

# Halogeno(phenyl)-, Diphenyl-, Amino(phenyl)carben- und Phenylimido-Osmiumkomplexe durch Reaktion von $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CNR})\text{Cl}_2]$ mit Phenyllithium und Phenyl-Grignardreagenzien

Helmut Werner und Ulrich Wecker

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-97074 Würzburg (Deutschland)*

Karl Peters und Hans Georg von Schnering

*Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-70506 Stuttgart (Deutschland)*

(Eingegangen den 18. August 1993)

## Abstract

On treatment of  $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CNR})\text{Cl}_2]$  (2: R = <sup>t</sup>Bu; 4: R = Cy; 5: R = Xyl)\* with  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ , the diphenyl- and the bromo(phenyl)osmium(II) compounds  $[(\text{Mes})\text{OsPh}_2(\text{CNR})]$  (7–9) and  $[(\text{Mes})\text{OsPh}(\text{CNR})\text{Br}]$  (10–12) are formed. As a minor product in the reaction of 4 with  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ , the aminocarbene complex  $[(\text{Mes})\text{OsPh}_2(=\text{C}(\text{NHCy})\text{Ph})]$  (6) is obtained. From  $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CNPh})\text{Cl}_2]$  (3) and  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ , besides  $[(\text{Mes})\text{OsPh}(\text{CNR})\text{Br}]$  (14) the five-membered ring compound  $[(\text{Mes})\text{OsH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{Ph})=\text{NPh})]$  (13) has been prepared; it reacts with  $\text{CHCl}_3$  to yield the chloro derivative  $[(\text{Mes})\text{OsCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{Ph})=\text{NPh})]$  (15). While the reactions of 2 and 3 with  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgI}$  lead to the compounds  $[(\text{Mes})\text{OsPh}(\text{CNR})\text{I}]$  (16, 17) and  $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CNR})\text{I}_2]$  (18, 19), from 3 and  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  the metallaheterocycle 13 and the carbene complex  $[(\text{Mes})\text{OsPh}(\text{C}(\text{Ph})\text{NHC}_6\text{H}_4)]$  (20) are formed. The reaction of 4 and  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  yields  $[(\text{Mes})\text{OsPh}_2(\text{CNCy})]$  (8). The structure of 20 has been determined by an X-ray structural analysis.

## Zusammenfassung

Durch Umsetzung von  $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CNR})\text{Cl}_2]$  (2: R = <sup>t</sup>Bu; 4: R = Cy; 5: R = Xyl)\* mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  werden die Diphenyl- und die Bromo(phenyl)osmium(II)-Verbindungen  $[(\text{Mes})\text{OsPh}_2(\text{CNR})]$  (7–9) und  $[(\text{Mes})\text{OsPh}(\text{CNR})\text{Br}]$  (10–12) gebildet. Bei der Reaktion von 4 mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  entsteht als Nebenprodukt der Aminocarben-Komplex  $[(\text{Mes})\text{OsPh}_2(=\text{C}(\text{NHCy})\text{Ph})]$  (6). Aus  $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CNPh})\text{Cl}_2]$  (3) und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  erhält man neben  $[(\text{Mes})\text{OsPh}(\text{CNR})\text{Br}]$  (14) die Fünfringverbindung  $[(\text{Mes})\text{OsH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{Ph})=\text{NPh})]$  (13), die mit  $\text{CHCl}_3$  zu dem Chloroderivat  $[(\text{Mes})\text{OsCl}(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{Ph})=\text{NPh})]$  (15) reagiert. Während die Umsetzungen von 2 und 3 mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgI}$  zu den Verbindungen  $[(\text{Mes})\text{OsPh}(\text{CNR})\text{I}]$  (16, 17) und  $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CNR})\text{I}_2]$  (18, 19) führen, bilden sich aus 3 und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  der Metalla-Heterocyclus 13 und der Carbenkomplex  $[(\text{Mes})\text{OsPh}(\text{C}(\text{Ph})\text{NHC}_6\text{H}_4)]$  (20). Aus 4 und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  entsteht die Verbindung  $[(\text{Mes})\text{OsPh}_2(\text{CNCy})]$  (8). Die Struktur von 20 wurde durch eine Kristallstrukturanalyse bestimmt.

**Key words:** Osmium; Mesitylene; Isocyanide; Aminocarbene; Metallaheterocycle; X-ray diffraction

## 1. Einleitung

Kürzlich haben wir gezeigt [1], daß die Umsetzung des Carbonylkompleses  $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})\text{Cl}_2]$  mit Alkyl-

Grignardreagenzien  $\text{RMgX}$  einen Weg zu Dialkyl- und Alkyl(halogeno)osmium(II)-Verbindungen eröffnet. Die weiterführende Reaktion von  $[(\text{Mes})\text{OsR}(\text{CO})\text{X}]$  ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $i\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ ) mit  $\text{AgBF}_4$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  liefert die Olefinosmium(0)-Komplexe  $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CO})(\text{CH}_2=\text{CHR})]$  ( $\text{R}' = \text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{Ph}$ ) [1], die photochemisch durch intramoleku-

Correspondence to: Prof. Dr. H. Werner.

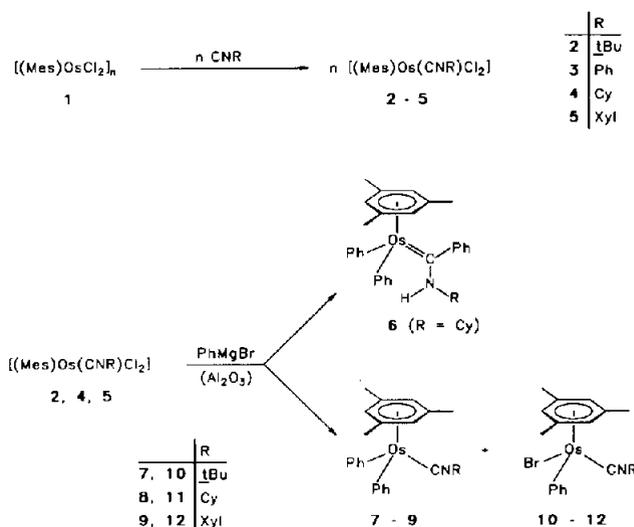
lare C-H-Aktivierung in die isomeren Hydrido(vinyl)-Verbindungen  $[(\text{Mes})\text{OsH}(\text{CH}=\text{CHR}')(\text{CO})]$  umgewandelt werden können [2,3]. Bisher gelang es allerdings nicht, durch Umsetzung der Alkyl- oder Vinylosmium-Derivate mit Lewis-Basen eine Einschlebung des CO-Liganden in die Os-C-Bindung zu erreichen, was wahrscheinlich auf deren hohe thermodynamische Stabilität zurückzuführen ist [4\*].

