. Der Winkel C10–C11–C12 von 115.7(5)° entspricht einer sp²-Hybridisierung des Kohlenstoffatoms C11 und ist demjenigen in der strukturverwandten Rutheniumverbindung [C₃H₅Ru(η^3 -*exo*-2-C₃H₄CH₃)(CO)] mit 117.9(4)° recht ähnlich^[15b]. Bemerkenswerterweise sind die C–C-Bindungslängen des π -gebundenen Allyl-Liganden in **34** nicht gleich und unterscheiden sich um ca. 0.03 Å. Ein ähnlicher Unterschied in den C–C-Abständen der Allylgruppe tritt auch in [{ η^3 -C₆Me₆(CH₂CH=CH₂)}Ru(η^3 -*exo*-C₃H₅)(CO)] auf^[16].

Obwohl der Mesitylenring planar ist, unterscheiden sich die Bindungslängen Os–C1 bis Os–C6 um bis zu 0.1 Å. Die größeren Abstände von Osmium zu C1, C2 und C6 werden dabei gegenüber von der Allylgruppe gefunden, was wahrscheinlich auf den stärkeren *trans*-Einfluß des Methallyl- im Vergleich zum Chloro-Liganden zurückzuführen ist. Der Os–Cl-Abstand beträgt 2.409(1) Å und entspricht damit der Erwartung^[18].

Die Reaktion von **1** mit NaOH/*i*C₃H₇OH und *tert*-Butylethen führt nicht zu einem Alkyl- oder Allyl-, sondern zu dem Bis(olefin)-Komplex [(Mes)Os(CH₂=CH*t*C₄H₉)₂] (**35**). Dieses Ergebnis ist insofern bemerkenswert, als die mit **1** strukturell vergleichbare Iridiumverbindung [{CH₂(C₅H₄)₂}(IrBr₂)₂]_n mit Na₂CO₃/C₂H₅OH und *tert*-Butylethen unter C–H-Bindungsspaltung zu dem zweifach Vinyl-verbrückten Zweikernkomplex [{CH₂(C₅H₄)₂}Ir₂(μ -CH=CH*t*C₄H₉)₂] reagiert^[19]. Die Verbindung **35** ist ein luftempfindliches, bei

Raumtemperatur sublimierbares gelbes Öl, das sich bereits bei 56°C zersetzt und dessen spektroskopische Daten weitgehend denen von $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^{[3]}$ und anderen Bis(olefin)osmium(0)-Komplexen entsprechen^[20].

Fazit

Die vorliegenden Untersuchungen haben gezeigt, daß nicht nur Ethanol, sondern auch andere primäre Alkohole RCH_2OH bei Umsetzung mit $[(\text{Mes})\text{OsCl}_2]_n$ (**1**) in Gegenwart einer Base und eines Olefins vollständig in R, H, CO und H_2 fragmentiert werden können. Die Fragmente R, H, und CO bleiben dabei am Metall koordiniert, so daß in einer Eintopfreaktion aus der leicht zugänglichen Ausgangssubstanz **1** Alkyl(carbonyl)hydrido-Komplexe entstehen. Auf ähnliche Weise sind durch Alkoholspaltung auch andere Osmiumverbindungen mit der Baueinheit $[\text{OsH}(\text{R})(\text{CO})]$, die jedoch *keinen* Arenliganden haben, erhältlich^[21].

Das zweite bemerkenswerte Resultat dieser Arbeit ist, daß mit Hilfe von **1** terminale Olefine wie Propen oder Isobuten nahezu quantitativ in einen Allyl- und einen Hydrid-Liganden zerlegt werden können. Obwohl schon eine Reihe von η^3 -Allylhydridometall-Komplexen beschrieben worden sind^[11,12,13,22], stellen **31** und **32** die ersten Vertreter von Halbsandwichverbindungen des Typs $[(\text{Aren})\text{MH}(\eta^3\text{-allyl})]$ dar. Für die Umwandlung von Propen in eine Allylgruppe scheint neben Osmium auch das leichtere Homologe Ruthenium geeignet zu sein, wie die kürzlich gelungene Synthese von $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ru}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]$ aus $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{RuCl}_2]_2$, $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ und Propen^[17e], von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ aus $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RuBr}_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$ und Propen^[23] sowie von $[\text{RuH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PMetBu}_2)_2]$ aus $[\text{RuH}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PMetBu}_2)_2]$, $t\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ und Propen belegt^[24].

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (SFB 347), dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Degussa AG* für die Unterstützung unserer Arbeiten, dem Fonds insbesondere für ein Doktorandenstipendium (für U. Wecker). Unser Dank gilt außerdem Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich für die Aufnahme der Massenspektren, Frau A. Burger und Herrn C. P. Kneis für die Durchführung der Elementaranalysen, Frau R. Schedl und Frau M.-L. Schäfer für DTA- und NMR-Messungen und ganz besonders Herrn Dr. T. Polzer für die Aufnahme der Raman-Spektren.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon und in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen $[(\text{Mes})\text{OsCl}_2]_n$ (**1**)^[3], $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})\text{Cl}_2]$ (**15**)^[3] und $[(\text{Mes})\text{OsR}_2(\text{CO})]$ (**16–20**)^[9] wurden nach Literaturangabe hergestellt. – Schmelz- und Zersetzungspunkte: DTA. – IR: Perkin-Elmer 1420. – Raman: Spectra Physics 2025 mit Krypton-Laser. – NMR: Bruker AMX 400. – MS: Finnigan 90 MAT und 8200 MAT (70 eV); Angaben stets bezogen auf ¹⁹²Os.

1. *Darstellung von $[(\text{Mes})\text{OsH}(\text{R})(\text{CO})]$ (**2–7**):* Eine Suspension von 200 mg (0.26 mmol für $n = 2$) **1** in 20 ml RCH_2OH ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{C}_3\text{H}_7, i\text{C}_3\text{H}_7, n\text{C}_4\text{H}_9, i\text{C}_4\text{H}_9$) wird unter Rühren mit 400 mg (10 mmol) NaOH versetzt und während 1 h mehrmals mit Propen begast. Nach Abkühlen und Entfernen des Solvens i. Vak. wird der Rückstand fünfmal mit je 10 ml Hexan extrahiert. Die

vereinigten Extrakte werden filtriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Das Rohprodukt wird in 2–3 ml Benzol gelöst, und die Lösung wird an Al_2O_3 (basisch, Akt.-Stufe III) chromatographiert. Mit Hexan/Benzol (1:1) eluiert man eine gelbe Zone, aus der nach Entfernen des Laufmittels i. Vak. ein hellgelber, mikrokristalliner Feststoff isoliert wird. Eine Reinigung durch Hochvakuumsublimation ($50^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-5}$ mbar) ist möglich, in den meisten Fällen jedoch nicht nötig. Ausb. 92–98%. Für IR- und NMR-Daten von **2** siehe Lit.^[4].

