

Fünf- und sechsfach koordinierte Vinylruthenium- und -osmium-Komplexe durch Alkin-Insertion in Hydridometall-Vorstufen

Helmut Werner^a, Uwe Meyer^a, Karl Peters^b und Hans Georg von Schnerring^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart

Eingegangen am 25. April 1989

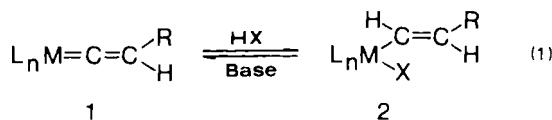
Key Words: Alkyne insertion / Chelating vinyl ligands / Vinyl metal complexes

Die Carbonyl(hydrido)-Komplexe $MHCl(CO)[PMe(tBu)_2]_2$ (3; M = Ru; 4; M = Os) reagieren in hoher Ausbeute mit Alkinen $RC\equiv CH$ (R = H, Me, Ph) unter Insertion zu den fünffach koordinierten Vinylmetall-Verbindungen $M(E-CH=CHR)Cl(CO)[PMe(tBu)_2]_2$ (**5–10**). Auf ähnliche Weise werden bei Verwendung von $MHCl(CO)(PiPr_3)_2$ (**11, 12**) und $RuHCl(CO)(PPPh_3)_3$ (**15**) als Ausgangsstoffen die Komplexe $M(E-CH=CHMe)Cl(CO)(PiPr_3)_2$ (**13, 14**) und $Ru(E-CH=CHR)Cl(CO)(PPPh_3)_2$ (**16, 17**) erhalten. Die Reaktionen von **3, 4** und **12** mit $HC\equiv CCO_2Me$ führen ebenfalls zur Bildung von Vinylmetall-Verbindungen, in denen die CO_2Me -Gruppe entweder an das α - oder β -Kohlenstoff-Atom des Vinyl-Liganden gebunden ist. Die Kristallstruktur von $Os[C(=CH_2)-C(OMe)=O]Cl(CO)[PMe(tBu)_2]_2$ (**18**) wurde bestimmt. $Os(E-CH=CHCO_2Me)Cl(CO)(PiPr_3)_2$ (**22**) lagert sich in Lösung quantitativ in das Z-Isomere um, das eine chelatartig gebundene Vinyl-Gruppe enthält. Die Hydrido- (**3, 4**) und die Vinylmetall-Verbindungen **5–10, 13, 16** und **31** reagieren mit Liganden L (CO, CNMe, CNCH₂Ph und PMe₃) zu den entsprechenden oktaedrischen Ruthenium- und Osmium-Komplexen **25–30** und **32–39**. Die Darstellung von $[Ru(E-CH=CHPh)(CO)_3(PiPr_3)_2]PF_6$ (**41**) wird auch beschrieben.

Five- and Six-Coordinate Vinyl-Ruthenium and -Osmium Complexes by Alkyne Insertion from Hydrido-Metal Precursors

The carbonyl-hydrido complexes $MHCl(CO)[PMe(tBu)_2]_2$ (3; M = Ru; 4; M = Os) react with alkynes $RC\equiv CH$ (R = H, Me, Ph) by insertion to give the five-coordinate vinyl-metal compounds $M(E-CH=CHR)Cl(CO)[PMe(tBu)_2]_2$ (**5–10**) in high yield. Using $MHCl(CO)(PiPr_3)_2$ (**11, 12**) and $RuHCl(CO)(PPPh_3)_3$ (**15**) as starting materials, the complexes $M(E-CH=CHMe)Cl(CO)(PiPr_3)_2$ (**13, 14**) and $Ru(E-CH=CHR)Cl(CO)(PPPh_3)_2$ (**16; R = Ph; 17; R = H**) are similarly prepared. The reactions of **3, 4**, and **12** with $HC\equiv CCO_2Me$ also lead to the formation of vinyl-metal compounds in which the CO_2Me group is either bound to the α or the β carbon atom of the vinyl ligand. The X-ray crystal structure of $Os[C(=CH_2)-C(OMe)=O]Cl(CO)[PMe(tBu)_2]_2$ (**18**) has been determined. In solution, $Os(E-CH=CHCO_2Me)Cl(CO)(PiPr_3)_2$ (**22**) rearranges quantitatively to form the Z isomer **24** in which the vinyl group behaves as a chelating ligand. The hydrido complexes **3, 4**, and the vinyl-metal compounds **5–10, 13, 16**, and **31** react with L (CO, CNMe, CNCH₂Ph and PMe₃) to give the corresponding octahedral ruthenium and osmium derivatives **25–30** and **32–39** in almost quantitative yields. The ionic complex $[Ru(E-CH=CHPh)(CO)_3(PiPr_3)_2]PF_6$ (**41**) has also been prepared.

Im Zusammenhang mit Studien über Vinyliden-Metallkomplexe (oder „Metalla-allene“) hatten wir kürzlich gefunden, daß Neutralverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $L_nM-(=C=CHR)$ (**1**) mit Brönsted-Säuren HX (X = Cl, I, CF₃CO₂) bereitwillig zu entsprechenden cis-konfigurierten Halogeno(vinyl)- bzw. Trifluoracetato(vinyl)-Komplexen **2** reagieren¹⁾. Mit starken Basen läßt sich der in Gl. 1 gezeigte Vorgang umkehren, was z. B. die Darstellung zahlreicher Vinylidenosmium-Verbindungen (Ar)-Os(=C=CHR)(PR₃) (Ar = C₆H₅^{2,3)}, 1,3,5-Me₃C₆H₃⁴⁾) ermöglicht.



Ein alternativer Syntheseweg für Vinyl-Komplexe des Typs **2** besteht in der Insertion eines 1-Alkins $RC\equiv CH$ in die M–H-Bindung einer Hydrido(halogeno)- oder Hydrido(carboxylato)-Verbindung, von denen vor allem für M = Ru schon mehrere Vertreter in der Literatur beschrieben sind⁵⁾. Bei Versuchen zur Darstellung von Triisopropylphosphoranruthenium- und -osmium-Komplexen hatten wir vor einigen Jahren beobachtet, daß aus $RuCl_3 \cdot aq$ bzw.

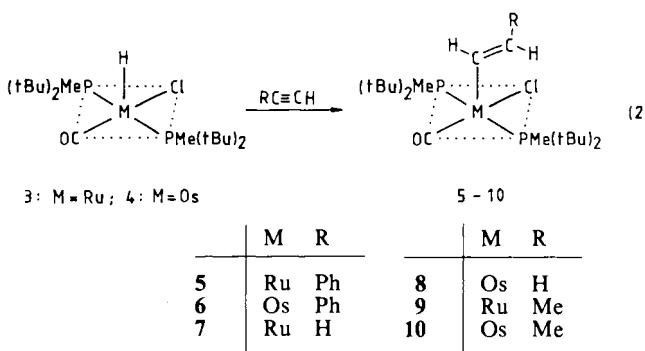
$OsCl_3 \cdot aq$ und $PiPr_3$ in alkoholischen Solvenzien direkt – d. h. ohne Zugabe eines Hydrid-Reagenzes – die Verbindungen $RuHCl(CO)(PiPr_3)_2$ und $OsHCl(CO)(PiPr_3)_2$ entstehen⁶⁾. Diese reagieren mit CO, CNMe und Olefinen zu entsprechend sechsfach koordinierten Komplexen $MHCl(CO)(PiPr_3)_2(L)$ ⁶⁾, mit Acetylen und Phenylacetylen $RC\equiv CH$ (R = H, Ph) jedoch unter Insertion⁷⁾. Nachdem durch die Arbeiten von Shaw⁸⁾ und von uns⁹⁾ auch die zu $MHCl(CO)(PiPr_3)_2$ analogen Di-*tert*-butylmethylphosphan-Verbindungen $MHCl(CO)[PMe(tBu)_2]_2$ (**3, 4**) bekannt waren, wollten wir herausfinden, wie diese mit 1-Alkinen $RC\equiv CH$ reagieren und wie sich die zu erwartenden Produkte $M(CH=CHR)Cl(CO)[PMe(tBu)_2]_2$ gegenüber Brönsted- und Lewis-Basen verhalten. Neben den bei den schon durchgeführten Reaktivitätsstudien⁷⁾ von $RuHCl(CO)(PiPr_3)_2$ und $OsHCl(CO)(PiPr_3)_2$ verwendeten Alkinen $RC\equiv CH$ mit R = H und Ph sollten auch solche mit elektronenziehenden Substituenten, z. B. mit R = CO₂Me, eingesetzt werden, da es uns interessierte, welchen Einfluß die Art von R auf die Stereochemie der C=C-Bindung des Vinyl-Komplexes hat. Nach Arbeiten von Clark¹⁰⁾ und Bergman¹¹⁾ kann man davon ausgehen, daß ein direkter Zusammenhang zwischen der Konfiguration der Vinyl-Gruppe und der Polarität der Metall-Hydrid- bzw. C≡C-Bin-

dung besteht und aus der Stereochemie auch Rückschlüsse auf den Mechanismus der Insertion gezogen werden können.

