

*Journal of Organometallic Chemistry*, 411 (1991) 471–489  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21546

## Vinyliden Übergangsmetallkomplexe

### XVI \*. Synthese und Reaktionen von Alkynyl-, Vinyliden- und Vinyl-Osmium(II)-Komplexen mit $[C_6H_6Os(PR_3)]$ als Strukturelement \*\*

W. Knaup und H. Werner \*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, W-8700 Würzburg (Deutschland)*  
 (Eingegangen den 10. November 1990)

#### Abstract

The compounds  $[C_6H_6Os(PR_3)_2]$  react with  $AgPF_6$  and 1-alkynes  $R'C\equiv CH$  to give, depending on the substituent  $R'$ , either neutral alkynyl or cationic vinylidene complexes,  $[C_6H_6Os(C\equiv CR')(PR_3)I]$  ( $R' = Ph, Tol$ ) and  $[C_6H_6Os(=C=CHR')(PR_3)]^+$  ( $R' = H, Me, ^nBu, ^iBu$ ), respectively. The reaction of  $[C_6H_6Os(PMe^iBu_2)_2]$  with  $AgPF_6$  and  $HC\equiv CCO_2Me$  gives the five-membered ring compound  $[C_6H_6OsCH=C(I)C(OMe)O(PMe^iBu_2)]PF_6$  which on treatment with  $NaI$  and subsequent elimination of  $CH_3I$  forms the neutral complex  $[C_6H_6OsCH=C(I)C(O)O(PMe^iBu_2)]$ . The cations  $[C_6H_6Os(=C=CHR')(PR_3)]^+$  ( $R' = Me, ^nBu, ^iBu$ ) react either with base ( $MeNH_2, Me_2NH, 1,8-C_{10}H_6(NMe_2)_2, KO^iBu$ ) or with  $Al_2O_3$  to give the corresponding alkynyl compounds  $[C_6H_6Os(C\equiv CR')(PR_3)I]$ . The reaction of  $[C_6H_6Os(=C=CH_2)(PMe^iBu_2)I]PF_6$  with pyridine leads to the formation of a mixture of  $[C_6H_6Os[C(py)=CH_2](PMe^iBu_2)I]PF_6$  and  $[C_6H_6Os(py)(PMe^iBu_2)I]PF_6$ . Whereas from  $[C_6H_6Os(=C=CHR')(PMe^iBu_2)I]PF_6$  ( $R' = H, Me, ^nBu$ ) and methanol or ethanol ( $ROH$ ) the carbene complexes  $[C_6H_6Os(=C(OR)CH_2R')(PMe^iBu_2)I]PF_6$  are obtained, the reaction of  $[C_6H_6Os(=C=CHR')(PMe^iBu_2)I]PF_6$  ( $R' = H, Me$ ) with water gives the carbonylosmium compound  $[C_6H_6Os(CO)(PMe^iBu_2)I]PF_6$ . The acidic nature of the  $OCH_3$  and  $CCH_3$  protons of the carbene ligand in  $[C_6H_6Os(=C(OCH_3)CH_3)(PMe^iBu_2)I]^+$  is confirmed by the smooth formation of  $[C_6H_6Os(=C(OCD_3)CD_3)(PMe^iBu_2)I]^+$  on treatment with  $CD_3OD$ .

#### Zusammenfassung

Die Verbindungen  $[C_6H_6Os(PR_3)_2]$  reagieren mit  $AgPF_6$  und 1-Alkinen  $R'C\equiv CH$  in Abhängigkeit von dem Rest  $R'$  entweder zu neutralen Alkynyl- oder kationischen Vinyliden-Komplexen,  $[C_6H_6Os(C\equiv CR')(PR_3)I]$  ( $R' = Ph, Tol$ ) und  $[C_6H_6Os(=C=CHR')(PR_3)I]PF_6$  ( $R' = H, Me, ^nBu, ^iBu$ ). Aus  $[C_6H_6Os(PMe^iBu_2)_2]$ ,  $AgPF_6$  und  $HC\equiv CCO_2Me$  entsteht die Fünfring-Verbindung  $[C_6H_6OsCH=C(I)C(OMe)O(PMe^iBu_2)]PF_6$ , die nach Umsetzung mit  $NaI$  und Abspaltung von  $CH_3I$  den Neutral-komplex  $[C_6H_6OsCH=C(I)C(O)O(PMe^iBu_2)]$  bildet. Durch Deprotonierung der Kationen  $[C_6H_6Os(=C=CHR')(PR_3)]^+$  ( $R' = Me, ^nBu, ^iBu$ ) mit einer Base ( $MeNH_2, Me_2NH, 1,8-$

\* Für XV. Mitteilung siehe Ref. 1.

\*\* Herrn Professor Erwin Weiss zum 65. Geburtstag gewidmet.

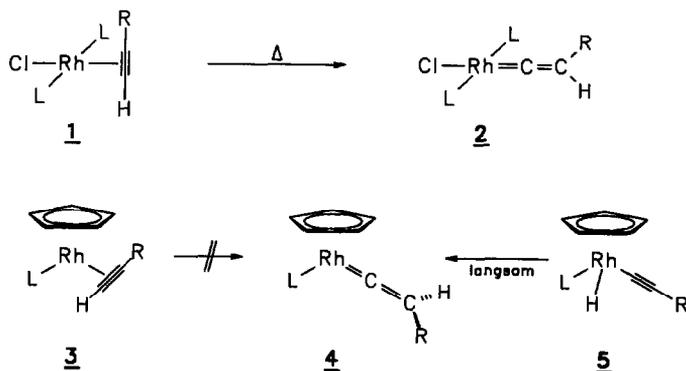
$C_{10}H_6(NMe_2)_2$ ,  $KO^tBu$ ) oder mit  $Al_2O_3$  sind die entsprechenden Alkynyl-Verbindungen  $[C_6H_6Os(C\equiv CR')(PR_3)I]$  erhältlich. Die Reaktion von  $[C_6H_6Os(=C=CH_2)(PMe^tBu_2)I]PF_6$  mit Pyridin führt zu einem Gemisch von  $[C_6H_6Os(C(py)=CH_2)(PMe^tBu_2)I]PF_6$  und  $[C_6H_6Os(py)(PMe^tBu_2)I]PF_6$ . Aus  $[C_6H_6Os(=C=CHR')(PMe^tBu_2)I]PF_6$  ( $R' = H, Me, ^nBu$ ) und Methanol oder Ethanol (ROH) bilden sich die Carben-Komplexe  $\{C_6H_6Os[=C(OR)CH_2R'](PMe^tBu_2)I\}PF_6$ , während aus  $[C_6H_6Os(=C=CHR')(PMe^tBu_2)I]PF_6$  ( $R' = H, Me$ ) und Wasser die Carbonylosmium-Verbindung  $[C_6H_6Os(CO)(PMe^tBu_2)I]PF_6$  entsteht. Der acide Character der  $OCH_3^-$ - und  $CCH_3^-$ -Protonen des Carbenliganden in  $\{C_6H_6Os[=C(OCH_3)CH_3](PMe^tBu_2)I\}^+$  wird durch die Bildung von  $\{C_6H_6Os[=C(OCd_3)CD_3](PMe^tBu_2)I\}^+$  bei Zugabe von  $CD_3OD$  bestätigt.

In den vergangenen Jahren haben wir uns intensiv mit der Chemie von Vinyliden-Rhodiumkomplexen beschäftigt. Dabei fanden wir, daß die quadratisch-planaren Verbindungen **1** relativ leicht zu den entsprechenden Vinyliden-Komplexen **2** isomerisieren (Schema 1), wobei Alkynyl(hydrido)metall-Zwischenstufen auftreten [2,3]. Eine vergleichbare Umlagerung von **3** nach **4** gelingt nicht und ebenso ist eine Isomerisierung von **5** zu **4** wenig begünstigt [4].

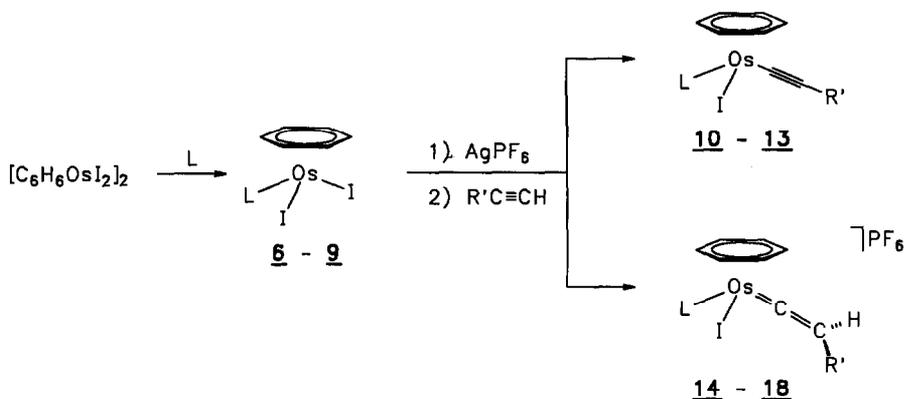
Die vielfältigen Verwandtschaftsbeziehungen, die zwischen Halbsandwich-Verbindungen mit den Baueinheiten  $C_5H_5M$  ( $M=Co, Rh, Ir$ ) und  $C_6H_6M'$  ( $M' = Ru, Os$ ) bestehen [5], veranlaßten uns, auch nach Wegen zur Darstellung von Benzol-osmium-alkin- (bzw. -alkynyl-) und Benzol-osmium-vinyliden-Komplexen zu suchen. Wir berichten in der vorliegenden Arbeit über die Synthese dieser Zielmoleküle und über die gegenseitige Umwandlung strukturell vergleichbarer Alkynyl- und Vinyliden-osmium(II)-Verbindungen. Die Bildung kationischer Carben-Osmiumkomplexe und ihr Reaktionsverhalten wird ebenfalls beschrieben.

