

Addition von CS₂ und anderen Heteroallenen an die 16-Elektronen-Osmium(0)-Komplexe *trans*-[OsCl(NO)(PiPr₂R)₂][☆]

Ruth Flügel, Olaf Gevert und Helmut Werner*

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

Received November 28, 1995

Key Words: Osmium(0) complexes / Nitrosyl complexes / CS₂, COS, SCNPh, and Ph₂C=C=O as bidentate ligands / Protonation and methylation reactions

Addition of CS₂ and Other Heteroallenes to the 16-Electron Osmium(0) Complexes *trans*-[OsCl(NO)(PiPr₂R)₂][☆]

The coordinatively unsaturated 16-electron compounds *trans*-[OsCl(NO)(PiPr₂R)₂] (**1**: R = *i*Pr; **2**: R = Ph) react with CS₂ and COS to form the 1:1 adducts [OsCl(NO){κ²(C,S)-S=C=S}(PiPr₂R)₂] (**3**, **4**) and [OsCl(NO){κ²(C,S)-S=C=O}(PiPr₂R)₂] (**6**, **7**), respectively. While compounds **3**, **4** are inert toward PMe₃, the Os(COS) complexes **6**, **7** react with trimethylphosphane by abstraction of sulfur to give [OsCl(NO)(CO)(PiPr₂R)₂] (**8**, **9**). From **1** or **2** and phenylisothiocyanate the corresponding 1:1 adducts [OsCl(NO){κ²(C,S)-S=C=NPh}(PiPr₂R)₂] (**10**, **11**) are obtained. Protonation and

methylation reactions of **10** (R = *i*Pr) with HBF₄ or CF₃SO₃Me lead, by addition of the electrophile to the C=N nitrogen atom, to the formation of [OsCl(NO){κ²(C,S)-S=CNHPH}(PiPr₃)₂]BF₄ (**12**) and [OsCl(NO){κ²(C,S)-S=CN(Me)Ph}(PiPr₃)₂]CF₃SO₃ (**13**). Treatment of **1** with diphenylketene yields [OsCl(NO){κ²(C,O)-O=C=CPh₂}(PiPr₃)₂] (**14**). The X-ray structure analyses of **10** and **14** confirm the coordination of phenylisothiocyanate via S and C and of diphenylketene via O and C, respectively.

Im Rahmen unserer Arbeiten über elektronisch und koordinativ ungesättigte Übergangsmetallkomplexe haben wir kürzlich über die Isolierung und strukturelle Charakterisierung der 4-fach koordinierten Osmium(0)-Verbindungen *trans*-[OsCl(NO)(PiPr₂R)₂] (**1**: R = *i*Pr; **2**: R = Ph) berichtet^[1]. Diese dem Vaska-Komplex *trans*-[IrCl(CO)(PPh₃)₂] vergleichbaren 16-Valenzelektronen-Verbindungen, deren Darstellung ausgehend von dem 18-Elektronen-Komplex [OsCl(NO)(PPh₃)₃] durch Ligandenaustausch mit PiPr₂R in sehr guter Ausbeute gelingt, sind bei Normalbedingungen erstaunlich stabil und zeigen auch keine Tendenz zur Dimerisierung, was vermutlich auf die recht wirksame Abschirmung des Zentralatoms durch die sperrigen Phosphanliganden zurückzuführen ist. Trotz dieses „sterischen Schildes“ gehen die Verbindungen **1** und **2** jedoch bereitwillig oxidative Additionsreaktionen ein, die z. B. mit H₂ zu den Dihydridoosmium(II)-Komplexen [OsH₂(Cl)(NO)(PiPr₂R)₂] führen^[1]. In dieser Hinsicht ähneln sie also dem Vaska-Komplex^[2]. Im Unterschied zu diesem reagieren sie jedoch auch mit Lewis-Basen wie CO, CH₂ (erzeugt aus CH₂N₂) und Alkinen, wobei 5-fach koordinierte Osmium(0)-Verbindungen des Typs [OsCl(NO)(L)(PiPr₂R)₂] entstehen^[1].

Es war dieses Verhalten, das uns bewog, auch die Reaktivität der Komplexe **1** und **2** gegenüber Heteroallenen zu untersuchen. Insoweit darunter CS₂ und damit verwandte Moleküle wie CSe₂, COS, CSSe zu verstehen sind, so hatten wir schon früher gezeigt, daß elektronenreiche Bis(phosphan)metall-Verbindungen wie z. B. [Pd(PiPr₃)₂]^[3], [Pt(PiPr₃)₂]^[4] und [C₅H₅Co(PMe₃)₂]^[5] mit diesen Heteroalle-

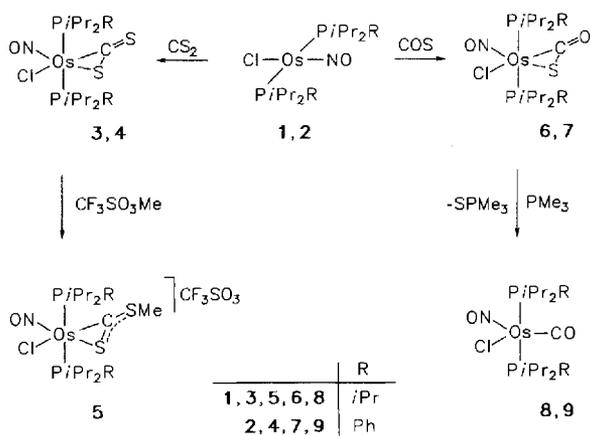
nen reagieren und sich dabei entweder Produkte mit der Moleküleinheit M[κ²(C,X)-X=C=Y] (X, Y = S und/oder Se) oder – nach Abstraktion eines Schwefel- oder Selenatoms – solche mit CO, CS oder CSe als Liganden bilden^[6]. Wir zeigen in der vorliegenden Arbeit, daß bei den Umsetzungen der Osmiumkomplexe **1** und **2** mit Heteroallenen der zuletzt genannte Reaktionsweg nur mit COS beschritten werden kann und man bei Verwendung von CS₂, Phenylisothiocyanat und Diphenylketen stabile 1:1-Addukte erhält.