Darstellung der Alkenyl-Komplexe

$M(E\text{-CH}=\text{CHR})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2$ ($R = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$)

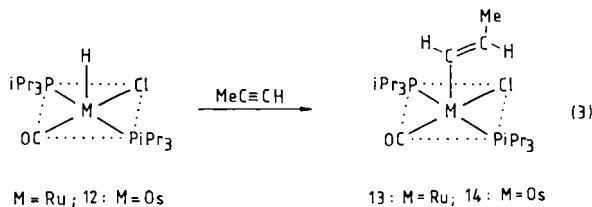
Die Hydrido(chloro)ruthenium(II)- und -osmium(II)-Verbindungen **3** und **4** reagieren mit Acetylen, Propin und Phenylacetylen problemlos unter Insertion zu den Vinyl-Komplexen **5–10** (Gl. 2). Die in hohen Ausbeuten (75–95%) gebildeten Produkte sind tiefblaue, in fester Form nur wenig oxidationsempfindliche Feststoffe, die in den meisten organischen Solventien gut löslich sind. Die Darstellung der Osmium-Verbindungen **6**, **8** und **10** war bereits kürzlich von uns im Zusammenhang mit Studien zur selektiven katalytischen Hydrierung von Alkinen mit **4** als Katalysator erwähnt worden¹²⁾. Überraschenderweise ist *tert*-Butylacetylen gegenüber **3** und **4** bei Raumtemperatur völlig inert, was vermutlich auf sterische Einflüsse zurückzuführen ist.



Der in Gl. 2 gezeigte Strukturvorschlag für die Verbindungen **5–10** stimmt mit den spektroskopischen Daten sehr gut überein. Die Tatsache, daß in den ^{31}P -NMR-Spektren (siehe Exp. Teil) jeweils nur ein Singulett auftritt und in den ^1H -NMR-Spektren (siehe Tab. 1) für die diastereotopen *tert*-Butyl-Protonen zwei Signale beobachtet werden, läßt an der Äquivalenz der beiden Phosphan-Liganden keinen Zweifel.

Diese Aussage trifft auch für die aus $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2$ (**11**) und $\text{OsHCl}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2$ (**12**) hergestellten Propenyl-

Verbindungen **13** und **14** (siehe Gl. 3) zu. Für die *trans*-Stellung der beiden Substituenten an der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung sowohl in **5–10** als auch in **13** und **14** spricht die relativ große HH-Kopplung der Protonen am α - und β -C-Atom, die mit 13–14 Hz wesentlich größer als bei einer *cis*-Stellung ist¹³⁾. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **9** (genaue Angaben siehe Exp. Teil) findet man die Signale für die Vinyl-Kohlenstoff-Atome bei $\delta = 125.48$ und 142.87, wobei das letztere, das eine PC-Kopplung von ca. 10 Hz aufweist, dem α -C-Atom zuzuordnen ist. Für den zu **14** analogen Komplex $\text{Os}(E\text{-CH}=\text{CHPh})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2$ liegt eine Kristallstrukturanalyse vor⁷⁾.



11 : M = Ru ; 12 : M = Os

13 : M = Ru ; 14 : M = Os

Zum Bildungsmechanismus der Komplexe **5–10** und **13**, **14** nehmen wir an, daß durch Addition des Alkins an die freie Koordinationsstelle der Hydrido-Verbindungen **3**, **4** und **11**, **12** primär eine sechsfach koordinierte Zwischenstufe entsteht, in der sich der Alkin- und der Hydrid-Ligand in *trans*-Stellung befinden. Diese Zwischenstufe lagert sich vermutlich sehr rasch in das *cis*-Isomere um. Bei Untersuchungen über die katalytische Hydrierung von Alkinen mit **12** als Katalysator konnten wir kürzlich einen Komplex der Zusammensetzung $\text{trans-OsH}[\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2]\text{Cl}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2$ isolieren und das entsprechende *cis*-Isomere als weitere Vorstufe ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisen¹²⁾. Aus dieser Vorstufe erfolgt die Insertion wahrscheinlich über einen Vierzentren-Übergangszustand¹⁴⁾, wobei sich bei der Bildung der Komplexe **5–10** und **13**, **14** die Gruppierungen $\text{MCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2$ und CR in gegenüberliegenden Positionen befinden.

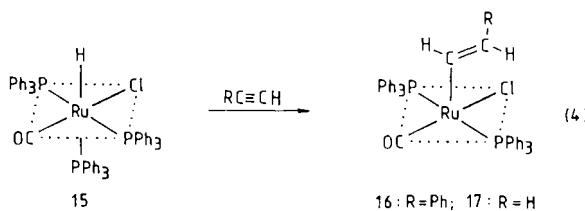
Zum Vergleich mit den Verbindungen **5** und **7** wurden ausgehend von $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (**15**) und Acetylen bzw. Phenylacetylen auch die Komplexe **16** und **17** synthetisiert

Tab. 1. ^1H -NMR-Daten der Komplexe **5**, **7**, **9**, **13** und **17** (in C_6D_6 ; 90 MHz, δ in ppm, TMS int.; J und N in Hz)

Komplex	$\delta(\text{PCH}_3)$	N	$\delta(\text{P}-\text{C}-\text{CH}_3)$	N	$\delta(\text{H}^1)^a)$	$J(\text{PH})$	$J(\text{HH})$	$\delta(\text{H}^2)^a)$	$J(\text{PH})$	$J(\text{HH})$	$\delta(\text{R})^b)$
5	1.50 (vt)	6.0	1.33 (vt) 1.36 (vt)	12.0 12.0	8.63 (dt)	1.0	13.0	5.73 (dt)	1.0	13.0	7.14 (m)
7	1.50 (vt)	6.5	1.30 (vt) 1.36 (vt)	12.5 12.5	7.80 (ddt)	1.0	14.0; 7.0	4.63 (dt) ^{c)}	2.0	14.0	5.00 (ddt) ^{d)}
9	1.33 (vt)	6.5	1.19 (vt) 1.22 (vt)	12.5 12.5	6.95 (dtq)	1.5	13.0; 6.0	4.93 (dtq)	1.5	13.0; 1.5	1.85 (ddt) ^{e)}
13	0	0	1.03 (dvt) ^{g)} 1.23 (dvt) ^{g)}	13.0 13.0	6.70 (dtq)	1.0	13.0; 3.0	4.76 (dtq)	1.0	13.0; 1.5	1.66 (ddt) ^{h)}
17	0	0	0	0	j)	0	0	4.46 (ddt)	1.5	14.0; 6.0	5.06 (ddt) ^{k)}

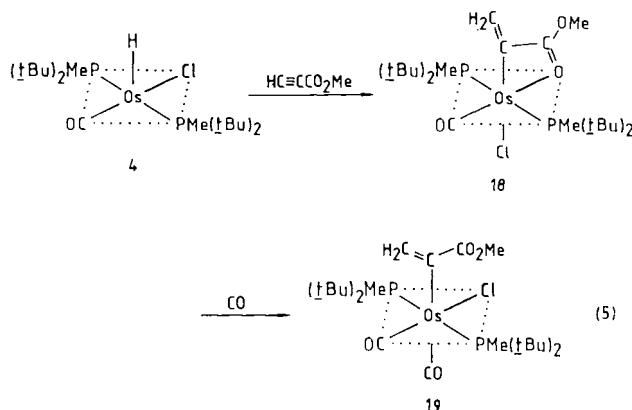
^{a)} Zuordnung der Alkenyl-Protonen: $\text{M}-\text{CH}^1=\text{CH}^2-\text{R}$. – ^{b)} Für **5**: $\text{R} = \text{Ph}$; für **7**, **17**: $\text{R} = \text{H}$; für **9**, **13**: $\text{R} = \text{Me}$. – ^{c)} Kopplung H^2-R nicht auflösbar. – ^{d)} $J(\text{PH}) = 1.5$; $J(\text{HH}) = 7.0$ und 1.0 Hz. – ^{e)} $J(\text{PH}) = 2.0$; $J(\text{HH}) = 6.0$ und 1.5 Hz. – ^{f)} $\delta(\text{PCH}_3) = 2.73$ (m). – ^{g)} $J(\text{HH}) = 7.0$ Hz. – ^{h)} $J(\text{PH}) = 1.5$; $J(\text{HH}) = 3.0$ und 1.5 Hz. – ⁱ⁾ $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 7.38$ (m). – ^{j)} Signal überlappt mit Signal der Phenyl-Protonen. – ^{k)} $J(\text{PH}) = 2.0$; $J(\text{HH}) = 6.0$ und 1.5 Hz.