3: Schmp. 50°C. – MS, m/z (%): 370 (7) $[\text{M}^+]$, 369 (1) $[\text{M}^+ - \text{H}]$, 341 (13) $[\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5 \text{ und/oder } \text{M}^+ - \text{H} - \text{CO}]$, 340 (72) $[\text{M}^+ - \text{H} - \text{C}_2\text{H}_5]$, 312 (37) $[(\text{Mes})\text{Os}^+]$. – IR (Hexan): $\nu(\text{OsH}) = 2064$, $\nu(\text{CO}) = 1945 \text{ cm}^{-1}$. – Raman (CH_2Cl_2): $\nu(\text{OsH}) = 2063$, $\nu(\text{CO}) = 1923$, $\nu(\text{Os}-\text{CO}) = 550$, $\nu(\text{Os}-\text{C}_2\text{H}_5) = 526$, $\nu(\text{Os}-\text{Mes}) = 323 \text{ cm}^{-1}$. – ¹H-NMR (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 4.55$ (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 1.93 (s, 9H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 1.92 (m, 4H, 1H von OsCH_2 und CH_2CH_3), 1.74 (m, 1H, 1H von OsCH_2), -10.54 (s, 1H, OsH). – ¹³C-NMR (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 187.8$ (s, CO), 104.8 (s, CCH_3 von Mes), 83.4 (s, CH von Mes), 27.1 (s, CH_2CH_3), 19.6 (s, CCH_3 von Mes), -17.5 (s, OsCH_2CH_3). – $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OOs}$ (368.5): ber. C 39.12, H 4.92; gef. C 39.38, H 4.95.

4: Schmp. 58°C. – MS, m/z (%): 384 (9) $[\text{M}^+]$, 383 (2) $[\text{M}^+ - \text{H}]$, 355 (5) $[\text{M}^+ - \text{H} - \text{CO}]$, 341 (29) $[\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7]$, 340 (100) $[\text{M}^+ - \text{H} - \text{C}_3\text{H}_7]$, 312 (37) $[(\text{Mes})\text{Os}^+]$. – IR (Hexan): $\nu(\text{OsH}) = 2068$, $\nu(\text{CO}) = 1945 \text{ cm}^{-1}$. – Raman (CH_2Cl_2): $\nu(\text{OsH}) = 2064$, $\nu(\text{CO}) = 1920$, $\nu(\text{Os}-\text{CO}) = 551$, $\nu(\text{Os}-\text{C}_3\text{H}_7) = 520$, $\nu(\text{Os}-\text{Mes}) = 321 \text{ cm}^{-1}$. – ¹H-NMR (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 4.54$ (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 1.95 (m, 1H von OsCH_2), 1.92 (s, 9H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 1.91 (m, 1H von OsCH_2), 1.83 und 1.75 (beides m, je 1H von CH_2CH_3), 1.20 [dd, $J(\text{HH}) = 7.0$ und 7.2 Hz, 3H, CH_2CH_3], -10.50 (s, 1H, OsH). – ¹³C-NMR (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 187.6$ (s, CO), 104.7 (s, CCH_3 von Mes), 83.4 (s, CH von Mes), 35.6 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 21.4 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 19.6 (s, CCH_3 von Mes), -6.0 (s, OsCH_2). – $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{OOs}$ (382.5): ber. C 40.82, H 5.27; gef. C 41.37, H 5.53.

5: Schmp. 64°C. – MS, m/z (%): 384 (11) $[\text{M}^+]$, 383 (3) $[\text{M}^+ - \text{H}]$, 355 (4) $[\text{M}^+ - \text{H} - \text{CO}]$, 341 (40) $[\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7]$, 340 (100) $[\text{M}^+ - \text{H} - \text{C}_3\text{H}_7]$, 312 (41) $[(\text{Mes})\text{Os}^+]$. – IR (Hexan): $\nu(\text{OsH}) = 2075$, $\nu(\text{CO}) = 1942 \text{ cm}^{-1}$. – Raman (CH_2Cl_2): $\nu(\text{OsH}) = 2072$, $\nu(\text{CO}) = 1922$, $\nu(\text{Os}-\text{CO}) = 549$, $\nu(\text{Os}-\text{C}_3\text{H}_7) = 521$, $\nu(\text{Os}-\text{Mes}) = 322 \text{ cm}^{-1}$. – ¹H-NMR (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 4.53$ (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 2.15 und 1.95 [jeweils d, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, je 3H, $\text{OsCH}(\text{CH}_3)_2$], 1.94 [qq, $J(\text{HH}) = 7.2$ und 7.2 Hz, 1H, OsCH], 1.93 (s, 9H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), -10.76 (s, 1H, OsH). – ¹³C-NMR (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 188.3$ (s, CO), 105.2 (s, CCH_3 von Mes), 83.8 (s, CH von Mes), 38.4 und 37.4 [jeweils s, $\text{OsCH}(\text{CH}_3)_2$], 19.7 (s, CCH_3 von Mes), 0.0 (s, $\text{OsCH}(\text{CH}_3)_2$). – $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{OOs}$ (382.5): ber. C 40.82, H 5.27; gef. C 40.84, H 5.54.

6: Schmp. 57°C. – MS, m/z (%): 398 (9) $[\text{M}^+]$, 397 (2) $[\text{M}^+ - \text{H}]$, 369 (1) $[\text{M}^+ - \text{H} - \text{CO}]$, 341 (17) $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9]$, 340 (100) $[\text{M}^+ - \text{H} - \text{C}_4\text{H}_9]$, 312 (41) $[(\text{Mes})\text{Os}^+]$. – IR (Hexan): $\nu(\text{OsH}) = 2065$, $\nu(\text{CO}) = 1945 \text{ cm}^{-1}$. – ¹H-NMR (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 4.53$ (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 1.92 (s, 9H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 1.87 (m, 3H, 2H und 1H von CH_2), 1.72 (m, 1H von CH_2), 1.55 (m, 2H von CH_2), 1.07 [dd, $J(\text{HH}) = 6.4$ und 6.4 Hz, 3H, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$], -10.50 (s, 1H, OsH). – ¹³C-NMR (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 187.6$ (s, CO), 104.7 (s, CCH_3 von Mes), 83.4 (s, CH von Mes), 45.2 (s, $\text{OsCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 29.8 (s, $\text{OsCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 19.6 (s, CCH_3 von Mes), 14.4 (s, $\text{OsCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), -9.4 (s, OsCH_2). – $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{OOs}$ (396.5): ber. C 42.41, H 5.59; gef. C 42.73, H 5.85.