Synthese und Reaktionen der CS₂- und COS-Komplexe

Die Verbindungen **1** und **2** reagieren in Benzol mit CS₂ bereits bei Raumtemperatur unter Bildung der Komplexe **3** und **4** (Schema 1), die als orangefarbene, thermisch bis über 100 °C stabile Feststoffe in Ausbeuten von ca. 80% isoliert werden. Die IR-Spektren von **3** und **4** zeigen neben der intensiven ν(NO)-Frequenz bei 1740 bzw. 1747 cm⁻¹ eine mittelstarke Bande bei 1135 bzw. 1138 cm⁻¹, die der C=S-Valenzschwingung zuzuordnen ist und aufgrund des Vergleiches mit den Daten anderer M-CS₂-Komplexe^[6,7] auf eine *dihapto*-Koordinat ion des Heteroallens über C und S hinweist. Im ³¹P-NMR-Spektrum von **3** bzw. **4** ist lediglich ein Singulett zu erkennen, was die chemische und magnetische Äquivalenz der beiden Phosphanliganden und damit deren *trans*-Stellung bestätigt. Eine strukturell vergleichbare Verbindung zu **3** und **4** mit zwei am Osmium gebundenen Triphenylphosphan-Einheiten wurde von Herberhold, Roper und Mitarbeitern aus [OsCl(NO)(PPh₃)₃] und CS₂ durch Ligandenaustausch synthetisiert^[8].

Während eine Umwandlung von **3** in die entsprechende Thiocarbonylosmium-Verbindung $[\text{OsCl}(\text{NO})(\text{CS})(\text{P}i\text{Pr}_2)_2]$ durch Umsetzung mit überschüssigem PMe_3 nicht gelingt, kann das exocyclische Schwefelatom mit Methyltriflat problemlos methyliert werden. In Diethylether bei 0°C entsteht aus **3** und $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ praktisch quantitativ der Komplex **5**, dessen ionischer Charakter durch Leitfähigkeitsmessungen belegt ist. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **5** zeigt ein Signal für das C-Atom des $\text{C}(\text{S})\text{SMe}$ -Liganden bei $\delta = 259.75$, d.h. bei etwas tieferem Feld als für die Verbindung **3**, was auf einen etwas stärker carbenoiden Charakter des metallgebundenen Kohlenstoff-Atoms hindeutet. Eine ähnliche Struktur, wie wir sie für **5** vorschlagen, besitzen auch die von Roper et al.^[9] durch Methylierung von $[\text{M}\{\kappa^2(\text{C},\text{S})\text{S}=\text{C}=\text{S}\}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) dargestellten Dithiomethylester-Komplexe $[\text{M}\{\kappa^2(\text{C},\text{S})\text{S}=\text{CSMe}\}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$, von denen derjenige mit $\text{M} = \text{Ru}$ kristallographisch charakterisiert wurde^[10]. Die Überführung eines CS_2 - in einen $\text{C}(\text{S})\text{SMe}$ -Liganden, der entweder nur über C oder über C und S koordiniert ist, ist auch aus der Chemie der Bis(triphenylphosphan)-Verbindung $[\text{OsCl}(\text{NO})\{\kappa^2(\text{C},\text{S})\text{S}=\text{C}=\text{S}\}(\text{PPh}_3)_2]$ bekannt^[8].

Schema 1



Ähnlich wie mit CS_2 verlaufen auch die Reaktionen von **1** und **2** mit COS . Bei 0°C in Toluol bilden sich in mäßigen Ausbeuten (50–55%) die Osmium(0)-Komplexe **6** und **7** (Schema 1), von denen jedoch nur derjenige mit $\text{P}i\text{Pr}_3$ als Ligand (**6**) über längere Zeit bei Raumtemperatur stabil ist. In den IR-Spektren von **6** und **7** beobachtet man neben der intensiven NO-Bande bei 1747 bzw. 1751 cm^{-1} eine $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung bei 1707 bzw. 1709 cm^{-1} , deren Lage keinen Zweifel daran läßt, daß der COS -Ligand über C und S gebunden ist und am OsCS -Dreiring eine exocyclische $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung vorliegt^[11]. Die chemische Verschiebung ($\delta = 207.48$) des Signals des COS -Kohlenstoffatoms im ^{13}C -NMR-Spektrum von **6** stimmt ebenfalls mit dem in Schema 1 gezeigten Strukturvorschlag überein. Die Stabilität von **6** ist insofern bemerkenswert, als bis heute nur wenige Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{L}_n\text{M}\{\kappa^2(\text{C},\text{S})\text{S}=\text{C}=\text{O}\}]$ beschrieben worden sind^[7c], was wohl darauf zurückzuführen ist, daß z.B. bei Umsetzungen

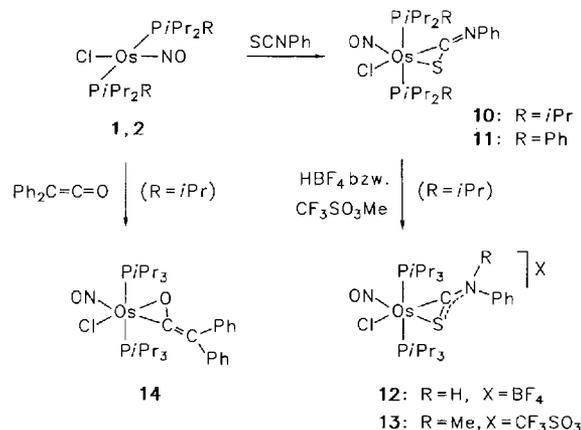
von Phosphanmetall-Komplexen mit COS bevorzugt Carbonyl- oder Dithiocarbonat-Metallverbindungen entstehen^[12].

Im Gegensatz zu den Osmium- CS_2 -Verbindungen **3** und **4** reagieren die COS -Komplexe **6** und **7** mit PMe_3 sehr bereitwillig. Unter Abstraktion des Schwefelatoms aus dem OsCS -Dreiring bilden sich (neben SPMe_3) die Carbonyl-Verbindungen **8** und **9**, die schon vorher von uns durch Umsetzung der Startsubstanzen **1** und **2** mit CO hergestellt wurden^[1].