(siehe Gl. 4). Es sind rote bzw. gelbe, wenig luf tempsfindliche Feststoffe, deren Lösungseigenschaften sehr ähnlich zu denjenigen von **5** und **7** sind. Die Elementaranalysen bestätigen, daß nicht drei sondern nur zwei Triphenylphosphan-Liganden koordiniert sind und das Zentralatom trotz der geringeren Raumerfüllung von PPh_3 verglichen mit $\text{PM}(\text{tBu})_2$ fünfach koordiniert ist. Die Verbindung **16** wurde unabhängig von uns inzwischen auch von Santos und Mitarbeitern dargestellt¹⁵⁾.



Reaktionen der Hydrido-Komplexe $\text{MHCl}(\text{CO})(\text{PR}')_2$ mit Propiolsäure-methylester

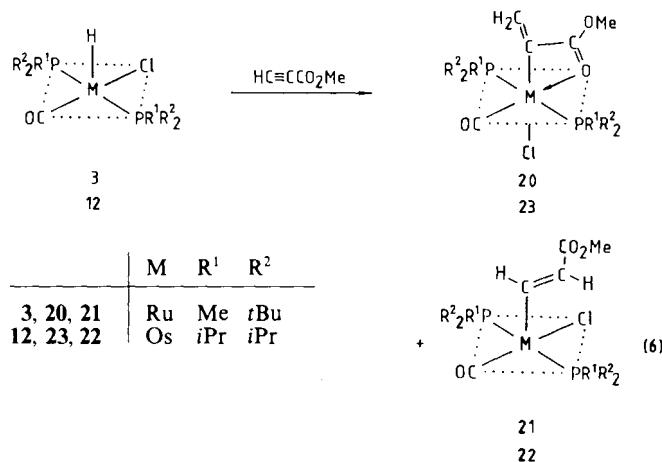
Im Gegensatz zu Phenylacetylen und Propin reagiert Propiolsäure-methylester, $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$, mit **4** zu einem Alkenyl-Komplex **18**, bei dem der aus dem Alkin stammende Substituent am α -C-Atom des Alkenyl-Liganden gebunden ist. Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, ist zusätzlich das Sauerstoff-Atom der $\text{C}=\text{O}$ -Bindung des CO_2Me -Restes am Metall koordiniert. In Übereinstimmung damit beobachtet man im IR-Spektrum eine starke Frequenzerniedrigung der $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung auf 1570 cm^{-1} . Für die Vinyl-Protonen resultieren im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei Signale bei $\delta = 5.38$ und 6.87 , deren relativ kleine (geminale) HH-Kopplung von 2.3 Hz den im Kristall gefundenen Aufbau von **18** (siehe Abb. 1) auch in Lösung bestätigt.



Die Os—O-Bindung des in **18** vorliegenden Vierrings läßt sich durch CO relativ leicht öffnen (siehe Gl. 5). Beim Einleiten von Kohlenmonoxid in eine benzolische Lösung des Alkenyl-Komplexes tritt bereits nach wenigen Minuten eine deutliche Farbaufhellung ein, und nach Zugabe von Methanol läßt sich die Verbindung **19** in ca. 70proz. Ausbeute isolieren. Das IR-Spektrum zeigt zwei intensive CO-Banden bei 2005 und 1900 cm^{-1} , was darauf hinweist, daß die CO-Liganden *cis*- und nicht *trans*-ständig sind. Nach der Öffnung der Os—O-Bindung findet offensichtlich eine Um-

orientierung in der Koordinationssphäre statt, die zu der gleichen Stereochemie am Osmium wie im Fall der früher von uns beschriebenen Verbindung $\text{Os}(\text{CH}=\text{CHR})\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{PiPr})_2$ führt⁷⁾. Das Aufklappen des Vierrings gibt sich im IR-Spektrum außerdem durch eine Verschiebung der CO-Valenzschwingung der Ester-Gruppierung von 1570 cm^{-1} (in **18**) nach 1700 cm^{-1} (in **19**) zu erkennen. Mit der *cis*-Anordnung der CO-Liganden stimmt im übrigen auch das Auftreten von zwei Signalen für die CO-Kohlenstoff-Atome bei $\delta = 180.49$ und 186.48 im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum überein.

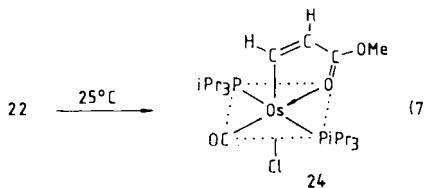
Überraschenderweise entsteht bei der Umsetzung von **3** mit Propiolsäure-methylester ein Produktgemisch. Neben dem zu **18** analogen Komplex **20** (siehe Gl. 6) läßt sich in geringer Menge eine zweite Alkenyl-Metallverbindung gleicher Zusammensetzung (**21**) isolieren, die einen am β -C-Atom substituierten Alkenyl-Liganden besitzt. Wie im Fall von **5–10** steht auch hier die *E*-Konfiguration der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung aufgrund der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten außer Zweifel. Da die beiden Isomeren sich in ihren Lösungseigenschaften nur wenig unterscheiden, konnten auch durch Säulenchromatographie Reste von **20** nicht vollständig von **21** abgetrennt werden. Auf eine Elementaranalyse der letzteren Verbindung wurde daher verzichtet.



Ebenfalls zwei Isomere erhält man bei der Einwirkung von $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ auf die mit **4** sehr eng verwandte Verbindung **12** (siehe Gl. 6). Als Hauptprodukt resultiert der mit **14** vergleichbare, fünfach koordinierte Alkenyl-Komplex **22**, der in Form eines roten kristallinen Feststoffes isoliert wird. Die große HH-Kopplung der beiden Signale für die Vinyl-Protonen (bei $\delta = 5.30$ und 10.09) bestätigt die *E*-Konfiguration. Das Nebenprodukt **23**, das in ca. 5proz. Ausbeute entsteht, besitzt vermutlich eine zu **18** analoge Struktur, wofür vor allem die zwei im vinylischen Bereich bei $\delta = 5.53$ und 6.83 erscheinenden Resonanzen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sprechen. Eine genauere Charakterisierung dieses Komplexes war wegen der geringen, zur Verfügung stehenden Menge nicht möglich.

Die Verbindung **22** ist im Gegensatz zu **14** labil. Röhrt man eine Benzol- oder Chloroform-Lösung mehrere Stunden bei Raumtemperatur, so tritt eine deutliche Farbaufhellung ein, die von charakteristischen Änderungen im ^1H -

NMR-Spektrum begleitet wird. Nach ca. 24 Stunden ist die Reaktion abgeschlossen. Aus der klaren gelben Lösung können in nahezu quantitativer Ausbeute gelbe, thermisch sehr stabile Kristalle isoliert werden, die laut Elementaranalyse und Massenspektrum aus einem Isomeren des eingesetzten Komplexes bestehen. Wir nehmen an, daß es sich bei dem Produkt um die in Gl. 7 gezeigte Verbindung **24** handelt, die aus **22** möglicherweise über eine trigonal-bipyramidale Zwischenstufe (mit den beiden Phosphan-Liganden in apicaler Position) entsteht. Die vermutete *cis*-Stellung der Vinyl-Protonen [$\delta = 6.37$ und 11.87 , jeweils dt, $J(HH) = 8.0$ Hz] und die zusätzliche Koordination der Ester-Gruppierung am Metall [$\tilde{\nu}(C=O) = 1540$ cm⁻¹] stimmen mit den spektroskopischen Daten gut überein.