7: Schmp. -28°C , Zers.-P. 77°C . – MS, m/z (%): 398 (7) $[\text{M}^+]$, 397 (1) $[\text{M}^+ - \text{H}]$, 341 (18) $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9]$, 340 (100) $[\text{M}^+ - \text{H} - \text{C}_4\text{H}_9]$, 312 (43) $[(\text{Mes})\text{Os}^+]$. – IR (Hexan): $\nu(\text{OsH}) = 2081$, $\nu(\text{CO}) = 1948 \text{ cm}^{-1}$. – ¹H-NMR (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 4.53$ (s, 3H,

$C_6H_3Me_3$), 1.92 [m, 1H von $OsCH_2$ oder $CH(CH_3)_2$], 1.91 (s, 9H, $C_6H_3Me_3$), 1.85 [m, 1H von $OsCH_2$ oder $CH(CH_3)_2$], 1.70 [m, 1H von $OsCH_2$ oder $CH(CH_3)_2$], 1.27 und 1.25 [jeweils d, $J(HH) = 6.4$ Hz, je 3H, $CH(CH_3)_2$], -10.50 (s, 1H, OsH). - ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 187.3$ (s, CO), 104.4 (s, CCH_3 von Mes), 83.7 (s, CH von Mes), 37.4 [s, $CH(CH_3)_2$], 27.8 und 27.1 [jeweils s, $CH(CH_3)_2$], 19.7 (s, CCH_3 von Mes), 3.4 (s, $OsCH_2$). - $C_{14}H_{22}OOs$ (396.5): ber. C 42.41, H 5.59; gef. C 42.79, H 5.68.

2. Darstellung der Verbindungen [(Mes)OsCl(R)(CO)] (8–13)

a) Eine Lösung von 0.26 mmol **2–7** in 5 ml CH_2Cl_2 wird bei Raumtemp. mit 0.2 ml CCl_4 versetzt und 15 min gerührt. Nach Entfernen der leicht flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird der Rückstand in 2 ml Benzol gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (basisch, Akt.-Stufe III) chromatographiert. Mit C_6H_6/CH_2Cl_2 (3:1) eluiert man eine gelbe Fraktion, aus der nach Entfernen des Laufmittels i. Vak. ein gelber, mikrokristalliner Feststoff isoliert wird. Ausb. 92–98%.

b) Durch eine Lösung von 0.25 mmol **16–21** in 5 ml CH_2Cl_2 leitet man bei $-78^\circ C$ 30 s einen Strom von HCl. Nach Erwärmen und Entfernen des Solvens i. Vak. wird der Rückstand aufgearbeitet wie unter a) beschrieben. Ausb. 95–98%. Für IR- und NMR-Daten von **8** siehe Lit.^[25].

9: Schmp. $122^\circ C$ (Zers.). - MS, m/z (%): 404 (17) [M^+], 375 (33) [$M^+ - C_2H_5$], 347 (100) [$M^+ - C_2H_5 - CO$], 341 (17) [$M^+ - CO - Cl$], 340 (14) [$M^+ - C_2H_5 - Cl$], 312 (6) [(Mes)Os $^+$]. - IR (CH_2Cl_2): $\nu(CO) = 1957$ cm^{-1} . - Raman (CH_2Cl_2): $\nu(CO) = 1962$, $\nu(Os-CO) 551$, $\nu(Os-C_2H_5) 520$, $\nu(Os-Mes) 319$, $\nu(Os-Cl) 283$ cm^{-1} . - 1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 4.38$ (s, 3H, $C_6H_3Me_3$), 2.71 [dq, $J(HH) = 10.6$ und 7.6 Hz, 1H von $OsCH_2$], 2.10 [dq, $J(HH) = 10.6$ und 7.6 Hz, 1H von $OsCH_2$], 1.84 [dd, $J(HH) = 7.6$ und 7.6 Hz, 3H, CH_2CH_3], 1.76 (s, 9H, $C_6H_3Me_3$). - ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 182.5$ (s, CO), 107.4 (s, CCH_3 von Mes), 85.1 (s, CH von Mes), 23.5 (s, CH_2CH_3), 18.4 (s, CCH_3 von Mes), -2.5 (s, $OsCH_2$). - $C_{12}H_{17}ClOOs$ (402.9): ber. C 35.77, H 4.25; gef. C 35.85, H 4.29.

10: Schmp. $126^\circ C$ (Zers.). - MS, m/z (%): 418 (16) [M^+], 375 (29) [$M^+ - C_3H_7$], 355 (1) [$M^+ - CO - Cl$], 347 (100) [$M^+ - C_3H_7 - CO$], 340 (15) [$M^+ - C_3H_7 - Cl$], 312 (6) [(Mes)Os $^+$]. - IR (CH_2Cl_2): $\nu(CO) = 1956$ cm^{-1} . - 1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 4.31$ (s, 3H, $C_6H_3Me_3$), 2.70 (m, 1H von $OsCH_2$), 2.06 (m, 1H von CH_2CH_3), 2.02 (m, 1H von $OsCH_2$), 1.71 (s, 9H, $C_6H_3Me_3$), 1.69 (m, 1H von CH_2CH_3), 1.19 [dd, $J(HH) = 7.0$ und 7.0 Hz, 3H, CH_2CH_3]. - ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 182.4$ (s, CO), 107.3 (s, CCH_3 von Mes), 85.2 (s, CH von Mes), 32.5 (s, $CH_2CH_2CH_3$), 20.6 (s, $CH_2CH_2CH_3$), 18.4 (s, CCH_3 von Mes), 8.3 (s, $OsCH_2$). - $C_{13}H_{19}ClOOs$ (416.95): ber. C 37.45, H 4.59; gef. C 37.50, H 4.50.

11: Schmp. $109^\circ C$ (Zers.). - MS, m/z (%): 418 (2) [M^+], 375 (5) [$M^+ - C_3H_7$], 347 (14) [$M^+ - C_3H_7 - CO$], 340 (5) [$M^+ - C_3H_7 - Cl$], 312 (2) [(Mes)Os $^+$]. - IR (CH_2Cl_2): $\nu(CO) = 1956$ cm^{-1} . - 1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 4.32$ (s, 3H, $C_6H_3Me_3$), 3.05 [qq, $J(HH) = 6.9$ und 6.9 Hz, 1H, OsCH], 1.93 und 1.90 [jeweils d, $J(HH) = 6.9$ Hz, je 3H, $OsCH(CH_3)_2$], 1.74 (s, 9H, $C_6H_3Me_3$). - ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 182.2$ (s, CO), 108.2 (s, CCH_3 von Mes), 85.7 (s, CH von Mes), 33.3 und 31.8 [jeweils s, $OsCH(CH_3)_2$], 18.8 (s, CCH_3 von Mes), 8.1 [s, $OsCH(CH_3)_2$]. - $C_{13}H_{19}ClOOs$ (416.95): ber. C 37.45, H 4.59; gef. C 37.16, H 4.46.

