

**FRAGMENTIERUNG DES SCHWEFELDIIMIDSYSTEMS IN
'Bu₂PN=S=NP' Bu₂ AN DREIKERNIGEN OSMIUMCLUSTERN. SYNTHESE,
FESTKÖRPERSTRUKTUR UND DYNAMISCHE EIGENSCHAFTEN VON
Os₃(CO)₁₁[P' Bu₂(NH₂)] UND HOs₃(CO)₉[P' Bu₂N(H)S]**

W. EHRENREICH, M. HERBERHOLD*, G. SÜSS-FINK,

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30, D-8580 Bayreuth
(Bundesrepublik Deutschland)*

H.-P. KLEIN und U. THEWALT

*Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm
(Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 20. Dezember 1982)

Summary

The phosphino-substituted sulphur diimide, S(NP' Bu₂)₂, reacts with the trinuclear osmium clusters Os₃(CO)₁₁(NCMe) and H₂Os₃(CO)₁₀ with cleavage of one of the N=S bonds to give the cluster compounds Os₃(CO)₁₁[P' Bu₂(NH₂)] (I) and HOs₃(CO)₉[P' Bu₂N(H)S] (II), respectively. In the solid state, I contains a closed Os₃ triangle with the phosphine ligand bonded equatorially to an osmium atom through the phosphorus. In solution intramolecular dynamic processes are observed which are explained by carbonyl migration and pseudorotation mechanisms. The osmium cluster II, in the solid state, forms an irregular Os₃ triangle which is bridged by a [P' Bu₂N(H)S] system, and the longest edge of which is bridged by a μ₂-hydride. In contrast to I, molecule II is relatively rigid in solution; only pseudorotations are observed as dynamic phenomena.

Zusammenfassung

Das phosphino-substituierte Schwefeldiimid S(NP' Bu₂)₂ reagiert mit den dreikernigen Osmiumclustern Os₃(CO)₁₁(NCMe) und H₂Os₃(CO)₁₀ unter Spaltung einer N=S-Bindung zu den Clusterverbindungen Os₃(CO)₁₁[P' Bu₂(NH₂)] (I) bzw. HOs₃(CO)₉[P' Bu₂N(H)S] (II). Im festen Zustand enthält I ein geschlossenes Os₃-Dreieck; der Phosphanligand ist über Phosphor equatorial an ein Osmiumatom gebunden. In Lösung treten intramolekulare dynamische Prozesse auf, die mit Hilfe von Carbonylwanderungs- und Pseudorotations-Mechanismen erklärt werden. Der Osmiumcluster II bildet im festen Zustand ein irreguläres Os₃-Dreieck, das von einem [P' Bu₂N(H)S]-System überbrückt wird und dessen längste Kante eine μ₂-Hy-

drückbrücke trägt. Im Gegensatz zu I ist das Molekül II in Lösung weitgehend starr; als dynamische Phänomene treten nur Pseudorotationen auf.

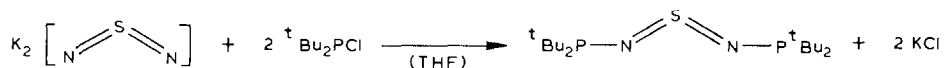
Einleitung

Die Aktivierung und Spaltung von kovalenten Bindungen an Übergangsmetallclustern haben im Hinblick auf ihre mögliche Bedeutung für die Katalyse zunehmend Interesse gefunden: Neben der Spaltung von X-H-Bindungen (X = H, C, N, O, S, Cl, Br, I, Re, W) sowie Y-C-Bindungen (Y = C, P, As, Sn, O) ist der Bruch von P-O-, S-S-, N-N- und N-O-Bindungen an Clustern der Eisentriade durch Beispiele belegt [1]. In der vorliegenden Arbeit wird die Spaltung einer N=S-Doppelbindung eines Schwefeldiimids an dreikernigen Osmiumclustern beschrieben und die Fixierung der gebildeten Fragmente am Metallgerüst nachgewiesen.

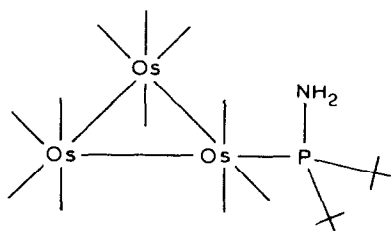
Ergebnisse und Diskussion

Synthese und spektroskopische Charakterisierung

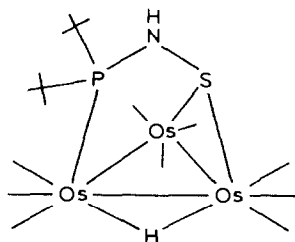
Bei der Umsetzung des Salzes K_2SN_2 [2] mit Di(t-butyl)chlorphosphan, tBu_2PCl , bildet sich in ca. 65% Ausbeute die Verbindung Bis(di-t-butylphosphino)schwefeldiimid, $S(NP^tBu_2)_2$, in der drei verschiedene Nichtmetalle (P, N, S) als mögliche Koordinationszentren zur Bindung an Übergangsmetalle zur Verfügung stehen.



In Gegenwart der dreikernigen Osmiumcluster $Os_3(CO)_{11}(NCMe)$ bzw. $H_2Os_3(CO)_{10}$ wird das Schwefeldiimidssystem in $S(NP^tBu_2)_2$ bereits bei Raumtemperatur an einer der beiden S=N-Doppelbindungen gespalten. Dabei lassen sich die Cluster $Os_3(CO)_{11}[P^tBu_2(NH_2)]$ (I) bzw. $H_2Os_3(CO)_9[P^tBu_2N(H)S]$ (II) isolieren, die anhand ihrer IR-, NMR- und Massenspektren (Tabelle 1) eindeutig charakterisiert sind. Die abgeleiteten Molekülstrukturen konnten mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen bestätigt werden.



(I)



(II)

Der orangefarbene Aminophosphankomplex I entsteht aus dem Acetonitrilkomplex $Os_3(CO)_{11}(NCMe)$ in CH_2Cl_2 -Lösung. Während der Ligand Acetonitril in $Os_3(CO)_{11}(NCMe)$ eine axiale Position besetzt [3], ist der Ligand Amino-di(t-butyl)phosphan equatorial koordiniert. Nach der Röntgenstrukturanalyse wird der Aminophosphanligand über den Phosphor an eines der drei Osmiumatome des

Os₃-Dreiecks gebunden; die Aminogruppe bleibt unkoordiniert. Im ¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃) wird bei Raumtemperatur nur ein Signal für die beiden t-Butylgruppen beobachtet, das durch ³¹P-¹H-Spin-Spin-Kopplung in ein Dublett aufgespalten ist.

Die Wasserstoffatome des [P^tBu₂(NH₂)]-Liganden in I stammen aus dem Solvens CH₂Cl₂; erwartungsgemäss wird in CD₂Cl₂ als Lösungsmittel der deuterierte Komplex Os₃(CO)₁₁[P^tBu₂(ND₂)] gebildet.

Im Gegensatz zu I enthält der blassgelbe Cluster HO₃(CO)₉[P^tBu₂N(H)S] (II) ein Fragment des Bis(di-t-butylphosphino)schwefeldiimids, in dem die Kette der drei Nichtmetalle P-N-S noch erhalten geblieben ist. Offensichtlich wird eines der beiden H-Brückenatome auf das Fragment "t-Bu₂PN=S" übertragen; nach dem IR-Spektrum ($\nu(\text{NH})$ 3395 cm⁻¹) ist dieses H-Atom an den Stickstoff des Molekülfragments gebunden. Entsprechend wird im ¹H-NMR-Spektrum die Resonanz des NH-Protons als breites Dublett beobachtet; weiterhin treten zwei Dubletts für die beiden t-Butylgruppen auf, die in II magnetisch nicht equivalent sind.

Das Signal der Hydridbrücke erscheint als Dublett; demnach muss eines der beiden H-verbrückten Osmiumatome an das Phosphoratom gebunden sein.

Die Osmiumcluster I und II werden durch Fixierung von Bruchstücken gebildet, die bei der Fragmentierung des neuen phosphino-substituierten Schwefeldiimids S(NP^tBu₂)₂ entstehen. Bei Reaktionen mit Übergangsmetallkomplexen sind Fragmentierungen von Schwefeldiimiden S(NR)₂ bereits früher beobachtet worden; dabei können Bruchstücke wie "RN", "RNS" und "S" an das Metallgerüst koordiniert werden. So wurden Komplexe beschrieben, die Nitrenliganden [4-7], Thionitrosoliganden [8-10], Schwefelliganden [5,8,9], Nitren- und Thionitrosoliganden [7], Nitren- und Schwefelliganden [8,9,11-14] oder Thionitroso- und Schwefelliganden [8,9] enthalten.

Festkörperstrukturen

Die Strukturen der Komplexe I und II im Festkörper wurden durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen ermittelt.