Die Tatsache, daß ein durch *trans*-Addition an eine C≡C-Bindung entstehender *E*-konfigurierter Alkenyl-Komplex zum entsprechenden *Z*-Isomer unter Ausbildung eines Chelat-Fünfrings umlagert, ist nicht neu und durch mehrere Beispiele in der Literatur belegt^{16–18}. Dabei haben neuere Untersuchungen von Herberich und Barlage gezeigt¹⁸, daß eine solche Isomerisierung um so leichter erfolgt, je stärker der entsprechende Alkenyl-Ligand polarisiert ist. In diesem Fall bildet sich möglicherweise im Übergangszustand (oder als kurzlebige Zwischenstufe) eine dipolare Spezies, wobei das α -C-Atom der Alkenyl-Gruppe eine positive Ladung und das Sauerstoff-Atom der Ester-C—O-Bindung eine negative Ladung trägt. Nach Rotation um die C _{α} —C _{β} -Bindung kann dann der Ringschluß über den C—O-Sauerstoff erfolgen. Kationische Osmium-Komplexe mit einem wie in **24** vorliegenden OsC₃O-Fünfring wurden kürzlich von uns durch Umsetzung von C₆H₆Os(PiPr₃)I₂, AgPF₆ und RC≡CCO₂-Me (R = H, Me, CO₂Me) hergestellt und auch strukturell charakterisiert¹⁹.

Die Molekülstruktur von **18**

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **18** ist in Tab. 2 zusammengefaßt; Abb. 1 gibt die Molekülstruktur wieder. Das Metallatom ist erwartungsgemäß oktaedrisch koordiniert, wobei sich die Phosphan-Liganden in *trans*-Stellung befinden. Die äquatorialen Positionen werden besetzt von dem Carbonyl-, dem Chloro- und dem Alkenyl-Liganden, der über das α -Kohlenstoff- und das C=O-Sauerstoff-Atom an das Metall gebunden ist. Der Abstand Os—O4 beträgt 239.8(5) pm und ist damit erheblich länger als in dem früher von uns beschriebenen kationischen Komplex [C₆H₆(PiPr₃)Os—CH=CI—C(OMe)=O]⁺ (Os—O = 211.8 pm)¹⁹. Durch die Wechselwirkung Os—O resultiert eine Aufweitung des Bindungsabstands C3—O4, der mit 124.6(7) pm um ca. 5–7 pm länger als der einer nicht-kordinierten C=O-Gruppe wie z. B. in (C₅H₅)₂Re[Z-C(CO₂-

Tab. 2. Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in Grad) von **18**

Os—C1	245.2(1)	C3—O4	124.6(7)
Os—P1	246.0(1)	C3—O5	132.0(8)
Os—P2	242.8(1)	O5—C6	144.5(10)
Os—C1	178.1(6)	P1—C10	183.8(9)
Os—C2	203.3(5)	P1—C11	190.3(7)
Os—O4	239.8(5)	P1—C12	184.7(9)
C1—O1	117.1(8)	P2—C20	182.5(6)
C2—C3	146.4(9)	P2—C21	188.5(8)
C2—C7	132.9(8)	P2—C22	191.2(6)
Cl—Os—P1	89.2(1)	Os—P1—C10	112.4(3)
Cl—Os—P2	88.5(1)	Os—P1—C11	117.6(2)
P1—Os—P2	177.2(1)	Os—P1—C12	114.2(2)
C1—Os—C1	107.5(2)	Os—P2—C20	109.3(2)
P1—Os—C1	95.5(2)	Os—P2—C21	115.8(2)
P2—Os—C1	86.8(2)	Os—P2—C22	116.2(2)
C1—Os—C2	160.4(2)	Os—C1—O1	174.9(5)
P1—Os—C2	89.7(1)	Os—C2—C3	96.2(3)
P2—Os—C2	91.9(1)	Os—C2—C7	141.7(5)
C1—Os—C2	92.1(3)	C3—C2—C7	122.1(6)
C1—Os—O4	98.7(1)	C2—C3—O4	115.6(5)
P1—Os—O4	83.7(1)	C2—C3—O5	121.3(5)
P2—Os—O4	95.0(1)	O4—C3—O5	123.1(6)
C1—Os—O4	153.8(2)	Os—O4—C3	86.3(4)
C2—Os—O4	61.8(2)	C3—O5—C6	116.6(5)

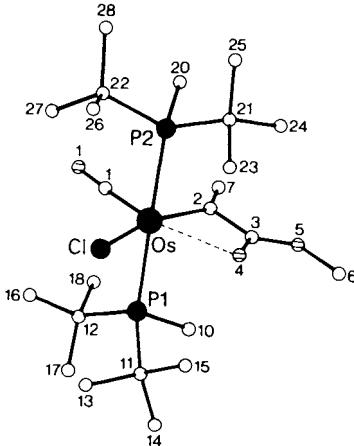


Abb. 1. Molekülstruktur von **18**; die Wasserstoff-Atome wurden der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen

Me)=CHCO₂Me] [118.9(7) und 119.1(7) pm]^{18b} oder in C₅H₅Co(PMe₃)(CO₂Me)₂ [121(1) pm]²⁰ ist. Ein vergleichbarer C=O-Abstandswert wird auch in dem Kation [C₆H₆(PiPr₃)Os—CH=CI—C(OMe)=O]⁺ gefunden [125(2) pm]¹⁹.

Die Bindungslänge Os—C2 beträgt 203.3(5) pm und liegt damit ungefähr zwischen der einer Os—C-Einfach- und einer Os—C-Doppelbindung [zum Vergleich: Os—C in OsH-(CS₂Me)(CO)₂(PPh₃)₂: 213.7(2) pm; Os=C in Os(CH₂)(NO)-(PPh₃)₂Cl: 192(2) pm]²¹. Die Abstände C2—C7 [132.9(8) pm] und C2—C3 [146.4(9) pm] sind mit denen in entsprechenden Fünfringsystemen, die ebenfalls eine exocyclische CH₂-Gruppe tragen, vergleichbar²². Die Winkel in der Ok-

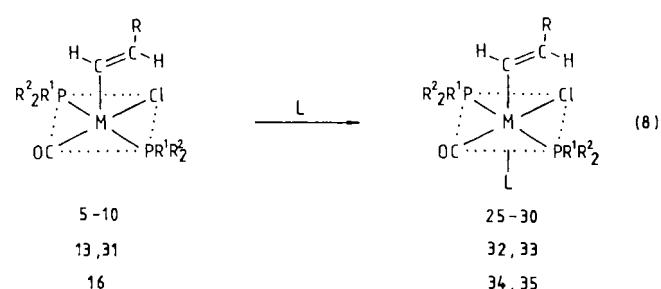
Fünf- und sechsfach koordinierte Vinylruthenium- und -osmium-Komplexe

taeder-Ebene von **18**, die durch die Atome Os, Cl, C1, C2 und O4 definiert ist, weichen teilweise beträchtlich von 90° ab, was in Anbetracht der Bindungsparameter des Os—C2—C3—O4-Vierrings jedoch nicht überraschend ist.