12: Schmp. $103^\circ C$ (Zers.). - MS, m/z (%): 432 (1) [M^+], 375 (3) [$M^+ - C_4H_9$], 347 (10) [$M^+ - C_4H_9 - CO$], 340 (3) [$M^+ - C_4H_9 - Cl$], 312 (1) [(Mes)Os $^+$]. - IR (CH_2Cl_2): $\nu(CO) = 1957$ cm^{-1} . - 1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 4.31$ (s, 3H, $C_6H_3Me_3$), 2.70 (m, 1H von $OsCH_2$), 2.05 (m, 1H von $CH_2CH_2CH_3$), 2.02 (m, 1H von $OsCH_2$), 1.71 (s, 9H, $C_6H_3Me_3$), 1.66 (m, 1H von

$CH_2CH_2CH_3$), 1.55 (m, 2H, $CH_2CH_2CH_3$), 1.06 [dd, $J(HH) = 7.3$ und 7.3 Hz, 3H, $(CH_2)_3CH_3$]. - ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 182.2$ (s, CO), 107.1 (s, CCH_3 von Mes), 85.0 (s, CH von Mes), 42.0 (s, $OsCH_2CH_2CH_2CH_3$), 29.1 (s, $OsCH_2CH_2CH_2CH_3$), 18.3 (s, CCH_3 von Mes), 14.4 (s, $OsCH_2CH_2CH_2CH_3$), 5.3 (s, $OsCH_2$). - $C_{14}H_{21}ClOOs$ (431.0): ber. C 39.02, H 4.91; gef. C 39.45, H 5.09.

13: Schmp. $119^\circ C$ (Zers.). - MS, m/z (%): 432 (5) [M^+], 375 (19) [$M^+ - C_4H_9$], 347 (73) [$M^+ - C_4H_9 - CO$], 340 (19) [$M^+ - C_4H_9 - Cl$], 312 (7) [(Mes)Os $^+$]. - IR (CH_2Cl_2): $\nu(CO) = 1958$ cm^{-1} . - 1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 4.43$ (s, 3H, $C_6H_3Me_3$), 2.80 [dd, $J(HH) = 10.9$ und 8.8 Hz, 1H von $OsCH_2$], 1.98 [dd, $J(HH) = 10.9$ und 5.3 Hz, 1H von $OsCH_2$], 1.81 [m, 1H, $CH(CH_3)_2$], 1.77 (s, 9H, $C_6H_3Me_3$), 1.20 und 1.16 [jeweils d, $J(HH) = 6.5$ Hz, je 3H, $CH(CH_3)_2$]. - ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 182.2$ (s, CO), 106.6 (s, CCH_3 von Mes), 84.2 (s, CH von Mes), 36.0 [s, $CH(CH_3)_2$], 27.8 und 26.1 [jeweils s, $CH(CH_3)_2$], 18.5 (s, CCH_3 von Mes), 17.4 (s, $OsCH_2$). - $C_{14}H_{21}ClOOs$ (431.0): ber. C 39.02, H 4.91; gef. C 39.19, H 4.83.

3. Darstellung von [(Mes)OsBr(CH₃)(CO)] (14): Eine Lösung von 50 mg (0.14 mmol) **2** in 5 ml $CHBr_3$ wird 10 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. wird der Rückstand in 2 ml Benzol gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (basisch, Akt.-Stufe III) chromatographiert. Mit Benzol eluiert man eine gelbe Fraktion, aus der nach Einengen i. Vak. ein gelber Feststoff isoliert wird. Ausb. 58 mg (95%); Schmp. $162^\circ C$ (Zers.). - MS, m/z (%): 434 (5) [M^+], 419 (5) [$M^+ - CH_3$], 406 (1) [$M^+ - CO$], 399 (18) [$M^+ - CH_3 - CO$]. - IR (CH_2Cl_2): $\nu(CO) = 1965$ cm^{-1} . - 1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 4.30$ (s, 3H, $C_6H_3Me_3$), 1.77 (s, 9H, $C_6H_3Me_3$), 1.50 (s, 3H, $OsCH_3$). - ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100.6 MHz): $\delta = 181.1$ (s, CO), 106.5 (s, CCH_3 von Mes), 84.1 (s, CH von Mes), 18.7 (s, CCH_3 von Mes), -22.6 (s, $OsCH_3$). - $C_{11}H_{15}BrOOs$ (433.35): ber. C 30.49, H 3.49; gef. C 30.46, H 3.43.

4. Reaktion von [(Mes)Os(CO)Cl₂] (15) mit *i*C₄H₉MgI: Eine Suspension von 205 mg (0.50 mmol) **15** in 10 ml Ether wird bei $0^\circ C$ mit 3.0 ml (0.75 mmol) einer 0.25 M Lösung von *i*C₄H₉MgI versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch noch 15 min gerührt, das überschüssige Grignard-Reagenz durch Zugabe einer Spatelspitze Al_2O_3 zerstört und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in 2 ml C_6H_6/CH_2Cl_2 (1:1) gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (basisch, Akt.-Stufe III) chromatographiert. Mit Hexan eluiert man eine gelbe Zone, aus der man nach Entfernen des Solvens i. Vak. [(Mes)Os(*i*C₄H₉)₂(CO)] (**21**) isoliert. Mit Benzol erhält man danach eine orangefarbene und mit CH_2Cl_2 eine rote Zone, die [(Mes)OsI(*i*C₄H₉)(CO)] (**22**) und [(Mes)OsI₂(CO)] (**23**) enthalten. Die Verbindung **23** [Ausb. 148 mg (50%)] wurde durch Vergleich der IR- und 1H -NMR-Spektren mit denen einer authentischen Probe^[26] charakterisiert.

21: Gelber, mikrokristalliner Feststoff; Ausb. 14 mg (6%), Schmp. $94^\circ C$ (Zers.). - MS, m/z (%): 454 (22) [M^+], 397 (17) [$M^+ - C_4H_9$], 369 (2) [$M^+ - C_4H_9 - CO$], 340 (63) [$M^+ - 2 C_4H_9$], 312 (11) [(Mes)Os $^+$]. - IR (Hexan): $\nu(CO) = 1933$ cm^{-1} . - 1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 4.34$ (s, 3H, $C_6H_3Me_3$), 1.86 [m, 2H, $CH(CH_3)_2$], 1.74 (s, 9H, $C_6H_3Me_3$), 1.56 (m, 2H, je 1H von $OsCH_2$), 1.33 (m, 2H, je 1H von $OsCH_2$), 1.30 und 1.23 [jeweils d, $J(HH) = 6.4$ Hz, je 6H, $CH(CH_3)_2$]. - $C_{18}H_{30}OOs$ (452.6): ber. C 47.76, H 6.68; gef. C 48.04, H 6.71.