Eine bessere Chance für eine Insertion könnten Isonitrile CNR bieten, zumal deren Koordinations-eigenschaften durch die Art des Substituenten R beeinflussbar sind [5,6]. Wir berichten nachfolgend über Reaktionen der leicht zugänglichen Halbsandwichverbindungen  $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CNR})\text{Cl}_2]$  (Mes = Mesitylen, 1.3.5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$ ) mit Phenyllithium und Phenyl-Grignardreagenzien, die zu einer recht breiten Produktpalette, u.a. auch zu Amino(phenyl)carben-Komplexen, führen. Über erste Ergebnisse dieser breit angelegten Studie liegt bereits eine Mitteilung vor [7].

## 2. Reaktionen der Komplexe $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CNR})\text{Cl}_2]$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$

Die Halogeno-verbrückte Dichloroverbindung  $[(\text{Mes})\text{OsCl}_2]_n$  (1) reagiert nicht nur mit CO [8], sondern auch mit verschiedenen Isonitrilen zu den einkernigen Komplexen  $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CNR})\text{Cl}_2]$  (2–5). Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die Eigenschaften der vorher noch nicht beschriebenen Verbindungen 4 und 5 sind denen von 2 und 3 [7] sehr ähnlich und die spektroskopischen Daten von 4 und 5 entsprechen der Erwartung.

Die Umsetzungen von 2 und 5 mit Phenylmagnesiumbromid liefern jeweils Produktgemische der Diphenyl- und Bromo(phenyl)-Komplexe, 7/10 bzw. 9/12 (Schema 1). Bei der Reaktion von 4 mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  wird zusätzlich (neben 8 und 11) in geringer Menge auch die Amino(phenyl)carben-Verbindung 6 gebildet. Der Einfluß des Substituenten R des Isonitrils zeigt sich sehr deutlich bei der Produktverteilung: Während unter gleichen Reaktionsbedingungen (5°C, Benzol/Ether als Solvens) aus 2 und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  hauptsächlich (Ausbeute 73%) der Diphenylosmium-Komplex 7 und aus 5 und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  etwa gleiche Teile (42% bzw. 48%) der Diphenyl- und der Bromo(phenyl)-Verbindung, 9 und 12, entstehen, ist bei der Umsetzung von  $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CNMe})\text{Cl}_2]$  mit Phenylmagnesiumbromid der Carbenkomplex  $[(\text{Mes})\text{OsPh}_2(=\text{C}(\text{NHCH}_3)\text{Ph})]$  das Hauptprodukt [7]. Außer dieser, durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisierten Verbindung wird ein



Schema 1.

vergleichbarer Carbenkomplex 6 nur bei der Einwirkung von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  auf 4 gebildet; die Ausbeute beträgt in diesem Fall allerdings nur 14%.

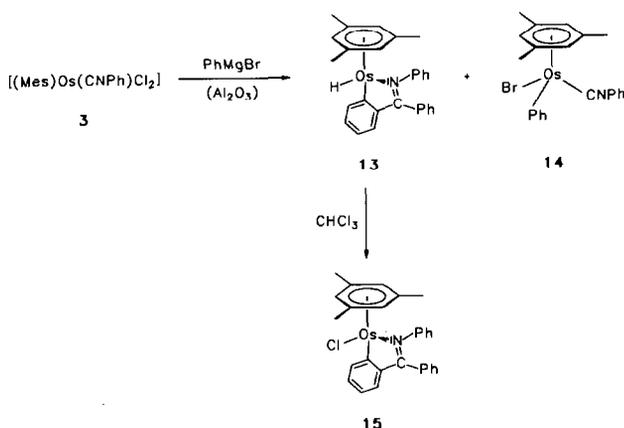
Hinsichtlich des Bildungsmechanismus von 6 ist hervorzuheben, daß der Carbenligand nicht durch nachträglichen Angriff des Grignardreagenzes auf die Isonitrilgruppe der mit 25% Ausbeute isolierten Diphenylverbindung 8 entsteht; 8 ist unter den Synthesebedingungen gegenüber  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  inert. Wir nehmen daher an, daß sich der Carbenligand durch Insertion des Isonitrils in die Os-C $_6\text{H}_5$ -Bindung der im Primärschritt erzeugten Zwischenstufe  $[(\text{Mes})\text{OsPh}(\text{CNCy})\text{Cl}]$  bildet. Das aus der Einschlebung hervorgehende, koordinativ ungesättigte Intermediat  $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{C}(\text{Ph})=\text{NCy})\text{Cl}]$  könnte durch zweifache Umsetzung mit der Grignardverbindung in das Anion  $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{C}(\text{Ph})=\text{NCy})\text{Ph}_2]^-$  überführt werden, aus dem nach Protonierung (mit  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ ; siehe dazu [7]) der Carbenkomplex 6 entsteht. Eine ähnliche Reaktionsabfolge haben kürzlich auch Jones *et al.* postuliert, um die Bildung der Carbenrhodium-Verbindungen  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{C}(\text{Tol})\text{NHCH}_2\text{CMe}_3)\text{X}_2]$  (X = Cl, Br) bei der Umsetzung von  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{Tol})(\text{CNCH}_2\text{CMe}_3)\text{X}]$  mit  $\text{NH}_4\text{X}$  zu erklären [9].

Die Diphenylosmium(II)-Komplexe 7–9 sind luftempfindliche gelbe Feststoffe, die sich nur mäßig in Hexan, jedoch gut in anderen organischen Solvenzien lösen. Ihre Zusammensetzung ist sowohl durch die elementaranalytischen als auch die massenspektrometrischen Daten gesichert. Die Bromo(phenyl)-Verbindungen 10–12 können im Gegensatz zu 7–9 für kurze Zeit an Luft gehandhabt werden; sie gleichen ansonsten in ihren Eigenschaften den strukturanalogen Alkyl(halogeno)osmium(II)-Komplexen [1].

