

Journal of Organometallic Chemistry, 428 (1992) 187–197
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22150

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen

CI *. Stereoselektive Synthese gemischtalkylierter Osmiumoxide **

Wolfgang A. Herrmann, Stefan J. Eder, Paul Kiprof und Petra Watzlowik

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching bei München (Deutschland)

(Eingegangen den 20. Juni 1991)

Abstract

Two-step alkylation of osmium(VI) glycolate complexes yields mixed-alkyl oxoosmium complexes of formula $(R^1)_2(R^2)_2Os=O$ along two different routes. Due to the chelate ligands present in the starting compounds, square-pyramidal alkyl complexes of *cis*-geometry (R^1/R^1 and R^2/R^2 respectively) are obtained in stereoselective reactions. The crystal and molecular structure of dimethyl(2,3-dimethylbutane-2,3-diolato)oxoosmium(VI) (**4a**) has been determined by X-ray diffraction, again revealing a square-pyramidal core geometry with the oxo ligand at the apex position [$d(OsO) = 162.1(4)$ pm].

Zusammenfassung

Die zweistufige Alkylierung von Glykolatkomplexen des Osmiums der Oxidationsstufe VI ergibt auf zwei unterschiedlichen Wegen die gemischtalkylierten Osmiumoxide der Formel $(R^1)_2(R^2)_2Os=O$. Durch die vorgegebene Konstitution der Glykolatkomplexe werden stereoselektiv *cis*-konfigurierte Tetraalkyloxosmium(VI)-Komplexe von quadratisch-pyramidaler Molekülstruktur erhalten. Die Molekül- und Kristallstruktur von Dimethyl(2,3-dimethylbutan-2,3-diolato)oxoosmium(VI) (**4a**) wurde röntgendiffraktometrisch aufgeklärt: Es liegt eine verzerrt quadratisch-pyramidale Geometrie vor; der Oxoligand nimmt die apicale Position ein [$d(OsO) = 162.1(4)$ pm].

Einleitung

Tetrakis(trimethylsilylmethyl)oxoosmium(VI) war bis vor kurzem das einzige Alkylosmiumoxid der Zusammensetzung R_4OsO [2]. Synthesen und Struktur-

Correspondence to: Professor W.A. Herrmann, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching bei München, Deutschland.

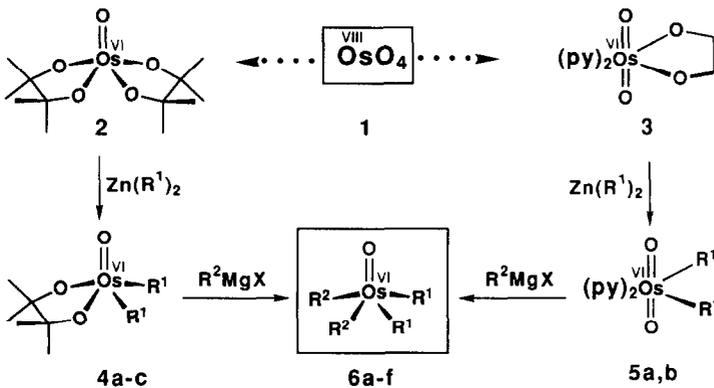
* C. Mitteilungen siehe Ref. 1a–c.

** Professor Akio Yamamoto anlässlich der Emeritierung in Anerkennung seiner Beiträge zur Organometallchemie gewidmet.

aufklärung sowohl des Grundkörpers $(\text{CH}_3)_4\text{OsO}$ als auch davon abgeleiteter Komplexe sind in neueren Arbeiten aus unserem Laboratorium beschrieben [3,4]. Eine umfassende Erschließung der Verbindungsklasse R_4OsO , insbesondere in Bezug auf die gemischtalkylierten Derivate, erscheint erst durch die im folgenden beschriebenen Synthesewege allgemein möglich.

Ergebnisse

In Arbeiten anderer Autoren hat sich gezeigt, daß die dort beschriebene Direktalkylierung von Osmiumtetroxid (1) ausbeuteschwach und wenig selektiv ist [2a]. Glykolat-Komplexe des sechswertigen Osmiums, z.B. 2 und 3, haben sich dagegen als brauchbare Ausgangsverbindungen in gezielten Synthesen von Osmium(VI)-Komplexen herausgestellt [3]. Durch Substitution der Glykolat-Liganden gegen zwei Alkylgruppen mittels Dialkylzink-Reagenzien sind die neuartigen Substanzklassen 4 und 5 in guten Ausbeuten gezielt zugänglich (Schema 1). Die teilalkylierten Spezies 4 und 5 eröffnen Möglichkeiten zur weiteren Funktionalisierung. Wir beschränken uns in dieser Arbeit auf die Beschreibung von Alkylierungsreaktionen.



4, 5	R^1
a	CH_3
b	$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
c	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

6	R^1	R^2
a	CH_3	CH_3
a'	CD_3	CH_3
b	CH_2CH_3	CH_2CH_3
c	$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
d	CH_3	$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
d'	CD_3	$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
e	CH_3	$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$
f	$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{CH}_3$

Schema 1. py = Pyridin, X = Cl, Br, I.

