

Atome am  $\alpha$ -C-Atom des ersten Einschiebungsprodukts muß die Olefinorientierung beim zweiten Einschiebungsschritt durch einen primären kinetischen Isotopeneffekt<sup>[10]</sup> beeinflussen, wenn die  $\text{ZrCHDCH}_2\text{R}$ -Gruppe im Übergangszustand der Einschiebungsreaktion eine  $\alpha$ -agostische Verbrückung – entweder zu  $\text{Zr} \leftarrow \text{H} - \text{CD} - \text{CH}_2\text{R}$  oder zu  $\text{Zr} \leftarrow \text{D} - \text{CH} - \text{CH}_2\text{R}$  – ausbildet. Eine Bevorzugung von H- im Vergleich zu D-Atomen in der agostischen Brückenposition und eine bevorzugte *trans*-Anordnung der Alkylgruppen an der neu entstehenden C-C-Bindung würden dann zu der beobachteten, bevorzugt gleichsinnigen Orientierung von (E)-1-Deutero-1-hexen für die beiden Einschiebungsschritte führen.

Eine strikte *trans*-Anordnung der beiden Alkylgruppen und eine um  $500 - 600 \text{ J mol}^{-1}$  niedrigere Energie einer Metall-H-C gegenüber einer Metall-D-C-Verbrückung, wie sie z. B. für  $[\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}\text{CH}_2\text{D}]$  aus der temperaturabhängigen  $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebung der  $\text{CH}_2\text{D}$ -Gruppe bestimmt wurde<sup>[11]</sup>, läßt nach Schema 1 genau das beobachtete *threo/erythro*-Verhältnis von 1:1.3 erwarten. Die Aussage von Schema 1 wird weiter belegt durch die Beobachtung, daß die  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ -katalysierte Hydrodimerisierung von (Z)-1-Deutero-1-hexen das gleiche *threo/erythro*-Verhältnis ergibt, wie das (E)-Isomer. Dies belegt die chemische Äquivalenz der beiden  $\alpha$ -H/D-Positionen im ersten Einschiebungsprodukt und unterscheidet den bei dieser achiralen Katalyse auftretenden Isotopeneffekt von dem – am invertierten Diastereomerenverhältnis für (E)- und (Z)-deuteriertes Hexen erkennbaren – Stereotopieeffekt beim chiralen Katalysator 1.

Der Vorschlag, daß Olefineinschiebungen bei der Ziegler-Natta-Katalyse einen Übergangszustand mit  $\alpha$ -agostischer Verzerrung des wandernden Alkylrestes durchlaufen, geht auf Brookhart und Green<sup>[12]</sup> zurück. Die hier beschriebenen Beobachtungen sind ein erster experimenteller Beleg für einen solchen  $\alpha$ -agostischen Übergangszustand bei der Zirconocen-katalysierten Olefin-Polymerisation<sup>[13]</sup>.

### Experimentelles

(E)-1-Deutero-1-hexen: Umsetzung von 1-Hexin mit 1 Äquiv. Diisobutylaluminiumhydrid in Toluol bei  $0^\circ\text{C}$ , Spaltung mit  $\text{D}_2\text{O}$  und fraktionierende Destillation [G. Wilke, H. Müller, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 629 (1960) 222; G. Zweifel, R. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 6678]; das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Dublett von Triplets,  $\delta = 4.98$ ,  $^3J = 17.1$ ,  $^4J = 1.5 \text{ Hz}$ , 1H; symmetrisches Multiplett,  $\delta = 5.82$ , 1H [14]) zeigt (E)-1-Deutero-1-hexen als einziges Olefin. (Z)-1-Deutero-1-hexen:  $\text{H}_2\text{O}$ -Spaltung des Hydroaluminierungsproduktes von 1-Deutero-1-Hexin [G. W. Kabalka, R. J. Newton, J. Jacobus, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 1567] ( $^1\text{H-NMR}$ : Dublett,  $\delta = 4.91$ ,  $^3J = 10.4 \text{ Hz}$ ; Multiplett,  $\delta = 5.80 \text{ Hz}$ ). Beimengungen von 15%  $[\text{D}_2]\text{Hexan}$ , 10% Toluol und 5%  $[\text{D}_1]\text{Butan}$  stören weder bei der Katalysereaktion noch bei der Isolierung des Hydrodimers 2; Spuren von 1-Hexin müssen durch mehrstündigem Röhren mit lösungsmittelfreiem *n*-Butyllithium und anschließende Destillation entfernt werden.

Hydro-Dimerisierungen: 3.5 mL (33 mmol) (E)- oder (Z)-1-Deutero-1-hexen, 430 mg MAO (6.6 mmol  $\text{CH}_3\text{AlO}$ , Schering AG,  $M_r \approx 1300$ , in 4.5 mL Toluol) und 33  $\mu\text{mol}$  rac-1 oder  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$  in 0.5 mL Toluol wurden unter  $\text{N}_2$  in einen 50 mL-Autoklaven transferiert und bei  $-5^\circ\text{C}$  einem Anfangs- $\text{H}_2$ -Druck von 20 bzw. 1 atm ausgesetzt. Während 16–20 h fiel der  $\text{H}_2$ -Druck um ca. 5 atm. Nach Reaktionsabbruch mit 10 mL 1.5 M Salzsäure und Abtrennung der organischen Phase wurde 2 durch fraktionierende Destillation isoliert; ein schwaches D-NMR-Signal von 6,7-[ $\text{D}_2$ ]*n*-Dodecan ist gerade noch auflösbar vom nächstliegenden *erythro*-2-Signal.