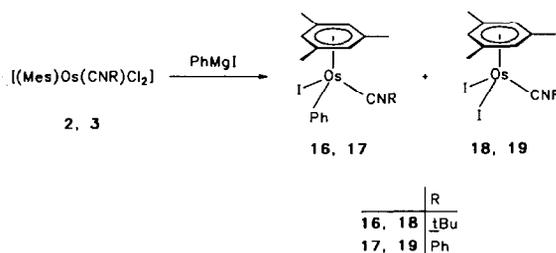
\* Verwendete Abkürzungen: 'Bu = t-C $_4\text{H}_9$ ; Ph = C $_6\text{H}_5$ ; Cy = cyclo-C $_6\text{H}_{11}$ ; Xyl = 2.6-C $_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$

Bei der Reaktion des Phenylisonitril-Derivats **3** mit  $C_6H_5MgBr$  entsteht überraschenderweise keine mit **7**, **8** oder **9** vergleichbare Diphenylmetall-Verbindung. Außer dem Bromo(phenyl)-Komplex  $[(Mes)OsPh(CNPh)Br]$  (**14**), der mit ca. 20%iger Ausbeute isoliert wird, erhält man als Hauptprodukt (Ausbeute ca. 70%) die orthometallierte Ketimido-Verbindung **13** (siehe Schema 2), die ein Isomer des selbst nicht in Spuren nachweisbaren Komplexes  $[(Mes)OsPh_2(CNPh)]$  ist. Als Stütze für den Strukturvorschlag ist vor allem das Auftreten eines Hydridsignals im  $^1H$ -NMR-Spektrum (bei  $\delta -8.23$ , in  $C_6D_6$ ) und die Beobachtung von fünf Signalen quartärer C-Atome im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum bei  $\delta 181.7, 179.1, 154.8, 147.2$  und  $136.8$  (in  $C_6D_6$ ) zu werten. Ihre Zuordnung gelingt durch Aufnahme eines Protonen-gekoppelten  $^{13}C$ -NMR-Spektrums. Wir nehmen an, daß die Resonanz bei  $\delta 179.1$  von dem C=N-Atom der Imidogruppe stammt, da in den Spektren der vergleichbaren oktaedrischen Rhodium- und Iridiumkomplexe,  $[RhHCl(P^iPr_3)_2\{C_6H_4C(Ph)=NH\}]$  [**10**] und  $[IrHCl(PPh_3)_2\{C_6H_3MeC(H)=NR\}]$  (R = Me, Tol) [**11**], Signale in sehr ähnlicher Lage erscheinen.

Die Bildung von **13** könnte ebenso wie diejenige des Carbenkomplexes **6** über eine primäre Substitution von Cl gegen  $C_6H_5$  und eine anschließende Insertion des Isonitrilliganden in die Os– $C_6H_5$ -Bindung verlaufen. Das daraus hervorgehende Intermediat  $[(Mes)OsCl\{C(Ph)=NPh\}]$  sollte dann unter den elektrophilen Angriff des elektronisch und koordinativ ungesättigten Metallzentrums am C-gebundenen Phenylring und Abspaltung des Chloridliganden zu einem Metalla-Heterocyclus reagieren. Nach Addition eines Phenylanions, Bruch der Os–C-Bindung und Koordination des Imido-Stickstoffatoms am Osmium würde sich dann das Fünfringsystem bilden.



Schema 2.

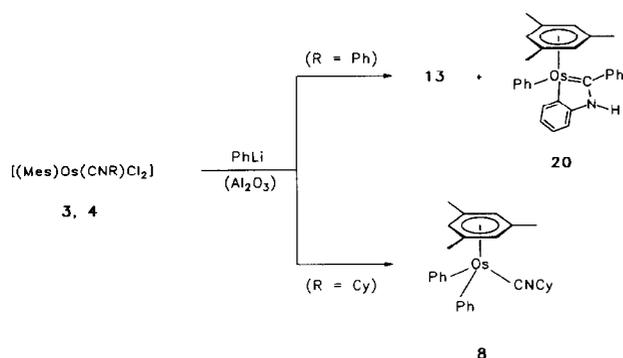


Schema 3.

Durch Umsetzung mit Chloroform ist aus **13** durch Hydrid/Halogenid-Austausch das Chloroosmium-Derivat **15** erhältlich. Die Ausbeute ist quantitativ. Das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum zeigt wiederum fünf Signale für quartäre Kohlenstoffatome, wobei in diesem Fall dasjenige für die C=N-Gruppe bei tiefstem Feld ( $\delta 185.0$ , in  $C_6D_6$ ) erscheint. Die Lage der Resonanzen für die vier anderen quartären C-Atome unterscheidet sich für **13** und **15** nur sehr wenig.

### 3. Reaktionen der Komplexe $[(Mes)Os(CNR)Cl_2]$ mit $C_6H_5MgI$ und $C_6H_5Li$

Im Gegensatz zu der Umsetzung von  $[(Mes)Os(CN^iBu)Cl_2]$  (**2**) mit  $C_6H_5MgBr$ , bei der hauptsächlich die Diphenylosmium-Verbindung **7** entsteht, ist das Hauptprodukt der Reaktion von **2** mit  $C_6H_5MgI$  der Diiodo-Komplex  $[(Mes)Os(CN^iBu)I_2]$  (**18**). Als zweite Verbindung wird  $[(Mes)OsPh(CN^iBu)I]$  (**16**) gebildet (Schema 3). Ähnlich unterschiedlich ist auch die Produktzusammensetzung bei den Umsetzungen von  $[(Mes)Os(CNPh)Cl_2]$  (**3**) mit  $C_6H_5MgBr$  und  $C_6H_5MgI$ . Während man bei Verwendung des Bromo-Grignardreagenzes neben geringen Mengen an  $[(Mes)OsPh(CNPh)Br]$  (**14**) vorwiegend den Metalla-Heterocyclus **13** erhält, kann die Bildung dieses Komplexes bei der Reaktion von **3** mit  $C_6H_5MgI$  nicht nachgewiesen werden. Hauptprodukt ist hierbei wiederum die Diiodo-Verbindung  $[(Mes)Os(CNPh)I_2]$  (**19**); außerdem wird (mit 36% Ausbeute)  $[(Mes)OsPh(CNPh)I]$  (**17**) gebildet. Der wesentliche Grund für den unterschiedlichen Verlauf der Umsetzungen der Isonitrildi(chloro)-Komplexe **2–5** mit  $C_6H_5MgBr$  und  $C_6H_5MgI$  ist vermutlich die aufgrund der größeren Bindungsstärke bevorzugte Bildung der Os–I-Bindung, die auch verhindert, daß die Iodo(phenyl)-Derivate **16** und **17** mit überschüssigem  $C_6H_5MgI$  zu den Diphenyl-Verbindungen **7** und  $[(Mes)OsPh_2(CNPh)]$  reagieren. Ähnliche Beobachtungen sind auch bereits bei den Studien zur Reaktivität von  $[(Mes)Os(CO)Cl_2]$  mit Bromo- und Iodo-Grignardreagenzien gemacht worden [1].



Schema 4.