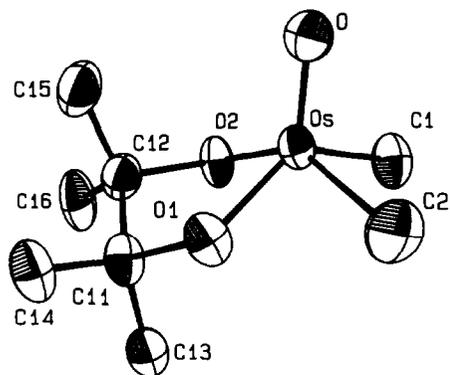
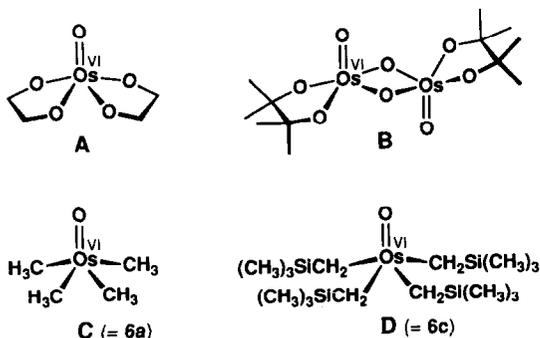


Fig. 1. ORTEP-Darstellung des Dimethyl-Komplexes **4a** (ohne Wasserstoffatome).

1. Dialkylosmium(VI)-Komplexe

Die durch Ersatz *eines* Pinakolat-Liganden von **2** erhältlichen Dialkyl-Komplexe **4** sind rot gefärbt. Bei dem Methyl-Derivat handelt es sich um eine kristalline Verbindung, während die Isobutyl- bzw. Silaneopentyl-Verbindungen bei Raumtemperatur Öle sind, die beim Abkühlen auf ca. -70°C erstarren. Alle drei Verbindungen sind luft- und hydrolyseempfindlich und in Reinsubstanz bei Raumtemperatur nicht über längere Zeit stabil. In Lösung sind die Komplexe etwas stabiler. Die Thermolyse von **4a** ($\text{R} = \text{CH}_3$) ergibt als gasförmiges Spaltprodukt hauptsächlich Methan. Für diese Verbindung konnte auch eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden.

4a hat im Festkörper eine verzerrt quadratisch-pyramidale Struktur mit dem Oxo-Sauerstoffatom in der apicalen Position (Fig. 1 und 2). Die basalen Positionen werden durch die Pinakolat-Sauerstoffatome und durch die in *cis*-Stellung befindlichen Methylgruppen eingenommen. Dieser Strukturtyp wird auch bei anderen Verbindungen beobachtet, in denen *ein* mehrfach gebundener Ligand vorliegt, beispielsweise beim Glykolat-Komplex **A** [5], beim dimeren Pinakolat-Komplex **B** [6] und bei den Oxoalkyl-Komplexen **C** [3,4] und **D** [2].



Das Sauerstoffatom von **4a** hat, verglichen mit diesen Verbindungen, einen deutlich kürzeren Abstand zum Osmiumatom: $d(\text{Os}=\text{O}) = 162.1(4)$ pm. Dagegen liegen die Bindungslängen des Osmiumatoms zu den Pinakolat-Sauerstoffatomen mit $190.9(4)$ und $192.7(3)$ pm in dem von **A** und **B** definierten Bereich (Tab. 1 und

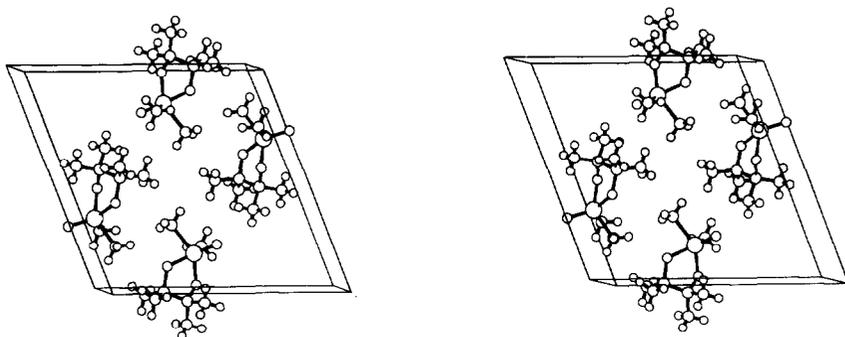


Fig. 2. Stereoskopische Darstellung einer Elementarzelle des Dimethyl-Komplexes 4a.

2). Der von dem Pinakolat-Liganden und dem Osmiumatom gebildete Fünfring liegt in der "half-chair"-Konformation vor, die man auch beim Rhenium-Pinakolatkomplex $\text{CH}_3\text{Re}(\text{O})_2[\text{O}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_4]$ gefunden hat [7].

Die Abstandsdaten der in *cis*-Konfiguration angeordneten Methylgruppen (206.5–209.3 pm; Tab. 1) entsprechen der (durch Elektronenbeugung bestimmten) Geometrie von $\text{O}=\text{Os}(\text{CH}_3)_4$ (C) ($d(\text{Os}-\text{C}) = 209.6(3)$ pm) [4]. Das 75 pm über der basalen Ebene platzierte Osmiumatom ist beträchtlich von der Idealposition über der Mitte der Ebene hin zu den Pinakolat-Sauerstoffatomen verzerrt.

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (grad) von 4a

Os–O	162.1(4)	O–Os–O(1)	123.2(2)
Os–O(1)	190.9(4)	O–Os–O(2)	115.5(2)
Os–O(2)	192.7(3)	O–Os–C(1)	105.4(3)
Os–C(1)	206.5(7)	O–Os–C(2)	104.3(2)
Os–C(2)	209.3(6)	O(1)–Os–O(2)	80.2(1)
		C(1)–Os–C(2)	85.5(3)