Eingegangen am 5. Juli 1990 [Z 4051]

- [1] W. Kaminsky, K. Küpper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* 97 (1985) 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 507.  
 [2] P. Pino, P. Cioni, J. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6189; P. Pino, P. Cioni, M. Galimberti, J. Wei, N. Piccolrovazza, in: W. Kaminsky, H. Sinn (Hrsg.): *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerisation*, Springer, Berlin 1988, S. 269.

- [3] Die *re/si*-Bezeichnungen beziehen sich durchweg auf  $\text{R} \geq \text{C}_2\text{H}_5$ ; sie kehren sich für 1-deuterierte  $\alpha$ -Olefine um.  
 [4] W. Kaminsky, A. Ahlers, N. Möller-Lindenholz, *Angew. Chem. 101* (1989) 1304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1216.  
 [5] R. Waymouth, P. Pino, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 4911; P. Pino, M. Galimberti, *J. Organomet. Chem.* 370 (1989) 1.  
 [6] Bestimmt durch GC mit Toluol als innerem Standard. Unter 100 atm  $\text{H}_2$  sind die jeweiligen Ausbeuten 61%, 10% und 29%. Diese Reaktion ergibt für 2 das gleiche *threo/erythro*-Verhältnis (2.30:1) wie die Reaktion bei 20 atm  $\text{H}_2$ .  
 [7] Gemessen in  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Lösung, relativ zu  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5\text{D}) = 7.15$  auf Bruker-AMX-600- und AMX-500-NMR-Spektrometern bei 92.1 bzw. 76.8 MHz mit Breitband- $^1\text{H}$ -Entkopplung. Zuordnung des Signals bei  $\delta = 1.09$  zum *threo*- und desjenigen bei  $\delta = 1.28$  zum *erythro*-Isomer von 2 aufgrund der jeweils entsprechenden D-NMR-Verschiebungen für die *threo*- ( $\delta = 1.07$ ) und *erythro*- ( $\delta = 1.28$ ) Isomere von 2-Deutero-3-methylpentan, die durch Hydroborierung und anschließende Deuterolyse mit  $\text{CH}_3\text{COOD}$  aus den (Z)- bzw. (E)-Isomeren von 3-Methyl-2-penten erhalten wurden (siehe G. W. Kabalka, R. J. Newton, J. Jacobus, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 4185).  
 [8] Diese Reaktion liefert 35% 1-Deuteriohexan, 45–50% 2 und 15–20% Hydrotrimer und Hydrooligomere.  
 [9] L. Clawson, J. Soto, S. L. Buchwald, M. L. Steigerwald, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3377.  
 [10] Für sekundäre (z. B. sterische) Isotopeneffekte sind kleinere Werte zu erwarten; siehe beispielsweise L. Melander, W. H. Saunders, Jr.: *Reaction Rates of Isotopic Molecules*, New York 1980, S. 189.  
 [11] R. B. Calvert, J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7726.  
 [12] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) 395; M. Brookhardt, M. L. H. Green, L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* 36 (1988) 1.  
 [13] Ein ähnlicher kinetischer Isotopeneffekt aufgrund einer  $\alpha$ -CHD-Asymmetrie wurde für die Hydrocyclisierung von (E,E)-1,6-Dideutero-1,5-hexadien zu 2-Deutero-1-deuteriomethylcyclopantan beobachtet, für die ein achiraler Scandiocen-Katalysator bei  $-10^\circ\text{C}$  ein *cis/trans*-Verhältnis von 1:1.26 ergab (J. E. Bercaw, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck). In einer Untersuchung über die analoge Cyclisierung mit MAO-aktiviertem  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$  als Katalysator fanden wir ein *cis/trans*-Verhältnis von  $1.01 \pm 0.02$ , d. h. keinen Hinweis auf eine  $\alpha$ -agostische Wechselwirkung. Ein *cis/trans*-Verhältnis von 1.0 wurde auch für die  $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ -induzierte stöchiometrische Cyclisierung von  $\text{Cp}_2\text{TiCl-CHD-(CH}_2)_3\text{-CH=CH}_2$  zu  $\text{Cp}_2\text{TiCl-CH}_2\text{-CH-(CH}_2)_3\text{-CHD}$  beschrieben [9].  
 [14] Asahi Research Center: *Handbook of Proton NMR-Spektra and Data*, Vol. 2, Academic Press, London 1985, S. 115.