TABELLE 1

SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG DER KOMPLEXE I UND II

	Os ₃ (CO) ₁₁ [P ^t Bu ₂ (NH ₂)] (I)	HO ₃ (CO) ₉ [P ^t Bu ₂ N(H)S] (II)
IR $\nu(\text{CO})$ (Cyclohexan)	2105w, 2054m, 2020s, 1985w, 1968w cm ⁻¹	2102m, 2060s, 2004s, 1995s, 1980vs, 1957m cm ⁻¹
$\nu(\text{NH})$ (KBr)	3480vw, 3398vw cm ⁻¹	3395w cm ⁻¹
¹ H-NMR (CDCl ₃)	δ C(CH ₃) ₃ 1.36 ppm (<i>J</i> (P,H) 14.7 Hz) δ NH ₂ 2.20 ppm	δ C(CH ₃) ₃ 1.32 ppm (<i>J</i> (P,H) 13.9 Hz) 1.20 ppm (<i>J</i> (P,H) 14.6 Hz) δ NH 3.70 ppm (<i>J</i> (P,H) 2 Hz) δ OsHOs - 16.5 ppm (<i>J</i> (P,H) 12.4 Hz)
³¹ P-NMR (CDCl ₃)	δ + 74.8 ppm	δ + 106.7 ppm
MS	<i>m/e</i> 1045 (Molekülion) (bez. auf ¹⁹² Os) Os ₃ (CO) _n [P ^t Bu ₂ (NH ₂)] (<i>n</i> = 11-2)	<i>m/e</i> 1021 (Molekülion) (bez. auf ¹⁹² Os) HO ₃ (CO) _n [P ^t Bu ₂ N(H)S] (<i>n</i> = 9-0)

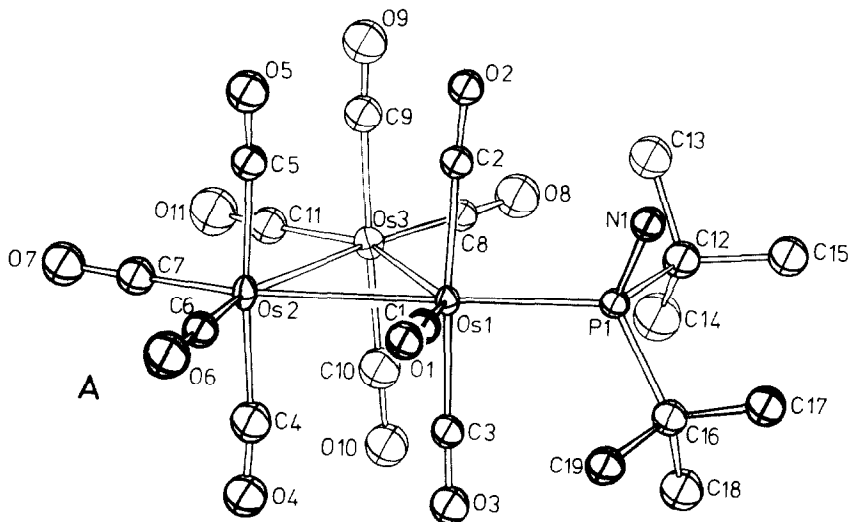


Fig. 1. Konformer A der Verbindung $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}[\text{P}'\text{Bu}_2(\text{NH}_2)]$ (I) mit Atomnumerierung.

Die Fundamenteinheit der triklinen Elementarzelle von $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}[\text{P}'\text{Bu}_2(\text{NH}_2)]$ (I) enthält zwei Moleküle (A und B, Fig. 1 und 2). Die beiden Moleküle unterscheiden sich durch das Ausmass der Drehung des Phosphanliganden um die $\text{Os}(1)\text{--P}(1)$ -Bindung. Diese Drehung lässt sich durch den Diederwinkel $\text{Os}(3)\text{--Os}(1)\text{--P}(1)\text{--N}(1)$ ausdrücken; sie beträgt 119° in A und -47° in B. Wir nehmen an, dass die realisierten Anordnungen des Phosphanliganden im Molekül weniger durch intramolekulare Verhältnisse als vielmehr durch eine besonders günstige Molekülpackung im Kristall bedingt sind. Bemerkenswert enge Kontakte treten in der Kristallstruktur von I nicht auf (Fig. 3).

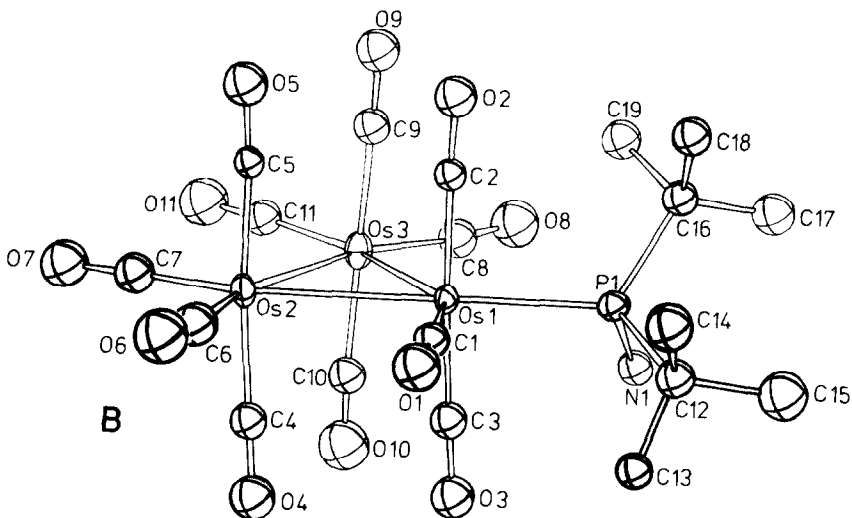


Fig. 2. Konformer B der Verbindung $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}[\text{P}'\text{Bu}_2(\text{NH}_2)]$ (I) mit Atomnumerierung.

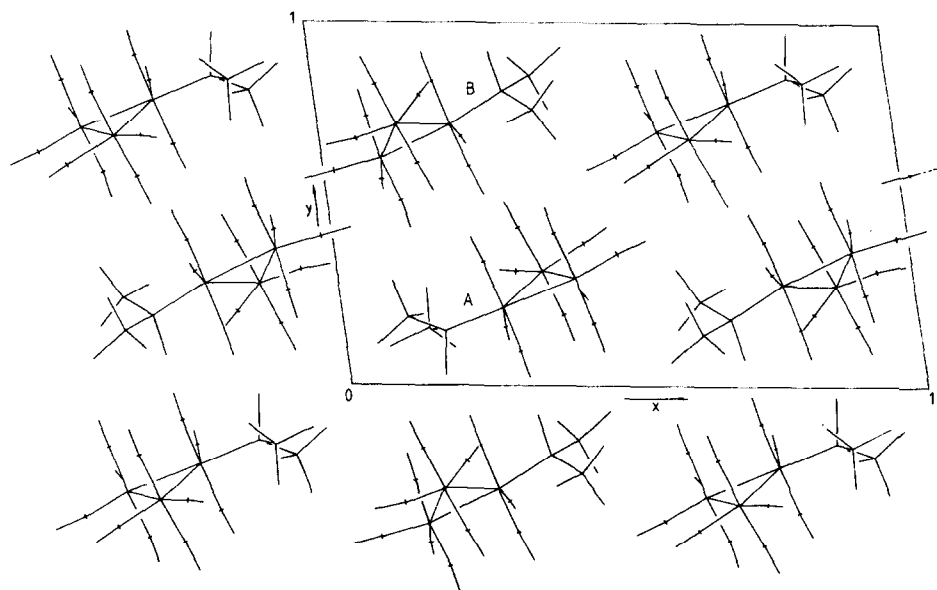


Fig. 3. Projektion der Kristallstruktur von $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}[\text{P}^t\text{Bu}_2(\text{NH}_2)]$ (I) entlang der z -Achse.

Wichtige Bindungsabstände und -winkel des Komplexes I sind in Tabelle 2 zusammengefasst. In beiden Molekülen haben die Os-Atome eine verzerrt oktaedrische Umgebung; alle CO-Liganden sind endständig, und die Phosphanli-

TABELLE 2

WICHTIGE BINDUNGSABSTÄNDE UND -WINKEL IN $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}[\text{P}^t\text{Bu}_2(\text{NH}_2)]$ (I)

Atome	Abstände (Å)		Atome	Winkel (°)	
	Molekül A	Molekül B		Molekül A	Molekül B
Os(1)-Os(2)	2.900(1)	2.892(1)	Os(1)-Os(2)-Os(3)	61.4(1)	60.8(1)
Os(1)-Os(3)	2.953(1)	2.925(1)	Os(2)-Os(3)-Os(1)	59.6(1)	59.7(1)
Os(2)-Os(3)	2.881(1)	2.889(1)	Os(3)-Os(1)-Os(2)	59.0(1)	59.6(1)
Os(1)-P(1)	2.376(4)	2.399(4)	Os(1)-P(1)-N(1)	108.1(6)	109.0(6)
Os(1)-C(1)	1.85(2)	1.82(2)	Os(1)-P(1)-C(12)	116.1(6)	112.8(6)
Os(1)-C(2)	1.98(2)	1.89(2)	Os(1)-P(1)-C(16)	117.0(6)	119.9(6)
Os(1)-C(3)	1.97(2)	1.88(2)	P(1)-Os(1)-C(1)	94.3(6)	101.6(6)
Os(2)-C(4)	1.95(2)	1.90(2)	P(1)-Os(1)-C(2)	86.4(5)	92.8(5)
Os(2)-C(5)	1.95(2)	1.92(2)	P(1)-Os(1)-C(3)	90.7(5)	84.1(6)
Os(2)-C(6)	1.83(2)	1.92(2)	C(2)-Os(1)-C(3)	170.8(8)	175.4(8)
Os(2)-C(7)	1.87(2)	1.85(2)	C(4)-Os(2)-C(5)	175.6(9)	172.3(9)
Os(3)-C(8)	1.87(2)	1.92(2)	C(5)-Os(2)-C(6)	88.7(8)	90.9(9)
Os(3)-C(9)	1.97(2)	1.92(2)	C(5)-Os(2)-C(7)	94.7(9)	92.4(9)
Os(3)-C(10)	1.90(2)	1.91(2)	C(9)-Os(3)-C(10)	175.1(9)	176.5(9)
Os(3)-C(11)	1.90(2)	1.83(2)	C(9)-Os(3)-C(8)	91.8(8)	91.2(9)
P(1)-C(12)	1.89(2)	1.87(2)	C(9)-Os(3)-C(11)	92.2(9)	90.1(9)
P(1)-C(16)	1.88(2)	1.88(2)			
P(1)-N(1)	1.73(2)	1.68(2)			

ganden besetzen jeweils eine equatoriale Position.