### Die Reaktivität der Komplexe $[C_6H_6Os(PR_3)_2I]$ gegenüber $AgPF_6$ und 1-Alkinen

Die Verbindungen **6–9**, die teilweise (für  $R = Me$  und  $^iPr$ ) schon beschrieben wurden [6,7] und nahezu quantitativ durch Brückenspaltung aus  $[C_6H_6OsI_2]_2$  und  $PR_3$  zugänglich sind, reagieren bei  $-78^\circ C$  mit  $AgPF_6$  und 1-Alkinen. Mit Phenyl- und p-Tolylacetylen bilden sich in zumeist guten Ausbeuten die neutralen Benzol-osmium-alkynyl-Komplexe **10–13** (Schema 2), während mit Methyl-, n-Butyl- und



Schema 1



	L		L	R'		L	R'
<u>6</u>	PMe <sub>3</sub>	<u>10</u>	PMe <sub>3</sub>	Ph	<u>14</u>	PMetBu <sub>2</sub>	Me
<u>7</u>	PMe <sub>2</sub> tBu	<u>11</u>	PMe <sub>2</sub> tBu	Ph	<u>15</u>	PMetBu <sub>2</sub>	nBu
<u>8</u>	PMetBu <sub>2</sub>	<u>12</u>	PMetBu <sub>2</sub>	Ph	<u>16</u>	PMetBu <sub>2</sub>	tBu
<u>9</u>	PiPr <sub>3</sub>	<u>13</u>	PMetBu <sub>2</sub>	Tol	<u>17</u>	PiPr <sub>3</sub>	nBu
					<u>18</u>	PiPr <sub>3</sub>	tBu

Schema 2

*t*-Butylacetylen die PF<sub>6</sub>-Salze der Vinyliden-Verbindungen [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Os(=C=CHR')-(PR<sub>3</sub>)I]<sup>+</sup> (**14–18**) entstehen. Obwohl ein charakteristischer, bereits bei tiefer Temperatur auftretender Farbwechsel von tiefrot nach gelbgrün bei der Umsetzung von

Tabelle 1

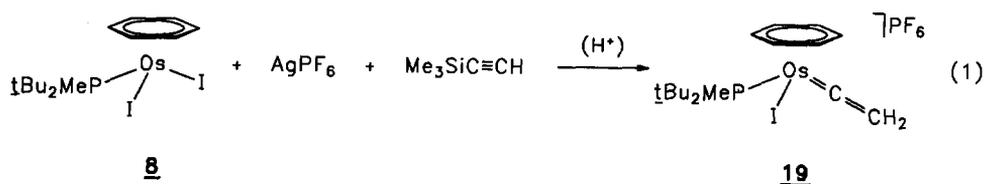
<sup>1</sup>H-NMR-Daten der Komplexe **10–13** und **24–28** (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>; δ in ppm, TMS intern; *J* in Hz)

Komplex	δ(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	<i>J</i> (PH)	δ(PCH <sub>3</sub> )	<i>J</i> (PH)	δ(PCCH <sub>3</sub> )	<i>J</i> (PH)	δ(R')
<b>10</b>	5.55(d)	0.3	1.87(d)	12.3			7.23(m)
<b>11</b>	5.63(d)	0.3	1.97(d)	10.0	1.23(d)	13.5	7.22(m)
			1.76(d)	9.6			
<b>12</b>	5.83(d)	0.3	2.02(d)	9.5	1.42(d)	12.8	7.16(m)
					1.30(d)	12.6	
<b>13</b>	5.78(d)	0.3	1.98(d)	9.2	1.40(d)	12.8	7.01(m)
					1.29(d)	12.8	2.31(s)
<b>24</b>	5.93(s)		1.95(d)	9.6	1.39(d)	13.6	2.30(d) <sup>a</sup>
					1.29(d)	12.1	
<b>25</b>	5.73(d)	0.3	1.98(d)	9.4	1.38(d)	12.6	2.64(m)
					1.28(d)	12.4	0.91(m)
<b>26</b>	5.63(d)	0.2	1.97(d)	9.6	1.36(d)	12.6	1.09(s)
					1.26(d)	12.6	
<b>27</b>	5.63(d)	0.2	<sup>b</sup>		1.42(dd) <sup>c</sup>	13.4	2.70(m)
					1.33(dd) <sup>c</sup>	12.9	0.92(m)
<b>28</b>	5.58(d)	0.3	<sup>d</sup>		1.43(dd) <sup>e</sup>	13.4	1.14(s)
					1.21(dd) <sup>f</sup>	12.8	

<sup>a</sup> *J*(PH) = 2.6 Hz. <sup>b</sup> δ(PCH) 3.02(m). <sup>c</sup> *J*(HH) = 7.2 Hz. <sup>d</sup> δ(PCH) 2.90(m). <sup>e</sup> *J*(HH) = 7.0 Hz. <sup>f</sup> *J*(HH) = 7.3 Hz.

6–8 mit  $\text{AgPF}_6$  und  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$  bzw.  $\text{ToIC}\equiv\text{CH}$  auf die Bildung einer Zwischenverbindung (möglicherweise des Typs  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{PR}_3)\text{I}]^+$ ) hinweist, konnten wir ein solches Teilchen spektroskopisch nicht eindeutig charakterisieren. In der Chemie vergleichbarer Mesitylen-osmium-Verbindungen ist ein Komplexsalz der Zusammensetzung  $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{Cl}]\text{BF}_4$  bekannt [1,8].

Im Gegensatz zu den Alkynyl-Komplexen 10–13, die orangefarbene, kurzzeitig luftstabile Kristalle bilden (für  $^1\text{H}$ -NMR-Daten siehe Tab. 1), handelt es sich bei den Vinyliden-Verbindungen 14–19 um violette Feststoffe, die sich bei Luftzutritt relativ rasch zersetzen. Der Komplex 19 mit dem unsubstituierten Vinyliden  $\text{C}=\text{CH}_2$  als Liganden ist das Produkt der Reaktion von 8 mit  $\text{AgPF}_6$  und  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$  (Gl. 1), wobei es selbst bei Verwendung rigoros getrockneter Lösungsmittel nicht gelungen ist, eine Zwischenstufe mit der Baueinheit  $\text{Os}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$  oder  $\text{Os}=\text{C}=\text{CHSiMe}_3$  nachzuweisen. Wir hatten schon bei früheren Arbeiten gefunden [9], daß die Hydrolyseempfindlichkeit der C–Si-Bindung von Trimethylsilylacetylen nach Koordination an ein Metall deutlich zunimmt und daher z.B. bei der Umsetzung von  $[\text{IrCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$  mit  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$  neben *trans*- $[\text{IrCl}(\text{C}=\text{CHSiMe}_3)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$  auch *trans*- $[\text{IrCl}(\text{C}=\text{CH}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$  entsteht.



Der in Schema 2 und Gl. 1 angegebene Strukturvorschlag für die Komplexe 14–19 wird durch die IR- und NMR-Daten ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) gestützt. Charakteristisch in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von 14–16 und 19 (siehe Tab. 2) ist das Auftreten von jeweils zwei Dubletts für die t-Butylprotonen des Phosphanliganden, was für die Chiralität der entsprechenden Moleküle spricht. In den  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -entkoppelten

Tabelle 2

$^1\text{H}$ -NMR-Daten der Komplexe 14–19 (für 17, 18: 60 MHz, sonst 200 MHz;  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ;  $\delta$  in ppm, TMS intern;  $J$  in Hz)

Komplex	$\delta(\text{C}_6\text{H}_6)$	$\delta(\text{PCH}_3)$	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{PCCH}_3)$	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{C}=\text{CHR}')$	$\delta(\text{C}=\text{CHR}')$
14	6.87(s)	2.17(d)	9.6	1.47(d) 1.23(d)	12.8 12.8	3.10(dq) <sup>a</sup>	2.54(d) <sup>b</sup>
15	6.80(s)	2.13(d)	10.0	1.47(d) 1.20(d)	13.2 13.4	3.07(t) <sup>c</sup>	2.93(m) 0.95(m)
16	6.83(s)	2.17(d)	9.9	1.46(d) 1.23(d)	14.5 14.5	2.94(d) <sup>d</sup>	1.29(s)
17	6.78(s)	<sup>e</sup>		1.33(dd) <sup>f</sup>	16.7	2.96(t) <sup>b</sup>	2.61(m) 0.93(m)
18	6.77(s)	<sup>g</sup>		1.30(dd) <sup>h</sup>	15.0	2.70(d) <sup>d</sup>	1.03(s)
19	6.82(s)	2.13(d)	9.8	1.45(d) 1.19(d)	12.1 12.2	2.76(s) [2H]	

<sup>a</sup>  $J(\text{HH}) = 7.2$ ;  $J(\text{PH}) = 0.3$  Hz. <sup>b</sup>  $J(\text{HH}) = 7.2$  Hz. <sup>c</sup>  $J(\text{HH}) = 6.8$  Hz. <sup>d</sup>  $J(\text{PH}) = 0.3$  Hz. <sup>e</sup>  $\delta(\text{PCH}) = 2.92(\text{m})$ . <sup>f</sup>  $J(\text{HH}) = 7.9$  Hz. <sup>g</sup>  $\delta(\text{PCH}) = 2.93(\text{m})$ . <sup>h</sup>  $J(\text{HH}) = 7.1$  Hz.

Spektren vereinfachen sich diese Signale erwartungsgemäß zu zwei Singulets. Auffallend ist weiterhin die sehr starke Tieffeldverschiebung der Dublettresonanz für die Protonen des Benzols, die auf das Vorliegen kationischer Spezies hinweist. Die in Nitromethan gemessenen Werte für die Äquivalentleitfähigkeit von **14–19** ( $\Lambda$  70–80 cm<sup>2</sup> Ω<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>) stimmen mit dem Vorliegen von 1:1-Elektrolyten gut überein.