Reaktionen von **1** und **2** mit Phenylisothiocyanat und Diphenylketen

Bei Einwirkung von Phenylisocyanat OCNPh auf **1** und **2** in Benzol tritt auch nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur keine Reaktion ein. Erwärmen der Lösung auf 50 – 60°C hat Zersetzung zur Folge. Mit Phenylisothiocyanat SCNPh reagieren die Verbindungen **1** und **2** in C_6H_6 bei 25°C dagegen sehr glatt, was an einer Farbänderung der Lösung von Dunkelgrün nach Orangegelb zu erkennen ist. Nach Abziehen des Solvens isoliert man mit 75–80% Ausbeute orangefarbene Feststoffe **10** und **11**, deren analytische Zusammensetzung derjenigen von 1:1-Addukten aus **1** bzw. **2** und SCNPh entspricht. Sie sind in fester Form unter Argon über Wochen haltbar und in den meisten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Pentan und Hexan, gut löslich. Der in Schema 2 gezeigte Strukturvorschlag für **10** und **11** stützt sich in erster Linie auf die spektroskopischen Daten, von denen die chemische Verschiebung des ^{13}C -NMR-Signals für das Isothiocyanat-C-Atom ($\delta \approx 175$) und die Lage der CS -Valenzschwingung im IR-Spektrum (bei $\tilde{\nu} = 762$ bzw. 765 cm^{-1}) besonders aussagekräftig sind. Der zuletzt genannte Wert, der sich deutlich von dem des freien Phenylisothiocyanats [$\tilde{\nu}(\text{CS}) = 927\text{ cm}^{-1}$] unterscheidet^[13], deutet darauf hin, daß ebenso wie in einigen anderen $\text{M}(\text{SCNPh})$ -Komplexen^[14] das Heteroallen über C und S und nicht über C und N koordiniert ist.

Schema 2



Gegenüber PPh_3 oder PMe_3 sind die Verbindungen **10** und **11** erstaunlich inert. Selbst bei längeren Reaktionszeiten tritt nicht – wie wir es früher im Fall der Cobalt-

komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}\{\kappa^2(\text{C},\text{S})\text{-S=C=NR}\}(\text{PMe}_3)]$ beobachtet hatten^[15] – eine Abspaltung des Schwefelatoms unter Bildung der entsprechenden Isonitrosium(0)-Verbindungen $[\text{OsCl}(\text{NO})(\text{CNPh})(\text{PiPr}_2\text{R})_2]$ ein. Völlig problemlos und quantitativ verlaufen Protonierungs- und Methylierungsreaktionen, die wir exemplarisch mit dem Komplex **10** und HBF_4 bzw. $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ durchgeführt haben. Unter Addition des Elektrophils am Stickstoff-Atom des koordinierten Isothiocyanats bilden sich die gelben, luftstabilen Verbindungen **12** und **13** (siehe Schema 2), die elementaranalytisch und durch Leitfähigkeitsmessungen charakterisiert worden sind. Die Knüpfung einer N–H-Bindung im Fall von **12** manifestiert sich im ¹H-NMR-Spektrum durch ein Signal bei $\delta = 12.23$ und im IR-Spektrum durch eine Bande bei $\tilde{\nu} = 2420 \text{ cm}^{-1}$, die wegen der Überlappung mit Oberschwingungen etwas verbreitert ist. Die C=N-Valenzschwingung (bei $\tilde{\nu} = 1555 \text{ cm}^{-1}$) ist im Vergleich zu **10** um ca. 75 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, was mit der Abnahme des Doppelbindungscharakters nach erfolgter Protonierung im Einklang steht. Eine ähnlich große Erniedrigung der $\nu(\text{C=N})$ -Bande ist auch im IR-Spektrum von **13** festzustellen. In bezug auf die NMR-Daten von **13** ist schließlich noch erwähnenswert, daß ähnlich wie im Fall von **3** und **5** auch beim Übergang von **10** zu **13** eine Verschiebung des Os–C=S-Signals um $\Delta\delta \approx 32$ nach tieferem Feld eintritt.

Deutlich langsamer als mit Phenylisothiocyanat verläuft die Umsetzung von **1** mit Diphenylketen. Nach 24 h Rühren in Benzol bei Raumtemperatur und Umkristallisation aus Ethanol/Hexan erhält man den Komplex **14** als gelben luftstabilen Feststoff mit einer Ausbeute von ca. 65%. Die drastische Erniedrigung der Frequenz der C=O-Streckschwingung von $\tilde{\nu} = 2150 \text{ cm}^{-1}$ in freiem $\text{Ph}_2\text{C=C=O}$ auf $\tilde{\nu} = 1614 \text{ cm}^{-1}$ in dem 1:1-Addukt **14** läßt keinen Zweifel daran, daß der Heteroallenligand über C und O an das Metall gebunden ist. Die Lage des Signals des C=CPh₂-Atoms im ¹³C-NMR-Spektrum bei $\delta = 156.6$ stimmt aufgrund von Vergleichswerten^[16] ebenfalls mit diesem Vorschlag überein. Mit anderen elektronenreichen Übergangsmetallen ist jedoch auch eine Koordination des Diphenylketens über die C=C-Doppelbindung bekannt^[17].

Die Molekülstruktur der Komplexe **10** und **14**

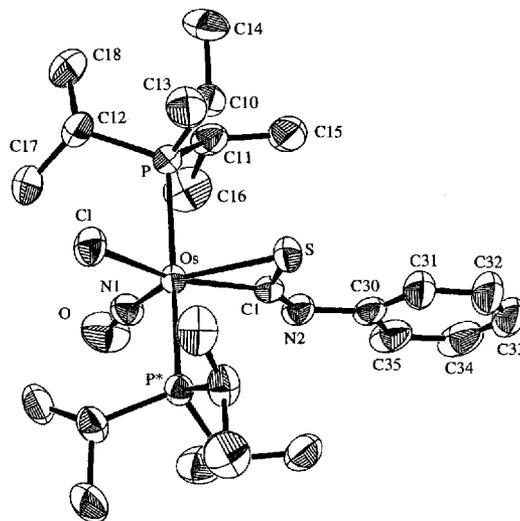
Zur Absicherung der Strukturvorschläge für die Verbindungen **10** und **14** wurden Kristallstrukturanalysen durchgeführt. Die Resultate sind in Abb. 1 und Abb. 2 zusammengefaßt. In beiden Molekülen kann die Koordinationsgeometrie um das Zentralatom als verzerrte trigonale Bipyramide beschrieben werden, wobei die Phosphanliganden die axialen Positionen einnehmen. Die Achse P–Os–P ist nicht genau linear; im Fall des Isothiocyanat-Komplexes **10**, in dem alle äquatorialen Liganden einschließlich des Osmiums und des Phenylrings sich auf einer Spiegelebene befinden, weicht der Winkel P–Os–P mit $169.89(4)^\circ$ etwas stärker von 180° ab als im Fall der Diphenylketen-Verbindung **14** [$172.38(7)^\circ$].

