

## GEZIELTER AUFBAU UND RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON $(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3\text{SW}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_{11}$ : EIN CLUSTER MIT EINEM PYRAMIDALEN $\text{Os}_3\text{SW}$ -GERÜST

GEORG SÜSS-FINK\* \*

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30, D-8580 Bayreuth (B.R.D.)*

ULF THEWALT\* und HEINZ-PETER KLEIN

*Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm (B.R.D.)*  
 (Eingegangen den 15. September 1983)

### Summary

By reaction of  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{SH}$  with  $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCCH}_3)$  the  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{S}$  unit is introduced into the trinuclear osmium cluster through the sulfur atom. The primary reaction product  $(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}[\mu_2\text{-SW}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$  can be converted thermally into the pyramidal  $\text{Os}_3\text{SW}$  cluster  $(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3\text{SW}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_{11}$ , whose structure was solved by a single crystal X-ray structure analysis. The molecule has a pyramidal  $\text{Os}_3\text{SW}$  skeleton with, in a first approximation a planar  $\text{Os}_3\text{S}$  basis. Only two of the three Os–Os distances are in accordance with chemical bonds.

### Zusammenfassung

Durch Reaktion von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{SH}$  mit  $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCCH}_3)$  lässt sich über das Schwefelatom eine  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{S}$ -Einheit in den dreikernigen Osmiumcluster einführen. Das dabei zunächst gebildete Produkt  $(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}[\mu_2\text{-SW}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$  kann thermisch in den pyramidalen  $\text{Os}_3\text{SW}$ -Cluster  $(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3\text{SW}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_{11}$  übergeführt werden, dessen Struktur durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde. Das Molekül besitzt ein pyramidales  $\text{Os}_3\text{SW}$ -Gerüst mit einer in erster Näherung ebenen  $\text{Os}_3\text{S}$ -Grundfläche. Nur zwei der drei Os–Os-Abstände entsprechen chemischen Bindungen.

---

\* Gegenwärtige Adresse: Laboratoire de Chimie de Coordination Organique, Université de Rennes, Campus de Beaulieu, F-35042 Rennes Cédex.

## Einleitung

Heterometallische Cluster werden gegenwärtig intensiv untersucht, da durch Kombination von Metallfragmenten mit unterschiedlichen chemischen Eigenschaften neuartige Strukturen und Reaktionsweisen zu erwarten sind [1,2]. Neben dem theoretischen und präparativen Interesse an Heterometallclustern findet ihre Anwendung als hochselektive homogene Katalysatoren zunehmend Beachtung [3–6]. Obwohl einige systematische Strategien zur gezielten Synthese vor allem von Vahrenkamp et al. entwickelt worden sind [7–11], bleiben Reaktionen zur Darstellung von Heterometallclustern häufig unberechenbar. Gemischte Osmium-Wolfram-Cluster sind entweder durch Umsetzung von  $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$  und  $\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_2)$  mit Wolfram-carbin-Komplexen [12,13] oder von  $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2$  mit Wolfram-hydrid-Komplexen [14] erhalten worden.

Wir berichten hier über den gezielten Aufbau eines schwefelhaltigen Osmium-Wolfram-Clusters. Die Synthese geht von dem durch aminoxid-induzierte Substitution [15] leicht zugänglichen Osmiumcluster  $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCCH}_3)$  [16,17] aus, in dem der Acetonitrilligand durch andere Donorsysteme verdrängt werden kann. Komplexe des Typs  $(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-SR})$  sind aus der thermischen Reaktion von Thiolen RSH mit  $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)$  [17],  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  [18] und  $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{C}_6\text{H}_8)$  [19] bekannt. Es war daher zu erwarten, dass die Reaktion von  $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCCH}_3)$  mit dem Sulfhydrylkomplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{SH}$  über eine Koordination des S-Atoms an das  $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}$ -Gerüst und eine anschließende Übertragung des H-Atoms vom Schwefel auf das Metallgerüst zu dem gemischten Cluster  $(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}[\mu_2\text{-SW}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$  (**1**) führen würde. Nach der Verknüpfung des  $\text{Os}_3$ -Gerüsts mit einer  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}$ -Einheit über ein Schwefelatom zu **1** sollte sich die Ausbildung direkter Os-W-Bindungen thermisch durch Abspaltung von CO-Liganden erreichen lassen. In der Tat führt die Thermolyse von **1** zu dem Cluster  $(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3\text{SW}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_{11}$  (**2**), dessen Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt wurde.