Der Einfluß des Isonitrils auf die Produktbildung, der schon bei den Umsetzungen von 2–5 mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  deutlich wurde (siehe Schema 2 und 3), kommt ebenfalls bei den Reaktionen von  $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CNPh})\text{Cl}_2]$  (3) und  $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CNCy})\text{Cl}_2]$  (4) mit Phenyllithium zur Geltung. Während aus 3 und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  weder  $[(\text{Mes})\text{OsPh}(\text{CNPh})\text{Cl}]$  noch  $[(\text{Mes})\text{OsPh}_2(\text{CNPh})]$ , sondern zu etwa gleichen Teilen die beiden Metalla-Heterocyclen 13 und 20 (Schema 4) entstehen, ist das einzige (in 80% Ausbeute) isolierbare Produkt der Umsetzung von  $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CNCy})\text{Cl}_2]$  mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  der Diphenylosmium-Komplex  $[(\text{Mes})\text{OsPh}_2(\text{CNCy})]$  (8). Trotz ähnlicher Reaktionsbedingungen und gleicher Aufarbeitung wie bei der Umsetzung von 4 mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  ist die Bildung der Aminocarben-Verbindung 6 nicht nachweisbar.

Der Strukturvorschlag für den überraschend erhaltenen, cyclischen Carbenkomplex 20 basiert in erster Linie auf den NMR-Daten. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt bei tiefem Feld ( $\delta$  9.25) das Signal eines NH-Protons, das wegen des Quadrupolmoments des Stickstoffs verbreitert ist und eine ähnliche chemische Verschiebung wie die NH-Resonanz von 6 besitzt. Für das Carben-C-Atom erscheint im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 20 ein charakteristisches Signal bei  $\delta$  226.9, dessen Lage ebenfalls mit demjenigen von 6 ( $\delta$  216.9) gut übereinstimmt.

Die Bestätigung für den Strukturvorschlag von 20 liefert die Kristallstrukturanalyse. Das Ergebnis ist in Abb. 1 gezeigt; die wichtigsten Abstände und Winkel sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Liganden ordnen sich quasi-oktaedrisch um das Metallzentrum, wobei der Mesitylenring drei Koordinationsstellen besetzt. Die Os–C(Mes)-Bindungslängen variieren etwas [sie liegen zwischen 2.259(6) Å und 2.301(5) Å], was vermutlich auf den unterschiedlichen *trans*-Einfluß der am Osmium gebundenen Kohlenstoffatome C1, C4 und C15 zurückzuführen ist. Der Abstand Os–C1 ist mit 2.017(4) Å erwartungsgemäß kürzer als die Abstände Os–C4 [2.057(4) Å] und Os–C15 [2.098(6) Å] und

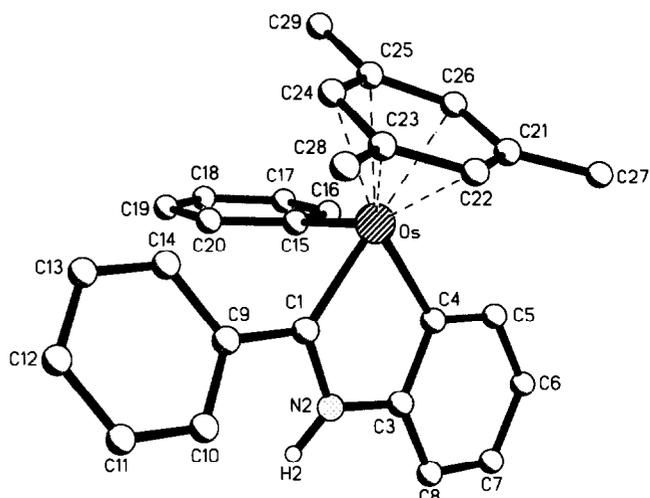


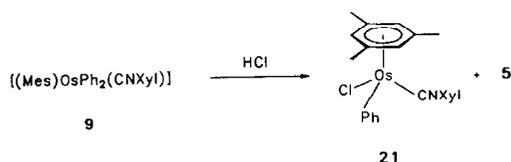
Abb. 1. Molekülstruktur von Komplex 20.

stimmt recht gut mit dem Os–C–(Carben)-Abstand in  $[(\text{Mes})\text{OsPh}_2\{=\text{C}(\text{NHCH}_3)\text{Ph}\}]$  [1.992(5) Å] überein [7]. Die Bindungswinkel am Osmium C1–Os–C4, C1–Os–C15 und C4–Os–C15 sind etwas kleiner als  $90^\circ$ , was vermutlich durch die Ringgröße des Heterocyclen und die propellerartige Stellung der Phenyl- und Phenylengruppen bedingt ist. Charakteristisch ist schließlich noch der Unterschied in den Abständen N2–C1 [1.359(6) Å] und N2–C3 [1.406(5) Å], der darauf hinweist, daß der Elektronenmangel am Carben-Kohlenstoffatom, wie bei Aminocarben-Komplexen des Fischer-Typs üblich [12], teilweise durch eine  $\pi$ -Donorbindung vom Stickstoff ausgeglichen wird.

Um herauszufinden, ob bei der Addition von HCl an den Isonitrilliganden der Verbindungen  $[(\text{Mes})\text{OsPh}_2(\text{CNR})]$  möglicherweise ein Amino(chloro)carben-Komplex  $[(\text{Mes})\text{OsPh}_2\{=\text{C}(\text{NHR})\text{Cl}\}]$  entsteht, wurde exemplarisch die Reaktion von 9 mit HCl durchgeführt. Statt einer Addition erfolgt jedoch, selbst bei

TABELLE 1. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ( $^\circ$ ) von 20 (Standardabweichung in Klammern)

Os–C(1)	2.017(4)	C(1)–N(2)	1.359(6)
Os–C(4)	2.057(4)	C(1)–C(9)	1.469(5)
Os–C(15)	2.098(6)	N(2)–C(3)	1.406(5)
Os–C(21)	2.292(5)	C(3)–C(4)	1.415(6)
Os–C(22)	2.289(6)	C(4)–C(5)	1.408(5)
Os–C(23)	2.259(6)	C(5)–C(6)	1.392(7)
Os–C(24)	2.301(5)	C(6)–C(7)	1.395(8)
Os–C(25)	2.290(5)	C(7)–C(8)	1.381(6)
Os–C(26)	2.281(5)	C(8)–C(3)	1.378(6)
C(1)–Os–C(14)	78.7(2)	Os–C(4)–C(5)	130.6(4)
C(1)–Os–C(15)	87.6(2)	Os–C(4)–C(3)	115.2(3)
C(4)–Os–C(15)	83.8(2)	C(1)–N(2)–C(3)	117.9(4)
Os–C(1)–N(2)	115.8(3)	N(2)–C(1)–C(9)	113.6(4)
Os–C(1)–C(9)	130.6(3)	C(3)–C(4)–C(5)	114.2(4)



Schema 5.