22: Orangegelber Feststoff; Ausb. 110 mg (42%), Schmp. $128^\circ C$ (Zers.). - MS, m/z (%): 524 (8) [M^+], 467 (21) [$M^+ - C_4H_9$], 439 (100) [$M^+ - C_4H_9 - CO$], 397 (67) [$M^+ - I$], 340 (6) [$M^+ - C_4H_9 - I$], 312 (4) [(Mes)Os $^+$]. - IR (CH_2Cl_2): $\nu(CO) = 1955$ cm^{-1} . - 1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 4.40$ (s, 3H, $C_6H_3Me_3$), 3.19 (m, 1H von $OsCH_2$), 1.84 (s, 9H, $C_6H_3Me_3$), 1.83 (m, 1H von $OsCH_2$), 1.62 [m, 1H, $CH(CH_3)_2$], 1.16 und 1.07 [jeweils d, $J(HH) = 6.6$

Hz, je 3H, CH(CH₃)₂]. – ¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): δ = 181.2 (s, CO), 104.4 (s, CCH₃ von Mes), 86.3 (s, CH von Mes), 37.5 [s, CH(CH₃)₂], 27.9 und 25.6 [jeweils s, CH(CH₃)₂], 19.3 (s, CCH₃ von Mes), 10.6 (s, OsCH₂). – C₁₄H₂₁OOs (522.4): ber. C 32.19, H 4.05; gef. C 32.40, H 3.94.

5. *Reaktion von [(Mes)Os(CO)Cl₂] (15) mit C₆H₁₁CH₂MgBr*: Analog wie unter 4. beschrieben, ausgehend von 205 mg (0.50 mmol) **15** und 5.0 ml (1.25 mmol) einer 0.25 M Lösung von C₆H₁₁CH₂MgBr in Ether. Die Chromatographie an Al₂O₃ (basisch, Akt.-Stufe III) liefert 3 Fraktionen: mit Hexan eluiert man eine gelbe Zone, aus der man [(Mes)Os(CH₂C₆H₁₁)₂(CO)] (**24**) isoliert, mit Hexan/Benzol (1:2) eluiert man eine zweite gelbe Zone, die [(Mes)OsH(Br)(CO)] (**26**) liefert, und mit Benzol erhält man eine hellgelbe Zone, aus der man nach Entfernen des Solvens i.Vak. [(Mes)Os(CH₂=C₆H₁₀)(CO)] (**25**) gewinnt.

24: Gelber, mikrokristalliner Feststoff; Ausb. 85 mg (32%), Schmp. 94°C (Zers.). – MS, *m/z* (%): 534 (15) [M⁺], 437 (26) [M⁺ – C₇H₁₃], 340 (72) [M⁺ – 2 C₇H₁₃], 312 (59) [(Mes)Os⁺]. – IR (Hexan): ν(CO) = 1931 cm⁻¹. – ¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): δ = 4.38 (s, 3H, C₆H₃Me₃), 2.23 (m, 2H, je 1H von OsCH₂), 2.09 (m, 2H, je 1H von OsCH₂), 1.89 (m, 4H, C₆H₁₁), 1.76 (s, 9H, C₆H₃Me₃), 1.73 (m, 2H, C₆H₁₁), 1.56–1.02 (m, br, 16H, C₆H₁₁). – ¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): δ = 187.8 (s, CO), 104.4 (s, CCH₃ von Mes), 87.0 (s, CH von Mes), 46.1 (s, CH von C₆H₁₁), 39.2, 38.2, 27.8, 27.6, 27.5 (jeweils s, CH₂ von C₆H₁₁), 18.6 (s, CCH₃ von Mes), 12.7 (s, OsCH₂). – C₂₄H₃₈OOs (532.8): ber. C 54.11, H 7.19; gef. C 54.28, H 7.66.

25: Blaßgelber Feststoff; Ausb. 69 mg (32%), Schmp. 134°C (Zers.). – MS, *m/z* (%): 436 (31) [M⁺], 340 (61) [M⁺ – C₇H₁₂], 312 (27) [(Mes)Os⁺]. – IR (Hexan): ν(CO) = 1910 cm⁻¹. – ¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): δ = 4.63 (s, 3H, C₆H₃Me₃), 2.40 (m, 2H, C₆H₁₀), 2.26 [d, *J*(HH) = 1.8 Hz, 1H, =CH(out)], 1.92 (s, 9H, C₆H₃Me₃), 1.84 (m, 4H, C₆H₁₀), 1.64 (m, 4H, C₆H₁₀), 1.31 [d, *J*(HH) = 1.8 Hz, 1H, =CH(in)]. – ¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): δ = 183.3 (s, CO), 97.0 (s, CCH₃ von Mes), 84.6 (s, CH von Mes), 47.4 (s, C=CH₂), 44.5, 44.2, 31.6, 31.2, 23.1 (jeweils s, CH₂ von C₆H₁₀), 27.4 (s, =CH₂), 19.5 (s, CCH₃ von Mes). – C₁₇H₂₄OOs (434.6): ber. C 46.98, H 5.57; gef. C 47.23, H 5.65.

26: Gelber, mikrokristalliner Feststoff; Ausb. 33 mg (16%), Schmp. 122°C (Zers.). – MS, *m/z* (%): 420 (9) [M⁺], 419 (3) [M⁺ – H], 392 (15) [M⁺ – CO], 391 (8) [M⁺ – H – CO], 340 (2) [M⁺ – H – Br], 312 (2) [(Mes)Os⁺]. – IR (CH₂Cl₂): ν(OsH) = 2075, ν(CO) 1969 cm⁻¹. – ¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): δ = 4.43 (s, 3H, C₆H₃Me₃), 1.86 (s, 9H, C₆H₃Me₃), –10.11 (s, 1H, OsH). – C₁₀H₁₃BrOOs (419.3): ber. C 28.64, H 3.13; gef. C 28.13, H 2.92.

6. *Darstellung von [(Mes)OsCl(CH₂C₆H₁₁)(CO)] (27)*: Analog wie für **8**–**13** beschrieben, ausgehend von 133 mg (0.25 mmol) **24**. Nach Chromatographie an Al₂O₃ (basisch, Akt.-Stufe III) eluiert man mit C₆H₆/CH₂Cl₂ (1:1) eine gelbe Fraktion, aus der nach Entfernen des Solvens i.Vak. ein gelber, mikrokristalliner Feststoff isoliert wird; Ausb. 116 mg (98%), Schmp. 122°C (Zers.). – MS, *m/z* (%): 472 (1) [M⁺], 375 (4) [M⁺ – C₇H₁₃], 347 (11) [M⁺ – C₇H₁₃ – CO], 340 (5) [M⁺ – C₇H₁₃ – Cl], 312 (2) [(Mes)Os⁺]. – IR (CH₂Cl₂): ν(CO) = 1956 cm⁻¹. – ¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): δ = 4.44 (s, 3H, C₆H₃Me₃), 2.79 [dd, *J*(HH) = 10.9 und 8.2 Hz, 1H von OsCH₂], 2.05 (m, 1H, C₆H₁₁), 1.97 (m, 2H, je 1H von OsCH₂ und C₆H₁₁), 1.83 (m, 2H, C₆H₁₁), 1.78 (s, 9H, C₆H₃Me₃), 1.67 (m, 1H, C₆H₁₁), 1.51 (m, 1H, C₆H₁₁), 1.32 (m, 3H, C₆H₁₁), 1.13 (m, 2H, C₆H₁₁). – ¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): δ = 182.7 (s, CO), 106.6 (s, CCH₃ von Mes), 86.2 (s, CH von Mes), 45.5 (s, CH von C₆H₁₁), 38.9, 37.0, 27.6, 27.5, 27.2 (jeweils s, CH₂ von C₆H₁₁), 18.5 (s, CCH₃ von Mes), 15.5 (s, OsCH₂). – C₁₇H₂₅ClOOs (471.0): ber. C 43.35, H 5.35; gef. C 43.62, H 5.36.