Die Os₃-Dreiecke beider Moleküle sind deutlich ungleichseitig. Relativ lang ist jeweils die Os(1)–Os(3)-Seite, die zum Phosphanliganden *cis*-ständig angeordnet ist (2.953(1) Å in A und 2.925(1) Å in B). Möglicherweise ist der aufgeweitete Os(1)–Os(3)-Abstand auf die Wechselwirkung des sperrigen Phosphanliganden mit der *cis*-equatorialen C(8)-Carbonylgruppe zurückzuführen (kürzeste Abstände in A: C(14)–O(8) 3.38; in B: C(19)–O(8) 3.42 Å). Die Abstände der beiden übrigen Seiten (2.881(1) bis 2.900(1) Å; Mittelwert 2.891 Å) stimmen innerhalb enger Grenzen mit den Os–Os-Abständen in dem vergleichbaren Komplex Os₃(CO)₁₁[P(OMe)₃] überein, in dem allerdings alle drei Seiten etwa gleich lang sind (2.890 bis 2.908 Å; Mittelwert 2.897 Å [15]). Der Os–P-Abstand in I entspricht mit 2.376(4) bzw. 2.399(4) Å einer Einfachbindung und ist mit den Os–P-Abständen in Os₃H(CO)₉(PPh₃)(PPh₂C₆H₄) (2.33 bzw. 2.35 Å) vergleichbar [16].

Die Mittelwerte aller Os–C- und C–O-Abstände zeigen mit 1.90(5) bzw. 1.16(5) Å gute Übereinstimmung mit den entsprechenden Abständen in Os₃(CO)₁₂ [17] (1.93 bzw. 1.14 Å). Der mittlere Os–C–O-Bindungswinkel beträgt 175°. Die Bindungsabstände und -winkel des Phosphanliganden entsprechen den Erwartungen.

Die Osmiumatome in HOs₃(CO)₉[P^tBu₂N(H)S] (II) bilden ein ungleichseitiges Dreieck und besitzen verzerrt oktaedrische Umgebung. Ein einzelnes Molekül von II ist in Fig. 4 dargestellt, und die wesentlichen Bindungsabstände und -winkel sind in

TABELLE 3

WICHTIGE BINDUNGSABSTÄNDE UND -WINKEL IN HOs₃(CO)₉[P^tBu₂N(H)S] (II)

Atome	Abstand (Å)	Atome	Winkel (°)
Os(1)–Os(2)	3.048(1)	Os(1)–Os(2)–Os(3)	59.6(1)
Os(1)–Os(3)	2.895(1)	Os(2)–Os(3)–Os(1)	65.3(1)
Os(2)–Os(3)	2.753(1)	Os(3)–Os(1)–Os(2)	55.1(1)
Os(1)–P(1)	2.441(4)		
Os(2)–S(1)	2.389(4)	Os(2)–Os(1)–P(1)	90.0(1)
Os(3)–S(1)	2.372(4)	Os(3)–Os(1)–P(1)	92.4(1)
		Os(1)–Os(2)–S(1)	78.6(1)
Os(1)–C(1)	1.90(2)	Os(3)–Os(2)–S(1)	54.4(1)
Os(1)–C(2)	1.88(2)	Os(1)–Os(3)–S(1)	82.1(1)
Os(1)–C(3)	1.92(2)	Os(2)–Os(3)–S(1)	55.0(1)
Os(2)–C(4)	1.87(2)		
Os(2)–C(5)	1.92(2)	Os(2)–Os(1)–C(1)	120.8(5)
Os(2)–C(6)	1.88(2)	Os(3)–Os(1)–C(2)	84.5(5)
Os(3)–C(7)	1.91(2)	Os(1)–Os(2)–C(6)	113.7(6)
Os(3)–C(8)	1.84(2)	Os(3)–Os(2)–C(4)	91.6(6)
Os(3)–C(9)	1.88(3)	Os(1)–Os(3)–C(9)	104.4(4)
		Os(2)–Os(3)–C(7)	96.0(7)
P(1)–N(1)	1.698(13)		
S(1)–N(1)	1.749(13)	C(1)–Os(1)–C(3)	88.0(8)
		C(5)–Os(2)–C(6)	96.8(8)
P(1)–C(10)	1.88(2)		
P(1)–C(14)	1.91(2)	Os(1)–H(1)–Os(2)	120(6)
Os(1)–H(1)	1.62(10)	Os(2)–S(1)–Os(3)	70.7(1)
Os(2)–H(2)	1.89(10)		

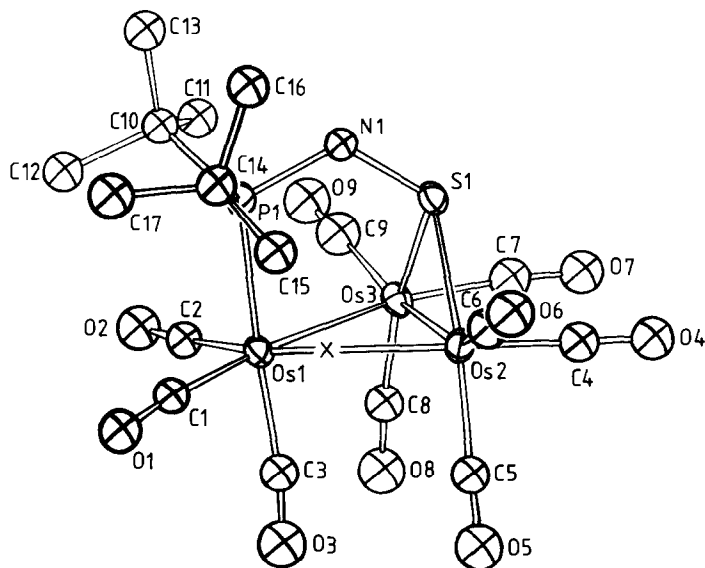


Fig. 4. Ein einzelnes $\text{HOs}_3(\text{CO})_9[\text{P}^t\text{Bu}_2\text{N}(\text{H})\text{S}]$ -Molekül (II) mit Atomnumerierung. X deutet die wahrscheinliche Position des μ_2 -Hydridliganden an.

Tab. 3 aufgeführt. Die drei Os-Atome sind über je eine axiale Bindung mit dem Brückenliganden $[\text{P}^t\text{Bu}_2\text{N}(\text{H})\text{S}]$ verbunden. Die Baugruppe $\text{Os}(1)\text{--P}(1)\text{--N}(1)\text{--S}(1)$ ist innerhalb der Fehlergrenzen eben (max. Abweichung von der besten Ebene $\leq 0.014 \text{ \AA}$) und steht nahezu senkrecht (87.0°) auf der Os_3 -Ebene.

Die Länge der Seite $\text{Os}(1)\text{--Os}(3)$ entspricht mit $2.895(1) \text{ \AA}$ den Erwartungen (vgl. mittlerer Bindungsabstand 2.887 \AA in $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ [17]). Die Seite $\text{Os}(1)\text{--Os}(2)$ ist jedoch mit $3.048(1) \text{ \AA}$ relativ lang. Aus den folgenden Gründen nehmen wir an, dass der μ_2 -Hydridligand diese Seite überbrückt.

1. In vergleichbaren Hydrido- Os_3 -Komplexen wie $\text{HOs}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-S}_2\text{CH})[\text{PMe}_2\text{Ph}]$ [18] und $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)$ [19] liegt der Hydridligand an der längsten Seite; die entsprechenden Bindungsverhältnisse wurden von Churchill et al. [20] diskutiert.

2. Gerade an dieser Seite $\text{Os}(1)\text{--Os}(2)$ liegt ein Restelektronendichtemaximum, das sich als Hydridligand interpretieren lässt.