Das Heteroallengerüst S–C–N bzw. O–C–C ist erwartungsgemäß gewinkelt, wobei für **10** der Winkel S–C1–N2

mit $141.1(4)$ praktisch identisch mit dem Winkel S–C–S [$141.2(7)^\circ$] in dem von uns beschriebenen Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}\{\kappa^2(\text{C},\text{S})\text{-S=C=S}\}(\text{PMe}_3)]$ ist^[5]. In der mit **10** stereochemisch noch besser vergleichbaren Eisenverbindung $[\text{Fe}\{\kappa^2(\text{C},\text{S})\text{-S=C=S}\}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ beträgt der Winkel S–C–S $138.9(1)^\circ$ ^[18]. Der Abstand C–S1 in **10** liegt mit $1.763(5) \text{ \AA}$ zwischen dem einer C–S- und dem einer C=S-Bindung^[19], wie es auf Grund des Bindungsmodells auch zu erwarten ist. Die Bindungslänge C1–N2 von $1.253(7) \text{ \AA}$ ist typisch für eine C=N-Bindung^[19].

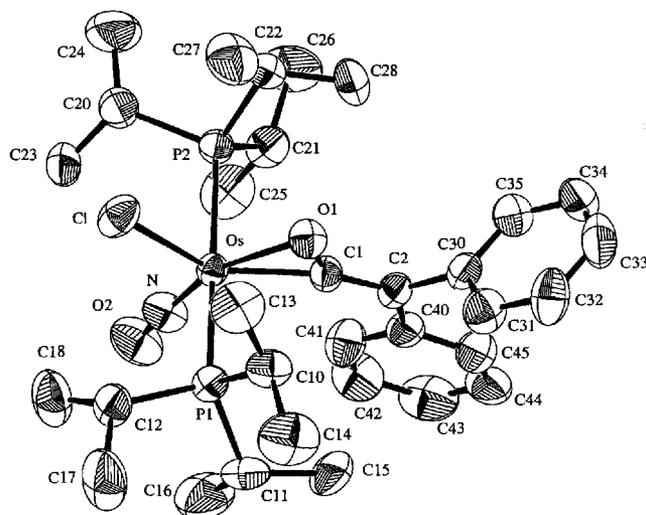
Der Bindungswinkel O1–C1–C2 in **14** ist kleiner als der Winkel S–C1–N2 in **10** und beträgt $130.1(8)^\circ$; er stimmt damit sehr gut mit dem für den Komplex $[\text{Fe}\{\kappa^2(\text{C},\text{O})\text{-O=C=CPh}_2\}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2]$ gefundenen Wert von $131.8(2)^\circ$ überein^[16a]. Der Abstand C1–C2 von $1.353(11) \text{ \AA}$ entspricht dem einer C=C-Bindung, während die Bindungslänge C1–O1 von $1.335(9) \text{ \AA}$ genau zwischen der einer C–O- und einer C=O-Bindung liegt^[19]. Sowohl in dem schon erwähnten Diphenylketeneisen-Komplex^[16a] als auch in den von Grubbs, Bercaw et al. beschriebenen Zirkonocenketen-Verbindungen^[20] $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}\{\kappa^2(\text{C},\text{O})\text{-O=C=CH}_2\}(\text{CH}_3)]^-$ und $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Zr}\{\kappa^2(\text{C},\text{O})\text{-O=C=CH}_2\}(\text{py})]$ sind die C–O- und C=C-Bindungslängen mit denjenigen von **14** sehr gut vergleichbar. Die Abstände Os–P, Os–N und Os–Cl in **10** und **14** unterscheiden sich nur wenig von denjenigen in dem Komplex $[\text{OsCl}_2(\text{CH=C=CPh}_2)(\text{NO})(\text{PiPr}_3)_2]$ ^[1b], obwohl die Oxidationsstufe des Osmiums im letzteren Fall nicht 0 sondern +2 ist.

Abb. 1. Struktur von **10** im Kristall^[a]



[a] Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Os–S 2.445(1), Os–Cl 1.994(5), Os–N1 1.735(4), Os–Cl 2.475(1), Os–P 2.454(1), N1–O 1.181(5), S–C1 1.763(5), C1–N2 1.253(7); P–Os–P* $169.89(4)$, P–Os–Cl $86.09(2)$, P–Os–N1 $94.19(2)$, P–Os–S $88.10(2)$, P–Os–C1 $92.00(2)$, Cl–Os–N1 $106.8(2)$, C1–Os–S $107.14(5)$, Cl–Os–C1 $152.6(2)$, N1–Os–S $146.1(2)$, N1–Os–C1 $100.7(2)$, S–Os–C1 $45.4(2)$, Os–N1–O $169.7(5)$, Os–S–C1 $53.6(2)$, Os–C1–S $80.9(2)$, Os–C1–N2 $137.9(4)$, S–C1–N2 $141.1(4)$, C1–N2–C30 $125.7(5)$.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG für die Unterstützung unserer Arbeiten. Unser Dank gilt außerdem Frau

Abb. 2. Struktur von **14** im Kristall^[a]

^[a] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Os–P1 2.458(2), Os–P2 2.456(2), Os–N 1.750(8), Os–Cl 2.433(2), Os–O1 2.069(5), Os–C1 2.002(8), N–O2 1.170(9); O1–C1 1.335(9), C1–C2 1.353(11), P1–Os–P2 172.38(7), P1–Os–N 93.1(3), P1–Os–Cl 87.93(7), P1–Os–O1 86.8(2), P1–Os–C1 90.2(2), P2–Os–N 93.9(3), P2–Os–Cl 86.93(8), P2–Os–O1 88.3(2), P2–Os–C1 89.5(2), Cl–Os–N 108.5(3), Cl–Os–O1 96.9(2), Cl–Os–C1 135.1(3), N–Os–O1 154.5(3), N–Os–C1 116.3(3), O1–Os–C1 38.2(3), Os–N–O2 176.8(7), Os–O1–C1 68.1(4), Os–C1–O1 73.6(4), Os–C1–C2 156.3(7), O1–C1–C2 130.1(8), C1–C2–C30 118.4(7), C1–C2–C40 123.3(8).

U. Neumann und Herrn C. P. Kneis für die Durchführung der Elementaranalysen sowie Frau R. Schedl, Frau M. L. Schäfer und Herrn Dr. W. Buchner für DTA- und NMR-Messungen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon und in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen **1** und **2** wurden nach Literaturangabe hergestellt^[1b]. – Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden durch DTA bestimmt, Leitfähigkeitsmessungen in Nitromethan durchgeführt. – IR: Perkin-Elmer 1420. – NMR: Bruker AC 200 und AMX 400. – ¹³C-NMR: stets C,H-entkoppelt; vt = virtuelles Triplett, $N = {}^3J(\text{PH}) + {}^5J(\text{PH})$ oder ${}^1J(\text{PC}) + {}^3J(\text{PC})$.