Reaktionen der Alkenyl-Komplexe

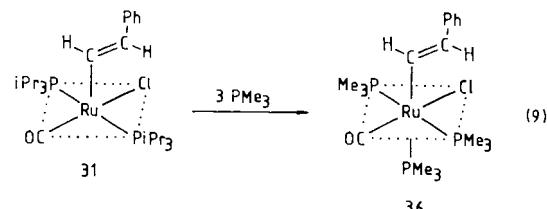
Die fünffach koordinierten und damit koordinativ ungesättigten Alkenyl-Komplexe **5–10**, **13**, **16** und Ru(*E*-CH=CHPh)Cl(CO)(PiPr₃)₂ (**31**) addieren bereitwillig einen weiteren Liganden, sofern dieser nicht allzu sperrig ist. Kohlenmonoxid, Isocyanide und — mit Einschränkung — Trimethylphosphan sind hierfür geeignet. Die in Gl. 8 zusammengefaßten Reaktionen sind bei Raumtemperatur bereits in wenigen Sekunden beendet, was an der deutlichen Farbaufhellung der Lösung zu erkennen ist. Die Ausbeuten sind nahezu quantitativ. Wir waren an der Synthese der Verbindungen **25–30** und **32–35** insofern interessiert, als wir ursprünglich gehofft hatten, durch Abspaltung von HCl aus Chloro(vinyl)metall-Verbindungen entsprechende Vinyliden-Komplexe darstellen zu können. Da für diese nach der 18-Elektronen-Regel eine Zusammensetzung gemäß M(=C=CHR)₄ [und nicht M(=C=CHR)L₃] zu erwarten war, mußten zunächst die in Frage kommenden Ausgangsverbindungen synthetisiert werden.

Die Eigenschaften der nach Gl. 8 hergestellten oktaedrischen Komplexe **25–30** und **32–35**, wie z. B. Farbe, Löslichkeit und Luftstabilität, entsprechen denen vergleichbarer Vertreter dieses Typs. Aus den ¹H-NMR-Spektren (für genaue Angaben siehe Tab. 3) geht eindeutig hervor, daß sich durch die Addition des Liganden L an der Konfiguration der C=C-Bindung nichts ändert, d. h. das Metall-haltige Fragment und der Rest R wie in den Ausgangsverbindungen *trans*-ständig sind.



	M	L	R	R ¹	R ²
25	Ru	CO	Ph	Me	tBu
26	Os	CO	Ph	Me	tBu
27	Os	CNMe	Ph	Me	tBu
28	Os	CO	H	Me	tBu
29	Ru	CO	Me	Me	tBu
30	Os	CO	Me	Me	tBu
31	Ru	—	Ph	iPr	iPr
32	Ru	CO	Me	iPr	iPr
33	Ru	CNBzI	Ph	iPr	iPr
34	Ru	CO	Ph	Ph	Ph
35	Ru	CNMe	Ph	Ph	Ph

Einen etwas anderen Verlauf als die Umsetzung mit Benzylisocyanid nimmt die Reaktion von **31** mit überschüssigem PMe₃. Hierbei tritt nicht nur eine Addition, sondern auch



Tab. 3. ¹H-NMR-Daten der Komplexe **25–30** und **32, 33** (in CDCl₃; 90 MHz, δ in ppm, TMS int.; J und N in Hz)

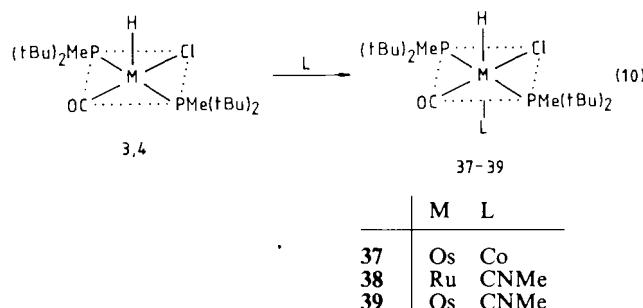
Komplex	δ(PCH ₃)	N	δ(P—C—CH ₃)	N	δ(H ¹) ^{a)}	J(PH)	J(HH)	δ(H ²) ^{a)}	J(PH)	J(HH)	δ(R) ^{b)}
25	1.50 (vt)	6.0	1.13 (vt) 1.16 (vt)	12.0 12.0	8.36 (dt)	2.5	16.0	c)			7.11 (m)
26	1.56 (vt)	8.0	1.16 (vt) 1.29 (vt)	14.0 14.0	8.33 (dt)	1.5	16.0	6.60 (dt)	2.4	16.0	7.20 (m)
27^{d)}	1.36 (vt)	7.0	1.35 (vt) 1.40 (vt)	14.0 14.0	8.80 (dt)	2.4	16.0	6.73 (dt)	2.0	16.0	7.18 (m)
28	1.60 (vt)	7.0	1.28 (vt) 1.34 (vt)	13.0 13.0	7.26 (ddt)	2.5	15.0; 6.0	4.13 (dt) ^{e)}	2.5	15.0	4.80 (ddt) ^{f)}
29	1.50 (vt)	7.0	1.36 (vt) 1.39 (vt)	12.0 12.0	6.36 (dtq)	2.0	12.0; 6.0	4.68 (dtq)	2.0	12.0; 1.0	1.66 (ddt) ^{g)}
30	1.50 (vt)	7.0	1.33 (vt) 1.38 (vt)	13.0 13.0	6.32 (dtq)	1.0	13.0; 6.0	4.61 (dtq)	2.0	13.0; 1.0	1.62 (ddt) ^{h)}
32^{j)}			1.06 (dvt) ^{j)} 1.26 (dvt) ^{j)}	13.0 13.0	6.28 (dtq)	2.0	12.5; 6.5	4.63 (dtq)	2.0	12.5; 1.5	1.66 (ddt) ^{k)}
33^{j)}			1.23 (dvt) ^{j)} 1.33 (dvt) ^{j)}	12.0 12.0	8.50 (dt)	2.0	16.0	6.66 (dt)	2.0	16.0	7.22 (m)

^{a)} Zuordnung der Alkenyl-Protonen: M—CH¹=CH²—R. — ^{b)} Für **25–27** und **33**: R = Ph; für **28**: R = H; für **29, 30** und **32**: R = Me. — ^{c)} Signal ist vom Signal der Phenyl-Protonen verdeckt. — ^{d)} δ(CNCH₃) = 3.10 (s). — ^{e)} Kopplung H²—R nicht auflösbar. — ^{f)} J(PH) = 1.5; J(HH) = 6.0 und 1.0 Hz. — ^{g)} J(PH) = 2.4; J(HH) = 6.0 und 1.0 Hz. — ^{h)} J(PH) = 2.0; J(HH) = 6.0 und 1.0 Hz. — ⁱ⁾ δ(PCH) = 2.73 (m). — ^{j)} J(HH) = 6.0 Hz. — ^{k)} J(PH) = 2.0; J(HH) = 6.5 und 1.5 Hz. — ^{l)} δ(PCH) = 2.63 (m); δ(CH₂Ph) = 3.20 (br.); δ(C₆H₅) = 7.22 (m).

eine Ligandenverdrängung ein, die zu dem Tris(trimethylphosphan)-Komplex **36** führt (Gl. 9). Bei Einwirkung von PMe_3 auf die zu **31** analoge Osmium-Verbindung $\text{Os}(\text{E}-\text{CH}=\text{CHPh})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2$ entsteht ein Produktgemisch, das vermutlich mehrere Alkenyl(phosphan)osmium-Komplexe enthält. Eine chromatographische Trennung gelang nicht.

Zum Vergleich mit den Verbindungen **25–30** haben wir auch die entsprechenden oktaedrischen Chloro(hydrido)-Komplexe $\text{MHCl}(\text{CO})(\text{L})[\text{PMe}(\text{tBu})_2]_2$ (**37–39**) synthetisiert (siehe Gl. 10). Es sind farblose, wenig luftempfindliche Feststoffe, die sich in den meisten organischen Solvenzien (mit Ausnahme von Methanol) gut lösen.

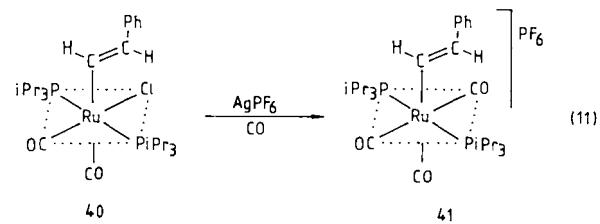
Ihre Zusammensetzung ist durch die analytischen und spektroskopischen Daten eindeutig belegt. Charakteristisch ist, daß das Hydrid-Signal in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **37–39** gegenüber denen von **3** und **4** um bis zu 30 ppm (!) nach tieferem Feld verschoben ist, was die Koordination von CO bzw. CNMe in *trans*-Stellung zum Hydrid unterstreicht.