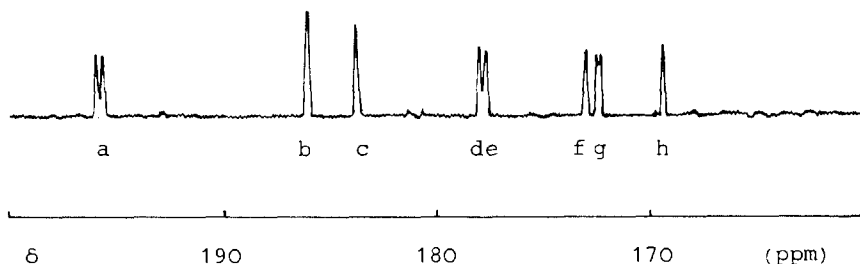
3. Die bezüglich dieses Wasserstoffatoms *cis*-ständigen equatorialen Carbonylliganden sind "weggedrückt"; die Bindungswinkel $\text{Os}(2)\text{--Os}(1)\text{--C}(1)$ und $\text{Os}(1)\text{--Os}(2)\text{--C}(6)$ zeigen mit 120.8 bzw. 113.7° gegenüber den anderen vergleichbaren "equatorialen" $\text{Os}\text{--Os}\text{--C}$ -Bindungswinkeln (84.5 bis 104.4°) eine deutliche Aufweitung.

Der μ_2 -Hydridligand ist mit Abständen von $1.62(10)$ bzw. $1.89(10) \text{ \AA}$ asymmetrisch an die beiden Osmiumatome $\text{Os}(1)$ und $\text{Os}(2)$ gebunden. Diese Asymmetrie lässt sich mit der chemischen Nichtequivalenz der Atome $\text{Os}(1)$ und $\text{Os}(2)$ erklären und wird auch bei anderen mittels Röntgen- bzw. Neutronenbeugungsexperimenten ermittelten $(\mu\text{-H})\text{--Os}_3$ -Clusterstrukturen wie $(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}_2)$ ($1.75(1)$ und $1.88(1) \text{ \AA}$) [21] und $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{H}(\text{PPh}_3)$ ($1.74(6)$ und $2.00(6) \text{ \AA}$) [19] beobachtet. Der Winkel $\text{Os}(1)\text{--H}(1)\text{--Os}(2)$ beträgt $120(6)^\circ$ und steht mit dem beobachteten Wert von $(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CH}_2)$ (Mittelwert 107.9°) [21] in Einklang.

Die Abstände Os(2)–S(1) von 2,389(4) bzw. Os(3)–S(1) von 2,372(4) Å sind nicht signifikant kürzer als der Mittelwert der entsprechenden Bindungen (2,402 Å) in $\text{HOs}_3(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_3\text{S})(\text{CO})_9$ [22]. Der Bindungsabstand Os(1)–P(1) (2,441(4) Å) ist im Vergleich zu anderen Os–P-Abständen wie in $\text{HOs}_3(\text{CO})_9(\text{S}_2\text{CH})[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5]$ (2,356(2) Å) und wie in I (Mittelwert 2,388 Å) deutlich aufgeweitet. Der mittlere Os–C- bzw. C–O-Abstand (1,89(1) bzw. 1,16(1) Å) stimmt gut mit den Abständen vergleichbarer $\text{Os}_3(\text{CO})_9$ -Cluster [18,22] überein. Die Os–C–O-Gruppen sind nahezu linear; der Mittelwert des Os–C–O-Winkels beträgt 175° . Die Bindungsabstände und -winkel des $[\text{P}^i\text{Bu}_2\text{N}(\text{H})\text{S}]$ -Brückenliganden entsprechen den Erwartungen. Bemerkenswert enge Kontakte werden in der Kristallstruktur von II nicht beobachtet.

Intramolekulare dynamische Prozesse in Lösung

Die strukturdynamischen Eigenschaften von I in Lösung wurden durch temperaturabhängige ^{13}C -NMR-Messungen untersucht. Bei -100°C werden im Carbonylbereich acht Resonanzen beobachtet, wie es für equatorial-monosubstituierte Derivate von $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ typisch ist [23]. Im Gegensatz zum strukturanalogen $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{PEt}_3)$ [23] sind aber bei I zwei Signale durch ^{31}P - ^{13}C -Kopplung aufgespalten, sodass eine Zuordnung der geminal-axialen und geminal-equatorialen Carbonylliganden (2, 2', 1) möglich ist. Die übrigen Carbonylgruppen lassen sich aufgrund der Signalintensitäten und anhand der bei Temperaturerhöhung einsetzenden dynamischen Prozesse versuchsweise zuordnen (vgl. Fig. 5).



Signal	C-Atom	δ (ppm)
a	2, 2'	195.8 (D, 2)
b	3, 3'	186.2 (S, 2)
c	6, 6'	183.7 (S, 2)
d	5 oder 4	177.9 (S, 1)
e	7 oder 8	177.5 (S, 1)
f	8 oder 7	173.5 (S, 1)
g	1	172.8 (D, 1)
h	4 oder 5	169.5 (S, 1)

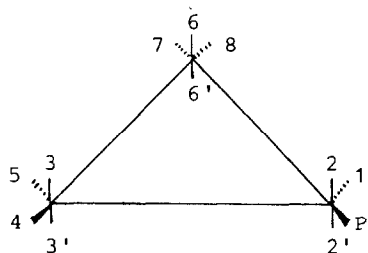


Fig. 5. ^{13}C -NMR-Spektrum von I im Bereich δ 160 bis 200 ppm (-100°C , $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_2\text{F}$) sowie versuchsweise Zuordnung.

Bei Temperaturerhöhung auf -70 bis -40°C koaleszieren in Einklang mit den Beobachtungen bei $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{PEt}_3)$ [23] die Signale a, b, d und h (vgl. Fig. 6). Der für $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{PEt}_3)$ vorgeschlagene Mechanismus [23] eines gleichzeitigen Austauschs der Carbonylgruppen 1, 2, 2', 3, 3', 5 lässt sich aufgrund der im Falle von I getroffenen Zuordnung des Signals g zum Carbonylkohlenstoff 1 (^{31}P - ^{13}C -Kopplung 1.7 Hz) ausschliessen; das Signal g bleibt während der Koaleszenz von a, b, d und h unbeeinflusst.

Wegen der zweifelsfreien Zuordnung von Signal a zu den Carbonylgruppen 2 und 2' (^{31}P - ^{13}C -Kopplung 8.6 Hz) muss diese Koaleszenz einem dynamischen Prozess entsprechen, der die zum Phosphoratom geminal-axialen Carbonylgruppen 2 und 2', nicht aber den zum Phosphoratom geminal-equatorialen Carbonylliganden 1

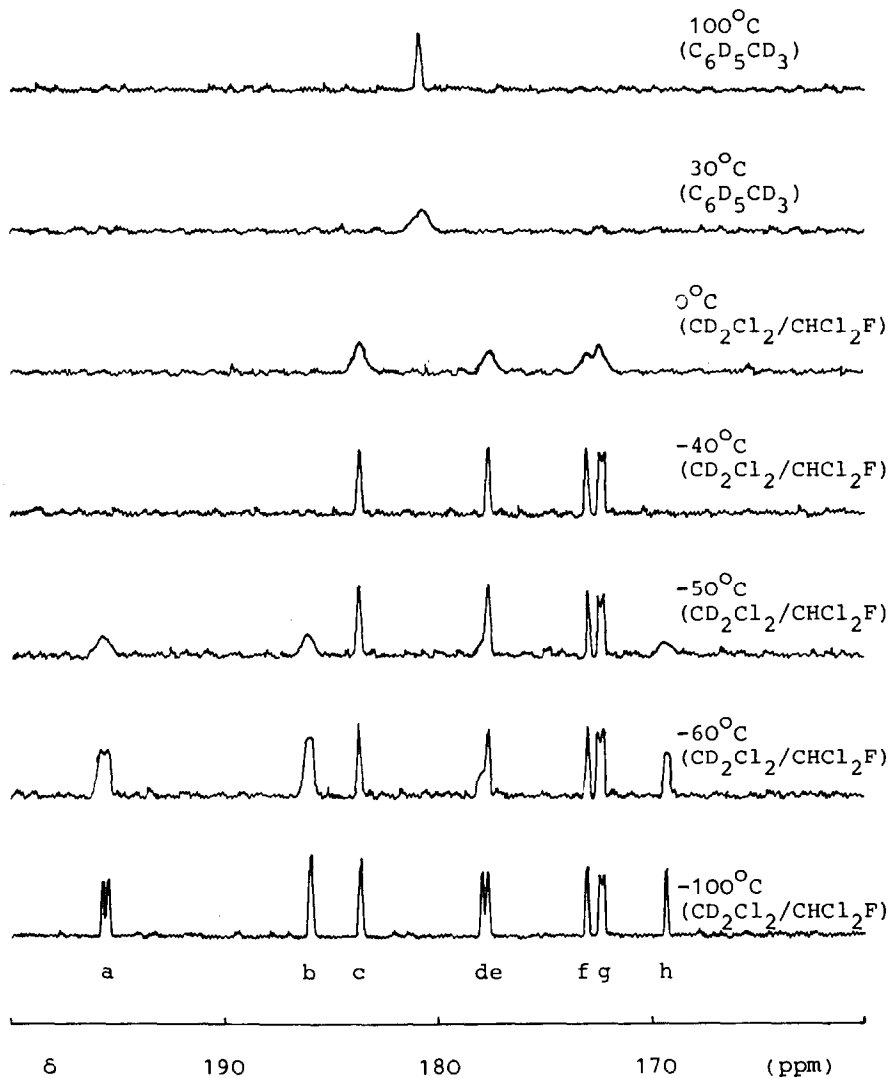


Fig. 6. Temperaturabhängigkeit der ^{13}C -NMR-Resonanzen von I im Bereich δ 160 bis 200 ppm.