### Organoosmiumoxide – gezielte Synthesen und Strukturen \*\*

Von Wolfgang A. Herrmann\*, Stefan J. Eder, Paul Kiprof, Kristin Rypdal und Petra Watzlowik

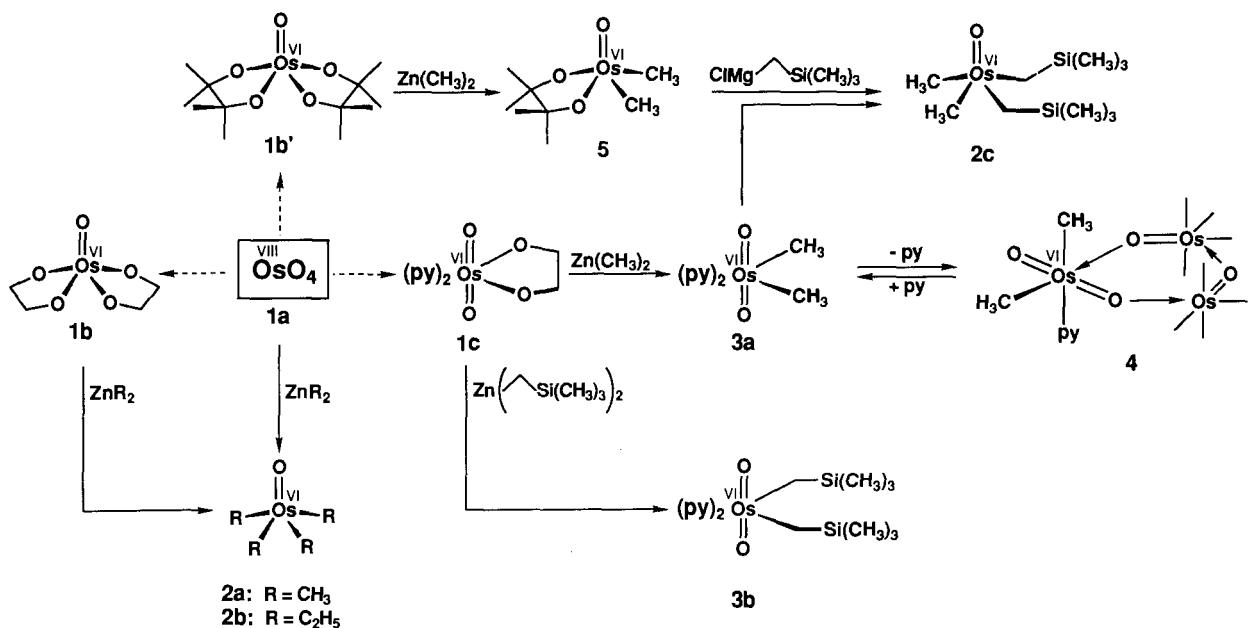
Für die wenig erschlossenen metallorganischen Oxide<sup>[11]</sup> zeichnet sich eine Anwendbarkeit in der Homogen- und Heterogenkatalyse ab. Beispiele sind Oxidation und Metathese von Olefinen sowie die Aldehyd-Olefinitierung<sup>[12]</sup>. Die Synthese von Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{R}_n\text{M}_b\text{O}_c$  war bisher meist dem Zufall überlassen, denn die gängigen Oxid- und Halogenid-Vorstufen sind wegen ihrer hohen Oxidationskraft nicht ohne Probleme alkylierbar. Eine Ausnahme ist die Methylierung von Dirheniumheptaoxid<sup>[3]</sup>, die aber schon auf das nahe verwandte Osmium-tetraoxid nicht übertragbar ist. Am Beispiel osmiumorgani-

[\*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, S. J. Eder, P. Kiprof, P. Watzlowik  
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
 Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

Dr. K. Rypdal [+]  
 Department of Chemistry, University of Oslo  
 P. O. Box 1033 Blindern, N-0315 Oslo 3 (Norwegen)

[+] Elektronenbeugungsanalyse

[\*\*] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 84. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Doktorandenstipendium für S. J. E.) und die Deutsche Forschungsgemeinschaft gefördert – 83. Mitteilung: I. A. Degnan, W. A. Herrmann, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* 123 (1990) 1347.



Schema 1. Übersicht über die Synthesen der neuen Organoosmiumoxide. Alle Verbindungen sind durch Elementaranalysen charakterisiert; weitere Daten siehe [7–9, 11, 12].

scher Oxide beschreiben wir jetzt ein einfaches, verallgemeinerungsfähiges Syntheseverfahren. Es beruht auf der selektiven Alkylierung von Glykolat-Komplexen mit Metallzentren in hohen Oxidationsstufen.

Alkylosmiumoxide nicht voraussagbarer Zusammensetzung entstehen bei der Direktalkylierung von Osmium(VIII)-oxid in schlechten Ausbeuten<sup>[4]</sup>. So erhält man das Tetramethyl(oxo)osmium(vi) **2a** nach Schema 1 bei Behandlung von  $\text{OsO}_4$  **1a** mit Dimethylzink in nur 19 % Ausbeute<sup>[4a]</sup>. Erst in diesem Jahr wurde die erste gezielte Synthese eines Tetraalkylosmiumoxids beschrieben<sup>[5]</sup>.