## Ergebnisse und Diskussion

Der zur Synthese von Monosubstitutionsprodukten des Dodecacarbonyl-triosmiums geeignete Komplex  $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCCH}_3)$  [16,17] reagiert in Dichlormethan glatt mit dem Sulfhydrylkomplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{SH}$  unter Bildung von  $(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}[\mu_2\text{-SW}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$  (**1**). Das intermediäre Auftreten des Substitutionsproduktes  $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}[\text{HSW}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$  lässt sich unter den Reaktionsbedingungen nicht nachweisen. Die Verbindung **1** ist thermisch zersetzlich; in Lösung geht sie ab etwa  $70^\circ\text{C}$  unter Freisetzung von Kohlenmonoxid in den Cluster  $(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3\text{SW}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_{11}$  (**2**) über.

SCHEMA 1. Synthese der gemischten Cluster **1** und **2**.

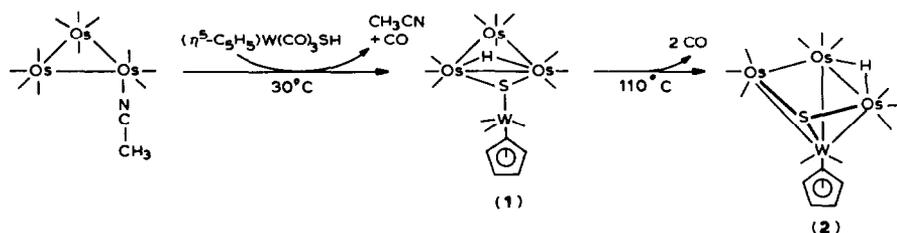


TABELLE 1

## SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG DER KOMPLEXE 1 UND 2

	$(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}[\mu_2\text{-SW}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$	$(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3\text{SW}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_{11}$
<i>IR</i> (Cyclohexan)	$\nu(\text{CO})$ 2103w, 2084vw, 2079vw, 2063vs, 2053m, 2030w, 2020vs, 2000m, 1988m, 1981w, 1974w, 1967s, 1944m ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu(\text{CO})$ 2100m, 2077s, 2051s, 2005s, 1989m(sh), 1972m(sh), 1846w(br) ( $\text{cm}^{-1}$ )
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> )	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.63 ppm $\delta(\text{Os}_2\text{H})$ -16.50 ppm	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 5.73 ppm $\delta(\text{Os}_2\text{H})$ -19.73 ppm
<i>MS</i>	$[\text{HOs}_3\text{SW}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_n]^+$ ( $n = 13-3$ ) Molekülion $m/e$ 1222 ( <sup>192</sup> Os, <sup>184</sup> W, <sup>32</sup> S)	$[\text{HOs}_3\text{SW}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_n]^+$ ( $n = 11-0$ ) Molekülion $m/e$ 1166 ( <sup>192</sup> Os, <sup>184</sup> W, <sup>32</sup> S)

Die neuen Komplexe **1** und **2** lassen sich durch Kristallisation aus Dichlormethan/Pentan in Form mässig luftempfindlicher roter Kristalle isolieren. Die spektroskopischen Daten von **1** und **2** sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Im Massenspektrum beider Verbindungen treten neben dem Molekülion die durch CO-Abspaltung erzeugten Fragmente mit dem für die Kombination Os<sub>3</sub>/W/S erwarteten Isotopenmuster auf. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt in beiden Fällen nur die Resonanz der Cyclopentadienylprotonen und der Hydridbrücke; aus dem Fehlen der <sup>183</sup>W-<sup>1</sup>H-Satelliten beim Hydridsignal lässt sich schliessen, dass die Hydridbrücke nicht an Wolfram, sondern nur an Osmium gebunden ist. Im Carbonylbereich des Infrarotspektrums von **1** ist das charakteristische Bandenmuster eines  $(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-L})$ -Systems von den Absorptionen einer W(CO)<sub>3</sub>-Einheit überlagert. Das IR-Spektrum von **2** zeigt im Bereich terminaler CO-Gruppen nur fünf Absorptionen; die breite Bande bei 1846  $\text{cm}^{-1}$  dürfte "semiverbrückenden" Carbonylliganden zuzuordnen sein. Beide Clusterverbindungen stehen in Einklang mit der Edelgasregel.