–78°C, die Spaltung der Os–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Bindung(en), so daß als Hauptprodukt der Komplex  $[(\text{Mes})\text{OsPh}(\text{CNXyl})\text{Cl}]$  (21) (Schema 5) neben einer geringen Menge der Dichloro-Verbindung 5 isoliert wird. Auf dem Umweg über die Diphenylosmium(II)-Derivate ist also die Synthese der entsprechenden Chloro(phenyl)-Komplexe möglich, die durch Umsetzung von  $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CNR})\text{Cl}_2]$  mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgI oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li nicht zugänglich sind.

#### 4. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon in Schlenkrohrtechnik durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen  $[(\text{Mes})\text{OsCl}_2]_n$  (1) [8] und  $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CNR})\text{Cl}_2]$  (2, 3) [7] wurden nach Literaturangabe hergestellt. Schmelzpunkte bzw. Zersetzungspunkte wurden mit DTA bestimmt. Folgende Geräte wurden für die spektroskopischen Messungen verwendet: IR: Perkin-Elmer 1420; NMR: Jeol FX 90 Q, Bruker WM 400; MS: Finnigan 90 MAT (70 eV).

##### 4.1. Darstellung von $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CNR})\text{Cl}_2]$ (4: R = Cy; 5: Xyl)

Eine Suspension von 900 mg 1 (1.18 mmol für  $n = 2$ ) in 40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird mit 0.70 ml CNCy (5.71 mmol) bzw. 760 mg CNXyl (5.80 mmol) versetzt und 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird filtriert, der Rückstand dreimal mit je 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen, und die vereinigten Filtrate werden auf ca. 5 ml eingeeengt. Nach Zugabe von 20 ml Ether kristallisieren orangefarbene Feststoffe aus, die abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 1.05 g (91%) von 4 bzw. 1.14 g (94%) von 5.

4: Schmp. 204°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 38.63; H, 4.61; N, 2.94. C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>Cl<sub>2</sub>NOs ber.: C, 39.18; H, 4.73; N, 2.86%. MS: 491 (M<sup>+</sup>). IR (KBr):  $\nu(\text{CN})$  2165 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  5.21 (s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>); 4.08 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>); 2.28 (s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>); 1.94 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>); 1.73 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>); 1.38 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz):  $\delta$  123.6 (s, CNC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>); 100.3 (s, CMe von Mes); 74.5 (s, CH von Mes); 54.8 (s, CH von C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>); 33.1, 24.7, 22.9 (jeweils s, CH<sub>2</sub> von C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>); 18.9 (s, CH<sub>3</sub> von Mes).

5: Schmp. 218°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 42.06; H, 4.13; N, 2.69. C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>Cl<sub>2</sub>NOs ber.: C, 42.19; H, 4.13; N,

2.73%. MS: 513 (M<sup>+</sup>). IR (KBr):  $\nu(\text{CN})$  2124 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  7.09 (s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> von Xyl); 5.35 (s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>); 2.47 (s, 6H, C<sub>6</sub>Me<sub>2</sub> von Xyl); 2.40 (s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz):  $\delta$  136.6 (s, CNXyl); 135.7 (s, CMe von Xyl); 128.7, 127.7, 127.4 (jeweils s, C bzw. CH von Xyl); 101.5 (s, CMe von Mes); 76.3 (s, CH von Mes); 19.2 (s, CH<sub>3</sub> von Mes); 19.1 (s, CH<sub>3</sub> von Xyl).

##### 4.2. Reaktion von $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CN}'\text{Bu})\text{Cl}_2]$ (2) mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr

Eine Suspension von 116 mg 2 (0.25 mmol) in 10 ml Benzol wird bei 5°C mit 3.2 ml (0.80 mmol) einer 0.25 molaren Lösung von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr in Ether versetzt und 30 min gerührt. Nach Zugabe einer Spatelspitze Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird das Solvens im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit 2 ml Benzol extrahiert und die Benzollösung an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (basisch, Aktiv.-Stufe III) chromatographiert. Mit Hexan/Benzol (1/2) eluiert man eine gelborange und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eine gelbe Fraktion, die beide zur Trockne gebracht werden. Nach Umkristallisation aus Hexan (25°C––78°C) erhält man  $[(\text{Mes})\text{OsPh}_2(\text{CN}'\text{Bu})]$  (7) und  $[(\text{Mes})\text{OsPh}(\text{CN}'\text{Bu})\text{Br}]$  (10) als gelbe mikrokristalline Feststoffe. Ausbeute 100 mg (73%) von 7 und 22 mg (16%) von 10.

7: Schmp. 145°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 57.05; H, 5.99; N, 2.73. C<sub>26</sub>H<sub>31</sub>NOs ber.: C, 57.01; H, 5.70; N, 2.56%. MS: 549 (M<sup>+</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{CN})$  2108, 2072 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 90 MHz):  $\delta$  7.89 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.14 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 4.43 (s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>); 1.68 (s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>); 1.02 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

10: Schmp. 143°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 43.68; H, 4.60; N, 2.49. C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>BrNOs ber.: C, 43.63; H, 4.76; N, 2.54%. MS: 553 (M<sup>+</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{CN})$  2132 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 90 MHz):  $\delta$  7.81 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.09 (m, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 4.38 (s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>); 1.79 (s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>); 0.98 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

##### 4.3. Reaktion von $[(\text{Mes})\text{Os}(\text{CNCy})\text{Cl}_2]$ (4) mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr

Analog wie unter 4.2. beschrieben, ausgehend von 122 mg 4 (0.25 mmol). Die Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (basisch, Aktiv.-Stufe III) liefert drei Fraktionen: Mit Hexan als Laufmittel erhält man  $[(\text{Mes})\text{OsPh}_2(=\text{C}(\text{NHCy})\text{Ph})]$  (6) als gelborangen Feststoff, mit Benzol erhält man  $[(\text{Mes})\text{OsPh}_2(\text{CNCy})]$  (8) und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  $[(\text{Mes})\text{OsPh}(\text{CNCy})\text{Br}]$  (11), letztere beiden Verbindungen in Form gelber Kristalle. Ausbeute 23 mg (14%) von 6, 36 mg (25%) von 8 und 79 mg (55%) von 11.