Setzt man hingegen **1a** zunächst mit 1,2-Ethandiol zum luftstabilen Glykolat-Komplex **1b** um (>95 % Ausb.)<sup>[6]</sup> und behandelt diesen mit Dimethylzink, so erhält man die rote, im Vakuum unzersetzt sublimierbare Methylverbindung **2a** in 60 % Ausbeute<sup>[7a]</sup>. **2a**, das bisher einfachste Alkylosmiumoxid, hat im Dampfzustand eine quadratisch-pyramidalen Molekülstruktur der Symmetrie  $C_4$  (Abb. 1). Es ist

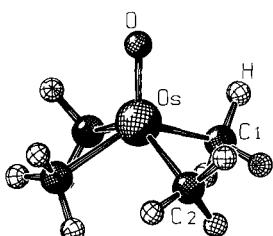


Abb. 1. Durch Elektronenbeugung ermittelte Struktur von Tetramethyl(oxo)osmium(vi) in der Gasphase. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Os-C 209.6(3), C-H 111.0(4), Os-O 168.1(4), C1-Os-C2 81.8(4), C1/C2/C3/C4-Os-C 112.2(5), Os-C-H 109(1), O-Os-C-H 24(8).

oxidations- und reduktionsresistent: Die cyclovoltammetrischen Halbstufenpotentiale liegen bei 2.2 V (irreversibel) bzw. –1.58 V (reversibel) vs. Ag/AgCl in Acetonitril. Diethylzink ergibt mit **1a** die Ethylverbindung **2b**, die sich im Festzustand ab –60 °C zersetzt und bei Raumtemperatur bevorzugt *n*-Butan, Ethan und Ethylen abspaltet<sup>[7b]</sup>.

Das Syntheseprinzip – Austausch eines Glykolat-Chelatliganden gegen zwei Alkylgruppen R – lässt sich auf den Komplex **1c** sinngemäß anwenden: Nach Schema 1 erhält man in 55 % Ausbeute die Dimethylosmium(vi)-Verbindung **3a**<sup>[8a]</sup>, die im Kristall eine nahezu unverzerrt oktaedrische Molekülstruktur mit *trans*-ständigen Oxo- und *cis*-ständigen Methylgruppen aufweist (Abb. 2). **3a** ist gegen Alkylzink-

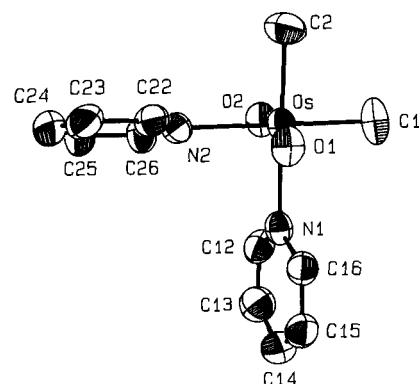


Abb. 2. Molekülstruktur von Dimethyl(dioxo)[bis(pyridin)]osmium(vi) **3a** im Kristall (ORTEP-Darstellung ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Os-O1 172.3(3), Os-O2 171.5(3), Os-C1 207.8(6), Os-C2 208.4(6), Os-N1 232.8(5), Os-N2 233.2(4); O1-Os-O2 164.8(2), C1-Os-C2 87.3(2), N1-Os-N2 88.9(1)<sup>[13]</sup>.

Verbindungen resistent, lässt sich aber mit dem Grignard-Reagens  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$  *redoxneutral* unter Erhaltung der *cis*-Konfiguration (!) glatt zu **2c** alkylieren (70 % Ausb.)<sup>[9]</sup>. Organometalloxide mit unterschiedlichen Alkylliganden werden auf diese Weise erstmals gezielt und stereoselektiv zugänglich. Mit Bis(trimethylsilylmethyl)zink ergibt **1c** den Komplex **3b**<sup>[8b]</sup> (Schema 1), der ebenfalls röntgenstrukturanalytisch charakterisiert wurde<sup>[10]</sup>.

**3a** verliert im Vakuum ein Moläquivalent Pyridin, und es resultiert der formal fünffach koordinierte Komplex  $[\text{OsO}_2(\text{CH}_3)_2(\text{py})]$ , der im Festzustand eine dreikernige, am

Osmium oktaedrisch koordinierte Verbindung **4** gleicher Summenformel bildet (45 % Ausb.). Die Kristallstruktur (Abb. 3) ist insofern ungewöhnlich, als ein unsymmetrischer, nahezu planarer Os<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-Sechsring vorliegt, der durch O → Os-Donorbindungen zusammengehalten wird<sup>[11]</sup>. Diese Bindungen stabilisieren allerdings lediglich die Festkörperstruktur. Sie sind so schwach, daß selbst in Chloroform und Benzol die Monomere vorliegen (Dampfdruckosmometrie). Durch Pyridin-Zusatz läßt sich **4** wieder in **3a** überführen.

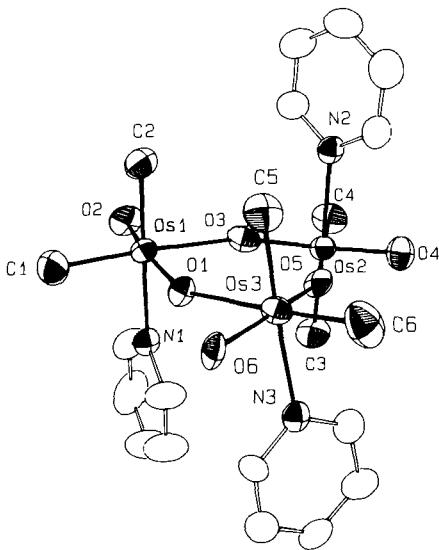


Abb. 3. Struktur des trimeren Dimethyl(dioxo)(pyridin)osmiums (vi) **4** im Kristall (ORTEP-Darstellung ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^{\circ}$ ]: Os1-O1 173.5(3), Os1-O2 171.7(4), Os1-O3 231.2(4), Os3-O1 244.5(4), Os1-N1 232.4(6), Os1-C1 203.3(8), Os1-C2 207.0(7), O1-Os1-O2 164.3(2), C1-Os1-C2 89.1(3), O1-Os1-O3 81.9(2), Os1-O1-Os3 153.1(3)[13].