Die bisher durchgeführten Versuche zur Umwandlung der Alkenyl(chloro)-Komplexe **25–30** und **32, 33** in Vinylidenruthenium(0)- bzw. -osmium(0)-Verbindungen $\text{M}(\text{=C=CHR})(\text{CO})(\text{L})(\text{PR}_3)_2$ haben zu keinem Erfolg geführt. So wohl mit tBuLi , das sich bei der Synthese von $(\text{Ar})\text{Os}(\text{=C=CHR})(\text{PR}_3)$ gut bewährt hat^{2–4)}, als auch mit tBuOK oder $\text{LiN}(\text{iPr})_2$ (LDA) tritt eine Zersetzung der Ausgangsverbindungen ein. 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en (DBU) als starke Neutralbase bewirkt keine Reaktion. Möglicherweise ist hier im Gegensatz zu den Aromaten-Komplexen $(\text{Ar})\text{Os}(\text{CH=CHR})(\text{PR}_3)\text{X}$ ein Angriff der Base auf die C–H-Bindung am α -Kohlenstoff-Atom des Alkenyl-Restes aus sterischen Gründen erschwert, da die zwei sperrigen Phosphan-Liganden die unmittelbare Umgebung des Zentralatoms sehr gut abschirmen. Stärker nucleophile Basen, wie z. B. NHMe_2 oder $n\text{BuLi}$, reagieren mit **25–30** und **32, 33** bei Raumtemperatur in THF nicht.

Ergebnislos blieben auch die Versuche, aus $\text{Ru}(\text{E}-\text{CH}=\text{CHPh})\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{PiPr}_3)_2$ (**40**)⁷⁾ zunächst durch Umsetzung mit AgPF_6 ein Kation $[\text{Ru}(\text{E}-\text{CH}=\text{CHPh})(\text{CO})_2(\text{PiPr}_3)_2]^+$ herzustellen und daraus ein Proton abzuspalten. Die kationische, koordinativ ungesättigte Zwischenstufe scheint selbst bei -78°C wenig stabil zu sein und sich unter Abspaltung von CO (Nachweis durch GC) zu zersetzen. Eine Stabilisierung der Zwischenstufe durch Zugabe von Pyridin [vgl. hierzu die Bildung von $\text{RhH}(\text{C}_2\text{Ph})\text{Cl}(\text{PiPr}_3)_2(\text{py})$ aus $\text{RhCl}(\text{PhC}_2\text{H})(\text{PiPr}_3)_2$]²³⁾ gelang nicht. Bei Durchführung der

Reaktion von **40** mit AgPF_6 unter CO entsteht das Komplexsalz **41** (siehe Gl. 11), das allerdings gegenüber LDA, DBU, NEt_3 , NaH oder $n\text{BuLi}$ unter den gewählten Bedingungen völlig inert ist und mit tBuLi unter Zersetzung reagiert.



Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem N_2 und in N_2 -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen $\text{MHCl}(\text{CO})[\text{PMe}(\text{tBu})_2]_2$ (**3, 4**)^{8,9)}, $\text{MHCl}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2$ (**11, 12**)⁶⁾, $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (**15**)²⁴⁾, $\text{Ru}(\text{E}-\text{CH}=\text{CHPh})\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{PiPr}_3)_2$ (**31**)⁷⁾ und $\text{Ru}(\text{E}-\text{CH}=\text{CHPh})\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{PiPr}_3)_2$ (**40**)⁷⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt. Die Synthese und die spektroskopischen Daten von **6, 8, 10** und **14** wurden kürzlich bereits in anderem Zusammenhang beschrieben¹²⁾. – NMR: Varian EM 360 L, Jeol FX 90 Q, Bruker FT-WH 90, Bruker AC 200. – IR: Perkin-Elmer 457. – MS: Varian MAT CH 7. – Schmelz- und Zersetzungspunkte mit DTA: Thermoanalyzer DuPont 990.

Carbonyl(chloro)bis(di-tert-butylmethylphosphoran)(E-2-phenylvinyl)ruthenium(II) (5**):** Eine Suspension von 204 mg (0.42 mmol) **3** in 20 ml Hexan wird tropfenweise mit einer Lösung von 46 μl (0.42 mmol) Phenylacetylen in 5 ml Hexan versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Es bildet sich ein tiefroter Niederschlag, der abfiltriert, zweimal mit je 5 ml Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 205 mg (83%), Schmp. 144°C (Zers.). – MS: m/z (%) = 588 (1) [M^+], 428 (10) [$\text{M}^+ - \text{PMe}(\text{tBu})_2$]. – IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1905 \text{ cm}^{-1}$. – $^{31}\text{P-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 34.20$ (s).

$\text{C}_{27}\text{H}_{49}\text{ClOP}_2\text{Ru}$ (588.2) Ber. C 55.13 H 8.40
Gef. C 55.07 H 8.35

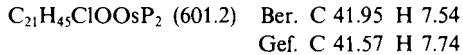
Carbonyl(chloro)bis(di-tert-butylmethylphosphoran)(E-2-phenylvinyl)osmium(II) (6**):** Analog zu **5**, ausgehend von 115 mg (0.20 mmol) **4** und 24 μl (0.22 mmol) Phenylacetylen; Ausb. 120 mg (89%), violette Kristalle, Schmp. 151°C (Zers.). – MS: m/z (%) = 678 (40) [M^+], 575 (60) [$\text{M}^+ - \text{CH}=\text{CHPh}$], 415 (20) [$\text{M}^+ - \text{CH}=\text{CHPh} - \text{PMe}(\text{tBu})_2$]. – IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1905 \text{ cm}^{-1}$. – $^{31}\text{P-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 19.15$ (s).

$\text{C}_{27}\text{H}_{49}\text{ClOOsP}_2$ (677.3) Ber. C 47.88 H 7.29
Gef. C 48.15 H 7.46

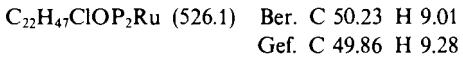
Carbonyl(chloro)bis(di-tert-butylmethylphosphoran)(vinyl)ruthenium(II) (7**):** Durch eine Lösung von 98 mg (0.20 mmol) **3** in 10 ml Benzol wird bei Raumtemp. 5 min Acetylen geleitet. Dabei tritt ein Farbwechsel von Orangerot nach Gelb ein. Nach Einengen der Lösung auf ca. 0.5 ml wird das Konzentrat mit 10 ml Hexan versetzt und die Lösung auf -78°C gekühlt. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, der abfiltriert, zweimal mit je 5 ml kaltem Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 76 mg (74%), Schmp. 125°C (Zers.). – MS: m/z (%) = 512 (20) [M^+], 485 (10) [$\text{M}^+ - \text{CH}=\text{CH}_2$]. – IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1900 \text{ cm}^{-1}$. – $^{31}\text{P-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 34.27$ (s).

$\text{C}_{21}\text{H}_{45}\text{ClOP}_2\text{Ru}$ (512.1) Ber. C 49.25 H 8.86
Gef. C 48.80 H 9.02

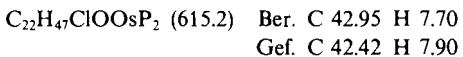
Carbonyl(chloro)bis(di-tert-butylmethylphosphan)(vinyl)osmium(II) (**8**): Analog zu **7**, ausgehend von 142 mg (0.25 mmol) **4**; Ausb. 141 mg (94%), tiefrote Kristalle, Schmp. 107 °C (Zers.). — MS: *m/z* (%) = 602 (22) [M⁺], 442 (46) [M⁺ — PMe(tBu)₂], 414 (30) [M⁺ — CO — PMe(tBu)₂]. — IR (CH₂Cl₂): ν(CO) = 1900 cm⁻¹. — ³¹P-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 5.63 (s).