6: Schmp. 140°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 62.93; H, 5.79; N, 1.99. C<sub>34</sub>H<sub>39</sub>NOs ber.: C, 62.64; H, 6.03; N, 2.15%. MS: 653 (M<sup>+</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{NH})$  3315 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz):  $\delta$  7.85 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>);

7.63 (s, br, 1H, NH); 7.22 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.13 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.10 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 6.97 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 6.93 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 4.52 (s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>); 3.05 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>); 1.44 (s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>); 1.37 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>); 1.28 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>); 1.08 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>); 0.92 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>); 0.62 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100.6 MHz): δ 216.9 (s, Os=C); 155.5, 152.9, 143.8, 127.2, 127.1, 126.6, 122.7, 121.3 (jeweils s, C bzw. CH von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 98.5 (s, CMe von Mes); 89.7 (s, CH von Mes); 57.0 (s, CH von C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>); 32.0, 24.8, 23.8 (jeweils s, CH<sub>2</sub> von C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>); 17.6 (s, CH<sub>3</sub> von Mes).

**8:** Schmp. 163°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 58.72; H, 6.02; N, 2.41. C<sub>28</sub>H<sub>33</sub>NOs ber.: C, 58.61; H, 5.80; N, 2.44%. MS: 575 (M<sup>+</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν(CN) 2111 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 90 MHz): δ 7.90 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.16 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 4.45 (s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>); 3.23 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>); 1.73 (s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>); 1.33 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>); 0.79 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>).

**11:** Schmp. 117°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 45.96; H, 4.63; N, 2.20. C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>BrNOs ber.: C, 45.83; H, 4.90; N, 2.43%. MS: 577 (M<sup>+</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν(CN) 2138 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz): δ 7.90 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.21 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.09 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 4.45 (s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>); 3.31 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>); 1.82 (s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>); 1.36 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>); 0.90 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>).

#### 4.4. Reaktion von [(Mes)Os(CNXyl)Cl<sub>2</sub>] (5) mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr

Analog wie unter 4.2. beschrieben, ausgehend von 128 mg **5** (0.25 mmol). Die Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (basisch, Aktiv.-Stufe III) liefert zwei Fraktionen: Mit Benzol als Laufmittel erhält man [(Mes)OsPh<sub>2</sub>(CNXyl)] (**9**) und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [(Mes)OsPh(CNXyl)Br] (**12**), jeweils als gelbe mikrokristalline Feststoffe. Ausbeute 63 mg (42%) von **9** und 72 mg (48%) von **12**.

**9:** Schmp. 174°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 60.37, H, 5.51; N, 2.29. C<sub>30</sub>H<sub>31</sub>NOs ber.: C, 60.48; H, 5.24; N, 2.35%. MS: 597 (M<sup>+</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν(CN) 2062, 2021 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 90 MHz): δ 7.87 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.10 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 6.65 (s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> von Xyl); 4.51 (s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>); 2.05 (s, 6H, C<sub>6</sub>Me<sub>2</sub> von Xyl); 1.68 (s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>).

**12:** Schmp. 184°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 47.78; H, 4.10; N, 2.31. C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>BrNOs ber.: C, 48.16; H, 4.38; N, 2.34%. MS: 601 (M<sup>+</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν(CN) 2100 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 90 MHz): δ 7.85 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.09 (m, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 6.59 (s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> von Xyl); 4.43 (s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>); 2.20 (s, 6H, C<sub>6</sub>Me<sub>2</sub> von Xyl); 1.80 (s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>).

#### 4.5. Reaktion von [(Mes)Os(CNPh)Cl<sub>2</sub>] (3) mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr

Analog wie unter 4.2. beschrieben, ausgehend von 121 mg **3** (0.25 mmol). Die Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(basisch, Aktiv.-Stufe III) liefert zwei Fraktionen: Mit Hexan/Benzol (1/2) erhält man [(Mes)OsH{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(Ph)=NPh}] (**13**), nach Umkristallisation aus Hexan als orangeroten kristallinen Feststoff; mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhält man [(Mes)OsPh(CNPh)Br] (**14**) als gelben Feststoff. Ausbeute 98 mg (69%) von **13** und 30 mg (21%) von **14**.

**13:** Schmp.: 99°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 59.60; H, 5.07; N, 2.48. C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>NOs ber.: C, 59.24; H, 4.79; N, 2.47%. MS: 569 (M<sup>+</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν(OsH) 2133 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz): δ 8.22 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.44 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.14 (m, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 6.98 (m, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 6.80 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 6.67 (m, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 6.54 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 4.65 (s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>); 1.92 (s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>); -8.23 (d, 1H, J(OsH) = 100 Hz, OsH). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100.6 MHz): δ 181.7 (s, OsC); 179.1 (s, C=N); 154.8 (s, C von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 147.2 (s, ipso-C von NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 136.6 (s, ipso-C von CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 140.8, 131.5, 130.4, 130.1, 128.8, 127.6, 127.5, 125.1, 119.5 (jeweils, CH von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 93.6 (s, CMe von Mes); 75.1 (s, CH von Mes); 19.8 (s, CH<sub>3</sub> von Mes).

**14:** Schmp. 134°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 46.57; H, 3.82; N, 2.40. C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>BrNOs ber.: C, 46.32; H, 3.89; N, 2.46%. MS: 571 (M<sup>+</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν(CN) 2100 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 90 MHz): δ 7.94, 6.98 (jeweils m, 10H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 4.48 (s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>); 1.85 (s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>).

#### 4.6. Darstellung von [(Mes)OsCl{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(Ph)=NPh}] (15)

Eine Lösung von 100 mg **13** (0.18 mmol) in 5 ml CHCl<sub>3</sub> wird 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abziehen des Solvens wird der Rückstand in 2 ml Benzol gelöst und die Lösung an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (basisch, Aktiv.-Stufe III) chromatographiert. Mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eluiert man eine rote Lösung, aus der nach Entfernen des Lösungsmittels ein roter, mikrokristalliner Feststoff isoliert wird. Ausbeute 106 mg (98%); Schmp. 164°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 56.08; H, 4.29; N, 2.22. C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>ClNOs ber.: C, 55.85; H, 4.35; N, 2.33%. MS: 603 (M<sup>+</sup>). <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz): δ 8.32 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4(5)</sub>); 7.23 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4(5)</sub>); 7.16 (m, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>4(5)</sub>); 7.10 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4(5)</sub>); 6.93 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>4(5)</sub>); 6.81 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4(5)</sub>); 6.73 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4(5)</sub>); 4.73 (s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>); 1.71 (s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100.6 MHz): δ 185.0 (s, C=N); 177.1 (s, OsC); 153.3 (s, ipso-C von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 148.0 (s, ipso-C von NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 135.1 (s, ipso-C von CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 139.4, 131.7, 131.1, 130.8, 129.5, 128.5, 128.3, 127.3, 125.7, 121.8 (jeweils s, CH von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 90.8 (s, CMe von Mes); 78.1 (s, CH von Mes); 18.1 (s, CH<sub>3</sub> von Mes).