Festkörperstruktur von **2**

Eine Röntgenstrukturanalyse von **2** ergibt den in Fig. 1. dargestellten Molekülbau. Die wesentlichen Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Das Molekül besitzt ein pyramidales Os<sub>3</sub>SW-Gerüst mit einer in erster Näherung ebenen Os<sub>3</sub>S-Grundfläche. Die Abweichung des S-Atoms (zum W-Atom hin) von der Ebene durch die drei Os-Atome beträgt 0.25 Å. Diese Struktur lässt sich auch so beschreiben: Das  $\mu_3$ -gebundene Schwefelatom überbrückt eine Os<sub>2</sub>W-Dreiecksfläche eines verzerrten Os<sub>3</sub>W-Tetraeders, wobei die Verzerrung derart ist, dass die eine Seite (Os(2)-Os(3)) des überbrückten Dreiecks keine Bindung darstellt. Dass auch andere Geometrien für das Os<sub>3</sub>WL-Gerüst realisiert sein können (L = überbrückender Ligand), belegen die Verbindungen **A** und **B**. (Um bei der Strukturdiskussion nicht mehrfach Formeln explizit im Text aufführen zu müssen, sind die Formeln der relevanten Verbindungen unten mit Literaturzitate zusammengestellt.) Bei **A** liegt ein tetraedrisches Os<sub>3</sub>W-Gerüst vor, wobei eine Os<sub>2</sub>W-Fläche (alle Kanten stellen

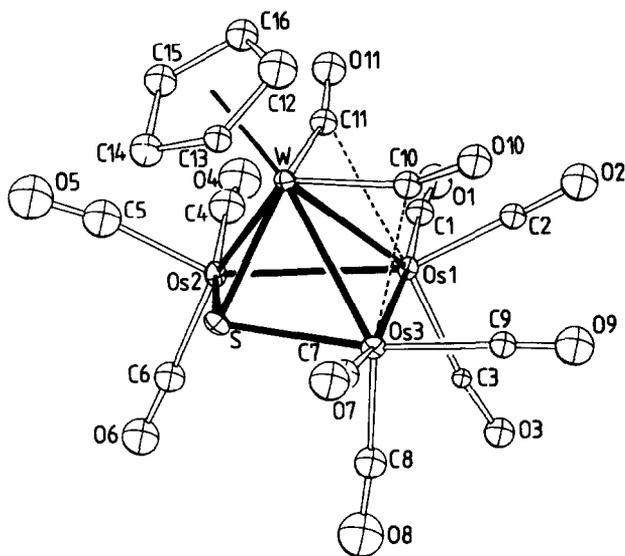


Fig. 1. Ein einzelnes  $(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3\text{SW}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_{11}$ -Molekül mit Atomnumerierung.

Bindungen dar) mit einem  $\mu_2$ -Carbinliganden überbrückt wird, und bei **B** liegt ein nahezu ebenes  $\text{Os}_3\text{W}$ -Viereck vor, dessen eine Diagonale ( $\text{Os-W}$ ) eine Bindung darstellt und dessen eines  $\text{Os}_2\text{W}$ -Dreieck durch den Acylliganden überbrückt wird.

Die drei Osmiumatome der vorliegenden Verbindung besitzen eine verzerrt oktaedrische Umgebung. Das Wolframatom weist die Koordinationszahl 7 mit einer stark verzerrt pentagonalbipyramidalen Anordnung der Liganden auf.

**W-Os-Bindungsabstände.** Die beiden durch S überbrückten Polyederkanten  $\text{W-Os}(2)$  und  $\text{W-Os}(3)$  sind mit 2.917(2) bzw. 2.885(2) Å deutlich kürzer als die nicht-überbrückte  $\text{W-Os}(1)$ -Kante (3.004(2) Å). Zum Vergleich:  $d(\text{W-Os})$  in **A** 2.867(1) bis 2.915(1) Å, in **C** (unter Ausschluss der H-überbrückten Bindungen) 2.880(3) Å und in **D** 2.909(2) bis 2.934(2) Å.

**Os-S-Abstände.** Die beiden  $\text{Os-S}$ -Abstände (2.362(8) und 2.418(8), Mittelwert 2.39 Å) stimmen mit entsprechenden Abständen in anderen Verbindungen mit der  $\text{Os}_3\text{S}$ -Baugruppe in engen Grenzen überein. Die Mittelwerte für **E** und **F** beispielsweise sind 2.39 bzw. 2.40 Å.