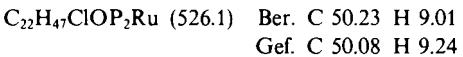
Carbonyl(chloro)bis(di-tert-butylmethylphosphan)(E-2-methylvinyl)ruthenium(II) (**9**): Durch eine Lösung von 157 mg (0.32 mmol) **3** in 10 ml Benzol wird bei Raumtemp. 1 min Propin geleitet und das Reaktionsgemisch 10 min gerührt. Das Solvens wird i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 10 ml Hexan versetzt und die Lösung auf −78 °C gekühlt. Nach 2stdg. Stehen bildet sich ein roter, mikrokristalliner Niederschlag, der abfiltriert, zweimal mit je 5 ml kaltem Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 124 mg (73%), Schmp. 125 °C (Zers.). — MS: *m/z* (%) = 526 (3) [M⁺], 366 (20) [M⁺ — PMe(tBu)₂], 325 (24) [M⁺ — PMe(tBu)₂ — CH=CHCH₃]. — IR (CH₂Cl₂): ν(CO) = 1900 cm⁻¹. — ¹³C-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ(CO) = 204.22 (t), J(PC) = 13.9 Hz; δ(CH=CHMe) = 142.87 (t), J(PC) = 10.4 Hz; δ(CH=CHMe) = 125.48 (s); δ(CH=CH₃) = 30.15 (s); δ(PCCH₃) = 35.99 (vt) und 35.66 (vt), jeweils *N* = 16.8 Hz; δ(PCCH₃) = 30.01 (s) und 29.84 (s); δ(PCH₃) = 5.14 (vt), *N* = 21.4 Hz. — ³¹P-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 33.37 (s).



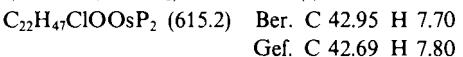
Carbonyl(chloro)bis(di-tert-butylmethylphosphan)(E-2-methylvinyl)osmium(II) (**10**): Analog zu **9**, ausgehend von 184 mg (0.32 mmol) **4**; Ausb. 100 mg (85%), violette Kristalle, Schmp. 98 °C (Zers.). — MS: *m/z* (%) = 616 (1) [M⁺], 456 (40) [M⁺ — PMe(tBu)₂], 415 (18) [M⁺ — PMe(tBu)₂ — CH=CHCH₃]. — IR (CH₂Cl₂): ν(CO) = 1905 cm⁻¹. — ³¹P-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 17.60 (s).



Carbonyl(chloro)(E-2-methylvinyl)bis(triisopropylphosphan)ruthenium(II) (**11**): Analog zu **9**, ausgehend von 93 mg (0.19 mmol) **11**; Ausb. 158 mg (71%), rote Kristalle, Schmp. 124 °C (Zers.). — MS: *m/z* (%) = 526 (1) [M⁺], 485 (30) [M⁺ — CH=CHCH₃]. — IR (CH₂Cl₂): ν(CO) = 1905 cm⁻¹. — ¹³C-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ(CO) = 203.32 (t), J(PC) = 13.7 Hz; δ(CH=CHMe) = 138.19 (t), J(PC) = 10.5 Hz; δ(CH=CHMe) = 128.05 (s); δ(CH=CH₃) = 20.42 (s); δ(PCCH₃) = 24.48 (vt) und 24.20 (vt), jeweils *N* = 18.7 Hz; δ(PCCH₃) = 19.90 (s) und 19.75 (s). — ³¹P-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 36.88 (s).

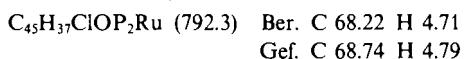


Carbonyl(chloro)(E-2-methylvinyl)bis(triisopropylphosphan)osmium(II) (**12**): Analog zu **9**, ausgehend von 108 mg (0.19 mmol) **12**; Ausb. 100 mg (85%), violette Kristalle, Schmp. 98 °C (Zers.). — MS: *m/z* (%) = 616 (20) [M⁺], 575 (10) [M⁺ — CH=CHCH₃], 547 (10) [M⁺ — CO — CH=CHCH₃], 387 (30) [M⁺ — CO — PiPr₃ — CH=CHCH₃]. — IR (CH₂Cl₂): ν(CO) = 1895 cm⁻¹. — ³¹P-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 17.23 (s).

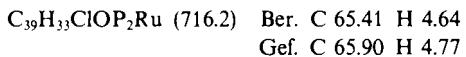


Carbonyl(chloro)(E-2-phenylvinyl)bis(triphenylphosphan)ruthenium(II) (**16**): Eine Suspension von 210 mg (0.22 mmol) **15** in 15 ml Benzol wird mit 80 μl (0.80 mmol) Phenylacetylen versetzt und 40 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Einengen der Lösung auf ca. 0.5 ml wird durch Zugabe von 10 ml Hexan ein roter Niederschlag

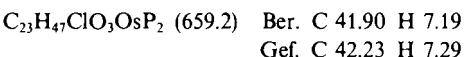
gesällt, der abfiltriert, viermal mit je 5 ml Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 160 mg (92%), Schmp. 180 °C (Zers.). — IR (CH₂Cl₂): ν(CO) = 1910 cm⁻¹. — ³¹P-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 30.47 (s).



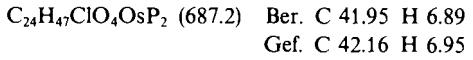
Carbonyl(chloro)bis(triphenylphosphan)(vinyl)ruthenium(II) (**17**): In eine Suspension von 180 mg (0.19 mmol) **15** in 15 ml Benzol wird 5 min Acetylen eingeleitet und danach die Reaktionsmischung 30 min bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für **16** beschrieben; Ausb. 110 mg (80%), hellgelber mikrokristalliner Feststoff, Schmp. 161 °C (Zers.). — IR (CH₂Cl₂): ν(CO) = 1905 cm⁻¹. — ³¹P-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 30.35 (s).



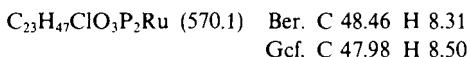
Carbonyl(chloro)bis(di-tert-butylmethylphosphan)(1-methoxy-carbonylvinyl-O)osmium(II) (**18**): Eine Suspension von 88 mg (0.15 mmol) **4** in 8 ml Hexan wird tropfenweise mit 54 μl (0.45 mmol) Propiolsäure-methylester versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Filtrieren wird das gelbe Filtrat bis zur beginnenden Kristallbildung i. Vak. eingeengt und auf −78 °C gekühlt. Es entstehen gelbe Kristalle, die zweimal mit je 2 ml Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden; Ausb. 80 mg (81%), Schmp. 139 °C (Zers.). — MS: *m/z* (%) = 660 (15) [M⁺], 500 (71) [M⁺ — PMe(tBu)₂], 415 (25) [M⁺ — PMe(tBu)₂ — C₂H₂CO₂Me]. — IR (CH₂Cl₂): ν(CO) = 1890 cm⁻¹, ν(C=O) = 1570 cm⁻¹. — ¹H-NMR (60 MHz, C₆D₆): δ(=CH₂) = 6.87 (dt) [1H] und 5.38 (dt) [1H], jeweils *J*(PH) = 1.7 und *J*(HH) = 2.3 Hz; δ(OCH₃) = 3.36 (s); δ(PCH₃) = 1.38 (vt), *N* = 6.0 Hz; δ(PCCH₃) = 1.44 (vt) [18H] und 1.15 (vt) [18H], jeweils *N* = 12.5 Hz. — ¹³C-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ(CO) = 185.19 (t), J(PC) = 10.4 Hz; δ[C(OMe)=O] = 177.57 (s); δ(=CH₂) = 131.70 (br.); δ(C=CH₂) = 124.0 (br.); δ(OCH₃) = 50.73 (s); δ(PCCH₃) = 38.06 (vt) und 36.69 (vt), jeweils *N* = 19.0 Hz; δ(PCCH₃) = 30.72 (s) und 29.87 (s); δ(PCH₃) = 3.58 (vt), *N* = 25.5 Hz. — ³¹P-NMR (90 MHz, C₆D₆): δ = 11.20 (s).