Die Selektivität der Alkylierung läßt sich über die Konstitution der Glykol-Liganden steuern: Der sperrigere Bispinakolat-Komplex **1b'** ergibt mit Zn(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 55 % Ausbeute die Dimethylverbindung **5**<sup>[12]</sup>, die ebenfalls durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde<sup>[10]</sup>; der zweite Chelatligand ist hier erst mit Grignard-Reagentien austauschbar (Schema 1). Dies ist ein zweiter Weg zu gemischtaalkylierten Osmiumoxiden.

Die Glykolat-Derivatisierung – gegebenenfalls unter *Reduktion* (Schema 1) – hat sich als vorteilhaft bei der gezielten Synthese von Alkyl(oxo)-Komplexen des Osmiums in mittleren und hohen Oxidationsstufen erwiesen. Sie ist den bisher praktizierten Methoden hinsichtlich Ausbeute und Selektivität überlegen und verallgemeinerungsfähig<sup>[14]</sup>.

Eingegangen am 26. Juli 1990 [Z 4095]

CAS-Registry-Nummern:

**1a**, 20816-12-0; **1b**, 54260-55-8; **1b'**, 52782-38-4; **1c**, 39019-05-1; **2a**, 130149-61-0; **2b**, 130149-63-2; **2c**, 130149-64-3; **3a**, 130149-65-4; **3b**, 130149-67-6; **4**, 130149-66-5; **5**, 130149-62-1.

- [1] Zusammenfassungen: a) F. Bottomley, L. Sutin, *Adv. Organomet. Chem.* 28 (1988) 339; b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. 100* (1988) 1269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1297.  
 [2] W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 382 (1990) 1, zit. Lit.  
 [3] W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, W. Wagner, *Angew. Chem. 100* (1988) 420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 394.  
 [4] a) A. S. Alves, D. S. Moore, R. A. Andersen, G. Wilkinson, *Polyhedron 1* (1982) 83; b) R. P. Tooze, P. Stavropoulos, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1139; c) P.

Stavropoulos, P. G. Edwards, T. Behling, G. Wilkinson, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 169; d) P. Stavropoulos, P. D. Savage, R. P. Tooze, G. Wilkinson, B. Hussain, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, *ibid.* 1987, 557; e) C. J. Longley, P. D. Savage, G. Wilkinson, B. Hussain, M. B. Hursthouse, *Polyhedron 7* (1988) 1079; f) K. Mertis, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1488; g) S. J. Eder, *Diplomarbeit*, Technische Universität München 1989.