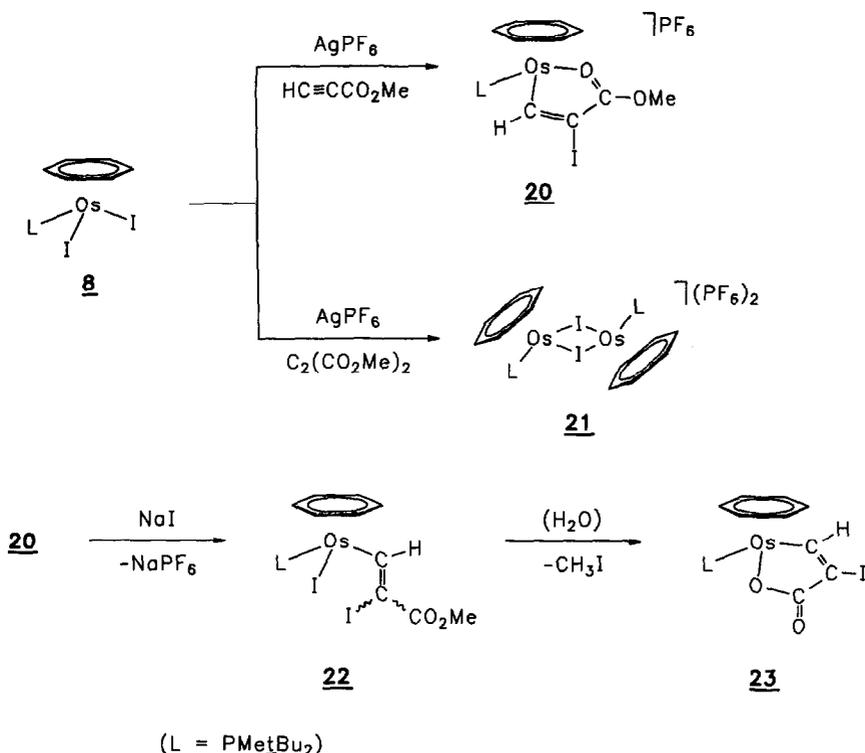
Als überzeugendster Beweis für die Struktur der Verbindungen **14–19** ist jedoch die Lage des Signals für das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des Vinylidenliganden in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren anzusehen. Es erscheint bei  $\delta$  306–310, d.h. bei ziemlich tiefem Feld, und bestätigt damit die bindungsmäßige Verwandtschaft zwischen Vinyliden- und Carben-Metallkomplexen [10]. In der von Bruce und Wallis beschriebenen, mit **14–19** strukturell vergleichbaren Verbindung [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Ru(=C=CHPh)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> wird das Signal für das  $\alpha$ -C-Atom bei  $\delta$  350 beobachtet [11]. Die Resonanzen für die  $\beta$ -C-Atome der Vinylidenliganden von **14–19** liegen bei  $\delta$  106–124 und damit im typischen Bereich olefinischer Kohlenstoffatome (für weitere Angaben zu den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren siehe Experimenteller Teil).

Bei der Synthese der Komplexe **14–18** wäre aufgrund ihrer Struktur die Bildung von zwei Stereoisomeren zu erwarten. Tatsächlich tritt jedoch sowohl in den <sup>1</sup>H- als auch in den <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren nur ein einfacher Signalsatz auf. Es könnte sein, daß entweder wegen der unterschiedlichen Raumerfüllung der Liganden am Osmium nur ein Isomer entsteht, oder aber in Lösng eine sehr rasche Rotation um die Os–C–C-Bindungsachse eintritt. Kostič und Fenske [12] haben für Verbindungen des Typs [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>M(=C=CH<sub>2</sub>)L<sub>2</sub>]<sup>n+</sup> [L = CO, PH<sub>3</sub>; M = Mn ( $n = 0$ ), Fe ( $n = 1$ )] einen sehr geringen Energieunterschied (ca. 8–15 kJ/Mol) für die beiden möglichen Konformeren berechnet und damit eine niedrige Rotationsbarriere vorausgesagt. Im Fall des Komplexes **16** ist selbst bei –90 °C im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) keine Veränderung gegenüber dem Aufspaltungsmuster bei Raumtemperatur festzustellen.

### Umsetzungen von **8** mit HC≡CCO<sub>2</sub>Me und C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>: Bildung Metall-haltiger Fünfringe

Im Gegensatz zu den Umsetzungen von **8** mit Aryl- und Alkylacetylenen entsteht bei der Reaktion mit Propiolsäuremethylester weder ein Alkynyl- noch ein Vinyliden-Komplex. Stattdessen wird in sehr guter Ausbeute der in Schema 3 gezeigte Metalla-Heterocyclus **20** gebildet. Damit werden frühere Ergebnisse von Weinand bestätigt [13], der bei der Umsetzung von **9** mit AgPF<sub>6</sub> und HC≡CCO<sub>2</sub>Me eine ganz analog aufgebaute Verbindung erhielt. Davon liegt auch eine Röntgenstrukturanalyse vor [13]. Charakteristisch an den spektroskopischen Daten von **20** ist die zu sehr niedrigen Wellenzahlen verschobene C=O-Valenzschwingung bei 1540 cm<sup>-1</sup> und das im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum auftretende Dublett bei  $\delta$  11.91 für das Proton am  $\alpha$ -C-Atom des Fünfrings. Ein Signal in diesem Bereich würde man normalerweise für acide H-Atome erwarten.

Aus **8** und Acetylcendicarbonsäuredimethylester entsteht überraschenderweise kein mit **20** vergleichbares Produkt. Es wird vielmehr der dikationische Zweikernkomplex **21** (Schema 3) isoliert, was dafür spricht, daß das Alkin an der Umsetzung nicht beteiligt ist. Ähnliche Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung [(C<sub>6</sub>R<sub>6</sub>)<sub>2</sub>M<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -X)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (M = Ru, Os) sind bereits früher von uns erhalten



Schema 3

und auch für Folgereaktionen verwendet worden [6]. Es sei noch erwähnt, daß gegenüber **9** kein Unterschied im Verhalten von  $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$  und  $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$  (in Gegenwart von  $\text{AgPF}_6$ ) besteht [13], d.h. beide Alkine einen Fünfring bilden.

Die Os–O-Bindung in **20** läßt sich mit Iodid als Nucleophil öffnen. Bricht man die Reaktion (bei  $50^\circ\text{C}$ ) nach ca. 45 min ab, so gelingt es, einen Neutralkomplex **22** zu isolieren, dem aufgrund der Elementaranalyse und der spektroskopischen Daten wahrscheinlich die in Schema 3 angegebene Struktur zukommt. Es handelt sich um einen orangefarbenen, nur wenig luftempfindlichen Feststoff, der in Aceton und Dichlormethan gut löslich ist.

Über Vinyl-Metallkomplexe, die am  $\beta$ -C-Atom des Vinyligenanden ein Halogen tragen, ist nur wenig bekannt. Canziani et al. fanden, daß  $[\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$  mit  $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$  unter Einschubung des Alkins in eine Pt–Cl-Bindung zu  $\{\text{Pt}(\text{CO})_2[\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{Cl})\text{CO}_2\text{Me}]\text{Cl}\}$  reagiert [14] und eine ähnliche Reaktion findet auch bei der Einwirkung von  $\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$  auf  $[\text{PtCH}_3(\text{dipy})\text{I}]$  statt [15]. Durch die bei der Bildung von **22** eintretende Spaltung der Os–O-Bindung verschiebt sich die Lage der C=O-Valenzschwingung im IR-Spektrum von  $1540$  nach  $1630\text{ cm}^{-1}$ , und auch im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird das Signal des am  $\alpha$ -C-Atom des Vinyligenanden gebundenen Protons sowie das der Protonen der Methoxygruppe nach höherem Feld verschoben. Das Auftreten von zwei Dubletts für die *t*-Butylprotonen des Phosphans beweist außerdem, daß ein chirales Molekül vorliegt.

Bei mehrtägiger Umsetzung von **20** mit  $\text{NaI}$  in Aceton wird eine weitere Neutralverbindung **23** gebildet, die im Vergleich zu **22** eine Methylgruppe und ein

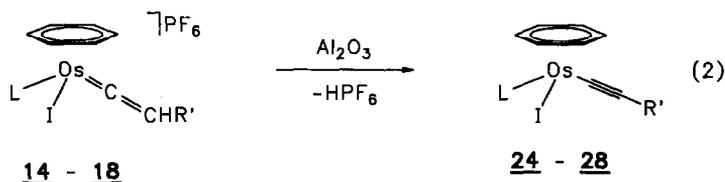
Iodatomen weniger enthält und vermutlich die in Schema 3 gezeigte Struktur besitzt. Sie entsteht ebenfalls, wenn **20** mit NaOH reagiert. Wir nehmen an, daß auch bei dieser Reaktion zunächst die Os–O-Bindung in **20** gespalten wird und danach eine Verseifung der Estergruppierung eintritt. Durch eine Basen-unterstützte Abspaltung von HX (X = I, OH) könnte sich dann der Fünfring von **23** bilden. Vergleichbare Metalla-Heterocyclen, allerdings nicht mit Iod als Substituent am  $\beta$ -C-Atom, haben Hoberg und Mitarbeiter aus Nickel(0)-Komplexen, Alkinen und CO<sub>2</sub> synthetisiert [16] und daraus sowohl ungesättigte Carbonsäuren als auch cyclische Anhydride hergestellt. Auch bei der Nickel-katalysierten 2-Pyronsynthese kommen Zwischenstufen mit einem NiOC(O)C<sub>2</sub>-Fünfring in Betracht [17].

### Folgereaktionen der kationischen Vinyliden-Osmiumkomplexe

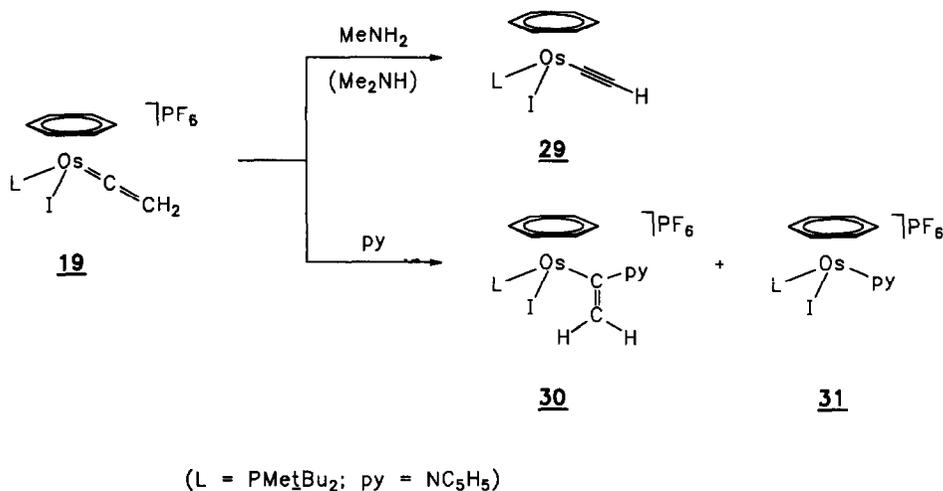
Die strukturelle Ähnlichkeit und damit auch die vergleichbaren Bindungsverhältnisse in den Verbindungen [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Os(=C=CHR')(PR<sub>3</sub>)I]PF<sub>6</sub> (**14–19**) und den schon früher beschriebenen Komplexen [C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>M(=C=CHR')(PR<sub>3</sub>)L]X (R = H, Me; M = Fe, Ru, Os) [18] ließen erwarten, daß die in **14–19** vorliegenden Kationen leicht deprotonierbar sind. Dies trifft in der Tat zu. Gibt man zu einer auf –78°C gekühlten THF-Lösung von **14–18** eine äquimolare Menge 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin oder KO<sup>t</sup>Bu, so tritt eine rasche Farbaufhellung ein. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhält man allerdings mehrere Produkte, von denen außer **24–28** auch **8** und **9** identifiziert werden können.