Tabelle 2

Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von 4a

Atom	x	y	z	B_{eq}^a (Å ²)
Os	0.41310(3)	0.08827(9)	0.17648(3)	3.084(8)
O	0.5287(5)	0.190(2)	0.2143(5)	5.2(2)
O(1)	0.2909(5)	0.259(1)	0.1140(5)	3.3(2)
O(2)	0.3619(5)	0.037(1)	0.0397(5)	2.9(2)
C(1)	0.4329(8)	–0.236(2)	0.2195(8)	4.5(3)
C(2)	0.3692(9)	0.130(3)	0.3035(8)	6.3(4)
C(11)	0.2330(7)	0.235(2)	0.0021(7)	3.1(3)
C(12)	0.3099(7)	0.132(2)	–0.0379(7)	3.4(3)
C(13)	0.1389(8)	0.093(2)	–0.0083(8)	4.4(3)
C(14)	0.1985(9)	0.467(2)	–0.0392(9)	4.7(3)
C(15)	0.3884(8)	0.281(2)	–0.0503(8)	4.7(3)
C(16)	0.2573(9)	0.004(2)	–0.1400(8)	4.7(3)

^a B_{eq} ist definiert als: $(4/3)[B_{11}a^2 + B_{22}b^2 + B_{33}c^2 + B_{12}ab \cos \gamma + B_{13}ac \cos \beta + B_{23}bc \cos \alpha]$.

Tabelle 3

¹H-NMR-Daten von *cis*-Dialkylosmium(VI)-Komplexen

Komplex		$\delta(\text{CHH}')$ (ppm)	$\delta(\text{CHH}')$ (ppm)	$^2J(\text{H,H}')$ (Hz)
$((\text{CH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_2)(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2)_2\text{Os}=\text{O}$	4b	5.11	3.62	9.0/9.0 ^a
$((\text{CH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_2)(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2)_2\text{Os}=\text{O}$	4c	4.85	3.38	13.1/13.1 ^b
$(\text{CH}_3)_2((\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2)_2\text{Os}=\text{O}$	6d	4.10	3.45	7.9/7.3 ^a
	6d	3.96	3.26	7.9/7.3 ^c
$(\text{CD}_3)_2((\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2)_2\text{Os}=\text{O}$	6d'	4.09	3.42	7.9/7.3 ^a
$(\text{CH}_3)_2((\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2)_2\text{Os}=\text{O}$	6e	4.37	3.12	9.2/8.5 ^a
$[\text{Cl}_2((\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2)_2\text{Os}=\text{N}]^-$		3.92	3.41	^{d,e}

^a 400 MHz, CDCl_3 , 20 °C. ^b 400 MHz, Toluol-*d*₈, 20 °C. ^c 400 MHz, Toluol-*d*₈, 100 °C. ^d 200 MHz, C_6D_6 , 24 °C; ² $J(\text{H,H}')$ nicht angegeben. ^e Als Tetra-*n*-butylammonium-Salz [8].

2. Tetraalkylosmium(VI)-Komplexe

Konsequente Alkylierung mit den reaktiveren Grignard-Reagenzien führt zu den Tetraalkyl-Komplexen **6**. Auf der zweiten Alkylierungsstufe kann ein anderer Alkylrest als auf der ersten Stufe eingeführt werden, so daß man auf diese Weise zu gemischtalkylierten Komplexen gelangt. Da die Alkylierungen jeweils durch Substitution von Chelatliganden erfolgen, ist eine *cis*-Stellung der organischen Reste (R^1/R^1 und R^2/R^2) vorbestimmt. Die Diastereotopie der Methylenprotonen in **6d** ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) und **6e** ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$) beweist die paarweise *cis*-Anordnung der Alkyl-Liganden (Punktgruppe C_s , *trans* entspricht C_{2v} -Symmetrie). Diese Konfiguration ist stabil. Bei längerem Erhitzen des Komplexes **6d** auf 100 °C im NMR-Rohr (2 h), kann zwar eine gewisse Zersetzung, nicht aber die Bildung des *trans*-Isomers beobachtet werden. Das Protonen-NMR-Spektrum wurde auch zur Aufklärung der *cis*/*trans*-Isomerie von $[\text{N}(\text{nC}_4\text{H}_9)_4][\text{Cl}_2((\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2)_2\text{Os}=\text{N}]$ herangezogen [8]. Die diastereotopen Methylenprotonen des *cis*-Komplexes zeigen die gleiche Aufspaltung wie jene in **6d,e** (siehe Tabelle 3). Die Ergebnisse einer röntgendiffraktometrischen Untersuchung von **6e** werden demnächst an anderer Stelle publiziert [9].

Um nachzuweisen, daß nur das *cis*-Isomere gebildet wird und das Signal einer evtl. entstandenen kleinen Menge der *trans*-Verbindung nicht unter dem des OsCH_3 -Signals versteckt ist, wurde der analoge Deuteromethyl-Komplex **6d'** synthetisiert. Tatsächlich ist im ¹H-NMR-Spektrum von **6d'** kein Signal erkennbar, das einem *trans*-konfigurierten Komplex zuzuordnen wäre. NMR-spektroskopisch ist somit eine *cis*-Selektivität von > 99% sichergestellt. Bis(trideuteromethyl)dimethyloxoosmium(VI) (**6a'**), das einfachste gemischte Organoosmiumoxid, konnte ebenfalls synthetisiert werden (vgl. Exp. Teil).

6f zeigt keine Diastereotopie der Methylenprotonen. Es liegt also hier entweder die *trans*-Konfiguration vor, oder die Aufspaltung der Signale liegt unterhalb der Auflösung. In diesem speziellen Fall erscheint auch eine *cis*/*trans*-Umlagerung über eine η^3 -allylische Übergangsspezies möglich.

Die (gemischten) Tetraalkyl-Komplexe sind auch ausgehend von den oktaedrisch koordinierten Dialkyl-Komplexen **5** zugänglich. Über die Strukturen und Eigenschaften dieser Verbindungen haben wir in einer vorangegangenen Publikation dieser Reihe berichtet [10]. Auch in diesem Fall reichen zur Weiteralkylierung Zinkorganyle nicht aus, vielmehr sind die schärferen Grignard-Reagenzien er-

forderlich. Erneut entstehen selektiv die *cis*-Isomere. Offensichtlich erfolgt in den Reaktionen $5 \rightarrow 6$ sowie $4 \rightarrow 6$ keine Gerüstisomerisierung.