7. *Darstellung von [(Mes)OsH(CH₂C₆H₁₁)(CO)] (28)*: Zu einem Gemisch von 10proz. Magnesiumamalgam (hergestellt aus 2.0 g Hg und 25 mg Mg) in 5 ml THF und 0.1 ml Ethanol wird eine Lösung von 61 mg (0.13 mmol) **27** in 5 ml THF getropft. Nach 1.5stdg. Rühren bei Raumtemp. pipettiert man die überstehende Lösung ab und wäscht den Rückstand zweimal mit je 10 ml THF. Die Lösungen werden vereinigt, und das Solvens wird i.Vak. entfernt. Der Rückstand wird zweimal mit je 10 ml Hexan/Benzol (1:1) extrahiert, und die vereinigten Extrakte werden i.Vak. zur Trockne gebracht. Es verbleibt ein hellgelbes Öl, das nach Umkristallisation aus Hexan (25 bis –78°C) einen hellgelben, feinkristallinen Feststoff liefert; Ausb. 52 mg (91%), Schmp. 24°C. – MS, *m/z* (%): 438 (7) [M⁺], 437 (2) [M⁺ – H], 340 (100) [M⁺ – H – C₇H₁₃], 312 (26) [(Mes)Os⁺]. – IR (Hexan): ν(OsH) = 2080, ν(CO) 1944 cm⁻¹. – ¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): δ = 4.53 (s, 3H, C₆H₃Me₃), 2.34 (m, 1H, 1H von OsCH₂), 2.20 (m, 1H von OsCH₂), 1.91 (s, 9H, C₆H₃Me₃), 1.86 (m, 3H, C₆H₁₁), 1.69 (m, 2H, C₆H₁₁), 1.38 (m, 4H, C₆H₁₁), 1.08 (m, 2H, C₆H₁₁), –10.44 (s, 1H, OsH). – ¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): δ = 187.2 (s, CO), 104.4 (s, CCH₃ von Mes), 83.6 (s, CH von Mes), 47.1 (s, CH von C₆H₁₁), 39.1, 38.3, 27.8, 27.7, 27.6 (jeweils s, CH₂ von C₆H₁₁), 19.7 (s, CCH₃ von Mes), 1.4 (s, OsCH₂). – C₁₇H₂₆OOs (436.6): ber. C 46.77, H 6.00; gef. C 47.09, H 6.18.

8. *Darstellung von [(Mes)OsCl(CH₂C₆H₁₁)(CO)] (27) aus 28*: Eine Lösung von 114 mg (0.26 mmol) **28** in 5 ml CH₂Cl₂ wird bei Raumtemp. mit 0.2 ml CCl₄ versetzt und 15 min gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für **8**–**13** beschrieben. Man isoliert einen gelben Feststoff; Ausb. 113 mg (93%).

9. *Darstellung von [(Mes)OsH(Cl)(CO)] (29) aus 28*: Durch eine Lösung von 87 mg (0.20 mmol) **28** in 5 ml CH₂Cl₂ wird bei –78°C 30 s ein HCl-Strom geleitet. Der nach Entfernen des Solvens i.Vak. verbleibende Rückstand wird wie für **8**–**13** beschrieben aufgearbeitet. Man erhält einen gelben Feststoff, der durch Vergleich mit den IR- und ¹H-NMR-Daten einer authentischen Probe als **29**^[3] identifiziert wird. Ausb. 72 mg (97%).

10. *Darstellung von [(Mes)OsH(Br)(CO)] (26) aus 29*: Eine Lösung von 50 mg (0.13 mmol) **29** in 10 ml Aceton wird bei Raumtemp. mit überschüssigem NaBr (ca. 300 mg) versetzt. Man läßt 5 h rühren, entfernt dann das Lösungsmittel i.Vak., löst den Rückstand in 2 ml Benzol und chromatographiert die Lösung an Al₂O₃ (basisch, Akt.-Stufe III) mit Benzol als Laufmittel. Aus der gelben Fraktion isoliert man nach Entfernen des Solvens i.Vak. einen gelben Feststoff; Ausb. 50 mg (91%).

11. *Darstellung von [(Mes)Os(CH₂=CMe₂)(CO)] (30)*: Eine Lösung von 86 mg (0.20 mmol) **13** oder 105 mg (0.20 mmol) **22** in 3 ml Aceton wird bei Raumtemp. tropfenweise mit einer Lösung von 39 mg (0.20 mmol) AgBF₄ versetzt. Nach 15min. Rühren wird das Solvens i.Vak. entfernt, der Rückstand in 2 ml CH₂Cl₂ gelöst und die Lösung an Al₂O₃ (basisch, Akt.-Stufe III) chromatographiert. Mit CH₂Cl₂ eluiert man eine gelbe Fraktion, aus der man nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. einen blaßgelben Feststoff isoliert; Ausb. 74 mg (94%), Schmp. 115°C (Zers.). – MS, *m/z* (%): 396 (80) [M⁺], 368 (2) [M⁺ – CO], 340 (97) [M⁺ – CH₂CMe₂], 312 (72) [(Mes)Os⁺]. – IR (Hexan): ν(CO) = 1911 cm⁻¹. – Raman (CH₂Cl₂): ν(CO) = 1891, ν(Os–CO) 555, ν(Os–Olefin) 456, ν(Os–Mes) 322 cm⁻¹. – ¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): δ = 4.64 (s, 3H, C₆H₃Me₃), 2.27 [s, 3H, CH₃(out)], 2.27 [d, *J*(HH) = 1.8 Hz, 1H, =CH(out)], 1.92 (s, 9H, C₆H₃Me₃), 1.67 [s, 3H, CH₃(in)], 1.34 [d, *J*(HH) = 1.8 Hz, 1H, =CH(in)]. – ¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): δ = 183.5 (s, CO), 97.2 (s, CCH₃ von Mes), 84.6 (s, CH von Mes), 37.0 [s, =C(CH₃)₂], 34.1 und 33.9 [jeweils s, =C(CH₃)₂], 25.5 (s, =CH₂), 19.5 (s, CCH₃ von Mes). – C₁₄H₂₀OOs (394.5): ber. C 42.62, H 5.11; gef. C 42.70, H 5.17.