**Os-Os-Abstände.** Die beiden  $\text{Os-Os}$ -Bindungsabstände sind mit 2.807(2) und 2.945(2) Å signifikant voneinander verschieden. Der mittlere  $\text{Os-Os}$ -Abstand in **G** (2.887(3) Å) liegt gerade zwischen ihnen.

Die beiden W-gebundenen Carbonylgruppen fungieren dem  $\text{Os}(1)$ - bzw. dem  $\text{Os}(3)$ -Atom gegenüber als "semiverbrückende" Liganden. Dies zeigt sich in den engen Kontakten  $\text{C}(10) \cdots \text{Os}(3)$  (2.50(4) Å) und  $\text{C}(11) \cdots \text{Os}(1)$  (2.59(3) Å) sowie darin, dass die  $\text{W-C-O}$ -Bindungswinkel mit 159(3) bzw. 157(3)° beträchtlich von 180° abweichen. Ein gleichartiges Verhalten – für allerdings nur eine der W-gebundenen Carbonylgruppen – wird in **A** beobachtet ( $\text{C} \cdots \text{Os}$ -Abstand 2.54(2) Å,  $\text{W-C-O}$ -Winkel 159(2)°).

**A**  $\text{Os}_3\text{W}(\mu_3\text{-CC}_6\text{H}_4\text{Me-4})(\text{CO})_{11}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  [13],

**B**  $\text{Os}_3\text{W}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4})(\text{CO})_{11}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  [12],

TABELLE 2

WICHTIGE BINDUNGSABSTÄNDE UND -WINKEL IN  $(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3\text{SW}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_{11}$ <sup>a</sup>

Atome	Abstand (Å)	Atome	Winkel (°)
Os(1)–Os(2)	2.945(2)	Os(2)–Os(1)–Os(3)	84.2(1)
Os(1)–Os(3)	2.807(2)	Os(2)–Os(1)–W	58.7(1)
Os(1)–W	3.004(2)	Os(3)–Os(1)–W	59.4(1)
Os(2)···Os(3)	3.859(2)	Os(1)–Os(2)–W	61.6(1)
Os(2)–W	2.917(2)	Os(1)–Os(2)–S	82.6(2)
Os(3)–W	2.885(2)	W–Os(2)–S	52.7(2)
		Os(1)–Os(3)–W	63.7(1)
S–Os(2)	2.362(8)	Os(1)–Os(3)–S	84.7(2)
S–Os(3)	2.418(8)	W–Os(3)–S	52.8(2)
S–W	2.395(8)		
		Os(1)–W–Os(2)	59.6(1)
Os(1)–C(1)	2.01(4)	Os(1)–W–Os(3)	56.9(1)
Os(1)–C(2)	1.86(3)	Os(2)–W–Os(3)	83.4(1)
Os(1)–C(3)	1.91(3)	Os(1)–W–S	80.8(2)
Os(2)–C(4)	2.03(5)	Os(2)–W–S	51.7(2)
Os(2)–C(5)	1.93(5)	Os(3)–W–S	53.5(2)
Os(2)–C(6)	1.93(4)	C(10)–W–C(11)	94.9(13)
Os(3)–C(7)	2.05(4)	Z–W–C(10)	108.3(15)
Os(3)–C(8)	1.87(4)	Z–W–C(11)	110.2(15)
Os(3)–C(9)	1.94(3)		
		Os(2)–S–Os(3)	107.7(3)
Os(3)···C(10)	2.50(4)	Os(2)–S–W	75.6(2)
Os(1)···C(11)	2.59(3)	Os(3)–S–W	73.7(2)
W–C(10)	1.97(4)	Os(2)–Os(1)–C(1)	90.6(10)
W–C(11)	2.00(4)	Os(3)–Os(1)–C(2)	94.8(11)
		Os(2)–Os(1)–C(3)	112.0(8)
W–C(12)	2.34(5)	Os(1)–Os(2)–C(4)	90.4(13)
W–C(13)	2.34(3)	Os(1)–Os(2)–C(6)	116.4(11)
W–C(14)	2.41(4)	Os(1)–Os(3)–C(9)	86.3(10)
W–C(15)	2.38(4)		
W–C(16)	2.30(4)	W–C(10)–O(10)	159(3)
W–Z	2.01(4)	W–C(11)–O(11)	157(3)
C(12)–C(13)	1.41(6)		
C(13)–C(14)	1.36(5)		
C(14)–C(15)	1.54(6)		
C(15)–C(16)	1.43(5)		
C(16)–C(12)	1.44(6)		

<sup>a</sup> Z ist der Schwerpunkt des  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Ringes.