1. $[\text{OsCl}(\text{NO})\{\kappa^2(\text{C},\text{S})\text{-S}=\text{C}=\text{S}\}(\text{PiPr}_3)_2]$ (**3**): Eine Lösung von 98 mg (0.17 mmol) **1** in 8 ml Benzol wird mit 10 µl (13 mg, 0.17 mmol) CS₂ versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Dabei tritt eine Farbänderung von Dunkelgrün nach Orangegelb ein. Das Solvens wird i.Vak. entfernt, der ölige Rückstand in 10 ml Pentan suspendiert und die Suspension 30 min im Ultraschallbad bestrahlt. Nach Abdekantieren der Mutterlauge und Trocknen i.Vak. erhält man einen orangefarbenen mikrokristallinen Feststoff. Ausb. 92 mg (83%), Schmp. 120 °C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1740 \text{ cm}^{-1}$ [v(NO)], 1135 [v(C=S)]. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 2.75$ (m, 6H, PCHCH₃), 1.31 und 1.30 [jeweils dvt, $N = 13.6$, $J(\text{HH}) = 7.1$ Hz, je 18H, PCHCH₃]. – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): $\delta = 233.90$ [t, $J(\text{PC}) = 9.2$ Hz, Os–C=S], 24.33 (vt, $N = 25.0$ Hz, PCHCH₃), 20.53 und 20.09 [jeweils s, PCHCH₃]. – ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): $\delta = -2.44$ (s). – C₁₉H₄₂ClNOOsP₂S₂ (652.2): ber. C 34.99, H 6.49, N 2.15, S 9.81; gef. C 34.58, H 6.10, N 2.13, S 9.51.

2. $[\text{OsCl}(\text{NO})\{\kappa^2(\text{C},\text{S})\text{-S}=\text{C}=\text{S}\}(\text{PiPr}_2\text{Ph})_2]$ (**4**): Analog wie für **3** beschrieben, ausgehend von 81 mg (0.13 mmol) **2** und 8 µl (10 mg, 0.13 mmol) CS₂. Orangefarbener, mikrokristalliner Feststoff. Ausb. 72 mg (77%), Schmp. 145 °C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1747 \text{ cm}^{-1}$ [v(NO)], 1138 [v(C=S)]. – ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): $\delta = 7.64$ – 6.97 (m, 10H, C₆H₅), 3.33 und 3.09 [jeweils m, je 2H, PCHCH₃], 1.39 und 1.27 [jeweils dvt, $N = 14.7$, $J(\text{HH}) = 6.9$ Hz, je 6H, PCHCH₃], zwei weitere Signale für PCHCH₃-Protonen teilweise überlagert von anderen Isopropyl-CH₃-Protonensignalen. – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): $\delta = 234.80$ [t, $J(\text{PC}) = 9.5$ Hz, Os–C=S], 133.95 und 128.40 [jeweils vt, $N = 7.3$ bzw. 9.7 Hz, *o*-C und *m*-C von PC₆H₅], 130.85 (s, *p*-C von PC₆H₅), 126.99 (vt, $N = 46.4$ Hz, *ipso*-C von PC₆H₅), 25.53 und 25.47 [jeweils vt, $N = 26.2$ Hz, PCHCH₃], 20.04, 19.85, 19.60 und 19.48 [jeweils s, PCHCH₃]. – ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): $\delta = -0.59$ (s). – C₂₅H₃₈ClNOOsP₂S₂ (720.2): ber. C 41.69, H 5.32, N 1.94, S 8.89; gef. C 41.48, H 5.21, N 2.10, S 8.45.

3. $[\text{OsCl}(\text{NO})\{\kappa^2(\text{C},\text{S})\text{-S}=\text{C}=\text{SMe}\}(\text{PiPr}_3)_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (**5**): Eine Lösung von 72 mg (0.11 mmol) **3** in 10 ml Diethylether wird bei 0 °C mit 12.5 µl (18 mg, 0.11 mmol) CF₃SO₃Me versetzt, wobei ein spontaner Farbumschlag von Orange nach Gelb eintritt. Gleichzeitig scheidet sich ein gelber mikrokristalliner Feststoff ab, der filtriert, zweimal mit jeweils 5 ml Diethylether bzw. Pentan gewaschen und i.Vak. getrocknet wird. Ausb. 82 mg (91%), Zers.Pkt. 142 °C, Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 89 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1772 \text{ cm}^{-1}$ [v(NO)], 1385, 1145 [v(S=O)], 1267 [v(CF)], 1110 [v(C=S)]. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 3.34$ (s, 3H, SCH₃), 2.71 (m, 6H, PCHCH₃), 1.32 und 1.28 [jeweils dvt, $N = 14.8$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, je 18H, PCHCH₃]. – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): $\delta = 259.75$ [t, $J(\text{PC}) = 5.0$ Hz, S=C–SCH₃], 121.23 [q, $J(\text{CF}) = -320.6$ Hz, CF₃], 31.29 (s, SCH₃), 24.36 (vt, $N = 24.6$ Hz, PCHCH₃), 20.14 und 19.42 [jeweils s, PCHCH₃]. – ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): $\delta = 7.64$ (s). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃, 188.3 MHz): $\delta = -87.77$ (s). – C₂₁H₄₅ClF₃NO₄OsP₂S₃ (816.2): ber. C 30.90, H 5.56, N 1.72, S 11.76; gef. C 31.17, H 5.63, N 1.72, S 11.47.