Aussichten

Die Stoffklasse $(R^1)_2(R^2)_2Os=O$ ist aus Glykolat-Komplexen jetzt gut zugänglich. Die stereoselektive Synthese der gemischtalkylierten Osmium(VI)-Komplexe **6** zeigt, daß die Konfigurationsstabilität auch solcher Verbindungen **6** der Alkylosmiumoxid-Reihe groß ist, deren Liganden nicht durch Chelatisierung in *cis*-Position fixiert sind. Trotz unterschiedlichen Raumbedarfs bleibt sogar in Komplexen wie $(CH_3)_2((CH_3)_3SiCH_2)_2Os=O$ (**6d**) die *cis*-Konfiguration der Ligandensätze CH_3/CH_3 und $CH_2Si(CH_3)_3/CH_2Si(CH_3)_3$ auf der NMR-Zeitskala bis $> 100^\circ C$ erhalten, was einer Aktivierungsbarriere der Isomerisierung von mindestens 70 kJ/mol entspricht, falls diese ohne Zersetzung überhaupt eintritt.

Experimenteller Teil

Alle nachfolgend beschriebenen Umsetzungen wurden in standardisierten Glasapparaturen (Schlenk-Technik) unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Zur Verwendung kamen stickstoffgesättigte organische Lösungsmittel, deren Wassergehalt laut Karl-Fischer-Titration unterhalb 5 ppm lag. Zur säulenchromatographischen Aufbereitung der Reaktionsprodukte kam silanisiertes Kieselgel zum Einsatz (0.063–0.200 mm, Merck No. 7719), das durch viertägiges Ausheizen bei $200^\circ C$ im Hochvakuum von Sauerstoff und Feuchtigkeit befreit wurde. Bis(2,3-dimethylbutan-2,3-diolato)oxoosmium(VI) und Ethan-1,2-diolato(dioxo)bis(pyridin)osmium(VI) wurden analog einer Vorschrift von Criegee [11] dargestellt. Zur Synthese von **5a,b** wird auf Ref. [10] verwiesen. Die verwendeten Zinkreagenzien wurden durch Umsetzung der entsprechenden Grignard-Vorstufen mit $ZnCl_2 \cdot (1,4\text{-Dioxan})$ erhalten. IR-Spektren: Nicolet 5DX FT-IR und Perkin-Elmer FT-IR 1650; NMR-Spektren: Jeol-JNM-GX-400; Massenspektren: Varian MAT 90 (EI, 70 eV) und Varian MAT 311A (FD). Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts durchgeführt (Leitung: M. Barth).

Tabelle 4

Ausbeuten, Elementaranalysen und IR-Daten der neuen Komplexe **4a–c** und **6d–f**

Komplex	Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse		$\nu(Os=O)$ (cm^{-1}) ^a	
			ber. (%)	gef. (%)		
4a	65	$C_8H_{18}O_3Os$ (352.43)	C	27.26	26.93	950
			H	5.15	5.19	
4b	52	$C_{14}H_{34}O_3OsSi_2$ (496.79)	C	33.85	34.61	950
			H	6.90	7.12	
4c	48	$C_{14}H_{30}O_3Os$ (436.59)	C	38.52	37.90	945
			H	6.93	6.79	
6d	70	$C_{10}H_{28}OOsSi_2$ (410.70)	C	29.25	29.01	1005
			H	6.87	6.85	
6e	40	$C_{12}H_{28}OOs$ (378.55)	C	38.07	37.04	997
			H	7.46	7.27	
6f	77	$C_{16}H_{36}OOsSi_2$ (490.83)	C	39.15	39.08	1020
			H	7.39	7.52	

^a Intensive Bande; Medium: KBr bei **4a**, ansonsten CS_2 ; $20^\circ C$.

1. Dimethyl(2,3-dimethylbutan-2,3-diolato)oxoosmium(VI) (4a)

Zu einer Lösung von 440 mg (1.0 mmol) **2** in 20 ml Diethylether tropft man langsam unter Rühren bei -78°C 0.7 ml (2.1 mmol) einer 3 M Lösung von Dimethylzink in Diethylether zu. Nach ca. 1 h wird das Kühlbad entfernt und man läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Die Isolierung des Reaktionsprodukts erfolgt säulenchromatographisch (silanisiertes Kieselgel, n-Pentan, -8°C). Man eluiert eine weinrote Phase, die im Ölpumpenvakuum bis auf wenige ml eingengt und durch Kühlung auf -78°C (Trockeneis) zur Kristallisation gebracht wird. Rote Kristalle (Zers. ab ca. 150°C , sublimierbar bei $50^{\circ}\text{C}/10$ Torr). Ausbeute 230 mg (65%).

Spektroskopische Daten: IR (KBr, cm^{-1}): 2945 s, 2890 m, 1261 s, 1130 vs, 1019 vs, 950 s [$\nu(\text{Os}=\text{O})$], 880 s, 671 m. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 20°C , δ -Werte in ppm gg. TMS): $\delta(\text{OsCH}_3) = 3.87$ (s, 6H); $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 1.27$ (s, 6H); $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 0.93$ (s, 6H). $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta(\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 90.94$; $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 25.80$; $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 24.63$; $\delta(\text{OsCH}_3) = 18.28$. $^{17}\text{O-NMR}$ (54.2 MHz, Pentan, 20°C , Standard externes H_2O): $\delta(\text{OsO}) = 675$; $\delta(\text{OsOC}) = 226$. EI-MS (70 eV, bzgl. ^{192}Os): $m/z = 354$ ($[\text{M}]^+$, 5%), 339 ($[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 7%), 296 ($[\text{M} - \text{OC}(\text{CH}_3)_2]^+$, 100%), 278 (17%), 262 (29%), 238 ($[\text{M} - 2\text{OC}(\text{CH}_3)_2]^+$, 45%), 223 (3%).