Eine wesentlich bessere Möglichkeit zur Synthese der Alkynyl-Komplexe **24–28** (siehe Gl. 2) besteht in der Deprotonierung der Kationen von **14–18** mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unter Verwendung einer Chromatographiersäule. Man eluiert mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in fast quantitativer Ausbeute die gewünschten Neutralverbindungen, deren Eigenschaften denen der Komplexe **10–13** erwartungsgemäß sehr ähnlich sind. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Im Gegensatz zu der Eisenverbindung [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(=C=CH<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)(CO)]BF<sub>4</sub>, die mit Methyl- und Dimethylamin zu entsprechenden Aminocarben-Komplexen reagiert [19], zeigen die C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Os-Derivate **14–18** ein anderes Verhalten. Sowohl bei Umsetzung mit MeNH<sub>2</sub> als auch mit Me<sub>2</sub>NH tritt lediglich Deprotonierung ein,



	L	R'
<b>24</b>	PMe <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub>	Me
<b>25</b>	PMe <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub>	<u>n</u> Bu
<b>26</b>	PMe <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub>	<u>t</u> Bu
<b>27</b>	PiPr <sub>3</sub>	<u>n</u> Bu
<b>28</b>	PiPr <sub>3</sub>	<u>t</u> Bu



Schema 4

ohne daß auch nur in Spuren die Addition des Amins an die C=C-Bindung unter Bildung eines Carbenliganden zu beobachten wäre.

Die Deprotonierungseigenschaften von Methylamin machen auch die Darstellung des Acetylid-Komplexes **29** möglich (siehe Schema 4). Dieser bildet einen gelben, außerordentlich luftempfindlichen Feststoff, der sich sowohl in Lösung als auch in fester Form innerhalb kurzer Zeit zersetzt. Er wurde daher nur spektroskopisch charakterisiert. Bei dem Versuch der Synthese von **29** aus **19** durch Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tritt eine sehr rasche Zersetzung ein.

Die Umsetzung von **19** mit Pyridin führt ebenfalls nicht zu **29**, sondern zu einem Gemisch der Verbindungen **30** und **31**. Obwohl **30** deutlich dominiert (Verhältnis **30/31** ≈ 5/1), ist eine Trennung der beiden Komplexsalze durch fraktionierende Kristallisation oder Chromatographie nicht gelungen. **31** kann jedoch aus **8** durch Umsetzung mit Pyridin und AgPF<sub>6</sub> analysenrein dargestellt werden. Bei der Umsetzung von [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(=C=CH<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)(CO)]BF<sub>4</sub> mit Pyridin haben Hughes und Mitarbeiter ausschließlich das zu **30** analoge Pyridin-Addukt isoliert [20]. Die spektroskopischen Daten von **30** und **31** sind im Experimentaltel angegeben.

Weitgehend problemlos gelingt die Umwandlung der Vinyliden- in die entsprechenden kationischen Carben-Komplexe (siehe Gl. 3). Rührt man eine Lösung von **14**, **15** oder **19** in Methanol oder Ethanol bei Raumtemperatur, so entstehen in kurzer Zeit (in MeOH rascher als in EtOH) die Verbindungen **32–37**, die teilweise analysenrein aus der Reaktionslösung auskristallisieren. Die NMR-Spektren (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) der orangefarbenen, kristallinen Feststoffe zeigen lediglich einen Signalsatz (siehe Tab. 3), so daß ähnlich wie bei den Komplexkationen von **14–18** entweder die Bildung nur eines Stereoisomeren oder eine rasche Rotation (selbst bei –80 °C) um die M=C-Bindung anzunehmen ist. Bemerkenswert ist auf jeden Fall die Geschwindigkeit der ROH-Addition, die vergleichbar mit derjenigen der Reaktionen der Eisen- und Rutheniumverbindungen [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(=C=CHR)(CO)(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> und [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Ru(=C=CHR)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [21] mit Alkoholen ist. Der entsprechende Cyclopentadienyl-Osmiumkomplex [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Os(=C=CHPh)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> ist im Gegensatz dazu gegenüber MeOH oder EtOH völlig inert [21]. Es sei noch erwähnt, daß die zu **15**





Die Synthese des am Carbenliganden vollständig deuterierten Komplexes  $\{C_6H_6Os[=C(OCD_3)CD_3](PMe^tBu_2)I\}PF_6$  (**32-d<sub>6</sub>**) gelingt am einfachsten durch Reaktion von **19** mit  $CD_3OD$ . Rührt man den Vinyliden-Komplex bei Raumtemperatur in wenig Methanol-*d*<sub>4</sub>, so fallen nach ca. 10–15 min orangefarbene Kristalle aus, deren <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum im Bereich der  $C_6H_6$ - und  $PMe^tBu_2$ -Protonen mit demjenigen von **32** identisch ist. Die Signale der  $CCH_3$ - und  $OCH_3$ -Protonen sind dagegen verschwunden. Eine Zwischenstufe der Zusammensetzung  $[C_6H_6Os[=C(OCD_3)CH_2D](PMe^tBu_2)I]^+$  läßt sich nicht nachweisen, was den aciden Charakter der  $CCH_2R$ -Protonen in den Carben-Komplexen noch einmal unterstreicht.

### Schlußbemerkung

In der vorliegenden Arbeit haben wir gezeigt, daß die leicht zugänglichen Verbindungen  $[C_6H_6Os(PR_3)_2I_2]$  mit  $AgPF_6$  und 1-Alkinen  $R'C\equiv CH$  in meist sehr guten Ausbeuten zu neutralen Alkynyl- oder zu kationischen Vinyliden-Osmium(II)-Komplexen reagieren. Der Rest  $R'$  bestimmt dabei in erster Linie, welcher Produkttyp erhalten wird. Bezüglich des Bildungsmechanismus nehmen wir an, daß nach Abspaltung eines Iodid-Liganden aus  $[C_6H_6Os(PR_3)_2I_2]$  durch  $AgPF_6$  zuerst eine koordinativ ungesättigte Zwischenstufe entsteht, die mit dem Alkin reagiert, und sich aus der so gebildeten kationischen  $\pi$ -Alkin-Verbindung durch Deprotonierung ( $R' = \text{Aryl}$ ) oder Umlagerung ( $R' = \text{Alkyl}$ ) der Alkynyl- bzw. Vinyliden-Komplex bildet. Die Isomerisierung der Alkin- zu der Vinyliden-Osmiumverbindung könnte konzertiert durch Metall-unterstützte H-Verschiebung erfolgen, wie es von Silvestre und Hoffmann aufgrund von MO-Rechnungen vorgeschlagen worden ist [24]. Eine stufenweise Umlagerung gemäß  $M(R'C\equiv CH) \rightarrow MH(C\equiv CR') \rightarrow M=C=CHR'$ , wie sie 16-Elektronen-Systeme eingehen [2,9], halten wir für weniger wahrscheinlich, da dies eine Osmium(IV)-Zwischenstufe erfordern würde. Hinweise für ein Gleichgewicht zwischen einem Vinyliden- und einem 1-Alkin-Komplex, wie es bei einigen Cyclopentadienyl-Molybdänderivaten beobachtet wurde [25], existieren nicht.

Die Reaktivität der kationischen Vinyliden-Osmium(II)-Verbindungen **14–19** ist durch die Acidität des  $=CHR'$ -Protons sowie durch die bereitwillige Umsetzung mit Methanol und Ethanol geprägt. Die Addition von ROH an die  $C=C$ -Bindung von **14**, **15** und **19** eröffnet einen bequemen Weg zu Alkoxy(alkyl)carben-Komplexen  $\{C_6H_6Os[=C(OR)CH_2R'](PMe^tBu_2)I\}^+$ , die nach der sonst üblichen Methode (hier: Umsetzung von **39** mit  $LiR'$  und  $[OR_3]BF_4$  [10b]) nicht zugänglich sind. Dixneuf und Mitarbeiter haben auf ähnliche Weise, direkt ausgehend von  $[(\text{Aren})Ru(PR_3)_2Cl_2]$ ,  $R'C\equiv CH$  und  $NaPF_6$  in ROH, die zu **32–37** analogen Rutheniumverbindungen  $\{(\text{Aren})Ru[=C(OR)CH_2R'](PR_3)Cl\}PF_6$  synthetisiert, dabei allerdings nicht die als Zwischenstufe erwarteten Vinyliden-Komplexe  $[(\text{Aren})Ru(=C=CHR')(PR_3)Cl]^+$  abfangen können [26]. Eine Reduktion der Kationen  $[C_6H_6Os(=C=CHR')(PR_3)]^+$  zu den entsprechenden Neutralkomplexen  $[C_6H_6Os(=C=CHR')(PMe^tBu_2)]$  gelang bisher nicht; letztere sind jedoch ebenso wie die Analoga  $[C_6H_6Os(=C=CHR')(P^iPr_3)]$  [27] ausgehend von den Alkynylverbindungen  $[C_6H_6Os(C\equiv CR')(PMe^tBu_2)I]$  erhältlich. Über diese Ergebnisse werden wir demnächst ausführlich berichten.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (Argon) und in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung von  $[C_6H_6OsI_2]_2$  [28],  $[C_6H_6Os(PMe_3)_2]_2$  (**6**) [6],  $[C_6H_6Os(P^iPr_3)_2]_2$  (**9**) [7],  $PMe_2^tBu$  und  $PMe^tBu_2$  [29] erfolgte nach Literaturangaben. Schmelzpunkte wurden durch DTA, die Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$  wurde in Nitromethan bestimmt. NMR: Varian EM 360 L, JEOL FX 90 Q, Bruker AC 200. IR: Perkin-Elmer 457. MS: Varian MAT CH 7.

### Darstellung von $[C_6H_6Os(PR_3)_2]_2$ (**7,8**)

Eine Suspension von 1.044 g (1.0 mmol)  $[C_6H_6OsI_2]_2$  in 30 ml Benzol wird mit 10 mmol  $PMe_2^tBu$  bzw.  $PMe^tBu_2$  versetzt und 4 h auf 60°C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch zur Trockne gebracht, der Rückstand in 25 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst und die Lösung filtriert. Der Filtrerrückstand wird solange mit  $CH_2Cl_2$  gewaschen, bis die Waschlösung farblos abläuft. Die vereinigten Filtrate werden auf ca. 10 ml eingeeengt, und das Produkt durch Zugabe von Pentan gefällt. Der orangefarbene Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

$[C_6H_6Os(PMe_2^tBu)_2]_2$  (**7**): Ausbeute 1.05 g (82%). Schmp. 166°C (Zers.). (Gef.: C, 22.41; H, 3.28.  $C_{12}H_{21}I_2OsP$  ber.: C, 22.51; H, 3.31%).  $^1H$ -NMR (90 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  5.92 (d;  $J(PH) = 0.3$  Hz; 6H;  $C_6H_6$ ), 1.97 (d;  $J(PH) = 9.5$  Hz; 6H;  $CH_3$ ), 1.25 (d;  $J(PH) = 13.6$  Hz; 9H;  $^tBu$ ).  $^{31}P$ -NMR (90 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  -20.3(s).