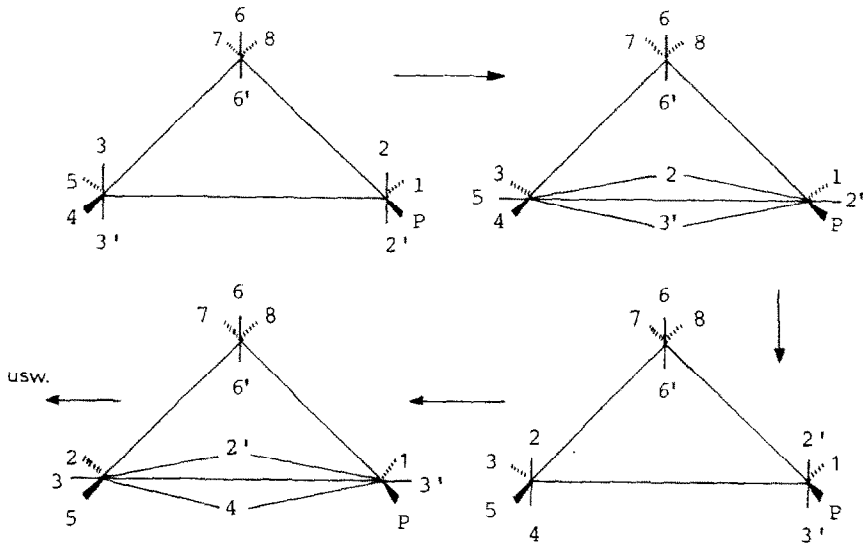


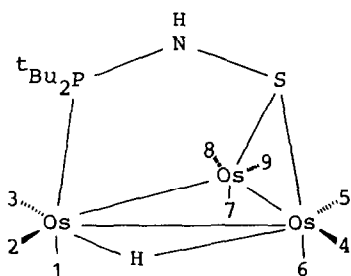
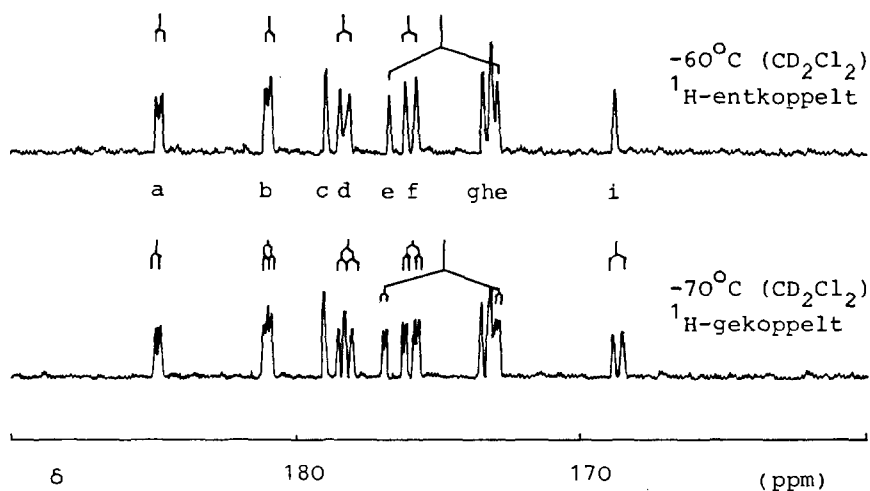
Fig. 7. Vorschlag für den der ersten Koaleszenz bei -40°C entsprechenden Carbonylaustauschmechanismus in I.

einschliesst. Die spektroskopischen Befunde lassen sich daher am besten mit einem Austausch der Carbonyle 2, 2' und 3, 3' über einen Brückenmechanismus und mit einer gleichzeitigen Entartung der Carbonyle 4 und 5 erklären (Fig. 7).

Bei -40°C werden nur noch die Resonanzen c, e, f und g beobachtet, was einer starren Anordnung der Carbonylgruppen 6, 6', 7, 8 sowie 1 entspricht. Wird die Temperatur weiter erhöht, so koaleszieren auch diese Signale; bei $+100^{\circ}\text{C}$ wird nur noch eine einzige Resonanz beobachtet, die einen vollständigen Austausch aller Carbonylliganden in I anzeigt.

Auch für den Hydridkomplex II lassen sich aus temperaturabhängigen ^{13}C -NMR-Messungen Schlüsse über die dynamischen Effekte in Lösung ableiten. Bei -60°C treten in Einklang mit der Festkörperstruktur die Resonanzen aller 9 Carbonylkohlenstoffatome getrennt auf. Das ^1H -breitbandentkoppelte (1 kHz) ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt 9 Signale, von denen fünf durch ^{31}P - ^{13}C -Kopplung in Dubletts aufgespalten sind. Die ^{31}P - ^{13}C -Kopplungen wurden zweifelsfrei durch Vergleich der 90 MHz- und der 250 MHz-Spektren identifiziert; die grosse ^{31}P - ^{13}C -Kopplung (87.2 Hz) liess sich auch durch die ^{13}C -Satelliten im ^{31}P -NMR-Spektrum einer zu ca. 30% ^{13}C -angereicherten Probe von II belegen. Das P-Atom nimmt in II eine für Phosphanliganden in Os_3 -Clustern ungünstige [24] axiale Position ein, deshalb werden grössere und zusätzlich auch vicinale ^{31}P - ^{13}C -Kopplungen beobachtet. Die Zuordnung der Signale zu den Carbonylliganden in II wurde hauptsächlich aufgrund der ^{31}P - ^{13}C -Kopplungen sowie aufgrund der im ^1H -gekoppelten Spektrum zusätzlich zu beobachtenden ^{13}C - ^1H -Aufspaltungen getroffen (Fig. 8).

Das Dublett e wird wegen der grossen ^{31}P - ^{13}C -Kopplung (87.2 Hz) dem zum P-Atom *trans*-ständigen, geminal-axialen Carbonylliganden 1 zugeschrieben; wegen der ^{13}C - ^1H -Kopplung (2.4 Hz) mit der Hydridbrücke ist das Signal e im ^1H -gekoppelten Spektrum zu einem Doppeldublett aufgespalten. Die beiden Dublettsignale d und f werden aufgrund der mittelgrossen ^{31}P - ^{13}C -Kopplungen (8.5 bzw. 9.4 Hz) den beiden geminal-equatorialen Carbonylen 2 und 3 zugeordnet, wobei sich die Un-



Signal	C-Atom	δ (ppm)
a	7	184.8 (D \rightarrow D)
b	6	181.0 (D \rightarrow DD)
c	8	179.0 (S \rightarrow S)
d	3	178.3 (D \rightarrow DD)
e	1	174.8 (D \rightarrow DD)
f	2	176.0 (D \rightarrow DD)
g	9	173.3 (S \rightarrow S)
h	4	173.1 (S \rightarrow S)
i	5	168.9 (S \rightarrow S)

Fig. 8. ^{13}C -NMR-Spektren von II im Bereich δ 160 bis 190 ppm (-60°C , ^1H -entkoppelt und -70°C , ^1H -gekoppelt) sowie versuchsweise Zuordnung.

terscheidung zwischen beiden aufgrund der ^{13}C - ^1H -Kopplungen treffen lässt: Die zur Hydridbrücke *pseudotrans*-ständige Carbonylgruppe 3 zeigt im ^1H -gekoppelten Spektrum eine grössere [25] Kopplung ($J[^{13}\text{C}-^1\text{H}]$ 7.7 Hz) als die Carbonylgruppe 2 ($J[^{13}\text{C}-^1\text{H}]$ 2.5 Hz). Die Dublettsignale a und b mit der kleineren ^{31}P - ^{13}C -Kopplung (4.2 bzw. 3.4 Hz) müssen von den zum P-Atom vicinal-axialen Carbonylliganden 7 und 6 herrühren; in Einklang damit spaltet Signal b im ^1H -gekoppelten Spektrum in ein Doppeldublett auf $J[^{13}\text{C}-^1\text{H}]$ 2.6 Hz), während Signal a unverändert bleibt. Eindeutig erscheint auch die Zuordnung des Singulettsignals i zu dem zur Hydridbrücke *pseudotrans*-stehenden Carbonylliganden 5, weil dieses Signal im ^1H -gekoppelten Spektrum die grösste Aufspaltung zeigt ($J[^{13}\text{C}-^1\text{H}]$ 9.6 Hz). Die Singulettsignale c, g und h lassen sich aufgrund der Tieftemperaturspektren nicht eindeutig den Carbonylliganden 8, 9 bzw. 4 zuschreiben, jedoch ist diese Zuordnung in Anbetracht der bei Temperaturerhöhung einsetzenden Effekte gerechtfertigt.

Die Struktur von II bleibt in Lösung bis etwa -40°C starr, ab ca. -20°C koaleszieren die ^{13}C -Signale a, c und g, was offenbar auf eine Pseudorotation der Carbonylgruppen 7, 8 und 9 zurückzuführen ist. Bei 0°C koaleszieren dann die Signale b, h und i, offenbar infolge einer Pseudorotation der Carbonylgruppen 4, 5 und 6. Die Pseudorotation der dritten $\text{Os}(\text{CO})_3$ -Einheit in II beginnt erst bei ca. 60°C , bei 130°C beobachtet man schliesslich 3 Signale bei δ 180,0 (D, $J[^{31}\text{P}-^{13}\text{C}]$ 2.4 Hz), δ 178,2 (D, $J[^{31}\text{P}-^{13}\text{C}]$ 12.8 Hz) und δ 175,2 (D, $J[^{31}\text{P}-^{13}\text{C}]$ 1.7 Hz) ppm (vgl. Fig. 9).