2. Bis(trimethylsilylmethyl)(2,3-dimethylbutan-2,3-diolato)oxoosmium(VI) (4b)

Die Darstellung erfolgt wie für **4a** beschrieben. Man erhält ein rotes Öl. Ausbeute 260 mg (52%).

Spektroskopische Daten: IR (CS_2 , cm^{-1}): 1247 s, 1135 m, 1012 m, 950 s [$\nu(\text{Os}=\text{O})$], 887 m, 841 vs, 681 s. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20°C , δ -Werte in ppm gg. TMS): $\delta(\text{CHH}'\text{Si}(\text{CH}_3)_3) = 5.11$ (d, 2H, $^2J(\text{H},\text{H}') = 9$ Hz); $\delta(\text{CHH}'\text{Si}(\text{CH}_3)_3) = 3.62$ (d, 2H, $^2J(\text{H},\text{H}') = 9$ Hz); $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 1.35$ (s, 6H); $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 1.05$ (s, 6H); $\delta(\text{Si}(\text{CH}_3)_3) = 0.14$ (s, 18H). $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3 , 20°C): $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3) = 89.94$; $\delta(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3) = 38.01$; $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 25.76$; $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 24.96$; $\delta(\text{Si}(\text{CH}_3)_3) = 0.50$. EI-MS (70 eV, bzgl. ^{192}Os): $m/z = 440$ ($[\text{M} - \text{OC}(\text{CH}_3)_2]^+$, 2%), 382 ($[\text{M} - 2\text{OC}(\text{CH}_3)_2]^+$, 11%), 348 (30%), 332 (38%), 320 (34%), 292 (16%), 73 ($[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$, 100%).

3. Bis(2-methylpropyl)(2,3-dimethylbutan-2,3-diolato)oxoosmium(VI) (4c)

Die Darstellung erfolgt wie für **4a** beschrieben. Weinrotes Öl. Ausbeute 210 mg (48%).

Spektroskopische Daten: IR (CS_2 , cm^{-1}): 1361 s, 1134 vs, 1002 m, 945 s [$\nu(\text{Os}=\text{O})$], 876 s, 849 m. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Toluol- d_8 , 20°C , δ -Werte in ppm gg. TMS): $\delta(\text{CHH}'\text{CH}) = 4.85$ (dd, 2H, $^2J(\text{H},\text{H}') = 13.1$ Hz, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.2$ Hz); $\delta(\text{CHH}'\text{CH}) = 3.38$ (dd, 2H, $^2J(\text{H},\text{H}') = 13.1$ Hz, $^3J(\text{H},\text{H}) = 4.0$ Hz); $\delta(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2) = 3.16$ (m, 2H); $\delta(\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 1.19$ (s, 6H); $\delta(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 1.15$ (d, 6H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.7$ Hz); $\delta(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 1.07$ (d, 6H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.7$ Hz); $\delta(\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 0.89$ (s, 6H). $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, Toluol- d_8 , 20°C): $\delta(\text{OC}(\text{CH}_3)_2) = 90.50$; $\delta(\text{OsCH}_2\text{CH}) = 52.97$; $\delta(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2) = 28.71$; $\delta(\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 25.88$; $\delta(\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 25.11$; $\delta(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 24.55$; $\delta(\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)') = 24.53$. FD-MS (Pentan, bzgl. ^{192}Os): $m/z = 438$ ($[\text{M}]^+$, 100%).

4. *Bis(trideuteromethyl)dimethyloxosmium(VI) (6a')*

100 mg (0.24 mmol) **5a** werden bei -78°C in 10 ml Diethylether vorgelegt. Es werden 0.5 ml (0.5 mmol) einer 1.0 M Lösung von D_3CMgI in Ether (Fa. Aldrich) zuge tropft. Nach 24 h Röhren bei Trockeneistemperatur entfernt man das Lösungsmittel vorsichtig im Vakuum (-78°C ; das Produkt ist recht flüchtig!). Es werden 20 ml n-Pentan zugegeben und 1 h geröhrt. Nach Filtration wird das n-Pentan wiederum bei -78°C im Vakuum entfernt. Man erhält 25 mg (38%) orange Kristalle.

Spektroskopische Daten: IR (CS_2 , cm^{-1}): 2965 m, 2884 w, 1013 vs [$\nu(\text{Os}=\text{O})$]. IR (CCl_4 , cm^{-1}): 2964 m und 2890 w [$\nu(\text{CH})$], 2231 m und 2104 w [$\nu(\text{CD})$], 1013 vs [$\nu(\text{Os}=\text{O})$]. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 20°C , δ -Werte in ppm gg. TMS): $\delta(\text{CH}_3) = 2.78$ (s). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta(\text{CH}_3) = 24.08$ (q, $^1J(\text{C,H}) = 133$ Hz); $\delta(\text{CD}_3) = 23.41$ (sept., $^1J(\text{C,D}) = 20$ Hz). EI-MS (70 eV, bzgl. ^{192}Os): $m/z = 274$ ($[\text{M}]^+$, 30%), 252 (10%), 237 (100%), 220 (27%), 206 (21%), 192 ($[\text{Os}]^+$, 6%).