$[C_6H_6Os(PMe^tBu_2)_2]_2$  (**8**): Ausbeute 1.16 g (85%). Schmp. 163°C (Zers.). (Gef.: C, 26.12; H, 3.72.  $C_{15}H_{27}I_2OsP$  ber.: C, 26.40; H, 3.99%).  $^1H$ -NMR (90 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  6.12 (d;  $J(PH) = 0.2$  Hz; 6H;  $C_6H_6$ ), 2.05 (d;  $J(PH) = 9.8$  Hz; 3H;  $CH_3$ ), 1.38 (d;  $J(PH) = 12.8$  Hz; 18H;  $^tBu$ ).  $^{31}P$ -NMR (90 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  -11.4(s).

### Darstellung der Verbindungen $[C_6H_6Os(C\equiv CR')(PR_3)_2]_2$ (**10-13**)

Eine Lösung von 0.5 mmol  $R'C\equiv CH$  in 10 ml  $CH_2Cl_2$  wird auf -78°C gekühlt und danach rasch zu einem Substanzgemisch von 0.5 mmol **6-9** und 126.4 mg (0.5 mmol)  $AgPF_6$  getropft. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung noch 15 min gerührt, die Lösung zur Abtrennung der Silbersalze über Filterflocken filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in 3 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst und die Lösung über  $Al_2O_3$  (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 10 cm) mit  $CH_2Cl_2$  als Laufmittel chromatographiert. Das Eluat wird auf ca. 3 ml eingeeengt und das Konzentrat mit 20 ml Pentan versetzt. Es entsteht ein orangefarbener Niederschlag, der dreimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

$[C_6H_6Os(C\equiv CPh)(PMe_3)_2]_2$  (**10**): Ausbeute 89 mg (31%). Schmp. 140°C (Zers.). (Gef.: C, 35.47; H, 3.40.  $C_{17}H_{20}IOsP$  ber.: C, 35.67; H, 3.52%). MS (70 eV):  $m/z$  (%) 574 (16;  $M^+$ ), 473 (10;  $M^+ - C_2Ph$ ), 447 (100;  $M^+ - I$ ). IR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu(C\equiv C)$  2095  $cm^{-1}$ .

$[C_6H_6Os(C\equiv CPh)(PMe_2^tBu)_2]_2$  (**11**): Ausbeute 166 mg (54%). (Gef.: C, 39.54; H, 4.66.  $C_{20}H_{26}IOsP$  ber.: C, 39.09; H, 4.26%). MS (70 eV):  $m/z$  (%) 616 (14;  $M^+$ ), 515 (11;  $M^+ - C_2Ph$ ), 489 (100;  $M^+ - I$ ). IR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu(C\equiv C)$  2090  $cm^{-1}$ .  $^{31}P$ -NMR (90 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  -34.1(s).

$[C_6H_6Os(C\equiv CPh)(PMe^tBu_2)I]$  (**12**): Ausbeute 259 mg (79%). Schmp. 144 °C (Zers.). (Gef.: C, 42.30; H, 5.21.  $C_{23}H_{32}IOsP$  ber.: C, 42.07; H, 4.91%). MS (70 eV):  $m/z$  (%) 658 (36;  $M^+$ ), 557 (25;  $M^+ - C_2Ph$ ), 531 (100;  $M^+ - I$ ). IR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu(C\equiv C)$  2085  $cm^{-1}$ .  $^{31}P$ -NMR (90 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  2.69(s).

$[C_6H_6Os(C\equiv CTol)(PMe^tBu_2)I]$  (**13**): Ausbeute 241 mg (72%). Schmp. 138 °C (Zers.). (Gef.: C, 42.58; H, 5.09.  $C_{24}H_{34}IOsP$  ber.: C, 42.98; H, 5.11%). MS (70 eV):  $m/z$  (%) 672 (19;  $M^+$ ), 557 (35;  $M^+ - C_2Tol$ ), 545 (100;  $M^+ - I$ ). IR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu(C\equiv C)$  2110  $cm^{-1}$ .  $^{31}P$ -NMR (90 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  2.43(s).

#### Darstellung der Verbindungen $[C_6H_6Os(=C=CHR')(PR_3)]PF_6$ (**14–18**)

Analog wie für **10–13** beschrieben, ausgehend von je 0.5 mmol  $R'C\equiv CH$ ,  $AgPF_6$  und **8** oder **9**. Bei strikter Einhaltung der Reaktionsbedingungen ist eine Reinigung durch Chromatographie nicht notwendig. Nach Waschen mit Pentan und Trocknen im Vakuum erhält man violette Kristalle.

$[C_6H_6Os(=C=CHMe)(PMe^tBu_2)I]PF_6$  (**14**): Ausbeute 278 mg (75%).  $\Lambda$  76  $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$ . (Gef.: C, 29.40; H, 4.65.  $C_{18}H_{31}F_6IOsP_2$  ber.: C, 29.19; H, 4.22%). IR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu(C=C)$  1690  $cm^{-1}$ .  $^{13}C$ -NMR (200 MHz,  $CD_3NO_2$ ):  $\delta$  310.01 (d;  $J(PC) = 13.1$  Hz;  $C=CHMe$ ), 106.51 (s;  $C=CHMe$ ), 100.87 (s;  $C_6H_6$ ), 40.62 (d;  $J(PC) = 30.4$  Hz;  $PCCH_3$ ), 39.25 (d;  $J(PC) = 23.9$  Hz;  $PCCH_3$ ), 30.98 (s;  $PCCH_3$ ), 30.12 (s;  $PCCH_3$ ), 13.28 (d;  $J(PC) = 37.8$  Hz,  $PCH_3$ ), 2.46 (s;  $=CHCH_3$ ).  $^{31}P$ -NMR (90 MHz,  $CD_3NO_2$ ):  $\delta$  23.58(s).

$[C_6H_6Os(=C=CH^tBu)(PMe^tBu_2)I]PF_6$  (**15**): Ausbeute 352 mg (90%).  $\Lambda$  81  $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$ . (Gef.: C, 32.53; H, 4.84.  $C_{21}H_{37}F_6IOsP_2$  ber.: C, 32.23; H, 4.77%). IR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu(C=C)$  1645  $cm^{-1}$ .  $^{13}C$ -NMR (200 MHz,  $CD_3NO_2$ ):  $\delta$  308.28 (d;  $J(PC) = 12.2$  Hz;  $C=CHR$ ), 111.86 (s;  $C=CHR$ ), 100.94 (s;  $C_6H_6$ ), 40.89 (d;  $J(PC) = 28.7$  Hz;  $PCCH_3$ ), 39.31 (d;  $J(PC) = 23.1$  Hz;  $PCCH_3$ ), 31.05 (s;  $PCCH_3$ ), 30.15 (s;  $PCCH_3$ ), 13.21 (d;  $J(PC) = 37.9$  Hz,  $PCH_3$ ), 36.03, 23.23, 19.38, 14.25 (4  $\times$  s;  $C_4H_9$ ).  $^{31}P$ -NMR (90 MHz,  $CD_3NO_2$ ):  $\delta$  21.21(s).

$[C_6H_6Os(=C=CH^iBu)(PMe^tBu_2)I]PF_6$  (**16**): Ausbeute 372 mg (95%).  $\Lambda$  80  $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$ . (Gef.: C, 31.73; H, 4.70; I, 16.50.  $C_{21}H_{37}F_6IOsP_2$  ber.: C, 32.23; H, 4.77; I, 16.22%). IR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu(C=C)$  1675  $cm^{-1}$ .  $^{13}C$ -NMR (200 MHz,  $CD_3NO_2$ ):  $\delta$  308.96 (d;  $J(PC) = 11.7$  Hz;  $C=CHR$ ), 123.79 (s;  $C=CHR$ ), 101.01 (s;  $C_6H_6$ ), 41.77 (d;  $J(PC) = 29.2$  Hz;  $PCCH_3$ ), 39.67 (d;  $J(PC) = 23.1$  Hz;  $PCCH_3$ ), 34.27 (s;  $=CHCCH_3$ ), 31.29 (d;  $J(PC) = 1.6$  Hz;  $PCCH_3$ ), 30.39 (d;  $J(PC) = 1.8$  Hz;  $PCCH_3$ ), 13.74 (d;  $J(PC) = 37.5$  Hz;  $PCH_3$ ).  $^{31}P$ -NMR (90 MHz,  $CD_3NO_2$ ):  $\delta$  20.22 (s).

$[C_6H_6Os(=C=CH^nBu)(P^iPr_3)I]PF_6$  (**17**): Ausbeute 356 mg (91%). (Gef.: C, 32.20; H, 4.70.  $C_{21}H_{37}F_6IOsP_2$  ber.: C, 32.23; H, 4.77%). IR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu(C=C)$  1670  $cm^{-1}$ .  $^{13}C$ -NMR (200 MHz,  $CD_3NO_2$ ):  $\delta$  306.36 (d;  $J(PC) = 14.1$  Hz;  $C=CHR$ ), 111.15 (s;  $C=CHR$ ), 101.43 (s;  $C_6H_6$ ), 30.66 (d;  $J(PC) = 30.6$  Hz;  $PCH$ ), 21.02 (d;  $J(PC) = 2.5$  Hz;  $PCHCH_3$ ), 20.68 (d;  $J(PC) = 1.8$  Hz;  $PCHCH_3$ ), 35.59, 23.26, 18.60, 14.27 (4  $\times$  s;  $C_4H_9$ ).  $^{31}P$ -NMR (90 MHz,  $CD_3NO_2$ ):  $\delta$  17.88 (s).

$[C_6H_6Os(=C=CH^iBu)(P^iPr_3)I]PF_6$  (**18**): Ausbeute 376 mg (96%).  $\Lambda$  79  $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$ . (Gef.: 31.99; H, 4.84.  $C_{21}H_{37}F_6IOsP_2$  ber.: C, 32.23; H, 4.77%). IR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu(C=C)$  1670  $cm^{-1}$ .