- [5] [OsO(CH<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] hat eine zu **2a** analoge Struktur und entsteht in 54 % Ausbeute aus [OsO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>[2b]</sup>; R. W. Marshman, W. S. Bigham, S. R. Wilson, P. A. Sharpe, *Organometallics 9* (1990) 1341.  
 [6] a) R. J. Collin, J. Jones, W. P. Griffith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 1094; b) R. Criegee, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 522 (1936) 75; c) R. Criegee, B. Marchand, B. Wannowius, *ibid.* 550 (1942) 99.  
 [7] a) **2a**: rote Nadeln durch Sublimation im Hochvakuum an einen Kühlfinger (0 °C), Fp = 74 °C. IR [cm<sup>-1</sup>] v(OsO) = 1013 vs (CS<sub>2</sub>), 994 vs, br (KBr); <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, [D<sub>6</sub>]Toluol, 20 °C): δ = 2.74 (s); <sup>13</sup>C-NMR (67.9 MHz, [D<sub>6</sub>]Toluol, 20 °C): δ = 23.91; EI-MS (70 eV, <sup>192</sup>Os): Molekül-Ion bei m/z 268 (M<sup>+</sup>, 16 %); <sup>17</sup>O-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C, Standard externes H<sub>2</sub>O): δ = 512. b) **2b**: orange, bei -78 °C haltbare Kristalle; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 4.03 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3 Hz, 8H; CH<sub>2</sub>), 1.51 (t, 12H; CH<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-NMR (100.5 Hz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 40.30 (CH<sub>3</sub>), 20.29 (CH<sub>3</sub>); CI-MS (<sup>192</sup>Os): m/z 324 (M<sup>+</sup>, 41 %).  
 [8] a) **3a**: luftstabile Kristalle, Fp ≈ 135 °C. Aus CS<sub>2</sub>-Lösung (-25 °C) rotbraune Quadere mit den Abmessungen 0.64 × 0.38 × 0.36 mm; systematische Auslösungen: *h*0*l* (*l* = 2*n* + 1); 0*k*0 (*k* = 2*n* + 1); Raumgruppe: monoklin, *P*<sub>2</sub>/*c* (Nr. 14); Gitterkonstanten nach Kleinst-Quadrat-Verfeinerung aus 25 Reflexlagen bei hohen Beugungswinkel: *a* = 674.0(1), *b* = 1479.4(2), *c* = 1355.1(2) pm,  $\beta$  = 92.27 (<1) $^{\circ}$ , *V* = 1350 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>; Summenformel: C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Os (410.5); *Z* = 4; *F*<sub>000</sub> = 776;  $\rho_{\text{ber}}$  = 2.02 g cm<sup>-3</sup>; Gerät: Enraf-Nonius CAD-4, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda$  = 71.073 pm), Graphit-Monochromator; *T* = 23 ± 3 °C; Meßbereich: 1.0 <  $\theta$  < 25.0 $^{\circ}$ ;  $\omega$ -Scan; Scanbreite: (1.00 + 0.30 tan $\theta$ ) ± 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung; *t*(max): 60 s; 2695 gemessene Reflexe ( $\pm$  *h*, *k*, *l*), 2082 unabhängige Reflexe, 237 Reflexe mit *I* > 2.0  $\sigma$ (*I*) unterdrückt; 155 Parameter nach Vollmatrix-Kleinste-Quadrat-Methode verfeinert; *R* =  $\sum |F_0| - |F_c| / \sum |F_0|$  = 0.035; *R*<sub>w</sub> =  $[\sum w(|F_0| - |F_c|)^2] / \sum w |F_0|^2$ <sup>1/2</sup> = 0.030; GOF =  $[\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / (NO-NV)]^{1/2}$  = 2.964 mit *w* = 1/ $\sigma^2(F_0)$ ; Strukturlösung: Patterson-Methode, Differenz-Fourier-Technik; empirische Absorptionskorrektur,  $\mu$  = 94.5 cm<sup>-1</sup>, neun Reflexe; keine Zersetzung; Extinktion:  $\epsilon$  = 0.2525 × 10<sup>-6</sup>, korrigiert; Wasserstofflagen in idealer Geometrie berechnet (*d*(C-H) = 95 pm) und mit pro C-Atom kollektivem isotropen Temperaturfaktor in die Berechnung der Strukturfaktoren einbezogen, aber nicht verfeinert. Anomale Dispersion wurde berücksichtigt. Shift/Err < 0.01 im letzten Verfeinerungscyclus; Restelektronendichte: +1.10 e<sub>0</sub> Å<sup>-3</sup> in 99 pm, und -1.10 e<sub>0</sub> Å<sup>-3</sup> in 104 pm Abstand vom Osmiumatom. - IR (CS<sub>2</sub>) [cm<sup>-1</sup>] v(OsO) = 866 vs; <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = 3.92 (s, 6H; CH<sub>3</sub>), 8.84 (m, 4H; CH), 6.79 (m, 2H; CH); <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ = -7.37 (q, <sup>1</sup>J(C,H) = 130 Hz; CH<sub>3</sub>), 147.24 (o), 138.20 (p), 124.15 (m); <sup>17</sup>O-NMR (54.2 MHz, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N, 20 °C, Standard externes H<sub>2</sub>O): δ = 617. - b) **3b**: braune Kristalle. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): δ = -0.07 (s, 18H; CH<sub>3</sub>), 4.14 (s, 4H; CH<sub>2</sub>), 8.58, 7.40 (2m, 2 × 4H; CH), 7.80 (m, 2H; CH); <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR (100.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): δ = 0.34 (CH<sub>3</sub>), 4.11 (CH<sub>2</sub>), 124.6, 138.4, 148.3 (CH).  
 [9] **2c**: braunes Öl. IR [cm<sup>-1</sup>] (CS<sub>2</sub>): v(OsO) = 1005 vs; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 4.10 (d, <sup>2</sup>J(H,H) = 7.9 Hz; 2H; CH<sub>2</sub>), 3.45 (d, <sup>2</sup>J(H,H) = 7.3 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>), 2.99 (s, 6H; OsCH<sub>3</sub>), 0.09 (s, 18H; SiCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ = 40.81 (t, <sup>1</sup>J(C,H) = 124 Hz; CH<sub>2</sub>), 24.86 (q, <sup>1</sup>J(C,H) = 132 Hz; OsCH<sub>3</sub>), 1.11 (t, <sup>1</sup>J(C,H) = 119 Hz; SiCH<sub>3</sub>); EI-MS (70 eV, <sup>192</sup>Os): m/z 412 (M<sup>+</sup>, 7%).  
 [10] W. A. Herrmann, P. Kiprof, unveröffentlichte Ergebnisse 1990.  
 [11] **4**: schwarze, luftstabile Kristalle, Fp = 83 °C; durch Sublimation bei 80 °C/ ca. 10<sup>-3</sup> Torr wurden rotbraune Prismen der Abmessungen 0.38 × 0.26 × 0.20 mm erhalten; keine systematischen Auslösungen; Raumgruppe: triklin, *P*<sub>1</sub> (Nr. 2); Gitterkonstanten nach Kleinst-Quadrat-Verfeinerung aus 25 Reflexlagen bei hohen Beugungswinkel: *a* = 972.6(1), *b* = 1090.9(1), *c* = 1415.0(1) pm,  $\alpha$  = 85.03 (<1),  $\beta$  = 76.41(1),  $\gamma$  = 67.71(1) $^{\circ}$ ; *V* = 1350 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>; Summenformel: C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Os<sub>3</sub> (994.1); *Z* = 2; *F*<sub>000</sub> = 912;  $\rho_{\text{ber}}$  = 2.44 g cm<sup>-3</sup>; Gerät: Enraf-Nonius CAD-4, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda$  = 71.073 pm), Graphit-Monochromator; *T* = 23 ± 3 °C; Meßbereich: 1.0 <  $\theta$  < 25.0 $^{\circ}$ ;  $\omega$ -Scan; Scanbreite: (0.90 + 0.30 tan $\theta$ ) ± 25 % vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung; *t*(max): 60 s; 5028 gemessene Reflexe (-*h*, ±*k*, ±*l*), 4394 unabhängige Reflexe, 4394 Reflexe mit *I* > 0.0  $\sigma$ (*I*) benutzt; 299 Parameter nach Vollmatrix-Kleinste-Quadrat-Methode verfeinert; *R* =  $\sum |F_0| - |F_c| / \sum |F_0|$  = 0.048; *R*<sub>w</sub> =  $[\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w |F_0|^2]^{1/2}$  = 0.042; GOF =  $[\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / (NO-NV)]^{1/2}$  = 3.951 mit *w* = 1/ $\sigma^2(F_0)$ . Strukturlösung Patterson-Methode, Differenz-Fourier-Technik; empirische Absorptionskorrektur,  $\mu$  = 141.5 cm<sup>-1</sup>, acht Reflexe. Zersetzung: in 77.3 h – 18.9 % für drei Kontrollreflexe, isotrop korrigiert; Extinktion:  $\epsilon$  = 0.3526 · 10<sup>-6</sup>, korrigiert; Wasserstofflagen in idealer Geometrie berechnet (*d*(C-H) = 95 pm) und mit pro C-Atom kollektivem isotropen Temperaturfaktor in die Berechnung der Strukturfaktoren einbezogen, aber nicht verfeinert. Anomale Dispersion wurde berücksichtigt. Shift/