Diese drei Resonanzen sind auf die durch Pseudorotation entarteten $\text{Os}(\text{CO})_3$ -Carbonylgruppen 7, 8, 9 bzw. 1, 2, 3 und 4, 5, 6 zurückzuführen. Da in II die axialen Positionen auf der einen Seite des Os_3 -Dreirings durch das P- und das S-Atom besetzt sind, ist ein Carbonylaustausch über einen Brückenmechanismus nicht

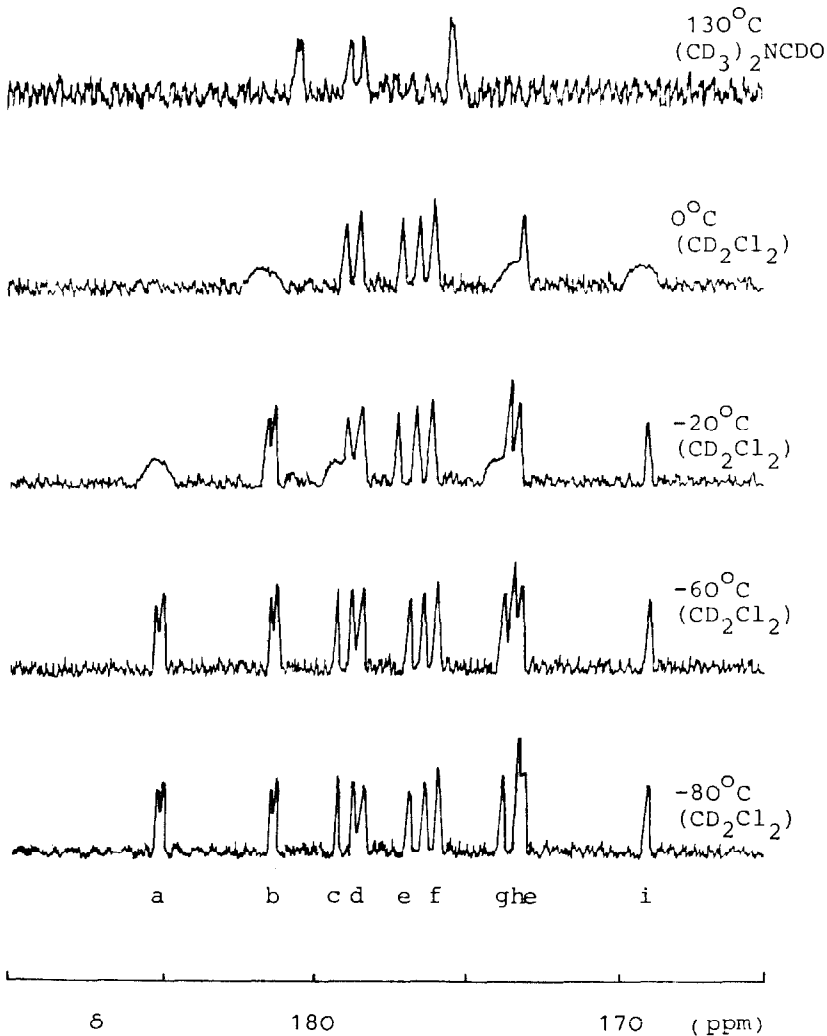


Fig. 9. Temperaturabhängigkeit der ^{13}C -NMR-Spektren von II im Bereich δ 165 bis 190 ppm.

möglich. Da auch ein Austausch in der Equatorialebene durch die Hydridbrücke blockiert ist, bleibt das Molekül in Lösung vergleichsweise starr. Die erst bei höherer Temperatur einsetzenden Pseudorotationen der $\text{Os}(\text{CO})_3$ -Einheiten entsprechen einem dynamischen Prozess, der bei Osmiumclustern wohl dokumentiert ist [26,27].

Beschreibung der Versuche

Die Ausgangsverbindungen $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$ [24] und $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ [28] wurden nach Literaturvorschriften erhalten. Die Komplexe I und II wurden unter N_2 -Schutz in absoluten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln dargestellt. Zur präparativen Dünnschichtchromatographie wurden Platten verwendet, die mit Merck Kieselgel 60 GF 254 beschichtet waren.

Für die spektroskopischen Messungen standen folgende Geräte zur Verfügung: IR-Spektren: Perkin-Elmer 297 und Beckman 4240; ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren: JEOL-FX 90Q; Massenspektren: Varian MAT CH7 (Elektronenstoss-Ionenquelle I X B) sowie MM-ZAB-HF-Massenspektrometer mit FAB-Technik der Firma VG-Instruments.

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium Pascher, Bonn, ausgeführt; die analytische Bestimmung von Wasserstoff war wegen der Anwesenheit von Osmium nicht möglich.

Darstellung von $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}[\text{P}^i\text{Bu}_2(\text{NH}_2)]$ (I)

Zu einer Lösung von 280 mg (0.3 mmol) $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$ in 50 ml CH_2Cl_2 wurden 210 mg (0.6 mmol) $\text{S}(\text{NP}^i\text{Bu}_2)_2$ zugegeben. Nach 4-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 200 ml Pentan extrahiert. Der filtrierte Extrakt wurde nach Entfernen des Lösungsmittels in ca. 5 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und dünnschichtchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/Dichlormethan 60/40 als Laufmittel). Die gelbe Hauptzone wurde abgenommen, das Produkt mit CH_2Cl_2 eluiert und aus Pentan kristallisiert. Orangerote, luftstabile Kristalle, Schmelzpunkt 165°C . Ausbeute 210 mg (67%). Gef.: C, 22.12; N, 1.35; P, 2.98. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{NO}_{11}\text{Os}_3\text{P}$ (1039.95). ber.: C, 22.12; N, 1.35; P, 3.84%.

Nachweis des Einbaus von Lösungsmittelprotonen in I

Eine Suspension von 110 mg (0.12 mmol) $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$ in einem Lösungsmittelgemisch aus 1 ml CD_2Cl_2 und 10 ml Pentan wurde mit 80 mg (0.23 mmol) $\text{S}(\text{NP}^i\text{Bu}_2)_2$ versetzt und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit 100 ml Pentan extrahiert, der filtrierte Extrakt weitgehend eingengt und bei -30°C kristallisiert. IR (KBr): $\nu(\text{ND})$ 2480w, 2365w cm^{-1} . Bei der dünnschichtchromatographischen Reinigung findet D-H-Austausch unter Bildung von I statt.

Darstellung von $\text{HOs}_3(\text{CO})_9[\text{P}^i\text{Bu}_2\text{N}(\text{H})\text{S}]$ (II)

Eine Lösung von 230 mg (0.27 mmol) $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ und 110 mg (0.31 mmol) $\text{S}(\text{NP}^i\text{Bu}_2)_2$ in 60 ml Hexan wurde bei Raumtemperatur 15 h gerührt. Unter Trübung hellte sich die Farbe von violett nach orange gelb auf. Die Mischung wurde über Filterflocken filtriert und das Filtrat am Hochvakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde in ca. 5 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und dünnschichtchroma-

TABELLE 4
 ATOMPARAMETER VON $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}[\text{P}^t\text{Bu}_2(\text{NH}_2)](\text{I})^a$

Atom	x	y	z	U	x	y	z	U
	Molekül A							
Os(1)	0.2804(0)	0.2168(1)	1.0081(1)	0.028(1)	0.2302(0)	0.7200(1)	0.3489(1)	0.029(1)
Os(2)	0.4114(0)	0.2975(1)	1.0813(1)	0.034(1)	0.1022(0)	0.6250(1)	0.2791(1)	0.037(1)
Os(3)	0.3569(0)	0.3186(1)	0.7800(1)	0.033(1)	0.1365(0)	0.7203(1)	0.5734(1)	0.038(1)
O(1)	0.2834(6)	0.1268(9)	1.3142(15)	0.049(3)	0.2541(8)	0.6664(12)	0.0261(20)	0.080(5)
O(2)	0.3110(6)	0.0244(9)	0.8643(15)	0.046(3)	0.2728(7)	0.5275(11)	0.4506(18)	0.064(4)
O(3)	0.2390(7)	0.4078(10)	1.1196(16)	0.055(4)	0.1968(8)	0.9202(11)	0.2598(18)	0.067(4)
O(4)	0.3725(8)	0.4899(11)	1.1919(18)	0.068(4)	0.0790(8)	0.8139(12)	0.1329(19)	0.074(5)
O(5)	0.4460(7)	0.0990(11)	0.9926(18)	0.065(4)	0.1393(8)	0.4302(11)	0.3946(18)	0.069(4)
O(6)	0.4282(8)	0.2404(11)	1.4093(19)	0.073(4)	0.1000(10)	0.5349(15)	-0.0408(25)	0.105(6)
O(7)	0.5429(8)	0.4044(11)	1.0390(18)	0.068(4)	-0.0357(9)	0.5664(13)	0.3522(21)	0.084(5)
O(8)	0.2810(8)	0.3206(12)	0.4785(20)	0.076(5)	0.2065(9)	0.8382(13)	0.8485(22)	0.088(5)
O(9)	0.3985(8)	0.1272(12)	0.6738(19)	0.073(5)	0.1843(7)	0.5353(11)	0.6932(18)	0.065(4)
O(10)	0.3059(8)	0.5092(11)	0.8774(18)	0.069(4)	0.0921(9)	0.9057(14)	0.4581(23)	0.095(6)
O(11)	0.4770(9)	0.4358(13)	0.6795(21)	0.088(5)	0.0099(9)	0.6618(13)	0.7030(22)	0.092(6)
C(1)	0.2807(9)	0.1627(13)	1.1971(21)	0.040(4)	0.2466(9)	0.6901(13)	0.1559(23)	0.046(5)
	Molekül B							