#### Darstellung von $[C_6H_6Os(=C=CH_2)(PMe^tBu_2)I]PF_6$ (**19**)

Analog wie für **10–13** beschrieben, ausgehend von je 0.5 mmol **8**,  $AgPF_6$  und  $Me_3SiC\equiv CH$ . Trotz Verwendung von gut getrocknetem Dichlormethan und eines

vorher ausgeheizten Schlenkrohrs wurde nicht  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(=\text{C}=\text{CHSiMe}_3)\text{-(PMe}^t\text{Bu}_2)\text{I}]\text{PF}_6$ , sondern **19** in Form violetter Kristalle erhalten. Ausbeute 327 mg (90%).  $\Lambda$  78  $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ . (Gef.: C, 28.00; H, 4.24; I, 17.40.  $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{F}_6\text{IOsP}_2$  ber.: C, 28.11; H, 4.02; I, 17.47%). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1662  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{13}\text{C}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  306.11 (d;  $J(\text{PC}) = 13.1$  Hz;  $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 118.58 (s;  $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 101.92 (s;  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 41.38 (d;  $J(\text{PC}) = 28.3$  Hz;  $\text{PCCH}_3$ ), 39.32 (d;  $J(\text{PC}) = 23.6$  Hz;  $\text{PCCH}_3$ ), 31.07 (s;  $\text{PCCH}_3$ ), 30.15 (s;  $\text{PCCH}_3$ ), 12.83 (d;  $J(\text{PC}) = 37.4$  Hz;  $\text{PCH}_3$ ).  $^{31}\text{P}$ -NMR (90 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  22.58 (s).

#### Darstellung von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsCH}=\text{C}(\text{I})\text{C}(\text{OMe})\text{O}(\text{PMe}^t\text{Bu}_2)]\text{PF}_6$ (**20**)

Ein Gemisch von 100 mg (0.15 mmol) **8** und 37.9 mg (0.15 mmol)  $\text{AgPF}_6$  wird bei  $-78^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von 13  $\mu\text{l}$  (0.15 mmol)  $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$  in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Die Lösung wird unter Rühren während 30 min auf Raumtemperatur erwärmt und zur Abtrennung der Silbersalze über Filterflocken filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum auf ca. 5 ml eingengt und das Konzentrat über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 5 cm) mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  chromatographiert. Nach Entfernen des Solvens wird der Rückstand aus Aceton/Ether umkristallisiert. Man erhält gelbe, luftstabile Kristalle. Ausbeute 86 mg (73%).  $\Lambda$  79  $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ . (Gef.: C, 29.32; H, 3.89.  $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{F}_6\text{IO}_2\text{OsP}$  ber.: C, 29.09; H, 3.98%). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1540,  $\nu(\text{C}-\text{O})$  1365  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR (60 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  11.91 (d;  $J(\text{PH}) = 3.0$  Hz; 1H; OsCH), 6.07 (s; 6H;  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 4.10 (s; 3H;  $\text{OCH}_3$ ), 1.41 (d;  $J(\text{PH}) = 14.0$  Hz; 9H;  $^t\text{Bu}$ ), 1.20 (d;  $J(\text{PH}) = 13.8$  Hz; 9H;  $^t\text{Bu}$ ), 0.77 (d;  $J(\text{PH}) = 7.8$  Hz; 3H;  $\text{PCH}_3$ ).

#### Darstellung von $[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Os}_2(\text{PMe}^t\text{Bu}_2)_2(\mu\text{-I})_2](\text{PF}_6)_2$ (**21**)

Ein Gemisch von 68 mg (0.1 mmol) **8** und 25.3 mg (0.1 mmol)  $\text{AgPF}_6$  wird bei  $-78^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von 14.2 mg (0.1 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Solvens im Vakuum entfernt, der Rückstand in 5 ml  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  gelöst und die Lösung über Filterflocken filtriert. Nach Zugabe von Ether zu dem klaren orangefarbenen Filtrat bildet sich ein hellbrauner Niederschlag, der abfiltriert, zweimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 43 mg (61%). (Gef.: C, 25.42; H, 3.80.  $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{F}_{12}\text{I}_2\text{Os}_2\text{P}_4$  ber.: C, 25.72; H, 3.89%).  $^1\text{H}$ -NMR (90 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  6.81 (s; 12H;  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 1.90 (d;  $J(\text{PH}) = 9.3$  Hz; 6H;  $\text{PCH}_3$ ), 1.50 (d;  $J(\text{PH}) = 14.1$  Hz; 36H;  $^t\text{Bu}$ ).  $^{31}\text{P}$ -NMR (90 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  2.21 (s;  $\text{PMe}^t\text{Bu}_2$ ),  $-145.51$  (sept;  $J(\text{PF}) = 707.1$  Hz;  $\text{PF}_6$ ).

#### Darstellung von $\{\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}[\text{CH}=\text{C}(\text{I})\text{CO}_2\text{Me}](\text{PMe}^t\text{Bu}_2)\text{I}\}$ (**22**)

Eine Lösung von 94 mg (0.12 mmol) **20** in 6 ml Aceton wird mit 30 mg (0.2 mmol) NaI versetzt und 45 min auf  $50^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand zweimal mit je 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert und der Extrakt über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 3 cm) chromatographiert. Das Eluat wird auf ca. 2 ml eingengt und das Konzentrat mit 15 ml Pentan versetzt. Es bilden sich gelbe, kurzzeitig luftstabile Kristalle, die zweimal mit 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 57 mg (62%). Schmp.  $134\text{--}136^\circ\text{C}$  (Zers.). (Gef.: C, 29.47; H, 4.19.  $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{I}_2\text{O}_2\text{OsP}$  ber.: C, 29.78; H, 4.08%). MS (70 eV):  $m/z$  (%) 768 (3;  $M^+$ ), 641 (12;  $M^+ - \text{I}$ ), 563 (100;  $M^+ - \text{C}_6\text{H}_6$ ). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1630,  $\nu(\text{C}-\text{O})$  1350  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR (60 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  10.54 (d;

$J(\text{PH}) = 3.0 \text{ Hz}$ ; 1H; OsCH), 5.71 (s; 6H;  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 3.20 (s; 3H; OCH<sub>3</sub>), 1.37 (d;  $J(\text{PH}) = 13.1 \text{ Hz}$ ; 9H; <sup>1</sup>Bu), 1.18 (d;  $J(\text{PH}) = 13.0 \text{ Hz}$ ; 9H; <sup>1</sup>Bu), 0.81 (d;  $J(\text{PH}) = 8.7 \text{ Hz}$ ; 3H; PCH<sub>3</sub>).

*Darstellung von  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\overline{\text{C}=\text{C}(\text{I})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{PMe}^i\text{Bu}_2)})]$  (23)*

(a) Eine Lösung von 196 mg (0.25 mmol) **20** in 15 ml Aceton wird mit 45 mg (0.3 mmol) NaI versetzt und 48 h auf 50 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen und Abziehen des Solvens wird der Rückstand mit 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert und der Extrakt über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 5 cm) mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> chromatographiert. Das Eluat wird zur Trockne gebracht, der erhaltene gelbe Feststoff dreimal mit 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 84 mg (54%).

(b) Eine Lösung von 94 mg (0.12 mmol) **20** in 10 ml Aceton wird mit 12 mg (0.3 mmol) NaOH versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter (a) beschrieben. Ausbeute 42 mg (56%). Schmp. 113 °C (Zers.). (Gef.: C, 34.79; H, 4.67. C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>IO<sub>2</sub>OsP ber.: C, 34.62; H, 4.52%). MS (70 eV):  $m/z$  (%) 626 (40;  $M^+$ ), 499 (74;  $M^+ - \text{I}$ ), 430 (60;  $M^+ - \text{CHC}(\text{I})\text{CO}_2$ ), 352 (100; OsPMe<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub><sup>+</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1620,  $\nu(\text{C}-\text{O})$  1350, 1270 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  10.77 (d;  $J(\text{PH}) = 3.0 \text{ Hz}$ ; 1H; OsCH), 5.51 (s; 6H;  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 1.22 (d;  $J(\text{PH}) = 13.3 \text{ Hz}$ ; 9H; <sup>1</sup>Bu), 1.04 (d;  $J(\text{PH}) = 13.1 \text{ Hz}$ ; 9H; <sup>1</sup>Bu), 0.70 (d;  $J(\text{PH}) = 8.8 \text{ Hz}$ ; 3H; PCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 178.88 (s; C(O)O), 172.67 (d;  $J(\text{PC}) = 13.2 \text{ Hz}$ ; OsC), 81.32 (s; OsCH=CI), 79.85 (d;  $J(\text{PC}) = 2.2 \text{ Hz}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 37.14 (d;  $J(\text{PC}) = 22.8 \text{ Hz}$ ; PCCH<sub>3</sub>), 36.97 (d;  $J(\text{PC}) = 25.0 \text{ Hz}$ ; PCCH<sub>3</sub>), 29.43 (s,br; PCCH<sub>3</sub>), -0.71 (d;  $J(\text{PC}) = 30.7 \text{ Hz}$ ; PCH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  20.46(s).

*Darstellung der Verbindungen  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{C}\equiv\text{CR}')(\text{PR}_3)_2\text{I}]$  (24–28)*

(a) Eine Lösung von 0.25 mmol **14–18** in 3 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 10 cm) mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> chromatographiert. Das Eluat wird auf ca. 3 ml eingengt und mit 15 ml Pentan versetzt. Es bilden sich gelbe bzw. orangefarbene Kristalle, die dreimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

$[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{C}\equiv\text{CMe})(\text{PMe}^i\text{Bu}_2)_2\text{I}]$  (**24**): Ausbeute 118 mg (80%). Schmp. 138 °C (Zers.). (Gef.: C, 36.19; H, 4.99. C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>IOsP ber.: C, 36.36; H, 5.09%). MS (70 eV):  $m/z$  (%) 596 (26;  $M^+$ ), 557 (18;  $M^+ - \text{C}_2\text{Me}$ ), 469 (49;  $M^+ - \text{I}$ ). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2090 cm<sup>-1</sup>. <sup>31</sup>P-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.43(s).

$[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{C}\equiv\text{C}^n\text{Bu})(\text{PMe}^i\text{Bu}_2)_2\text{I}]$  (**25**): Ausbeute 137 mg (86%). Schmp. 145 °C (Zers.). (Gef.: C, 39.39; H, 5.66. C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>IOsP ber.: C, 39.62; H, 5.70%). MS (70 eV):  $m/z$  (%) 638 (65;  $M^+$ ), 557 (100;  $M^+ - \text{C}_2\text{C}_4\text{H}_9$ ), 511 (18;  $M^+ - \text{I}$ ). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2085 cm<sup>-1</sup>. <sup>31</sup>P-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.06(s).