4. $[\text{OsCl}(\text{NO})\{\kappa^2(\text{C},\text{S})\text{-S}=\text{C}=\text{O}\}(\text{PiPr}_3)_2]$ (**6**): Ein schwacher Gasstrom von COS wird 30 sec bei 0 °C durch eine Lösung von 93 mg (0.16 mmol) **1** in 5 ml Toluol geleitet. Dabei tritt eine Farbänderung von Dunkelgrün nach Gelb ein. Das Solvens wird i.Vak. entfernt, der ölige Rückstand in 5 ml Pentan suspendiert und die Suspension 10 min im Ultraschallbad bestrahlt. Zur Vervollständigung der Fällung wird die Mischung noch 24 h bei –78 °C gelagert. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird die Mutterlauge abdekantiert, der gelbe mikrokristalline Feststoff zweimal mit je 2 ml Pentan (0 °C) gewaschen und i.Vak. getrocknet. Ausb. 55 mg (54%), Schmp. 107 °C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1747 \text{ cm}^{-1}$ [v(NO)], 1707 [v(C=O)]. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 2.82$ (m, 6H, PCHCH₃), 1.33 und 1.30 [jeweils dvt, $N = 14.8$, $J(\text{HH}) = 7.2$ Hz, je 18H, PCHCH₃]. – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): $\delta = 207.48$ [t, $J(\text{PC}) = 4.9$ Hz, Os–C=O], 24.01 (vt, $N = 25.5$ Hz, PCHCH₃), 20.83 und 20.59 [jeweils s, PCHCH₃]. – ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): $\delta = 0.92$ (s). – C₁₉H₄₂ClNO₂OsP₂S₂ (636.2): ber. C 35.87, H 6.66, N 2.20, S 5.03; gef. C 35.44, H 6.43, N 2.16, S 5.31.

5. $[\text{OsCl}(\text{NO})\{\kappa^2(\text{C},\text{S})\text{-S}=\text{C}=\text{O}\}(\text{PiPr}_2\text{Ph})_2]$ (**7**): Ein schwacher Gasstrom von COS wird 30 sec bei –40 °C durch eine Lösung von 87 mg (0.14 mmol) **2** in 5 ml Toluol geleitet. Danach wird die Lösung i.Vak. auf ca. 1 ml eingengt und das Konzentrat mit 5 ml Pentan (–20 °C) versetzt. Es fällt ein orangefarbener, leicht zersetzlicher Feststoff aus, der sofort abfiltriert, getrocknet und spektroskopisch charakterisiert wird. Ausb. 45 mg (48%). – IR (C₆H₆): $\tilde{\nu} = 1751 \text{ cm}^{-1}$ [v(NO)], 1709 [v(C=O)]. – ¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): $\delta = 7.90$ – 7.00 (m, 10H, C₆H₅), 3.18 und 2.99 [jeweils m,

je 2H, PCHCH₃), 1.27, 1.23, 1.17 und 0.91 [jeweils dvt, *N* = 14.0, *J*(HH) = 7.1 Hz, je 6H, PCHCH₃]. – ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ = –2.15 (s).

6. Darstellung von [OsCl(NO)(CO)(PiPr₂R)₂] (**8**, **9**) aus **6**, **7**: Eine Lösung von 126 mg (0.22 mmol) **1** bzw. 110 mg (0.17 mmol) **2** in 10 ml Benzol wird mit 25 µl (0.24 mmol) bzw. 20 µl (0.19 mmol) PMe₃ versetzt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. wird das Solvens i. Vak. abdestilliert, der gelbe Feststoff in 2 ml Benzol gelöst und die Lösung an Al₂O₃ (Akt.-Stufe I, neutral, Säulenhöhe 4 cm) mit Benzol als Laufmittel chromatographiert. Das Eluat wird i. Vak. zur Trockne gebracht, der gelbe Rückstand dreimal mit je 1 ml Pentan (0°C) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 116 mg (88%) **8** bzw. 98 mg (85%) **9**. Die Charakterisierung von **8** und **9** erfolgt durch Vergleich der IR- und ¹H-NMR-Spektren^[1b].

7. [OsCl(NO){κ²(C,S)-S=C=NPh}(PiPr₃)₂] (**10**): Eine Lösung von 96 mg (0.17 mmol) **1** in 8 ml Benzol wird bei Raumtemp. mit 20 µl (23 mg, 0.17 mmol) Phenylisothiocyanat versetzt. Dabei tritt eine Farbänderung von Dunkelgrün nach Gelborange ein. Nach 4 h Rühren wird das Solvens i. Vak. entfernt, der orangerote Feststoff dreimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und getrocknet. Ausb. 91 mg (75%), Schmp. 131°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1751 cm⁻¹ [ν(NO)], 1630 [ν(C=N)], 762 [ν(CS)]. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.28–6.97 (m, 5H, C₆H₅), 2.74 (m, 6H, PCHCH₃), 1.33 und 1.24 [jeweils dvt, *N* = 14.0, *J*(HH) = 7.1 Hz, je 18H, PCHCH₃]. – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ = 175.18 [t, *J*(PC) = 5.4 Hz, S=C=N], 152.08 (s, *ipso*-C von C₆H₅), 131.10 und 120.57 (jeweils s, *o*-C und *m*-C von C₆H₅), 122.69 (s, *p*-C von C₆H₅), 22.21 (vt, *N* = 24.8 Hz, PCHCH₃), 19.05 und 18.34 (jeweils s, PCHCH₃). – ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ = –2.12 (s). – C₂₅H₄₇ClN₂OOS₂P₂S (711.3): ber. C 42.21, H 6.66, N 3.94, S 4.50; gef. C 42.47, H 6.59, N 3.85, S 4.53.

8. [OsCl(NO){κ²(C,S)-S=C=NPh}(PiPr₂Ph)₂] (**11**): Analog wie für **10** beschrieben, ausgehend von 74 mg (0.11 mmol) **2** und 14 µl (16 mg, 0.11 mmol) Phenylisothiocyanat. Orangeroter, mikrokristalliner Feststoff. Ausb. 68 mg (79%), Schmp. 122°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1767 cm⁻¹ [ν(NO)], 1645 [ν(C=N)], 765 [ν(CS)]. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.85–7.10 (m, 15H, C₆H₅), 3.17 und 3.06 (jeweils m, je 2H, PCHCH₃), 1.42, 1.40, 1.33 und 1.28 [jeweils dvt, *N* = 14.7, *J*(HH) = 7.2 Hz, je 6H, PCHCH₃]. – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ = 175.45 [t, *J*(PC) = 4.6 Hz, S=C=N], 152.59 (s, *ipso*-C von NC₆H₅), 134.34, 130.75, 128.93 und 122.01 (jeweils s, *o*-C und *m*-C von NC₆H₅ und PC₆H₅), 126.32 und 124.34 (jeweils s, *p*-C von NC₆H₅ und PC₆H₅), 25.82 und 25.10 (jeweils vt, *N* = 25.0 Hz, PCHCH₃), 19.81, 19.50, 18.95 und 18.13 (jeweils s, PCHCH₃), Signal von *ipso*-C von PC₆H₅ von anderen Signalen der Phenyl-C-Atome überlagert. – ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ = –2.21 (s). – C₃₁H₄₃ClN₂OOS₂P₂S (779.3): ber. C 47.78, H 5.56, N 3.59, S 4.11; gef. C 47.71, H 5.75, N 3.41, S 4.44.