C(2)	0.3021(9)	0.0958(13)	0.9112(21)	0.038(4)	0.2546(9)	0.6010(13)	0.4152(20)	0.038(4)
C(3)	0.2555(9)	0.3434(13)	1.0711(21)	0.039(4)	0.2081(10)	0.8429(14)	0.2986(24)	0.050(5)
C(4)	0.3836(11)	0.4200(16)	1.1431(26)	0.058(6)	0.0871(10)	0.7439(15)	0.1885(23)	0.049(5)
C(5)	0.4326(10)	0.1698(14)	1.0192(22)	0.046(5)	0.1275(9)	0.5064(13)	0.3565(20)	0.037(4)
C(6)	0.4203(9)	0.2625(13)	1.2786(23)	0.046(5)	0.1019(11)	0.5747(17)	0.0755(28)	0.067(6)
C(7)	0.4904(10)	0.3659(15)	1.0488(24)	0.054(5)	0.0195(11)	0.5884(16)	0.3231(26)	0.062(6)
C(8)	0.3096(8)	0.3207(12)	0.5957(20)	0.036(4)	0.1800(10)	0.7983(15)	0.7408(25)	0.056(5)
C(9)	0.3850(10)	0.1935(15)	0.7221(24)	0.052(5)	0.1673(10)	0.6048(15)	0.6470(23)	0.049(5)
C(10)	0.3251(11)	0.4329(16)	0.8467(27)	0.065(6)	0.1085(10)	0.8343(15)	0.4890(24)	0.051(5)
C(11)	0.4329(10)	0.3927(14)	0.7248(24)	0.051(5)	0.0608(10)	0.6811(14)	0.6506(23)	0.049(5)
P(1)	0.1735(2)	0.1524(3)	0.9387(5)	0.033(1)	0.3284(2)	0.8136(3)	0.4442(5)	0.034(1)
N(1)	0.1646(7)	0.0269(11)	0.9581(18)	0.042(4)	0.3143(7)	0.9214(11)	0.5186(18)	0.045(4)
C(12)	0.1459(10)	0.1626(14)	0.7333(23)	0.051(5)	0.3804(10)	0.8549(15)	0.2907(24)	0.054(5)
C(13)	0.1891(11)	0.1080(16)	0.6359(27)	0.064(6)	0.3483(10)	0.9061(14)	0.1781(23)	0.050(5)
C(14)	0.1542(14)	0.2738(20)	0.6849(33)	0.086(8)	0.4038(13)	0.7630(19)	0.2085(31)	0.079(7)
C(15)	0.0775(11)	0.1129(15)	0.6896(26)	0.059(6)	0.4404(14)	0.9311(20)	0.3530(33)	0.086(8)
C(16)	0.1126(9)	0.1893(13)	1.0633(21)	0.044(5)	0.3761(9)	0.7676(14)	0.6063(22)	0.046(5)
C(17)	0.0526(10)	0.1150(15)	1.0635(25)	0.057(5)	0.4241(11)	0.8447(17)	0.6883(27)	0.067(6)
C(18)	0.0935(11)	0.2925(16)	1.0210(27)	0.064(6)	0.4090(10)	0.6792(15)	0.5505(24)	0.055(5)
C(19)	0.1390(10)	0.1984(15)	1.2275(24)	0.054(5)	0.3280(10)	0.7268(15)	0.7284(25)	0.056(5)

^a Für die mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinerten Atome (Os) ist in der U-Spalte der äquivalente isotrope Temperaturfaktor angegeben.

tographisch gereinigt (Cyclohexan/Dichlormethan 60/40 als Laufmittel). Die gelbe Hauptzone (2. Bande) wurde abgenommen, das Produkt mit CH_2Cl_2 eluiert und aus 70 ml Pentan bei -30°C kristallisiert. Blassgelbe, luftstabile Kristalle, die sich zwischen 173 und 175°C zersetzen. Ausbeute 80 mg (29%). Gef.: C, 20.13; N, 1.38; S, 3.16; P, 3.13. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{NO}_9\text{Os}_3\text{PS}$ (1015.99) ber.: C, 20.10; N, 1.38; S, 3.16; P, 3.25%.

Röntgenstrukturanalyse von $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}[\text{P}^i\text{Bu}_2(\text{NH}_2)]$ (I)

Kristalldaten: triklin, $P\bar{1}$, a 21.481(11), b 13.777(7), c 8.865(2) Å, α 91.59(4), β 93.92(4), γ 98.08(6)°; berechnete Dichte: 2.667 g cm^{-3} ; gemessene Dichte: 2.64 g cm^{-3} (20°C , Schwebemethode, in $\text{CHBr}_3/\text{CCl}_4$). Die Röntgenmessungen erfolgten bei 20°C auf einem Philips-PW1100-Einkristalldiffraktometer unter Verwendung eines Graphitmonochromators mit Mo-K_α -Strahlung (λ 0.71069 Å). Intensitätsdaten: $\theta/2\theta$ -Betrieb; Messbereich $4^\circ \leq 2\theta \leq 44^\circ$; Lp- und Absorptionskorrektur (GRID 16, 12, 10; letztere mit einer erweiterten Version des ACXR-Programms [29]; μ 142.1 cm^{-1}). 6374 unabhängige Messwerte nach dem Mitteln symmetrieequivalenter Reflexe. Bestimmung der Positionen der Os-Atome mittels der direkten Methode (Programm MULTAN 80 [30]). Weitere Atome (P, O, N und C) sukzessive in Differenzfouriersynthesen lokalisiert. Bei den Verfeinerungen wurden die 5396 Reflexe mit $F_0 > 4.0\sigma(F_0)$ benutzt. Die Os-Atome wurden mit anisotropen, die übrigen Atome mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Abschliessende Werte für R und R_w : 0.062 und 0.070; verwendete Gewichtsfunktion $w = [\sigma^2(F_0) + 0.0084F_0^2]^{-1}$. Benutzte komplexe Formfaktorwerte für Neutralatome aus [31,32]. Benutzte Programme: INITIA zur Datenreduktion, OTTO für Rechnungen zur Molekülgeometrie, beide aus Ulm, und das SHELX-System [33] zu den Verfeinerungs- und Fourierrechnungen. Die Atomparameter sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Röntgenstrukturanalyse von $\text{HOs}_3(\text{CO})_9[\text{P}^i\text{Bu}_2\text{N}(\text{H})\text{S}]$ (II)

Messanlage und Strahlung wie bei der vorausgehenden Verbindung I; Temperatur 20°C ; isometrisch ausgebildeter Kristall: $0.18 \times 0.18 \times 0.18 \text{ mm}$. Kristalldaten: triklin; Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$; Gitterkonstanten: a 12.791(6), b 10.889(2), c 10.754(2) Å, α 119.77(1), β 95.98(2), γ 97.81(2)°; berechnete Dichte: 2.673 g cm^{-3} ; gemessene Dichte (Schwebemethode, 20°C , in Hexan/ CHBr_3): 2.66 g cm^{-3} ; Intensitätsdaten: $\theta/2\theta$ -Betrieb; Messbereich $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$; Lp- und Absorptionskorrektur (GRID 16, 16, 16; verwendetes Programm siehe vorausgehende Verbindung; μ 146.5 cm^{-1}); 4414 unabhängige F_0 -Werte. Die weiteren Rechnungen basierten auf den 3953 Werten mit $F_0 \geq 2.0\sigma(F_0)$. Strukturbestimmung mittels der Schweratommethode. Verfeinerung der Os-, S- und P-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren, und der übrigen Atome mit isotropen Temperaturfaktoren. Die sechs höchsten Maxima der Restelektronendichte (bis zu 2.3 e \AA^{-3}) in gegen Ende der Verfeinerungen berechneten ΔF -Synthesen lagen im Abstand von ca. 1.0 \AA an den Os-Atomen und besitzen somit keine chemische Relevanz. Da das siebthöchste Maximum den stereochemischen Erwartungen bezüglich der Lage des Hydridliganden entsprach, wurde es mit Vorbehalt als solches interpretiert. Ein Teil der weiteren Maxima liess sich als H-Atome der t-Butylgruppen deuten. Bei der abschliessenden Verfeinerung wurde nur der Hydridligand berücksichtigt und verfeinert. Sein isotroper Temperaturfaktor nahm dabei den "vernünftigen" Wert von U 0.029 \AA^2 an; dies deutet auf die Richtigkeit der H-Atomposition. Abschliessende Werte für R und

TABELLE 5. ATOMPARAMETER VON $\text{HOs}_3(\text{CO})_9[\text{P}^i\text{Bu}_2\text{N}(\text{H})\text{S}]$ (II) ^a