$[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{C}\equiv\text{C}^i\text{Bu})(\text{PMe}^i\text{Bu}_2)_2\text{I}]$  (**26**): Ausbeute 145 mg (91%). Schmp. 141 °C (Zers.). (Gef.: C, 39.81; H, 5.49. C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>IOsP ber.: C, 39.62; H, 5.70%). MS (70 eV):  $m/z$  (%) 638 (45;  $M^+$ ), 557 (100;  $M^+ - \text{C}_2\text{C}_4\text{H}_9$ ), 511 (19;  $M^+ - \text{I}$ ). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2087 cm<sup>-1</sup>. <sup>31</sup>P-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.37(s).

$[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{C}\equiv\text{C}^n\text{Bu})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{I}]$  (**27**): Ausbeute 127 mg (80%). Schmp. 152 °C (Zers.). (Gef.: C, 39.99; H, 5.85. C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>IOsP ber.: C, 39.62; H, 5.70%). MS (70 eV):  $m/z$  (%) 638 (55;  $M^+$ ), 557 (100;  $M^+ - \text{C}_2\text{C}_4\text{H}_9$ ), 511 (12;  $M^+ - \text{I}$ ). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2080 cm<sup>-1</sup>. <sup>31</sup>P-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -6.00(s).

$[C_6H_6Os(C\equiv C^iBu)(P^iPr_3)I]$  (**28**): Ausbeute 129 mg (81%). (Gef.: C, 39.50; H, 5.70.  $C_{21}H_{36}IOsP$  ber.: C, 39.62; H, 5.70%). IR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu(C\equiv C)$  2090  $cm^{-1}$ .  $^{31}P$ -NMR (90 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  -6.42(s).

(b) Eine Lösung von 0.2 mmol **14–18** in 10 ml  $CH_2Cl_2$  wird bei  $-78^\circ C$  mit 0.2 ml  $MeNH_2$  oder  $Me_2NH$  (wasserfrei!) versetzt und unter Rühren innerhalb von 30 min auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wird das Solvens abgezogen, der Rückstand in 5 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst und die Lösung über  $Al_2O_3$  (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 5 cm) chromatographiert. Die Isolierung der Produkte erfolgt wie unter a) beschrieben. Ausbeute 75–85%.

#### Darstellung von $[C_6H_6Os(C\equiv CH)(PMe^iBu_2)I]$ (**29**)

Eine Lösung von 73 mg (0.1 mmol) **19** in 5 ml  $CH_2Cl_2$  wird bei  $-78^\circ C$  mit 0.1 ml  $MeNH_2$  (wasserfrei!) versetzt und unter Rühren innerhalb von 15 min auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wird das Solvens abgezogen und der Rückstand zweimal mit je 5 ml Pentan gewaschen. Es verbleibt ein gelber, äußerst luftempfindlicher Feststoff. IR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu(C\equiv C)$  1985  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR (90 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  5.74 (s; 6H;  $C_6H_6$ ), 2.57 (d;  $J(PH) = 2.1$  Hz; 1H;  $C\equiv CH$ ), 1.94 (d;  $J(PH) = 9.1$  Hz; 3H;  $PCH_3$ ), 1.34 (d;  $J(PH) = 12.8$  Hz; 9H;  $^iBu$ ), 1.22 (d;  $J(PH) = 13.2$  Hz; 9H;  $^iBu$ ).

#### Reaktion von $[C_6H_6Os(=C=CH_2)(PMe^iBu_2)I]PF_6$ (**19**) mit Pyridin

Eine Lösung von 109 mg (0.15 mmol) **19** in 7 ml  $CH_2Cl_2$  wird bei  $-78^\circ C$  mit 16  $\mu l$  (0.2 mmol) Pyridin versetzt und 15 min gerührt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Solvens entfernt und der Rückstand zweimal mit je 5 ml Pentan gewaschen. Laut  $^1H$ -NMR-Spektrum liegt ein Gemisch von **30** und **31** vor.

$\{C_6H_6Os[C(py)=CH_2](PMe^iBu_2)I\}PF_6$  (**30**):  $^1H$ -NMR (60 MHz,  $CD_3NO_2$ ):  $\delta$  8.71, 8.21, 7.80 (stets m; 5H;  $NC_5H_5$ ), 6.08 (s; 6H;  $C_6H_6$ ), 5.88 (m; 2H;  $=CH_2$ ), 1.70 (d;  $J(PH) = 9.0$  Hz; 3H;  $PCH_3$ ), 1.45 (d;  $J(PH) = 12.4$  Hz; 9H;  $^iBu$ ), 1.40 (d;  $J(PH) = 13.1$  Hz; 9H;  $^iBu$ ).

#### Darstellung von $[C_6H_6Os(NC_5H_5)(PMe^iBu_2)I]PF_6$ (**31**)

Ein Gemisch von 109 mg (0.16 mmol) **8** und 40.5 mg (0.16 mmol)  $AgPF_6$  wird bei  $-78^\circ C$  mit einer Lösung von 24  $\mu l$  (0.3 mmol) Pyridin in 15 ml  $CH_2Cl_2$  versetzt. Unter Rühren erwärmt man innerhalb von 30 min auf Raumtemperatur und trennt den erhaltenen Niederschlag durch Filtration über Filterflocken von der Lösung ab. Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand zweimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und aus  $CH_2Cl_2$ /Pentan umkristallisiert. Man erhält orangefarbene Kristalle. Ausbeute 77 mg (62%).  $\Lambda$  73  $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$ . (Gef.: C, 31.28; H, 4.31; N, 1.81.  $C_{20}H_{32}F_6INO_5P_2$  ber.: 30.82; H, 4.14; N, 1.80%).  $^1H$ -NMR (60 MHz,  $CD_3NO_2$ ):  $\delta$  9.04, 8.03, 7.52 (stets m; 5H;  $NC_5H_5$ ), 6.42 (s; 6H;  $C_6H_6$ ), 1.63 (d;  $J(PH) = 9.2$  Hz; 3H;  $PCH_3$ ), 1.37 (d;  $J(PH) = 14.0$  Hz; 9H;  $^iBu$ ), 1.28 (d;  $J(PH) = 14.0$  Hz; 9H;  $^iBu$ ).

#### Darstellung der Verbindungen $\{C_6H_6Os[=C(OR)CH_2R']\}(PMe^iBu_2)I\}PF_6$ (**32–37**)

Eine Lösung von 0.3 mmol **14**, **15** oder **19** in 3–5 ml Methanol oder Ethanol wird bei Raumtemperatur gerührt. In den meisten Fällen scheiden sich bereits nach einigen Sekunden (MeOH) oder Minuten (EtOH) orangefarbene, luftempfindliche Kristalle ab. Nach 20 min wird die Lösung auf ca. 1 ml eingengt und das

Konzentrat zur Vervollständigung der Kristallisation auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Die Kristalle werden abfiltriert, mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. (Falls die Produkte nicht als Feststoffe, sondern als Öle anfallen, kann eine Umkristallisation aus Aceton/OEt<sub>2</sub> bei  $-78^{\circ}\text{C}$  durchgeführt werden. Diese ist jedoch mit Ausbeuteverlusten verbunden. Da die Öle im allgemeinen analysenrein sind, können sie für Folgereaktionen in gleicher Weise wie die kristallinen Feststoffe verwendet werden).

$\{C_6H_6Os[=C(OCH_3)CH_3](PMe'Bu_2)I\}PF_6$  (**32**): Ausbeute 171 mg (75%).  $\Delta$  71  $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ . (Gef.: C, 28.16; H, 4.21; I, 16.53.  $C_{18}H_{33}F_6IOOsP_2$  ber.: C, 28.50; H, 4.39; I, 16.73%). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{C-O})$  1190  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{13}\text{C-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  271.69 (d;  $J(\text{PC}) = 10.9$  Hz; Os=C), 93.42 (s;  $C_6H_6$ ), 65.65 (s;  $\text{OCH}_3$ ), 47.99 (s;  $=\text{CCH}_3$ ), 40.17 (d;  $J(\text{PC}) = 27.8$  Hz;  $\text{PCCH}_3$ ), 40.13 (d;  $J(\text{PC}) = 23.3$  Hz;  $\text{PCCH}_3$ ), 30.77 (d;  $J(\text{PC}) = 2.1$  Hz;  $\text{PCCH}_3$ ), 30.03 (d;  $J(\text{PC}) = 2.0$  Hz;  $\text{PCCH}_3$ ), 12.10 (d;  $J(\text{PC}) = 34.6$  Hz;  $\text{PCH}_3$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  11.39(s).

$\{C_6H_6Os[=C(OCH_3)C_2H_5](PMe'Bu_2)I\}PF_6$  (**33**): Ausbeute 162 mg (70%).  $\Delta$  75  $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ . (Gef.: C, 29.15; H, 4.49.  $C_{19}H_{35}F_6IOOsP_2$  ber.: C, 29.54; H, 4.57%). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{C-O})$  1200  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{13}\text{C-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  273.54 (d;  $J(\text{PC}) = 8.8$  Hz; Os=C), 94.87 (s;  $C_6H_6$ ), 67.15 (s;  $\text{OCH}_3$ ), 49.57 (s;  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 41.42 (d, br;  $J(\text{PC}) = 25.5$  Hz;  $\text{PCCH}_3$ ), 32.35 (s;  $\text{PCCH}_3$ ), 31.62 (s;  $\text{PCCH}_3$ ), 23.94 (s;  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 13.70 (d;  $J(\text{PC}) = 34.5$  Hz;  $\text{PCH}_3$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  10.69(s).

$\{C_6H_6Os[=C(OCH_3)C_5H_{11}](PMe'Bu_2)I\}PF_6$  (**34**): Ausbeute 132 mg (54%).  $\Delta$  74  $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ . (Gef.: C, 32.81; H, 5.02.  $C_{22}H_{41}F_6IOOsP_2$  ber.: C, 32.44; H, 5.07%). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{C-O})$  1210  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  11.10(s).

$\{C_6H_6Os[=C(OC_2H_5)CH_3](PMe'Bu_2)I\}PF_6$  (**35**): Ausbeute 127 mg (55%). (Gef.: C, 29.01; H, 4.25.  $C_{19}H_{35}F_6IOOsP_2$  ber.: C, 29.54; H, 4.57%). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{C-O})$  1195  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  11.10(s).