Err: < 0.01 im letzten Verfeinerungscyclus; Restelektronendichte: +2.58 e<sub>0</sub> Å<sup>-3</sup> in 85 pm und -2.77 e<sub>0</sub> Å<sup>-3</sup> in 91 pm Abstand vom Osmiumatom. - IR [cm<sup>-1</sup>]:  $\nu$ (OsO) = 904 vs (CS<sub>2</sub>), 868 vs (KBr); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 3.91 (s, 6H; CH<sub>3</sub>), 8.35 (m, 2H; CH), 6.79 (m, 1H; CH), 6.51 (m, 2H; CH); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = -10.74 (CH<sub>3</sub>), 124.6, 139.0, 147.1 (CH); <sup>17</sup>O-NMR (54.2 MHz, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 20 °C, Standard externes H<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 745; FD-MS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, <sup>192</sup>Os): *m/z* 333 (Monomer; ref. Int. 11%).

[12] 5: rote Kristalle, Zers. ab ca. 150 °C, sublimierbar bei 50 °C/760 Torr. IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]:  $\nu$ (OsO, term.) = 950 vs,  $\nu$ (OsO, Ester) = 634 m; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 0.93 (s, 6H; CCH<sub>3</sub>), 1.27 (s, 6H; CCH<sub>3</sub>), 3.87 (s, 6H; OsCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  = 18.28 (OsCH<sub>3</sub>), 24.63 (CCH<sub>3</sub>), 25.80 (CCH<sub>3</sub>), 90.94 (CCH<sub>3</sub>); <sup>17</sup>O-NMR (54.2 MHz, Pentan, 20 °C, Standard externes H<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 675; EI-MS (70 eV, <sup>192</sup>Os): *m/z* (M<sup>+</sup>, 5%).

[13] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen von 3a und 4 können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54862, der Autoren und Zeitschriftenzitate angefordert werden.

[14] So lassen sich von CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub> abgeleitete Glykolat-Komplexe analog synthetisieren und alkylieren: W. A. Herrmann, P. Watzlowik, unveröffentlicht.

## Neuartige Metalleinschlußverbindungen \*\*

Von John S. Bartlett, James F. Costello, Shrock Mehani, S. Ramdas, Alexandra M. Z. Slawin, J. Fraser Stoddart\* und David J. Williams