5. *cis-Dimethylbis(trimethylsilylmethyl)oxosmium(VI) (6d)*

Methode A. 100 mg (0.24 mmol) **5a** werden in 5 ml THF gelöst. Unter Röhren bei -78°C werden 0.50 ml (0.50 mmol) des auf -35°C vorgekühlten Trimethylsilylmethylmagnesiumchlorids (1.0 M in Diethylether, Fa. Aldrich) zuge tropft. Es wird 1 h bei -78°C geröhrt und über Nacht in der Kühltruhe (-35°C) gelagert. Die Abtrennung des Reaktionsprodukts erfolgt säulenchromatographisch (silanisierter Kieselgel, n-Pentan, 0°C). Es wird eine rotbraune Phase eluiert. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt. Es verbleibt ein braunes Öl. 70 mg (70%).

Methode B. Zu einer Lösung von 300 mg (0.85 mmol) **4a** in 20 ml Diethylether werden bei -78°C unter Röhren 2.0 ml (2.0 mmol) Trimethylsilylmethylmagnesiumchlorid (1.0 M Lsg in Diethylether, Fa. Aldrich) zuge tropft. Es wird 1 h bei -78°C geröhrt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Über Nacht wird weiter geröhrt. Die Isolierung des Produkts erfolgt säulenchromatographisch (silanisierter Kieselgel, n-Pentan, -5°C). Man eluiert eine rotbraune Phase. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man ein braunes Öl. 260 mg (74%).

Spektroskopische Daten: IR (CS_2 , cm^{-1}): 2952 s, 2892 m, 2873 m, 1258 sh, 1246 s, 1019 sh, 1005 s [$\nu(\text{Os}=\text{O})$], 835 vs br, 698 m, 680 m. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20°C , δ -Werte in ppm gg. TMS): $\delta(\text{CHH}'\text{Si}(\text{CH}_3)_3) = 4.10$ (d, 2H, $^2J(\text{H,H}') = 7.9$ Hz); $\delta(\text{CHH}'\text{Si}(\text{CH}_3)_3) = 3.45$ (d, 2H, $^2J(\text{H,H}') = 7.3$ Hz); $\delta(\text{OsCH}_3) = 2.99$ (s, 6H); $\delta(\text{SiCH}_3) = 0.09$ (s, 18H). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Toluol- d_8 , 100°C , δ -Werte in ppm gg. TMS): $\delta(\text{CHH}'\text{Si}(\text{CH}_3)_3) = 3.96$ (d, 2H, $^2J(\text{H,H}') = 7.9$ Hz); $\delta(\text{CHH}'\text{Si}(\text{CH}_3)_3) = 3.26$ (d, 2H, $^2J(\text{H,H}') = 7.3$ Hz); $\delta(\text{OsCH}_3) = 2.85$ (s, 6H); $\delta(\text{SiCH}_3) = 0.06$ (s, 18H). Das Spektrum bleibt über zwei Stunden bei 100°C unverändert. $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3 , 20°C): $\delta(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3) = 40.81$; $\delta(\text{CH}_3) = 24.86$; $\delta(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3) = 1.11$. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3 , 20°C): $\delta(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3) = 40.81$ (t, $^1J(\text{C,H}) = 124$ Hz); $\delta(\text{CH}_3) = 24.86$ (q, $^1J(\text{C,H}) = 132$ Hz); $\delta(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3) = 1.11$ (q, $^1J(\text{C,H}) = 119$ Hz). EI-MS (70 eV, bzgl. ^{192}Os): $m/z = 412$ ($[\text{M}]^+$, 7%), 359 (8%), 345 (12%), 333 ($[\text{M} - \text{CH}_3 - 4\text{CH}_4]^+$, 19%), 319 (14%), 305 (12%), 293 (15%), 291 ($[\text{M} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3 - 3\text{CH}_4]^+$, 24%), 281 (10%), 73 ($[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$, 100%), 59 (8%).

Der Komplex läßt sich unter milden Bedingungen (Temperatur max. 170 °C) über eine GC-Kapillarsäule (Hewlett–Packard HP-1) eluieren und über MS/IR-Kopplung erfassen.

6. *cis-Bis(trideuteromethyl)bis(trimethylsilylmethyl)oxoosmium(VI) (6d')*

55 mg (0.1 mmol) **5b** in 10 ml Diethylether werden bei –78 °C unter Rühren mit D₃CMgI (0.2 ml einer 1.0 M Lösung in Ether, Fa. Aldrich) zur Reaktion gebracht. Nach 24 h Reaktionszeit (–78 °C) wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und mit 20 ml n-Pentan extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden etwa 20 mg (48%) **6d'** als Öl erhalten.

Spektroskopische Daten: IR (CS₂, cm⁻¹): 2950 m, 2907 w, 2871 w, 1258 sh, 1246 s, 1019 sh, 1004 s [$\nu(\text{Os}=\text{O})$], 838 vs, 680 sh, 668 s. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ -Werte in ppm gg. TMS): $\delta(\text{CHH}'\text{Si}(\text{CH}_3)_3) = 4.09$ (d, 2H, ²J(H,H') = 7.9 Hz); $\delta(\text{CHH}'\text{Si}(\text{CH}_3)_3) = 3.42$ (d, 2H, ²J(H,H') = 7.3 Hz); $\delta(\text{SiCH}_3) = 0.09$ (s, 18H). ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃, 20 °C): $\delta(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3) = 40.78$ (t, ¹J(C,H) = 125 Hz); $\delta(\text{CD}_3) = 23.98$ (sept., ¹J(C,D) = 20 Hz); $\delta(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3) = 1.11$ (q, ¹J(C,H) = 119 Hz). EI-MS (70 eV, bzgl. ¹⁹²Os): $m/z = 418$ ([M]⁺, 10%), 361 (8%), 345 (14%), 333 (20%), 319 (16%), 307 (10%), 293 (21%), 291 (22%), 279 (10%), 73 ([Si(CH₃)₃]⁺, 100%), 59 (8%).