$\{C_6H_6Os[=C(OC_2H_5)C_2H_5](PMe'Bu_2)I\}PF_6$  (**36**): Ausbeute 120 mg (51%). (Gef.: C, 30.52; H, 4.70.  $C_{20}H_{37}F_6IOOsP_2$  ber.: C, 30.54; H, 4.74%). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{C-O})$  1180  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  11.22(s).

$\{C_6H_6Os[=C(OC_2H_5)C_5H_{11}](PMe'Bu_2)I\}PF_6$  (**37**): Ausbeute 125 mg (50%).  $\Delta$  73  $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$ . (Gef.: C, 32.75; H, 4.75.  $C_{23}H_{43}F_6IOOsP_2$  ber.: C, 33.34; H, 5.23%). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{C-O})$  1220  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  11.03(s).

#### Darstellung von $[C_6H_6Os(CO)(PMe'Bu_2)I]PF_6$ (**39**)

(a) Eine Lösung von 0.1 mmol **14** oder **19** in 3 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird mit ca. 0.5 ml Wasser versetzt. Es tritt eine spontane Aufhellung der Lösung ein. Nach 15 min Rühren bei Raumtemperatur wird das Solvens im Vakuum entfernt, der Rückstand in 3 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und die Lösung über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 5 cm) mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  chromatographiert. Das Eluat wird auf ca. 1 ml eingengt und das Konzentrat mit 10 ml Pentan versetzt. Nach dem Abkühlen auf  $-30^{\circ}\text{C}$  bilden sich orangefarbene Kristalle, die abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 70–80%. (Gef.: C, 27.92; H, 4.21.  $C_{16}H_{27}F_6IOOsP$  ber.: C, 27.56; H, 3.90%). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO})$  1965  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,

$\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  6.79 (s; 6H;  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 2.14 (d;  $J(\text{PH}) = 9.4$  Hz; 3H;  $\text{PCH}_3$ ), 1.43 (d;  $J(\text{PH}) = 14.8$  Hz; 9H;  $^1\text{Bu}$ ), 1.37 (d;  $J(\text{PH}) = 14.6$  Hz; 9H;  $^1\text{Bu}$ ).

(b) Eine Lösung von 59 mg (0.08 mmol) **14** in 2 ml  $\text{CDCl}_3$  wird bei  $-78^\circ\text{C}$  mit  $\text{O}_2$  gesättigt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. Außer **39** ist als einziges organisches Produkt Acetaldehyd nachzuweisen. Das Vorliegen von  $\text{CH}_3\text{CHO}$  wird gaschromatographisch bestätigt.

#### Darstellung von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsH}(\text{PMe}^i\text{Bu}_2)\text{I}]$ (**40**)

(a) Eine Lösung von 114 mg (0.15 mmol) **32** in 10 ml Methanol wird bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 1 ml einer wässrigen Lösung von  $\text{MeNH}_2$  versetzt und danach innerhalb von 45 min auf Raumtemperatur erwärmt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der Rückstand zweimal mit 6 ml Benzol extrahiert, und die vereinigten Extrakte werden auf ca. 2 ml eingengt. Das Konzentrat wird über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral, Akt.-Stufe V, Säulenhöhe 5 cm) mit Benzol chromatographiert. Nach Abziehen des Solvens verbleibt ein gelbes Pulver, das aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan umkristallisiert wird. Man erhält gelbe Kristalle. Ausbeute 58 mg (73%). Schmp.  $153^\circ\text{C}$  (Zers.). (Gef.: C, 32.72; H, 5.37.  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{IOsP}$  ber.: C, 32.28; H, 5.07%). MS (70 eV):  $m/z$  (%) 558 (100;  $M^+$ ), 431 (21;  $M^+ - \text{I}$ ). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{OsH})$   $2065\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5.41 (d;  $J(\text{PH}) = 0.3$  Hz; 6H;  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 1.78 (d;  $J(\text{PH}) = 8.7$  Hz; 3H;  $\text{PCH}_3$ ), 1.34 (d;  $J(\text{PH}) = 11.9$  Hz; 9H;  $^1\text{Bu}$ ), 1.13 (d;  $J(\text{PH}) = 12.2$  Hz; 9H;  $^1\text{Bu}$ ),  $-10.30$  (d;  $J(\text{PH}) = 42.8$  Hz; 1H; OsH).  $^{31}\text{P-NMR}$  (90 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$   $-19.48(\text{s})$ .

(b) Eine Lösung von 91 mg (0.12 mmol) **32** in 6 ml Methanol wird bei  $-78^\circ\text{C}$  mit einer Spatelspitze (ca. 10–15 mg)  $\text{NaBH}_4$  versetzt. Unter heftiger Gasentwicklung tritt eine Farbaufhellung der Lösung ein. Man erwärmt das Reaktionsgemisch innerhalb von 15 min auf Raumtemperatur und entfernt das Solvens im Vakuum. Die Aufarbeitung des Rückstandes erfolgt wie unter (a) beschrieben. Ausbeute 60 mg (90%).

#### Reaktion der Verbindungen **32** und **33** mit $\text{CD}_3\text{OD}$

Eine Lösung von 0.1 mmol **32** bzw. **33** in 2 ml  $\text{CD}_3\text{OD}$  wird bei Raumtemperatur gerührt und der Reaktionsverlauf  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Nach 30 min hat ein vollständiger Austausch der C- $\text{CH}_3$ -Protonen von **32** bzw. der C- $\text{CH}_2\text{CH}_3$ -Protonen von **33** gegen Deuterium stattgefunden. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 2 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  gelöst. Nach Rühren dieser Lösung während 30 min bei Raumtemperatur liegen laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die nicht-deutierten Komplexe **32** und **33** vor. Bei Verwendung von  $\text{CD}_3\text{NO}_2$  oder  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  an Stelle von  $\text{CD}_3\text{OD}$  als Lösungsmittel findet kein H/D-Austausch statt.

#### Darstellung von $\{\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}[\text{C}(\text{OCD}_3)\text{CD}_3](\text{PMe}^i\text{Bu}_2)\text{I}\}\text{PF}_6$ (**32-d**)

Eine Lösung von 73 mg (0.1 mmol) **19** in 2 ml  $\text{CD}_3\text{OD}$  wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete orangefarbene Niederschlag wird durch Abdekantieren von der überstehenden Lösung befreit, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 34 mg (45%). (Gef.: C, 28.20; H, 3.50.  $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{D}_6\text{F}_6\text{IOOsP}_2$  ber.: C, 28.28; H, 3.56%).

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung sowie der Firma Degussa AG für mehrere wertvolle Chemikalienspenden. Für die Aufnahme der Massenspektren sind wir Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich, für NMR-Messungen Frau Dr. M. Treiber, Frau E. Ruckdeschel, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn Dr. U. Brekau sowie für Elementaranalysen und DTA-Messungen Frau U. Neumann, Frau R. Schedl und Herrn C.P. Kneis zu großem Dank verbunden. Herrn Dr. J. Wolf danken wir ganz besonders für zahlreiche wertvolle Ratschläge und hilfreiche Diskussionen.

## Literatur

- 1 H. Werner, S. Stahl und W. Kohlmann, *J. Organomet. Chem.*, 409 (1991) 285.
- 2 (a) F.J. Garcia Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto und H. Werner, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 406; (b) H. Werner, F.J. Garcia Alonso, H. Otto und J. Wolf, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 722.
- 3 H. Werner und U. Brekau, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 1438.
- 4 (a) J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 414; (b) H. Werner, J. Wolf, F.J. Garcia Alonso, M.L. Ziegler und O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 397.
- 5 H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 927.
- 6 H. Werner und R. Werner, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3766.
- 7 H. Werner, H. Kletzin und K. Roder, *J. Organomet. Chem.*, 355 (1988) 401.
- 8 S. Stahl, Dissertation Universität Würzburg, 1990.
- 9 (a) A. Höhn, H. Otto, M. Dziallas und H. Werner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 852; (b) A. Höhn und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 382 (1990) 255.
- 10 (a) G.M. Bodmer, S.B. Kahl, K. Bork, B.N. Storhoff, J.E. Wuller und L.J. Todd, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1071; (b) K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- 11 M.I. Bruce und R.C. Wallis, *J. Organomet. Chem.*, 161 (1978) C1.
- 12 N.M. Kostič und R.F. Fenske, *Organometallics*, 1 (1982) 974.
- 13 H. Werner, R. Weinand und H. Otto, *J. Organomet. Chem.*, 307 (1986) 49.
- 14 F. Canziani, L. Garlaschelli und M.C. Malatesta, *J. Organomet. Chem.*, 146 (1978) 179.
- 15 N. Chaudhury und R.J. Puddephatt, *Canad. J. Chem.*, 57 (1979) 2549.
- 16 H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhart, C. Krüger und M.J. Romao, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 203.
- 17 Y. Inone, Y. Itoh, H. Kazama und H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53 (1980) 3329.
- 18 (a) Übersicht: M.I. Bruce und A.G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.*, 22 (1983) 59; (b) neuere Arbeit mit  $M = Os$ : D.B. Pourreau, G.L. Geoffroy, A.L. Rheingold und S.J. Geib, *Organometallics*, 5 (1986) 1337.
- 19 B.E. Boland-Lussier und R.P. Hughes, *Organometallics*, 1 (1982) 635.
- 20 B.E. Boland-Lussier, M.R. Churchill, R.P. Hughes und A.L. Rheingold, *Organometallics*, 1 (1982) 628.
- 21 M.I. Bruce und A.G. Swincer, *Aust. J. Chem.*, 33 (1980) 1471.
- 22 M.I. Bruce, A.G. Swincer und R.C. Wallis, *J. Organomet. Chem.*, 171 (1979) C5.
- 23 (a) U. Klabunde und E.O. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 7141; (b) H. Werner, E.O. Fischer, B. Heckl und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 28 (1971) 367; (c) E.O. Fischer, *Adv. Organomet. Chem.*, 14 (1976) 1.
- 24 J. Silvestre und R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta*, 68 (1985) 1461.
- 25 P.N. Nicklas, J.P. Selegue und B.A. Young, *Organometallics*, 7 (1988) 2248.
- 26 (a) K. Ouzzine, H. Le Bozec und P.H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.*, 317 (1986) C25; (b) H. Le Bozec, K. Ouzzine und P.H. Dixneuf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 219; (c) D. Devanne und P.H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.*, 390 (1990) 371.
- 27 R. Weinand und H. Werner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1145.
- 28 G. Winkhaus, H. Singer und M. Kricke, *Z. Naturforsch. B*, 21 (1966) 1109.
- 29 P.C. Crofts und D.M. Parker, *J. Chem. Soc. C*, (1970) 332.