Atom	x	y	z	U
Os(1)	0.3595(1)	0.1359(1)	0.3467(1)	0.039(1)
Os(2)	0.2116(1)	0.1355(1)	0.5512(1)	0.041(1)
Os(3)	0.1871(1)	0.2913(1)	0.4162(1)	0.044(1)
S(1)	0.0842(3)	0.0569(4)	0.3335(4)	0.043(3)
P(1)	0.2392(3)	-0.0827(4)	0.1430(4)	0.041(3)
O(1)	0.5525(12)	-0.0050(16)	0.3149(16)	0.071(4)
O(2)	0.4055(13)	0.2862(18)	0.1743(18)	0.082(4)
O(3)	0.5145(15)	0.3961(21)	0.6099(20)	0.094(5)
O(4)	0.0514(12)	0.2625(16)	0.7394(16)	0.072(4)
O(5)	0.3843(14)	0.3232(20)	0.8229(19)	0.089(5)
O(6)	0.1799(14)	-0.1322(19)	0.5762(18)	0.085(4)
O(7)	0.0062(12)	0.4198(17)	0.5714(16)	0.078(4)
O(8)	0.3461(15)	0.5822(20)	0.6130(19)	0.089(5)
O(9)	0.1356(14)	0.3574(20)	0.1766(19)	0.092(5)
N(1)	0.1123(11)	-0.0853(14)	0.1766(14)	0.042(3)
C(1)	0.4765(14)	0.0402(19)	0.3205(19)	0.051(4)
C(2)	0.3903(15)	0.2302(20)	0.2441(19)	0.053(4)
C(3)	0.4517(16)	0.3010(21)	0.5181(21)	0.057(4)
C(4)	0.1133(16)	0.2183(22)	0.6687(22)	0.062(5)
C(5)	0.3227(16)	0.2579(21)	0.7230(21)	0.057(4)
C(6)	0.1971(16)	-0.0308(22)	0.5665(21)	0.061(5)
C(7)	0.0723(18)	0.3706(25)	0.5048(24)	0.070(5)
C(8)	0.2856(16)	0.4651(22)	0.5304(21)	0.060(4)
C(9)	0.1535(21)	0.3200(28)	0.2596(27)	0.082(6)
C(10)	0.2221(14)	-0.0996(20)	-0.0405(19)	0.052(4)
C(11)	0.1692(17)	0.0279(23)	-0.0259(22)	0.064(5)
C(12)	0.3364(16)	-0.0830(22)	-0.0834(21)	0.062(5)
C(13)	0.1523(17)	-0.2496(23)	-0.1683(22)	0.064(5)
C(14)	0.2657(16)	-0.2613(22)	0.1179(21)	0.061(5)
C(15)	0.2919(17)	-0.2462(24)	0.2655(23)	0.067(5)
C(16)	0.1594(17)	-0.3848(23)	0.0345(23)	0.065(5)
C(17)	0.3553(20)	-0.3138(28)	0.0273(26)	0.080(6)
H(1)	0.3133(80)	0.0603(99)	0.4332(99)	0.029(22)

^a Für die mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinerten Atome (Os, S, P) ist in der U-Spalte der äquivalente isotrope Temperaturfaktor angegeben.

R_w : 0.063 bzw. 0.071; verwendete Gewichtsfunktion $w = [\sigma^2(F_0) + 0.004F_0^2]^{-1}$. Formfaktoren für Neutralatome und benutzte Programme wie bei vorausgehender Verbindung. Atomparameter siehe Tabelle 5.

Temperaturabhängige ¹³C-NMR-Messungen

Alle Spektren wurden an einem JEOL-FX 90Q (90 MHz) Kernresonanzspektrometer aufgenommen, dabei konnten die ¹³C-¹H-Kopplungen durch eine 1 kHz-Breitbandentkopplung ausgeschaltet werden. Zur Identifizierung der ³¹P-¹³C-Kopplungen wurden die Proben zusätzlich an einem BRUKER Cryospec WP 250 (250 MHz) vermessen. Für die Messungen wurden zu ca. 30% ¹³C-angereicherte Substanzen eingesetzt, die aus den angereicherten Ausgangsmaterialien Os₃(¹³CO)₁₁(NCMe) bzw. H₂Os₃(¹³CO)₁₀ synthetisiert worden waren. Als Lösungsmittel wurden für I im Bereich -100 bis 0°C CD₂Cl₂/CHCl₂F (1/2) und im Bereich

von 0 bis 100°C $C_6D_5CD_3$ verwendet, für II von -80 bis 0°C CD_2Cl_2 , von -70 bis 100°C $C_6D_5CD_3$ und von 100 bis 130°C $(CD_3)_2NCDO$. Als Relaxationsagens diente eine Spur Tris(acetylacetonato)-chrom(III). Die chemischen Verschiebungen wurden relativ zu den Lösungsmittelsignalen gemessen und unter Verwendung der Werte $\delta(CD_2Cl_2)$ 53.9 ppm, $\delta(C_6D_5CD_3)$ 20.4 ppm und $\delta[(CD_3)_2NCDO]$ 162.7 ppm auf TMS als Standard bezogen.

Dank

Für finanzielle Unterstützung sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie zu grossem Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 A.J. Deeming in B.F.G. Johnson (Ed.), *Some Reactions of Metal Clusters, Transition Metal Clusters*, Wiley Ltd., Chichester (1980) 423.
- 2 M. Herberhold und W. Ehrenreich, *Angew. Chem.*, **94** (1982) 637; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **21** (1982) 633.
- 3 P.A. Dawson, B.F.G. Johnson, J. Lewis, J. Puga, P.R. Raithby und M.J. Rosales, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1982) 233.
- 4 Y. Matsu-ura, N. Yasuoka, T. Ueki, N. Kasai, M. Kakudo, T. Yoshida und S. Otsuka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1967) 1122.
- 5 S. Otsuka, A. Nakamura und T. Yoshida, *Liebigs Ann. Chem.*, **719** (1968) 54.
- 6 S. Otsuka, A. Nakamura und T. Yoshida, *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 261.
- 7 R.S. Gall, N.G. Connelly und L.F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 4017.
- 8 R. Meij, J. van der Helm, D.J. Stufkens und K. Vrieze, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1978) 506.
- 9 R. Meij, D.J. Stufkens, K. Vrieze, A.M.F. Browsers, J.D. Schagen, J.J. Zwinselman, A.R. Overbeek und C.H. Stam, *J. Organometal. Chem.*, **170** (1979) 337.
- 10 S. Otsuka, T. Yoshida und A. Nakamura, *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 1833.
- 11 R.S. Gall, C.T.-W. Chu und L.F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 4019.
- 12 L.F. Dahl, P. Douglas-Frisch und G.R. Gust, *J. Less Common. Metals*, **36** (1974) 255.
- 13 C.T.-W. Chu, R.S. Gall und L.F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, **104** (1982) 737.
- 14 G. Süss-Fink, U. Thewalt und H.-P. Klein, *J. Organometal. Chem.*, **224** (1982) 59.
- 15 R.E. Benfield, B.F.G. Johnson, P.R. Raithby und G.M. Sheldrick, *Acta Cryst. B*, **34** (1978) 666.
- 16 C.W. Bradford, R.S. Nyholm, G.J. Gainsford, J.M. Guss, P.R. Ireland und R. Mason, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972) 87.
- 17 M.R. Churchill und B.G. DeBoer, *Inorg. Chem.*, **16** (1977) 878.
- 18 R.D. Adams und J.P. Selegue, *J. Organometal. Chem.*, **195** (1980) 223.
- 19 M.R. Churchill und B.G. DeBoer, *Inorg. Chem.*, **16** (1977) 2397.
- 20 M.R. Churchill, B.G. DeBoer und F.J. Rotella, *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 1843.
- 21 A.J. Schultz, J.M. Williams, R.B. Calvert, J.R. Shapley und G.D. Stucky, *Inorg. Chem.*, **18** (1979) 319.
- 22 B.F.G. Johnson, J. Lewis, D. Pippard und P.R. Raithby, *Acta Cryst. B*, **36** (1980) 703.
- 23 B.F.G. Johnson, J. Lewis, B.E. Reichert und K.T. Schorpp, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1976) 1403.
- 24 B.F.G. Johnson, J. Lewis und D.A. Pippard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1981) 407.
- 25 H.D. Kaesz und R.B. Saillant, *Chem. Rev.*, **72** (1972) 231.
- 26 A. Forster, B.F.G. Johnson, J. Lewis, T.W. Matheson, B.H. Robinson und W.G. Jackson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1974) 1042.
- 27 C.R. Eady, B.F.G. Johnson, J. Lewis, M.C. Malatesta und G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976) 807.
- 28 H.D. Kaesz, S.A.R. Knox, J.W. Koepke, R.B. Saillant, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1971) 477.
- 29 S. Harkema; ACXR-Program to perform absorption corrections for X-ray diffraction data in connection with a PW 1100 diffractometer, Enschede.
- 30 D.P. Declercq, G. Germain, P. Main und M.M. Woolfson, *Acta Cryst. A*, **29** (1973) 231.
- 31 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Cryst. A*, **24** (1968) 321.
- 32 D.T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, **53** (1970) 1891.
- 33 G.M. Sheldrick, Göttingen, unveröffentlicht.