9. [OsCl(NO){κ²(C,S)-S=C-NHPh}(PiPr₃)₂]BF₄ (**12**): Eine Lösung von 72 mg (0.10 mmol) **10** in 10 ml Diethylether wird bei 0°C solange tropfenweise mit einer Lösung von HBF₄ in Diethylether versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. wird die überstehende klare Lösung abdekantiert, der gelbe Feststoff mehrmals mit jeweils 5 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 72 mg (91%), Zers.-P. 176°C, Äquivalentleitfähigkeit Λ = 97 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2420 cm⁻¹ [ν(NH)], 1790 [ν(NO)], 1555 [ν(C=N)], 1080, 1020 [ν(BF₄)]. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 12.23 (s, 1H, NH), 7.71–7.24 (m, 5H, C₆H₅), 2.75 (m, 6H, PCHCH₃), 1.38 und 1.23 [jeweils dvt, *N* = 14.2, *J*(HH) = 7.0 Hz, je 18H, PCHCH₃]. – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ = 207.34 [t, *J*(PC) = 5.0 Hz, Os–C=S], 138.74 (s, *ipso*-C von C₆H₅), 129.93

und 128.32 (jeweils s, *o*-C und *m*-C von C₆H₅), 120.30 (s, *p*-C von C₆H₅), 23.28 (vt, *N* = 24.0 Hz, PCHCH₃), 19.86 und 18.38 (jeweils s, PCHCH₃). – ³¹P-NMR (CDCl₃, 162.0 MHz): δ = 4.52 (s). – ¹⁹F-NMR (CH₂Cl₂, 188.3 MHz): δ = –151.46 (s). – C₂₅H₄₈BClF₄N₂OOS₂P₂S (799.1): ber. C 37.58, H 6.06, N 3.50, S 4.00; gef. C 37.41, H 6.01, N 3.47, S 3.81.

10. [OsCl(NO){κ²(C,S)-S=C-N(Me)Ph}(PiPr₃)₂]SO₃CF₃ (**13**): Eine Lösung von 101 mg (0.14 mmol) **10** in 12 ml Diethylether wird bei Raumtemp. mit 16 µl (23 mg, 0.14 mmol) CF₃SO₃Me versetzt, was zu einer spontanen Farbänderung von Orange nach Hellgelb führt. Der ausfallende gelbe mikrokristalline Feststoff wird von der Mutterlauge getrennt, zweimal mit jeweils 5 ml Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 117 mg (93%), Zers.-P. 181°C, Äquivalentleitfähigkeit Λ = 92 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1827 cm⁻¹ [ν(NO)], 1565 [ν(C=N)], 1288, 1153 [ν(S=O)]. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.51–7.23 (m, 5H, C₆H₅), 4.21 (s, 3H, NCH₃), 2.78 (m, 6H, PCHCH₃), 1.36 und 1.28 [jeweils dvt, *N* = 14.5, *J*(HH) = 7.2 Hz, je 18H, PCHCH₃]. – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 212.90 [t, *J*(PC) = 4.9 Hz, Os–C=S], 146.59 (s, *ipso*-C von C₆H₅), 131.95 und 130.23 (jeweils s, *o*-C und *m*-C von C₆H₅), 126.73 (s, *p*-C von C₆H₅), 121.34 [q, *J*(CF) = –316.5 Hz, CF₃], 49.68 (s, NCH₃), 23.22 (vt, *N* = 24.1 Hz, PCHCH₃), 19.82 und 18.40 (jeweils s, PCHCH₃). – ³¹P-NMR (CDCl₃, 162.0 MHz): δ = 7.21 (s). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃, 188.3 MHz): δ = –78.26 (s). – C₂₇H₅₀ClF₃N₂O₄OsP₂S₂ (875.3): ber. C 37.05, H 5.76, N 3.20, S 7.31; gef. C 37.29, H 5.51, N 3.21, S 7.49.

11. [OsCl(NO){κ²(C,O)-O=C=CPh₂}(PiPr₃)₂] (**14**): Eine Lösung von 145 mg (0.25 mmol) **1** in 15 ml Benzol wird mit 43 µl (49 mg, 0.25 mmol) Diphenylketen versetzt und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Dabei tritt eine Farbänderung von Dunkelgrün nach Orangegelb ein. Das Solvens wird i. Vak. entfernt, der ölige Rückstand mit 15 ml Pentan gewaschen und nach Abdekantieren der Mutterlauge aus Ethanol/Hexan (1:3) bei –30°C umkristallisiert. Man erhält orangefarbene Kristalle, die zweimal mit Pentan gewaschen und in einem Argon-Strom getrocknet werden. Ausb. 124 mg (64%), Schmp. 117°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1726 cm⁻¹ [ν(NO)], 1614 [ν(C=C=O)]. – ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 7.84–7.15 (m, 10H, C₆H₅), 2.61 (m, 6H, PCHCH₃), 1.20 und 1.04 [jeweils dvt, *N* = 13.8, *J*(HH) = 6.9 Hz, je 18H, PCHCH₃]. – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 156.61 [t, *J*(PC) = 5.0 Hz, Os–C=O], 141.52 und 140.62 (jeweils s, *ipso*-C von C₆H₅), 128.61, 128.46, 127.73 und 127.64 (jeweils s, *o*-C und *m*-C von C₆H₅), 123.95 und 123.74 (jeweils s, *p*-C von C₆H₅), 101.00 (s, CPh₂), 24.16 (vt, *N* = 24.7 Hz, PCHCH₃), 19.48 und 18.64 (jeweils s, PCHCH₃). – ³¹P-NMR (CDCl₃, 162.0 MHz): δ = 6.74 (s). – C₃₅H₅₂ClNO₂OsP₂ (770.4): ber. C 49.89, H 6.80, N 1.82; gef. C 49.74, H 6.60, N 1.88.