- C**  $(\mu\text{-H})_3\text{Os}_3\text{W}(\text{CO})_{11}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  [21],  
**D**  $(\mu\text{-H})\text{Os}_3\text{W}(\text{CO})_{12}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  [22],  
**E**  $[(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})_2\text{N}][(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_3\text{-S})(\text{CO})_9]$  [23],  
**F**  $\text{Os}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-NSiMe}_3)(\text{CO})_9$  [24],  
**G**  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  [25],  
**H**  $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-S}_2\text{CH})(\text{PMe}_2\text{Ph})$  [26].

Zur Position des Hydridliganden. Entsprechend den oben erwähnten <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Befunden ist die Hydridbrücke einer der Os–Os-Polyederkanten zuzuordnen. Aus den folgenden Gründen nehmen wir an, dass die Os(1)–Os(2)-Kante überbrückt wird.

1. Dies ist die längere der beiden Os–Os-Kanten (2.945(2) gegenüber 2.807(2) Å). In vergleichbaren Hydrido-Os-Komplexen, wie **D** und **H**, liegt der Hydridligand über der jeweils längsten Seite.

2. Die bezüglich der angenommenen H-Position *cis*-ständigen C(3)- und C(6)-Carbonylliganden an Os(1) bzw. Os(2) sind deutlich "auseinandergedrückt" (Winkel Os(2)–Os(1)–C(3) 112.0 und Winkel Os(1)–Os(2)–C(6) 116.4°), während die zu der anderen denkbaren H-Position über der Os(1)–Os(3)-Kante gehörenden Carbonylgruppen keine solchen Verschiebungen zeigen (Winkel C(3)–Os(1)–Os(3) 82.8 und Winkel C(8)–Os(3)–Os(1) 95.2°)

3. Da Os(2) durch den Hydridliganden Elektronendichte geliefert bekommt, benötigt es keinen weiteren "Elektronenlieferanten". Dementsprechend hat sich die "semiverbrückende" C(10)–O(10)-Carbonylgruppe dem elektronenärmeren Os(3)-Atom zugewendet.

Die Mittelwerte der Os–C-Carbonylabstände und der entsprechenden C–O-Abstände betragen 1.95(2) bzw. 1.10(2) Å. Die W–C-Ring-, W–C-Carbonyl-, C–O-Carbonyl- und C–C-Ringabstände entsprechen den Erwartungen. Bemerkenswert enge Kontakte in der Kristallstruktur von **2** treten nicht auf.

### Experimentelles

Die Ausgangsverbindungen Os<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>(NCCH<sub>3</sub>) [17] und (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)W(CO)<sub>3</sub>SH [20] wurden nach Literaturvorschriften erhalten. Die Komplexe **1** und **2** wurden unter N<sub>2</sub>-Schutz in absoluten, N<sub>2</sub>-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; <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: JEOL FX 90Q; Massenspektren: Varian MAT CH7 (Elektronenstossionenquelle IXB).

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

#### *Darstellung von (μ<sub>2</sub>-H)Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>[μ<sub>2</sub>-SW(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>] (**1**)*

Eine Lösung von 400 mg (0.44 mmol) Os<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>(NCCH<sub>3</sub>) und 180 mg (0.49 mmol) (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)W(CO)<sub>3</sub>SH in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde 3 h bei 30°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mehrmals mit wenig Pentan gewaschen und dann in heissem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Die Lösung wurde filtriert und bis zur beginnenden Kristallisation mit Pentan versetzt; Komplex **1** kristallisierte bei –30°C fast vollständig aus. Hellrote, mässig luftempfindliche Kristalle. Ausbeute 295 mg (55%).

Gef.: C, 17.67; S, 2.77. C<sub>18</sub>H<sub>6</sub>O<sub>13</sub>Os<sub>3</sub>SW (1216.75) ber.: C, 17.77; S, 2.63%.