#### 4.7. Reaktion von [(Mes)Os(CN<sup>t</sup>Bu)Cl<sub>2</sub>] (2) mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgI

Eine Suspension von 116 mg 2 (0.25 mmol) in 10 ml Benzol wird mit 1.6 ml (0.40 mmol) einer 0.25 molaren Lösung von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgI in Ether versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe einer Spatelspitze Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird das Solvens im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit 2 ml Benzol extrahiert und die Benzollösung an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (basisch, Aktiv.-Stufe III) chromatographiert. Mit Benzol eluiert man eine gelbe und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eine rote Fraktion, aus der [(Mes)OsPh(CN<sup>t</sup>Bu)I] (16) bzw. [(Mes)Os(CN<sup>t</sup>Bu)I<sub>2</sub>] (18) als gelbe bzw. rote Feststoffe isoliert werden. Ausbeute 47 mg (32%) von 16 und 96 mg (59%) von 18.

**16:** Schmp. 155°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 40.47; H, 4.53; N, 2.41. C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>INO ber.: C, 40.20; H, 4.39; N, 2.34%. MS: 599 (M<sup>+</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν(CN) 2130 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 90 MHz): δ 7.93 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.12 (m, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 4.43 (s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>); 1.86 (s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>); 1.02 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**18:** Schmp. 183°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 26.25; H, 3.15; N, 2.08. C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>I<sub>2</sub>NO ber.: C, 25.98; H, 3.27; N, 2.16%. MS: 649 (M<sup>+</sup>). IR (KBr): ν(CN) 2145 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): δ 5.29 (s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>); 2.54 (s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>); 1.49 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

#### 4.8. Reaktion von [(Mes)Os(CNPh)Cl<sub>2</sub>] (3) mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgI

Analog wie unter 4.7. beschrieben, ausgehend von 121 mg 3 (0.25 mmol). Man erhält [(Mes)OsPh(CNPh)I] (17) als gelben und [(Mes)Os(CNPh)I<sub>2</sub>] (19) als roten Feststoff. Ausbeute 55 mg (36%) von 17 und 95 mg (59%) von 19.

**17:** Schmp. 160°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 42.86; H, 3.67; N, 2.19. C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>INO ber.: C, 42.79; H, 3.59; N, 2.27%. MS: 619 (M<sup>+</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν(CN) 2100 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 90 MHz): δ 7.90, 6.95 (jeweils m, 10H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 4.47 (s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>); 1.85 (s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>).

**19:** Schmp. 202°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 29.05; H, 2.46; N, 2.03. C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>I<sub>2</sub>NO ber.: C, 28.80; H, 2.57; N, 2.10%. MS: 669 (M<sup>+</sup>). IR (KBr): ν(CN) 2091, 2077 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): δ 7.34 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 5.42 (s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>); 2.62 (s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>).

#### 4.9. Reaktion von [(Mes)Os(CNPh)Cl<sub>2</sub>] (3) mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li

Eine Suspension von 121 mg 3 (0.25 mmol) in 6 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit 0.35 ml (0.70 mmol) einer 2.0 molaren Lösung von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li in Cyclohexan/Ether versetzt und 30 min gerührt. Nach dem Abziehen des Solvens wird der Rückstand in 2 ml Benzol gelöst und die Lösung an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (basisch, Aktiv.-Stufe III) chromatographiert. Mit Hexan/Benzol (1/2) wird eine orangefarbene und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eine rote

Fraktion eluiert, aus denen [(Mes)OsH(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(Ph)=NPh)] (13) und [(Mes)OsPh(=C(Ph)NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] (20) als orangefarbene bzw. dunkelrote Feststoffe isoliert werden. Ausbeute 58 mg (41%) von 13 und 70 mg (49%) von 20.

**20:** Schmp. 172°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 59.28; H, 4.79; N, 2.58. C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>NO ber.: C, 59.24; H, 4.79; N, 2.47%. MS: 569 (M<sup>+</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν(NH) 3362 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz): δ 9.25 (s, br, 1H, NH); 8.05 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4(5)</sub>); 7.54 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4(5)</sub>); 7.47 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4(5)</sub>); 7.16 (m, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>4(5)</sub>); 7.12 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4(5)</sub>); 7.00 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4(5)</sub>); 6.91 (m, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>4(5)</sub>); 6.82 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4(5)</sub>); 4.58 (s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>); 1.62 (s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100.6 MHz): δ 226.9 (s, Os=C); 157.0, 153.0, 150.2, 145.0 (jeweils s, C von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 142.9, 138.3, 129.3, 128.1, 128.0, 126.8, 123.4, 121.4, 121.1, 112.6 (jeweils s, CH von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 102.2 (s, CMe von Mes); 83.3 (s, CH von Mes); 18.4 (CH<sub>3</sub> von Mes).

#### 4.10. Reaktion von [(Mes)Os(CNCy)Cl<sub>2</sub>] (4) mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li

Analog wie unter 4.9. beschrieben, ausgehend von 122 mg 4 (0.25 mmol) und 0.25 ml (0.50 mmol) einer 2.0 molaren Lösung von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li in Cyclohexan/Ether. Mit Hexan wird bei der Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (basisch, Aktiv.-Stufe III) eine gelbe Fraktion eluiert, aus der [(Mes)OsPh<sub>2</sub>(CNCy)] (8) isoliert wird; Ausbeute 114 mg (80%).

#### 4.11. Darstellung von [(Mes)OsPh(CNXyl)Cl] (21)

Durch eine Lösung von 115 mg 9 (0.20 mmol) in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei -78°C für 30 s ein HCl-Strom geleitet. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand in 2 ml Benzol gelöst und die Lösung an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (basisch, Aktiv.-Stufe III) chromatographiert. Mit Benzol/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1/2) wird eine gelbe und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eine orangefarbene Fraktion eluiert, aus denen 21 und 5 als gelbe bzw. orangefarbene Feststoffe isoliert werden. Ausbeute 78 mg (70%) von 21 und 19 mg (19%) von 5.