12. *Darstellung der Verbindungen [(Mes)OsH(η^3 -2-RC₃H₄)]* (**31**, **32**): Eine Suspension von 200 mg (0.26 mmol für $n = 2$) **1** in 10 ml *i*C₃H₇OH wird unter Rühren mit 400 mg (10 mmol) NaOH versetzt und nach Erwärmen auf 70°C 1 h mehrfach mit Propen bzw. Isobuten begast. Nach dem Abkühlen erfolgt die Aufarbeitung ähnlich wie für **2–7** beschrieben. Das Rohprodukt kann entweder durch Chromatographie an Al₂O₃ mit C₆H₆/CH₂Cl₂ (1:1) als Laufmittel oder durch Sublimation (60°C/5 · 10⁻⁵ mbar) gereinigt werden. Man isoliert in beiden Fällen einen farblosen Feststoff. Ausb. 154 mg (84%) **31** und 162 mg (85%) **32**.

31: Schmp. 104°C (Zers.). – MS, *m/z* (%): 354 (41) [M⁺], 353 (13) [M⁺ – H], 312 (2) [(Mes)Os⁺]. – IR (Hexan): ν (OsH) = 2039 cm⁻¹. – Raman (CH₂Cl₂): ν (OsH) = 2027, ν (Os–C₃H₅) 391, ν (Os–Mes) 358 cm⁻¹. – ¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): δ = 4.91 (s, 3H, C₆H₃Me₃), 3.91 [dd, *J*(HH) = 8.9 und 5.9 Hz, 1H, CH von C₃H₅], 2.69 [dd, *J*(HH) = 8.9 und 4.9 Hz, 2H, je 1H von CH₂], 2.33 [d, *J*(HH) = 5.9 Hz, 2H, je 1H von CH₂], 1.87 (s, 9H, C₆H₃Me₃), –11.10 [t, *J*(HH) = 4.9 Hz, 1H, OsH]. – ¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): δ = 90.4 (s, CCH₃ von Mes), 76.3 (s, CH von Mes), 61.2 (s, CH von C₃H₅), 22.0 (s, CH₂ von C₃H₅), 19.6 (s, CCH₃ von Mes). – C₁₂H₁₈Os (352.5): ber. C 40.89, H 5.15; gef. C 40.62, H 4.85.

32: Schmp. 104°C (Zers.). – MS, *m/z* (%): 368 (73) [M⁺], 367 (18) [M⁺ – H], 353 (13) [M⁺ – CH₃], 352 (44) [M⁺ – CH₄], 312 (1) [(Mes)Os⁺]. – IR (Hexan): ν (OsH) = 2047 cm⁻¹. – ¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): δ = 4.74 (s, 3H, C₆H₃Me₃), 2.91 [d, *J*(HH) = 5.1 Hz, 2H, je 1H von CH₂], 2.64 (s, 2H, je 1H von CH₂), 2.10 (s, 3H, CH₃ von Allyl), 2.00 (s, 9H, C₆H₃Me₃), –11.32 [t, *J*(HH) = 5.1 Hz, 1H, OsH]. – ¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): δ = 90.9 (s, CCH₃ von Mes), 84.3 (s, CCH₃ von Allyl), 80.0 (s, CH von Mes), 26.7 (s, CCH₃ von Allyl), 25.0 (s, CH₂), 20.0 (s, CCH₃ von Mes). – C₁₃H₂₀Os (366.5): ber. C 42.60, H 5.50; gef. C 42.39, H 5.62.

13. *Darstellung der Verbindungen [(Mes)OsCl(η^3 -2-RC₃H₄)]* (**33**, **34**): Eine Lösung von 70 mg (0.20 mmol) **31** bzw. 73 mg (0.20 mmol) **32** in 5 ml CH₂Cl₂ wird mit 0.2 ml CCl₄ versetzt und 15 min bei Raumtemp. gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt, der Rückstand wird in 2–3 ml Benzol gelöst und die Lösung an Al₂O₃ (basisch, Akt.-Stufe III) chromatographiert. Mit C₆H₆/CH₂Cl₂ (1:4) eluiert man eine gelbe Zone, aus der nach Entfernen des Solvens i. Vak. ein gelber Feststoff isoliert wird. Ausb. 73 mg (95%) **33** und 77 mg (96%) **34**. Die Verbindung **33** wurde durch Vergleich der ¹H-NMR-Daten mit denen einer authentischen Probe^[4] identifiziert.

34: Schmp. 212°C (Zers.). – MS, *m/z* (%): 402 (56) [M⁺], 367 (3) [M⁺ – Cl], 347 (100) [M⁺ – C₄H₇], 312 (1) [(Mes)Os⁺]. – ¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): δ = 4.44 (s, 3H, C₆H₃Me₃), 3.53 und 3.22 (jeweils s, je 2H, CH₂), 1.79 (s, 9H, C₆H₃Me₃), 1.60 (s, 3H, CH₃ von Allyl). – ¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): δ = 99.1 (s, CCH₃ von Allyl), 93.8 (s, CCH₃ von Mes), 76.2 (s, CH von Mes), 48.5 (s, CH₂), 26.8 (s, CCH₃ von Allyl), 19.1 (s, CCH₃ von Mes). – C₁₃H₁₉ClOs (400.95): ber. C 38.94, H 4.78; gef. C 38.79, H 4.88.

14. *Darstellung von [(Mes)Os(CH₂=CHtC₄H₉)₂]* (**35**): Eine Suspension von 200 mg (0.26 mmol für $n = 2$) **1** in 10 ml *i*C₃H₇OH wird mit 400 mg (10 mmol) NaOH und 0.1 ml CH₂=CHtC₄H₉ versetzt und 1 h bei 50°C gerührt. Nach dem Abkühlen werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt, und der Rückstand wird viermal mit je 10 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden filtriert, und das Filtrat wird i. Vak. zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in 2 ml Benzol gelöst und die Lösung an Al₂O₃ (basisch, Akt.-Stufe III) chromatographiert. Mit Hexan eluiert man eine gelbe Zone, aus der nach Entfernen des Laufmittels ein gelbes Öl isoliert wird; Ausb. 37 mg (30%). – MS, *m/z* (%): 480 (0.4) [M⁺], 396 (1) [M⁺ – CH₂=CHtC₄H₉]. – ¹H-NMR

(C₆D₆, 400 MHz): δ = 4.77 (s, 3H, C₆H₃Me₃), 1.87 (s, 9H, C₆H₃Me₃), 1.63 [dd, *J*(HH) = 9.8 und 1.3 Hz, 2H, je 1H von =CH₂], 1.59 [dd, *J*(HH) = 9.1 und 1.3 Hz, 2H, je 1H von =CH₂], 1.06 (s, 18H, tC₄H₉), 0.38 [dd, *J*(HH) = 9.8 und 9.1 Hz, 2H, =CH]. – ¹³C-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): δ = 94.1 (s, CCH₃ von Mes), 83.7 (s, CH von Mes), 67.3 (s, =CH), 34.3 [s, C(CH₃)₃], 31.7 [s, C(CH₃)₃], 19.9 (s, CCH₃ von Mes), 16.1 (s, =CH₂). – C₂₁H₃₆Os (478.7): ber. C 52.69, H 7.58; gef. C 52.57, H 7.59.