Daten zur Kristallstrukturanalyse von **10**^[21]: Kristalle aus CH₂Cl₂/Ether; C₂₅H₄₇ClN₂OOS₂P₂S (711.3); Kristallgröße 0.4 × 0.5 × 0.5 mm; orthorhombisch; Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62); *Z* = 4 (8 halbe Moleküle pro Elementarzelle); *a* = 23.656(8), *b* = 13.885(4), *c* = 9.267(2) Å; *V* = 3044(2) Å³; *d*_{ber.} = 1.55 g cm⁻³; *T* = 293 K, Mo-*K*_α (λ = 0.70930 Å); Graphitmonochromator; Zr-Filter (Faktor 15.41), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; ω/θ-scan; Meßbereich 2θ_{max} = 56.0°; gemessene Reflexe 4135; unabhängige Reflexe 3807, davon beobachtet 3071 [*F*_o > 2σ(*F*_o)]; LP- und empirische Absorptionskorrekturen (Ψ-Scan-Verfahren, min. Transmission 78.2%); Lösung der Struktur nach Patterson-Methode (SHELXS-86); anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome (gegen *F*_o², mit 3806 Daten, SHELXL-93), für letzte Verfeinerung Verwendung eines Gewichtungsschemas {*w* = 1/[σ²(*F*_o²) + (0.0359 · *P*)² + 0.7640 · *P*] wobei *P* = (*F*_o² + 2*F*_c²)/3}; Wasserstoff-Positio-

nen nach bester Geometrie und verfeinert nach Reitermodell; $R1 = 0.026$, $wR2 = 0.061$ [für 3071 Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$], $R1 = 0.045$, $wR2 = 0.071$ (für alle 3806 Datenreflexe); Reflex/Parameter-Verhältnis 21.8; Restelektronendichte: $+0.60/-0.87 \text{ eÅ}^{-3}$.

Daten zur Kristallstrukturanalyse von 14^[21]; Kristalle aus Ethanol/Hexan; $C_{32}H_{52}ClNO_2OsP_2$ (770.4); Kristallgröße $0.2 \times 0.4 \times 0.6 \text{ mm}$; orthorhombisch; Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61); $Z = 8$; $a = 11.866(2)$, $b = 16.072(2)$, $c = 35.963(7) \text{ Å}$; $V = 6858(2) \text{ Å}^3$; $d_{\text{ber.}} = 1.49 \text{ gcm}^{-3}$; $T = 293 \text{ K}$, $Mo-K_{\alpha}$ ($\lambda = 0.70930 \text{ Å}$); Graphitmonochromator; Zr-Filter (Faktor 15.41), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; ω/Θ -scan; Meßbereich $2\Theta_{\text{max}} = 47.8^\circ$; gemessene Reflexe 5194; unabhängige Reflexe 4646, davon beobachtet 3225 [$F_o > 2\sigma(F_o)$]; LP- und empirische Absorptionskorrekturen (Ψ -Scan-Verfahren, min. Transmission 87.5%); Lösung der Struktur durch Direkte Methoden (SHELXS-86); anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome (gegen F_o^2 , mit 4634 Daten, SHELXL-93), für letzte Verfeinerung Verwendung eines Gewichtungsschemas $\{w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0903 \cdot P)^2 + 13.1517 \cdot P]\}$ wobei $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$; Wasserstoff-Positionen nach bester Geometrie und verfeinert nach Reitermodell; $R1 = 0.039$, $wR2 = 0.1175$ [für 3225 Reflexe mit $F_o = 2\sigma(F_o)$], $R1 = 0.0714$, $wR2 = 0.1723$ (für alle 4634 Datenreflexe); Reflex/Parameter-Verhältnis 12.7; Restelektronendichte: $+0.70/-1.0 \text{ eÅ}^{-3}$.

* Frau Professor Marianne Baudler zum 75. Geburtstag gewidmet.

- [1] ^[1a] H. Werner, A. Michenfelder, M. Schulz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 617–618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 596–598. – ^[1b] H. Werner, R. Flügel, B. Windmüller, A. Michenfelder, J. Wolf, *Organometallics* **1995**, *14*, 612–618.
 [2] L. Vaska, J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 679–680.
 [3] W. Bertleff, H. Werner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1982**, *37*, 1294–1300.
 [4] H. Werner, M. Ebner, W. Bertleff, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1985**, *40*, 1351–1361.
 [5] H. Werner, K. Leonhard, C. Burschka, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 291–298.
 [6] Überblick: H. Werner, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *43*, 165–185.
 [7] ^[7a] I. S. Butler, A. E. Fenster, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *66*, 161–194. – ^[7b] P. V. Yanoff, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *23*, 183–220. – ^[7c] J. A. Ibers, *Chem. Soc. Rev.* **1982**, *11*, 57–73.

- ^[8] M. Herberhold, A. F. Hill, N. McCauley, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 95–106.
 [9] K. R. Grundy, R. O. Harris, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *90*, C34–C36.
 [10] ^[10a] G. R. Clark, T. J. Collins, S. M. James, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *125*, C23–C28. – ^[10b] S. M. Boniface, G. R. Clark, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *184*, 125–146.
 [11] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 3. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart **1987**.
 [12] Beispiele: ^[12a] H. Werner, O. Kolb, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 930–931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 865–866. – ^[12b] H. Werner, W. Bertleff, B. Zimmer-Gasser, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1004–1011.
 [13] D. A. Ben-Efraim in *The Chemistry of Cyanates and their Thio Derivatives* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York **1977**, Bd. 1, Kap. 5.
 [14] ^[14a] M. C. Baird, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 865–872. – ^[14b] F. L. Bowden, R. Giles, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 578. – ^[14c] J. Ahmed, K. Itoh, I. Matsuda, F. Ueda, Y. Ishii, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 620–624. – ^[14d] W. Bertleff, H. Werner, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1012–1018.
 [15] H. Werner, S. Lotz, B. Heiser, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *209*, 197–210.
 [16] ^[16a] R. Birk, H. Berke, H. U. Hund, G. Huttner, L. Zsolnai, L. Dahlenburg, U. Behrens, T. Sielisch, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *372*, 397–410. – ^[16b] G. L. Geoffroy, S. L. Bassner, *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 1–83.
 [17] ^[17a] K. Schorpp, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1973**, *28*, 738–740. – ^[17b] A. D. Redhouse, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 652–654; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 615–617.
 [18] H. Le Bozec, P. H. Dixneuf, A. J. Carty, N. J. Taylor, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2568–2574.
 [19] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Ed., Clarendon Press, Oxford **1984**, Chap. 21.
 [20] ^[20a] E. J. Moore, D. A. Straus, J. Armantrout, B. D. Santarsiero, R. H. Grubbs, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2068–2070. – ^[20b] S. C. H. Ho, D. A. Straus, J. Armantrout, W. P. Schaefer, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2210–2211.
 [21] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-404505 (10) und CSD-404506 (14), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[95195]