7. *cis-Dimethylbis(2,2-dimethylpropyl)oxoosmium(VI) (6e)*

5a (80 mg, 0.2 mmol) in 10 ml Diethylether wird bei –78 °C mit Neopentylmagnesiumchlorid (0.5 ml einer 1.0 M Lsg. in Ether, 0.5 mmol) versetzt. Während 24 h Reaktionszeit, Entfernen des Lösungsmittels und Extraktion mit 20 ml n-Pentan wird eine Erwärmung des Ansatzes vermieden. Bei etwa 0 °C wird die Pentanfraktion auf wenige ml eingengt. Kühlung auf –78 °C läßt eine Kristallmasse entstehen, welche im Vakuum getrocknet wird. 30 mg (40%) hellbraune Kristallfasern; Schmp. 76 °C.

Spektroskopische Daten: IR (CS₂, cm⁻¹): 2952 vs, 1364 m, 1230 m, 997 s [$\nu(\text{Os}=\text{O})$], 668 m. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C, δ -Werte in ppm gg. TMS): $\delta(\text{CHH}'\text{C}(\text{CH}_3)_3) = 4.37$ (d, 2H, ²J(H,H') = 9.2 Hz); $\delta(\text{CHH}'\text{C}(\text{CH}_3)_3) = 3.12$ (d, 2H, ²J(H,H') = 8.5 Hz); $\delta(\text{OsCH}_3) = 3.09$ (s, 6H); $\delta(\text{CCH}_3) = 1.28$ (s, 18H). [¹H]¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃, 20 °C): $\delta(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3) = 38.16$; $\delta(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3) = 33.27$; $\delta(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3) = 32.53$; $\delta(\text{CH}_3) = 28.00$. EI-MS (70 eV, bzgl. ¹⁹²Os): $m/z = 380$ ([M]⁺, 8%), 346 (40%), 310 (16%), 292 (67%), 274 ([M – C₅H₁₂ – CH₄ – H₂O]⁺, 100%), 261 (29%), 250 (30%), 235 (16%), 218 (7%), 71 ([C₅H₁₁]⁺, 97%), 57 ([C₄H₉]⁺, 66%).

8. *Bis(trimethylsilylmethyl)bis(2-methyl-2-propenyl)oxoosmium(VI) (6f)*

280 mg (0.5 mmol) **5b** werden in 10 ml Diethylether vorgelegt. Bei –78 °C werden langsam 5 ml einer gesättigten Lösung von Methallylmagnesiumchlorid [12] in Diethylether (Überschuß) zugetropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und über Nacht rühren. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt. Daraufhin extrahiert man zweimal mit je 30 ml n-Pentan. Diese Lösung wird auf wenige ml eingengt und auf Trockeneis zur Kristallisation gebracht. Braune Nadeln. Ausbeute 190 mg (77%). Langsame Zersetzung bei Raumtemperatur, rascher bei Erwärmung.

Spektroskopische Daten: IR (CS_2 , cm^{-1}): 3037 w, 2956 s, 2911 m, 2858 w, 1376 w, 1260 vs, 1245 s, 1118 m, 1097 m, 1020 s [$\nu(\text{Os}=\text{O})$], 861 m, 854 m, 831 s, 803 m, 741 m, 681 m, 669 vs, 656 m. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 20°C , δ -Werte in ppm gg. TMS): $\delta(\text{HHC}=\text{C}) = 5.15$ (m, 2H); $\delta(\text{HHC}=\text{C}) = 5.03$ (m, 2H); $\delta(\text{OsCH}_2\text{C}) = 4.19$ (s, 4H); $\delta(\text{OsCH}_2\text{Si}) = 3.28$ (s, 4H); $\delta(\text{CCH}_3) = 1.77$ (m, 6H); $\delta(\text{SiCH}_3) = 0.27$ (s, 18H). $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta(\text{H}_2\text{C}=\text{C}) = 147.82$; $\delta(\text{H}_2\text{C}=\text{C}) = 115.98$; $\delta(\text{OsCH}_2\text{C}) = 53.80$; $\delta(\text{OsCH}_2\text{Si}) = 48.87$; $\delta(\text{CCH}_3) = 24.38$; $\delta(\text{SiCH}_3) = 0.91$. EI-MS (70 eV, bzgl. ^{192}Os): $m/z = 437$ ($[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_7]^+$, 23%), 73 ($[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$, 100%).