#### *Darstellung von (μ<sub>2</sub>-H)Os<sub>3</sub>SW(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>11</sub> (**2**)*

Eine Lösung von 250 mg (0.21 mmol) **1** in 30 ml THF und 40 ml Octan wurde 15 h auf 110°C (Badtemperatur) erhitzt. Danach wurde die Mischung zur Trockne gebracht; die dünnschichtchromatographische Reinigung des Rückstandes (Dichlormethan/Cyclohexan 40/60) lieferte das Produkt als unterste orangefarbene Zone, die sich mit Dichlormethan eluieren liess. Die Verbindung **2** kristallisierte bei –30°C

TABELLE 3

ATOMPARAMETER VON  $(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3\text{SW}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_{11}$ 

Atom	x	y	z	U
Os(1)	0.5833(1)	0.1325(1)	0.6116(1)	0.016(1)
Os(2)	0.5402(1)	0.4194(1)	0.6261(1)	0.021(1)
Os(3)	0.7088(1)	0.1838(1)	0.6894(1)	0.018(1)
W	0.7032(1)	0.3575(1)	0.6025(1)	0.016(1)
S	0.6619(5)	0.4168(8)	0.6819(3)	0.023(7)
O(1)	0.4470(18)	0.0922(30)	0.5250(12)	0.049(7)
O(2)	0.6735(19)	-0.0915(30)	0.5647(12)	0.053(7)
O(3)	0.5130(15)	-0.0619(25)	0.6812(10)	0.036(6)
O(4)	0.4106(24)	0.3929(39)	0.5369(16)	0.077(10)
O(5)	0.5585(23)	0.7240(41)	0.6057(15)	0.081(11)
O(6)	0.4246(18)	0.4789(32)	0.7032(12)	0.056(8)
O(7)	0.8724(19)	0.2643(32)	0.7495(13)	0.057(8)
O(8)	0.6110(24)	0.1417(38)	0.7758(16)	0.080(10)
O(9)	0.7542(19)	-0.1084(32)	0.6779(12)	0.057(8)
O(10)	0.8075(17)	0.0956(28)	0.5973(11)	0.043(7)
O(11)	0.5890(17)	0.3043(28)	0.5054(11)	0.045(7)
C(1)	0.4915(22)	0.1139(36)	0.5560(14)	0.032(8)
C(2)	0.6383(20)	-0.0059(34)	0.5831(13)	0.028(7)
C(3)	0.5450(17)	0.0165(28)	0.6604(11)	0.015(6)
C(4)	0.4546(29)	0.4098(47)	0.5651(19)	0.053(11)
C(5)	0.5445(29)	0.6082(51)	0.6070(19)	0.060(12)
C(6)	0.4649(23)	0.4542(39)	0.6739(15)	0.038(8)
C(7)	0.8157(22)	0.2372(37)	0.7317(14)	0.034(8)
C(8)	0.6458(23)	0.1503(38)	0.7410(15)	0.039(9)
C(9)	0.7407(19)	-0.0040(34)	0.6816(13)	0.026(7)
C(10)	0.7607(21)	0.1816(35)	0.6061(14)	0.029(8)
C(11)	0.6207(20)	0.3033(34)	0.5451(13)	0.029(7)
C(12)	0.8241(30)	0.4100(48)	0.5702(19)	0.057(11)
C(13)	0.8248(20)	0.4809(34)	0.6159(13)	0.028(7)
C(14)	0.7660(24)	0.5779(40)	0.6158(15)	0.041(9)
C(15)	0.7185(24)	0.5702(40)	0.5629(15)	0.040(9)
C(16)	0.7564(23)	0.4642(40)	0.5378(15)	0.040(9)

aus einer Lösung in Dichlormethan/Pentan (1/1) in Form roter Kristalle aus. Ausbeute 60 mg (25%).

Gef.: C, 16.44; S, 2.81.  $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{O}_{11}\text{Os}_3\text{SW}$  (1160.73) ber.: C, 16.44; S, 2.76%.

#### Kristalldaten und Röntgenstrukturanalyse von 2

Raumgruppe  $C2/c$ ; Gitterkonstanten  $a$  16.591(8),  $b$  9.824(6),  $c$  26.904(9) Å,  $\beta$  97.16(3)°;  $D$ (gemessen) 3.48,  $D$ (berechnet für  $Z = 8$ ) 3.544 g cm<sup>-3</sup>; alle Röntgenmessungen mit Mo- $K_\alpha$ -Strahlung (Philips-PW1100-Diffraktometer, Graphitmonochromator,  $\lambda$  0.71069 Å, bei 22°C).