**21:** Schmp. 171°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 52.44; H, 4.72; N, 2.56. C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>ClNO ber.: C, 52.02; H, 4.73; N, 2.53%. MS: 555 (M<sup>+</sup>). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν(CN) 2098 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz): δ 7.91 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.20 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.09 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 6.65 (s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> von Xyl); 4.46 (s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>); 2.17 (s, 6H, C<sub>6</sub>Me<sub>2</sub> von Xyl); 1.79 (s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>).

#### 4.12. Daten zur Kristallstrukturanalyse von 20

Kristalle aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan; Kristallgröße 0.25 × 0.35 × 0.05 mm; Kristallsystem triklin; Raumgruppe P $\bar{1}$ ; a = 10.848(3) Å, b = 11.165(3) Å, c = 10.364(3) Å, α = 92.50(2)°, β = 109.18(2)°, γ = 66.96(2)°, V = 1085.7(5)

TABELLE 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und thermische Parameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] von **20**.  $U_{eq} = 1/3$  der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	$U_{eq}$
Os	4453(1)	3228(1)	1807(1)	32(1)
C(1)	5634(4)	1715(4)	1006(4)	34(2)
N(2)	5021(4)	1607(4)	-343(4)	38(2)
C(3)	3666(5)	2567(4)	-1054(4)	36(2)
C(4)	3127(5)	3503(4)	-198(4)	36(2)
C(5)	1740(5)	4444(5)	-855(5)	46(2)
C(6)	999(6)	4485(5)	-2244(5)	51(2)
C(7)	1626(6)	3549(5)	-3027(5)	49(2)
C(8)	2964(5)	2574(5)	-2432(5)	44(2)
C(9)	7064(5)	687(4)	1643(5)	39(2)
C(10)	7942(5)	44(5)	869(6)	52(2)
C(11)	9283(6)	-921(6)	1491(7)	66(3)
C(12)	9795(6)	-1284(6)	2883(7)	62(2)
C(13)	8962(6)	-660(5)	3651(6)	53(2)
C(14)	7624(5)	322(5)	3053(5)	45(2)
C(15)	3426(5)	2059(4)	2080(4)	36(2)
C(16)	1926(6)	2566(5)	1719(6)	51(2)
C(17)	1220(6)	1899(6)	2063(6)	61(3)
C(18)	1975(7)	658(6)	2777(7)	65(3)
C(19)	3419(8)	130(6)	3124(7)	66(3)
C(20)	4135(6)	803(5)	2772(6)	51(2)
C(21)	3894(6)	5424(4)	1925(5)	43(2)
C(22)	5356(5)	4802(4)	2131(5)	43(2)
C(23)	6267(5)	3727(5)	3147(5)	44(2)
C(24)	5714(6)	3355(5)	4042(5)	45(2)
C(25)	4228(6)	3980(5)	3844(5)	46(2)
C(26)	3319(6)	5002(4)	2787(5)	45(2)
C(27)	2967(7)	6590(5)	897(6)	61(3)
C(28)	7850(6)	3156(6)	3368(7)	60(3)
C(29)	3623(8)	3560(6)	4780(6)	61(3)

$\text{\AA}^3$ ,  $Z = 2$ ;  $d_{\text{ber}} = 1.781 \text{ g cm}^{-3}$ ; Mo-K $\alpha$ ,  $\lambda = 0.70930 \text{ \AA}$ , Graphitmonochromator, Siemens R3m/V-Diffraktometer, Meßmethode Wyckoff-scan, Meßbereich max.  $2\theta = 55^\circ$ , gemessene Reflexe 4979, unabhängige Reflexe 4638 (laminare Korrektur), Strukturfaktoren 4414 [ $F > 3\sigma(F)$ ]; Lösung der Struktur durch Direkte Methoden (SHELXTL PLUS), anisotrope Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome (für Atomkoordinaten siehe Tabelle 2) durch Methode der kleinsten Fehlerquadrate, Position der Wasserstoffatome berechnet (Abstand C-H =  $0.95 \text{ \AA}$ ) und nach der Riding-Methode variiert; Reflex/Parameter-Verhältnis 16.05;  $R = 0.027$ ,  $R_w = 0.027$  [ $w = 1/\sigma^2(F)$ ]; Restelektronendichte  $+1.31/-1.59 \text{ e \AA}^{-3}$ . Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformations-

zentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400301, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347) und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügig gewährte Unterstützung, dem Fonds insbesondere für ein Doktorandenstipendium (für U. Wecker). Unser Dank gilt außerdem Frau Dr. Lange und Herrn F. Dadrich für Massenspektren, Frau M.-L. Schäfer für NMR-Messungen sowie Frau A. Burger, Frau R. Schedl und Herrn C.P. Kneis für Elementaranalysen und DTA. Der Degussa AG sind wir für mehrere wertvolle Chemikalienspenden zu besonderem Dank verpflichtet.

## Literatur

- U. Wecker und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, **424** (1992) 199.
- A. McCamley, R.N. Perutz, S. Stahl und H. Werner, *Angew. Chem.*, **101** (1989) 1721; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28** (1989) 1690.
- (a) U. Wecker, S. Stahl, M. Schulz und H. Werner, in H. Werner, A.G. Griesbeck, W. Adam, G. Bringmann und W. Kiefer (Hrsg.), *Selective Reactions of Metal-Activated Molecules*, Vieweg, Braunschweig, 1992, S. 163; (b) U. Wecker, S. Stahl, R.N. Perutz und H. Werner, Publikation in Vorbereitung.
- (a) J.R. Norton, *Acc. Chem. Res.*, **12** (1979) 139; (b) Für Vergleiche der M-C-Bindungsenergien in Verbindungen der 3d-, 4d-, und 5d-Metalle siehe: S.P. Nolan, C.D. Hoff, P.O. Stoutland, L.J. Newman, J.M. Buchanan, R.G. Bergman, G.K. Yang und K.S. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 3143.
- E. Singleton und H.E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.*, **22** (1983) 209.
- H. Werner, *Angew. Chem.*, **102** (1990) 1109; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29** (1990) 1077.
- H. Werner, U. Wecker, M. Schulz und S. Stahl, *Organometallics*, **10** (1991) 3278.
- S. Stahl und H. Werner, *Organometallics*, **9** (1990) 1876.
- W.D. Jones, R.P. Duttweiler Jr., F.J. Feher und E.T. Hessel, *New. J. Chem.*, **13** (1989) 725.
- M. Müller, *Dissertation*, Universität Würzburg, in Vorbereitung.
- (a) J.F. van Baar, K. Vrieze und D.J. Stufkens, *J. Organomet. Chem.*, **85** (1975) 249; (b) I. Omae, *Chem. Rev.*, **79** (1979) 287.
- U. Schubert, in K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss (Hrsg.), *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 73.