15. *Daten zur Kristallstrukturanalyse von 34*^[27]: Kristalle aus Hexan/CH₂Cl₂; Kristallgröße 0.15 × 0.25 × 0.1 mm; Kristallsystem monoklin, Raumgruppe P2₁/c; $a = 10.416(2)$, $b = 8.539(1)$, $c = 15.177(2)$ Å, $\beta = 101.63(1)^\circ$, $Z = 4$, $V = 1322.6(6)$ Å³; $d_{\text{ber.}} = 2.013$ gcm⁻³; Mo-K α ($\lambda = 0.71073$ Å); Graphitmonochromator, Philips-STOE-Diffraktometer; Θ/Θ -Scan; Meßbereich $\Theta = 1.75$ – 27.5° ; gemessene Reflexe: 6184; unabhängige Reflexe: 3036, davon beobachtet: 2652 [$F_o > 3\sigma(F_o)$]; linearer Absorptionskoeffizient 9.83 mm⁻¹; empirische Absorptionskorrektur (Ψ -scan-Verfahren); Lösung der Struktur durch Direkte Methoden (SHELXTL PLUS), anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoff-Atome durch Methode der kleinsten Fehlerquadrate, Position der Wasserstoff-Atome berechnet (Abstand C–H = 0.95 Å) und nach der Riding-Methode variiert; $R = 0.025$; $R_w = 0.017$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$]; Reflex/Parameter-Verhältnis 19.36; Restelektronendichte +0.56/–0.65 eÅ⁻³.

* Herrn Professor Dr. E. Lindner zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] IX. Mitteilung: B. Papenfuhs, N. Mahr, H. Werner, *Organometallics* **1993**, *12*, 4244–4246. – Die hier vorgelegten Ergebnisse sind Teil der Dissertation von U. Wecker, Universität Würzburg, **1993**.
- [2] A. McCamley, R. N. Perutz, S. Stahl, H. Werner, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1721–1723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1690–1692.
- [3] S. Stahl, H. Werner, *Organometallics* **1990**, *9*, 1876–1881.
- [4] S. Stahl, H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2944–2947.
- [5] K. Roder, Dissertation, Universität Würzburg, **1987**.
- [6] M. A. Bennett, A. M. M. Weerasuria, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 481–513.
- [7] W. A. Kiel, R. G. Ball, W. A. G. Graham, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *383*, 481–496.
- [8] H. Itagaki, N. Koga, K. Morokuma, Y. Saito, *Organometallics* **1993**, *12*, 1648–1654.
- [9] U. Wecker, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *424*, 199–211.
- [10] A. N. Nesmeyanov, A. Z. Rubezhov, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *164*, 259–275.
- [11] W. D. McGhee, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4246–4262.
- [12] [12a] T. M. Barnhart, R. J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5434–5435. – [12b] T. M. Barnhart, J. De Felippis, R. J. McMahon, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1134–1136; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1073–1075.
- [13] [13a] R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, R. H. Jones, J.-M. Zhuang, D. Sutton, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3468–3469. – [13b] J.-M. Zhuang, D. Sutton, *Organometallics* **1991**, *10*, 1516–1527.
- [14] M. Schulz, H. Werner, *Organometallics* **1992**, *11*, 2790–2795.
- [15] [15a] J. W. Faller, D. V. Johnson, T. P. Dryja, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 395–400. – [15b] L.-Y. Hsu, C. E. Nordman, D. H. Gibson, W.-L. Hsu, *Organometallics* **1989**, *8*, 241–244. – [15c] V. V. Krivykh, O. V. Gusev, P. V. Petrovski, M. I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *366*, 129–145.
- [16] H. Werner, G. Brauers, O. Nürnberg, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *454*, 247–255.
- [17] [17a] J. W. Faller, D. F. Chodosh, D. Katahiro, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *187*, 227–231. – [17b] W. E. Vanarsdale, J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, 215–232. – [17c] H. G. Alt, H. E. Engelhardt, B. Wrackmeyer, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *379*, 289–301. – [17d] R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, J.-M. Zhuang, D. Sutton, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *397*, 69–80. – [17e] U. Koelle, B.-S. Kang, T. P. Spaniol, U. Englert, *Organometallics* **1992**, *11*, 249–254.

- [18] [18a] L. Aslanov, R. Mason, A. G. Wheeler, P. O. Whimp, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 30–31. – [18b] H. Werner, M. A. Esteruelas, H. Otto, *Organometallics* **1986**, *5*, 2295–2299. – [18c] M. Aracama, M. A. Esteruelas, F. J. Lahoz, J. A. Lopez, U. Meyer, L. A. Oro, H. Werner, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 288–293.
- [19] A. Nessel, O. Nürnberg, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 999–1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1006–1008.
- [20] M. A. Bennett, I. J. McMahon, S. Pelling, M. Brookhart, D. M. Lincoln, *Organometallics* **1992**, *11*, 127–138.
- [21] M. A. Esteruelas, F. J. Lahoz, J. A. Lopez, L. A. Oro, C. Schlünken, C. Valero, H. Werner, *Organometallics* **1992**, *11*, 2034–2043.
- [22] [22a] H. Bönnemann, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 699–700; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 736–737. – [22b] J. W. Byrne, H. U. Blaser, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3871–3873. – [22c] T. H. Tulip, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4201–4211. – [22d] E. O. Sherman jr., P. R. Schreiner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 223–224. – [22e] B. N. Chaudret, D. J. Cole-Hamilton, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1739–1745. – [22f] R. Bertani, G. Carturan, A. Scrivanti, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 241–242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 246–247. – [22g] D. L. Thorn, *Organometallics* **1982**, *1*, 879–881. – [22h] D. Baudry, J.-M. Cormier, M. Ephritikhine, H. Felkin, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 277, 99–103. – [22i] C. Conway, R. D. W. Kemmit, A. W. G. Platt, D. R. Russell, L. J. S. Sherry, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 292, 419–427. – [22j] A. R. Siedle, R. A. Newmark, K. A. Brown-Wensley, R. P. Skarjune, L. C. Haddad, K. O. Hodgson, A. L. Roe, *Organometallics* **1988**, *7*, 2078–2079. – [22k] M. Schäfer, J. Wolf, H. Werner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1341–1343. – [22l] O. Boutry, E. Gutiérrez, A. Monge, M. C. Nicasio, P. J. Pérez, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7288–7290. – [22m] L. Wang, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3169–3170.
- [23] K. Itoh, K. Masuda, H. Ikeda, *Organometallics* **1993**, *12*, 2752–2756.
- [24] R. H. Heyn, K. F. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3354–3355.
- [25] H. Werner, S. Stahl, M. Schulz, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 707–712.
- [26] H. Werner, S. Stahl, W. Kohlmann, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, 285–298.
- [27] Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400593, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[13/94]