9. Röntgenstrukturanalyse des Pinakolat-Komplexes 4a

Kristallisation aus n-Pentan bei -78°C ergibt rotbraune Quader. Das Format des verwendeten Einkristalls wurde nicht vermessen. Summenformel: $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Os}$; rel. Molmasse 352.4 amu; $F(000)$: 664. Die beobachteten systematischen Auslöschungen ($h0l$: $l = 2n + 1$, $0k0$: $k = 2n + 1$) sind konsistent mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Int. Tab. Nr. 14). Gitterkonstanten wurden einer "least squares"-Verfeinerung von 25 Reflexlagen entnommen, $a = 1394.0(4)$, $b = 613.5(7)$, $c = 1393.6(5)$ pm und $\beta = 111.94(4)^\circ$; $V = 1005 \times 10^6$ pm 3 ; $Z = 4$; $\rho(\text{ber.}) = 2.12$ g cm^{-3} . Die Datensammlung erfolgte bei Raumtemperatur ($23 \pm 3^\circ\text{C}$) auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit Graphit-Monochromator (Mo-K_α , $\lambda = 71.07$ pm) im Meßbereich $1.0^\circ < \theta < 25.0^\circ$; h (0/16), k (0/7), l ($-16/16$). Pro Reflex betrug die Meßzeit max. 60 s im ω -scan-Modus mit variabler Scanbreite von $(0.80 + 0.30 \text{ tg } \theta)^\circ \pm 25\%$ vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung. Kontrollreflexe wurden angefahren, alle 3600 s je 3 Reflexe auf Zersetzung, alle 200 Reflexe je 3 auf Orientierung. Nach LP-Korrektur, empirischer Absorptionskorrektur ($\mu = 115.2$ cm^{-1} , 7 Reflexe), Korrektur einer Zersetzung (33 h, -11.5% Intensitätsverlust) und Mittelung verbleiben von 2202 gemessenen Reflexen 1735 unabhängige Reflexe mit $I > 0.0$, von denen 1732 für die Verfeinerung benutzt wurden; Lösung mit der Patterson-Methode [13] und Differenz-Fourier-Technik. 12 Schweratome (anisotrope Temperaturfaktoren) wurden "full matrix least squares" verfeinert mit Atomformfaktoren für Neutralatome [14] und anomaler Dispersion [15]. Die Positionen der Wasserstoffatome sind berechnet und wurden in die Strukturfaktorenberechnung einbezogen, aber nicht verfeinert. $R = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o| = 0.049$; $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2} = 0.039$; $\text{GOF} = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (\text{NO} - \text{NV})]^{1/2} = 3.546$. Der Ausdruck $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ wurde mit dem Gewichtungsfaktor $w = 1/\sigma^2(F_o)$ verfeinert. Im letzten Verfeinerungszyklus konvergierte die Verfeinerung bei einem shift/error < 0.01 . Eine abschließende Differenzfouriersynthese läßt Elektronendichtemaxima und -minima von $+2.22$ $\text{e}/\text{\AA}^3$ bzw. -2.47 $\text{e}/\text{\AA}^3$ in der Nähe des Osmiumatoms erkennen. Trotz der von Zellreduktionsprogrammen vorgeschlagenen, metrisch möglichen c -Zentrierung liegt keine höhere Laue-Symmetrie vor (mmm). Die Symmetrie des Datensatzes und der Struktur entsprechen der Laue-Symmetrie $2/m$. Gleichwohl wurde eine Überprüfung der Struktur mittels des MISSYM-Algorithmus vorgenommen, die aber keine Hinweise auf höher symmetrische Raumgruppen erbrachte.

Alle Rechnungen erfolgten im Programmsystem STRUX-III [16] unter Verwendung der Programme SDP [17], ORTEP [18], SCHAKAL [19] und PLATON [20] auf einem Computer des Typs MicroVAX 3100.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55578, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Die Autoren danken dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium (S.J.E.), der DEGUSSA AG für die großzügige Unterstützung durch Chemikalienspenden und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung unserer Arbeiten.

Literatur

- 1 (a) W.A. Herrmann, W. Wagner, U. Flessner und W. Komber, *Angew. Chem.*, im Druck; (b) W.A. Herrmann, R.W. Fischer und D. Marz, *ibid.*, im Druck; (c) W.A. Herrmann und Wang-Mei, *ibid.*, im Druck.
- 2 (a) A.S. Alves, D.S. Moore, R.A. Andersen und G. Wilkinson, *Polyhedron*, 1 (1982) 83; (b) R.W. Marshman, W.S. Bigham, S.R. Wilson und P.A. Shapley, *Organometallics*, 9 (1990) 1341; (c) R.W. Marshman und P.A. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 8369.
- 3 W.A. Herrmann, S.J. Eder, P. Kiprof, K. Rypdal und P. Watzlowik, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 1460; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 1445.
- 4 K. Rypdal, W.A. Herrmann, S.J. Eder, R.W. Albach, P. Watzlowik, H. Bock und B. Solouki, *Organometallics*, 10 (1991) 1331.
- 5 R. Collin, W.P. Griffith, F.L. Phillips und A.C. Skapski, *Biochim. Biophys. Acta*, 354 (1974) 152.
- 6 R. Collin, W.P. Griffith, F.L. Phillips und A.C. Skapski, *Biochim. Biophys. Acta*, 320 (1973) 745.
- 7 W.A. Herrmann, P. Watzlowik und P. Kiprof, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 1101.
- 8 P.A. Belmonte und Z.-Y. Own, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 7493.
- 9 S.J. Eder, W.A. Herrmann und P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.*, 428 (1992) 409.
- 10 W.A. Herrmann, S.J. Eder und P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.*, 413 (1991) 27.
- 11 (a) R. Criegee, *Liebigs Ann. Chem.*, 522 (1936) 75; (b) R. Criegee, B. Marchand und H. Wannowius, *Liebigs Ann. Chem.*, 550 (1942) 99.
- 12 M.S. Kharasch und O. Reinmuth, *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, Prentice-Hall, New York, 1954.
- 13 G.M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Universität Göttingen, Deutschland, 1986.
- 14 D.T. Cromer und J.T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Kynoch Press, Birmingham, UK, 1974, Tab. 2.2.B.
- 15 D.T. Cromer, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Kynoch Press, Birmingham, UK, 1974, Tab. 2.3.1.
- 16 R.E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, P. Kiprof und E. Herdtweck, *STRUX-III*, Ein Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Universität Marburg, 1980 und Technische Universität München, 1985, 1989.
- 17 B.A. Frenz, *The Enraf-Nonius CAD4 SDP System*, Computing in Crystallography, Delft University Press, Delft, Niederlande, 1978.
- 18 C.K. Johnson, *ORTEP*, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge National Laboratories, Tennessee, USA, 1965.
- 19 E. Keller, *SCHARAL*, Ein Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, Kristallographisches Institut, Universität Freiburg, 1986, 1988.
- 20 A.L. Spek, *The Euclid package*, in D. Sayre (Hrsgb.), *Computational Crystallography*, Clarendon Press, Oxford, 1982, S. 528.