Intensitätsdaten.  $\Theta/2\Theta$ -Betrieb,  $2\Theta_{\max}$  50°; insgesamt 3826 unabhängige Reflexe erfasst; Lp- und empirische Absorptionskorrektur angebracht (letztere basierend auf  $\Psi$ -scans für mehrere Reflexe mit  $\chi$  nahe bei 90°). Im folgenden die 3103 Reflexe mit  $F_o \geq 8\sigma(F_o)$  verwendet. Strukturbestimmung mit MULTAN 80 [27]. Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für die W-, Os- und S-Atome und mit isotropen Temperaturfaktoren für die übrigen Nichtwasserstoffatome. H-Atome in allen Stadien ignoriert. Gewichtsfunktion  $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.0005F_o^2$ . Rest-

elektronendichtemaxima in abschliessender  $\Delta F$ -Synthese bis zu  $4.0 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ ; alle ca.  $1.1 \text{ \AA}$  von den Metallatomen entfernt.  $R = 0.081$ ,  $R_w = 0.083$ . Benutzte Formfaktorwerte für Neutralatome, Korrekturen für anomale Dispersion und Rechenprogramme wie in [24]. Die Atomparameter sind in Tabelle 3 aufgeführt. Für die W-, Os- und S-Atome sind die aus den anisotropen Temperaturparametern erhaltenen  $U_{\text{eq}}$ -Werte aufgeführt.

## Literatur

- 1 W.L. Gladfelter und G.L. Geoffroy, *Adv. Organometal. Chem.*, 18 (1980) 207.
- 2 D.A. Roberts und G.L. Geoffroy, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Eds.), *Compounds with Heteronuclear Bonds between Transition Metals* (Chapter 40), Vol. 6, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 3 M. Hidai, M. Orisaku, M. Ue, Y. Koyasu, T. Kodama und Y. Uchida, *Organometallics*, 2 (1982) 292.
- 4 D. Labroue und R. Poilblanc, *J. Mol. Catal.*, 2 (1977) 329.
- 5 F.A. Cotton, G.F.C. Jones, M.J. Mays, J.A.S. Howell, *Inorg. Chim. Acta*, 20 (1976) L41.
- 6 P.C. Ford, R.G. Rinker, C. Ungerermann, R.M. Laine, V. Landis und S.A. Moya, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 4545.
- 7 H. Beurich und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 915; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 863.
- 8 F. Richter und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 916; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 864.
- 9 H. Beurich und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 128; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 98.
- 10 H. Vahrenkamp und E.J. Wucherer, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 715; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 680.
- 11 E. Roland, K. Fischer und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 324; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 326; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 419.
- 12 J.R. Shapley, J.T. Park, M.R. Churchill, C. Bueno und H.J. Wasserman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 7385.
- 13 L. Busetto, M. Green, B. Hessner, J.A.K. Howard, J.C. Jeffery und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 519.
- 14 M.R. Churchill, J.F. Hollander, J.R. Shapley und D.S. Forse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1978) 534.
- 15 U. Koelle, *J. Organomet. Chem.*, 133 (1977) 53.
- 16 B.F.G. Johnson, J. Lewis und D. Pippard, *J. Organomet. Chem.*, 160 (1978) 263.
- 17 B.F.G. Johnson, J. Lewis und D. Pippard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 407.
- 18 G.R. Crooks, B.F.G. Johnson, J. Lewis und J.G. Williams, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 797.
- 19 E.G. Bryan, B.F.G. Johnson und J. Lewis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1328.
- 20 W. Danzer, W.P. Fehlhammer, A.T. Lin, G. Thiel und W. Beck, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1682.
- 21 M.R. Churchill und F.J. Hollander, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 161.
- 22 M.R. Churchill und F.J. Hollander, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 843.
- 23 B.F.G. Johnson, J. Lewis, D. Pippard und P.R. Raithby, *Acta Cryst.*, B34 (1978) 3767.
- 24 G. Süss-Fink, U. Thewalt und H.-P. Klein, *J. Organomet. Chem.* 224 (1982) 59.
- 25 M.R. Churchill und B.G. de Boer, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 878.
- 26 R.D. Adams und J.P. Selegue, *J. Organomet. Chem.*, 195 (1980) 223.
- 27 D.P. Declercq, G. Germain, P. Main und M.M. Woolfson, *Acta Cryst.*, A29 (1973) 231.