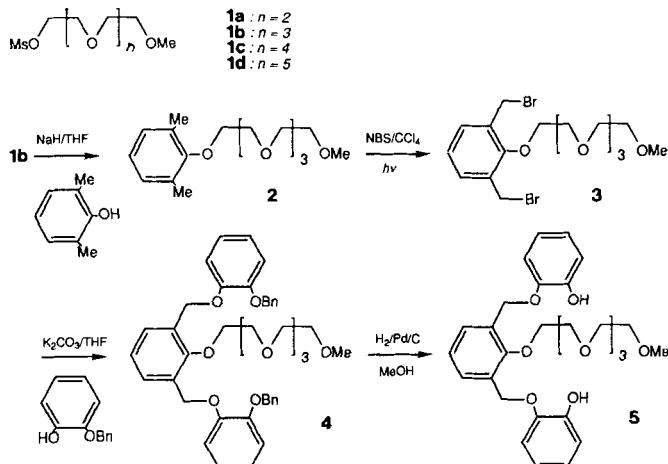
Hoch geordnete im Labor hergestellte Moleküle wie Makrocyclen<sup>[1]</sup>, überbrückte Polymakrocyclen<sup>[2]</sup> und Cyclophane<sup>[3]</sup> sind von besonderem Interesse für die Untersuchung nichtkovalenter bindender Wechselwirkungen in supramolekularen Systemen<sup>[4]</sup>. Die acyclischen Analoga dieser Verbindungen haben dagegen nur geringe Beachtung gefunden, da man sie als für den Erkennungsvorgang zu wenig präorganisiert<sup>[5]</sup> ansah. Trotzdem hat die Erforschung nichtcyclischer Wirtmoleküle elegante<sup>[6–10]</sup> und spektakuläre<sup>[11]</sup> Beispiele für die Komplexierungsfähigkeiten dieser Systeme hervorgebracht. Frühere Untersuchungen<sup>[12]</sup> über den Einschluß von Alkalimetall-Ionen durch funktionalisierte acyclische Oligoether<sup>[13]</sup> haben uns dazu ermutigt, diesen Ansatz aufzugeben, um Liganden zu entwickeln<sup>[14]</sup>, die Erdalkalimetall-Dikationen schnell (Kinetik) und selektiv (Thermodynamik) komplexieren können<sup>[15]</sup>. Ausgangspunkt unserer Überlegungen war, daß der Einbau einer Oligoetherkette und eines Paares nucleophiler „Zangen“ in ein acyclisches Molekülgerüst zu einer neuen Klasse von Liganden führen könnte, die geeignet wären, schnell und selektiv stabile, „Skorpion“-artige<sup>[16]</sup> Chelate mit Dikationen zu bilden.

[\*] Dr. J. F. Stoddart, J. F. Costello  
Department of Chemistry, The University  
GB-Sheffield S3 7HF (Großbritannien)

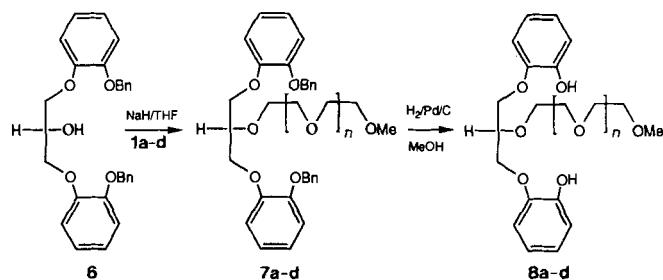
Dr. J. S. Bartlett  
Belgrave House  
BP Chemicals  
GB-London SW1W OSU (Großbritannien)  
A. M. Z. Slawin, Dr. D. J. Williams  
Chemical Crystallography Laboratory  
Department of Chemistry, Imperial College  
GB-London SW7 2AY (Großbritannien)  
Dr. S. Mehani, Dr. S. Ramdas  
Sunbury Research Centre  
BP Research  
GB-Middlesex TW16 7LN (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch einen SERC CASE Award und durch BP Chemicals Ltd., Großbritannien, gefördert.

Wir berichten nun über die Synthese einer Reihe von Skorpion-artigen Liganden für den Einschluß von Metall-Ionen und über die Art ihrer Wechselwirkung mit dem Metall-Ion in Lösung und im festen Zustand. Erste Zielmoleküle waren die Verbindungen 4 und 7b, die ein planares bzw. tetraedrisches Zentrum mit drei Armen aufweisen. Wichtige Zwischenstufen bei der Synthese Skorpion-artiger Liganden wie 5 und 8a–d sind die mesylierten Monomethylether 1a–d<sup>[17]</sup>.



Die Umsetzung von 1b mit Natrium-2,6-dimethylphenoxid ergibt Verbindung 2, welche durch Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) und Reaktion mit Kalium-*o*-benzyloxyphenoxid in 4, den Dibenzylether von 5, überführt wird. Setzt man die Mesyleate 1a–d mit dem Natriumalkoholat von 6<sup>[18]</sup> um, so erhält man die Produkte 7a–d, die Benzylether der Verbindungen 8a–d.



<sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe 4 · Ba(SCN)<sub>2</sub> und 7b · Ba(SCN)<sub>2</sub> in [D<sub>6</sub>]Aceton lieferten eindeutige Hinweise auf den Einschluß der Ba<sup>2+</sup>-Ionen. Es werden deutliche durch das Metall-Ion induzierte Tieffeldverschiebungen beobachtet, die zur Trennung und Vereinfachung einiger Spinsysteme führen. Am auffälligsten sind diese Veränderungen bei den Protonen der Catechol-Reste von 7b und 4 (besonders die Protonen *ortho* zum Sauerstoff-Substituenten erfahren eine deutliche Tieffeldverschiebung von  $\Delta\delta \approx 0.20$ ) und bei den Protonen des Glycerin-Teils von 7b (hier weisen die Methylenprotonen und das Methinproton  $\Delta\delta$ -Werte von ca. 0.25 bzw. 0.10 auf). Es ist offensichtlich, daß viele der Sauerstoffatome des Liganden an der Koordination des Metall-Ions beteiligt sind.

Tabelle 1 enthält unter anderem die relativen Affinitäten von 4 und 7b zu Alkali- und Erdalkalimetallpikraten<sup>[19]</sup>. Es ist deutlich zu erkennen, daß 7b und 4 eine Größenselektivi-