Dicarbonyl(chloro)bis(di-tert-butylmethylphosphan)(1-methoxy-carbonylvinyl)osmium(II) (**19**): In eine Lösung von 76 mg (0.12 mmol) **18** in 5 ml Benzol wird 2 min CO eingeleitet und das Reaktionsgemisch 10 min bei Raumtemp. gerührt. Die nahezu farblos gewordene Lösung wird auf ca. 0.5 ml eingeengt und mit 5 ml Methanol versetzt. Beim Stehenlassen bildet sich ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert, zweimal mit Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 60 mg (72%), Schmp. 141 °C (Zers.). — MS: *m/z* (%) = 688 (24) [M⁺], 603 (28) [M⁺ — C(CO₂Me)=CH₂], 575 (74) [M⁺ — CO — C(CO₂Me)=CH₂], 415 (60) [M⁺ — CO — C(CO₂Me)=CH₂ — PMe(tBu)₂]. — IR (CH₂Cl₂): ν(CO) = 2005, 1900 cm⁻¹, ν(C=O) = 1700 cm⁻¹. — ¹H-NMR (60 MHz, C₆D₆): δ(=CH₂) = 7.43 (dt) [1H] und 6.93 (dt) [1H], jeweils *J*(PH) = 1.7, *J*(HH) = 2.5 Hz; δ(OCH₃) = 3.57 (s); δ(PCH₃) = 1.13 (vt), *N* = 7.1 Hz; δ(PCCH₃) = 1.47 (vt) [18H] und 1.07 (vt) [18H], jeweils *N* = 12.0 Hz. — ¹³C-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ(CO) = 186.48 (t), J(PC) = 7.5 Hz und 180.49 (t), J(PC) = 8.4 Hz; δ[C(OMe)=O] = 176.80 (s); δ(C=CH₂) = 150.34 (t), J(PC) = 11.4 Hz; δ(=CH₂) = 127.91 (br.); δ(OCH₃) = 51.13 (s); δ(PCCH₃) = 38.64 (vt), *N* = 21.6 Hz und 38.06 (vt), *N* = 21.0 Hz; δ(PCCH₃) = 30.50 (s); δ(PCH₃) = 4.11 (vt), *N* = 27.4 Hz. — ³¹P-NMR (90 MHz, C₆D₆): δ = 4.24 (s).

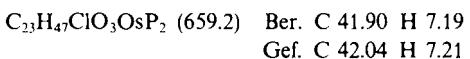


Carbonyl(chloro)bis(di-tert-butylmethylphosphan)(1-methoxy-carbonylvinyl-O)ruthenium(II) (20): Eine Suspension von 140 mg (0.29 mmol) **3** in 10 ml Hexan wird tropfenweise mit 107 µl (1.20 mmol) Propiolsäure-methylester versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Filtrieren wird das Filtrat bis zur beginnenden Kristallbildung i. Vak. eingeengt und das Konzentrat 2 h auf -78°C gekühlt. Es bildet sich ein gelber, feinkristalliner Niederschlag, der abfiltriert, zweimal mit je 3 ml Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 90 mg (54%), Schmp. 111°C (Zers.). — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1900 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}(\text{C=O}) = 1570 \text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{=CH}_2) = 6.87$ (dt) [1H] und 5.43 (dt) [1H], jeweils $J(\text{PH}) = 1.8$, $J(\text{HH}) = 2.4$ Hz; $\delta(\text{OCH}_3) = 3.42$ (s); $\delta(\text{PCH}_3) = 1.34$ (vt), $N = 6.5$ Hz; $\delta(\text{PCCH}_3) = 1.40$ (vt) [18H] und 1.27 (vt) [18H], jeweils $N = 13.0$ Hz. — $^{31}\text{P-NMR}$ (90 MHz, C_6D_6): $\delta = 31.37$ (s).



Nach Einengen des beim Abtrennen von **20** erhaltenen Filtrats verbleibt eine geringe Menge eines orangefarbenen Feststoffs, der mit 10 ml Benzol extrahiert wird. Der Extrakt wird über Al_2O_3 (Woelm, Akt.-Stufe III, Füllhöhe 3 cm) chromatographiert und das Eluat zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in C_6D_6 gelöst und die Lösung spektroskopisch untersucht. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz, C_6D_6) zeigt Signale bei $\delta = 10.26$ (dt), $J(\text{PH}) = 1.8$ Hz, $J(\text{HH}) = 14.0$ Hz [1H]; $\delta = 5.62$ (dt), $J(\text{PH}) = 1.4$, $J(\text{HH}) = 14.0$ Hz [1H] und $\delta = 3.73$ (s) [3H], die den Protonen einer $\text{Ru}-\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Me}$ -Gruppierung zugeordnet werden können. Vermutlich liegt die Verbindung **21** vor.

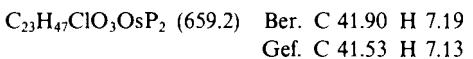
Carbonyl(chloro)(E-2-methoxycarbonylvinyl)bis(triisopropylphosphan)osmium(II) (22): Eine Suspension von 132 mg (0.23 mmol) **12** in 10 ml Hexan wird mit 42 µl (0.5 mmol) Propiolsäure-methylester versetzt und 2 min bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Filtrieren wird das Filtrat bis zur beginnenden Kristallbildung i. Vak. eingeengt und auf -20°C gekühlt. Es bildet sich ein roter, kristalliner Feststoff, der abfiltriert, zweimal mit je 2 ml kaltem Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 120 mg (83%), Schmp. 101°C (Zers.). — MS: m/z (%) = 660 (2) [M^+], 500 (10) [$\text{M}^+ - \text{PiPr}_3$]. — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1900 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}(\text{C=O}) = 1680 \text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{OsCH}_3) = 10.09$ (dt), $J(\text{PH}) = 1.5$, $J(\text{HH}) = 14.0$ Hz; $\delta(\text{=CHCO}_2\text{Me}) = 5.30$ (dt), $J(\text{PH}) = 2.0$, $J(\text{HH}) = 14.0$ Hz; $\delta(\text{OCH}_3) = 3.43$ (s); $\delta(\text{PCH}) = 2.90$ (m); $\delta(\text{PCHCH}_3) = 1.33$ (dvt) [18H] und 1.20 (dvt) [18H], jeweils $N = 13.5$, $J(\text{HH}) = 6.0$ Hz.



Nach Einengen des beim Abtrennen von **22** erhaltenen Filtrats verbleibt ein roter, ölicher Rückstand, der auch bei längerem Stehen bei -20°C bis -78°C nicht kristallisiert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz, CDCl_3) zeigt Signale bei $\delta = 6.83$ (br.) [1H], $\delta = 5.53$ (br.) [1H] und $\delta = 3.83$ (s) [3H], die den Protonen einer $\text{OsC}(\text{=CH}_2)\text{C}(\text{OMe})=\text{O}$ -Einheit zugeordnet werden können. Vermutlich liegt die Verbindung **23** vor.

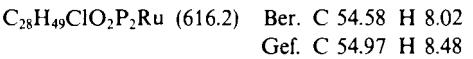
Carbonyl(chloro)(Z-2-methoxycarbonylvinyl-O)bis(triisopropylphosphan)osmium(II) (24): Eine Lösung von 110 mg (0.17 mmol) **22** in 5 ml CHCl_3 wird 24 h bei Raumtemp. gerührt. Dabei tritt ein Farbumschlag von Rot nach Gelb ein. Nach Einengen der Lösung auf ca. 0.5 ml wird durch Zugabe von 2 ml Hexan ein gelber Niederschlag gefällt. Dieser wird abfiltriert, zweimal mit je 2 ml Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet; Ausb. 91 mg (81%), Schmp. 182°C (Zers.). — MS: m/z (%) = 660 (8) [M^+], 500 (28) [$\text{M}^+ - \text{PiPr}_3$]. — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1900 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}(\text{C=O}) = 1540$

cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{OsCH}_3) = 11.87$ (dt), $J(\text{PH}) = 1.0$, $J(\text{HH}) = 8.0$ Hz; $\delta(\text{=CH}_2) = 6.37$ (dt), $J(\text{PH}) = 1.5$, $J(\text{HH}) = 8.0$ Hz; $\delta(\text{OCH}_3) = 3.90$ (s); $\delta(\text{PCH}) = 2.50$ (m); $\delta(\text{PCHCH}_3) = 1.31$ (dvt) [18H] und 1.26 (dvt) [18H], jeweils $N = 13.5$, $J(\text{HH}) = 6.0$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{CO}) = 209.81$ (t), $J(\text{PC}) = 6.2$ Hz; $\delta(\text{OsCH}_3) = 186.01$ (t), $J(\text{PC}) = 9.3$ Hz; $\delta(\text{COCH}_3) = 183.28$ (s); $\delta(\text{=CH}_2) = 112.68$ (br.); $\delta(\text{OCH}_3) = 53.16$ (s); $\delta(\text{PCH}) = 22.91$ (vt), $N = 12.2$ Hz; $\delta(\text{PCHCH}_3) = 20.39$ (s) und 19.27 (s). — $^{31}\text{P-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 12.41$ (s).

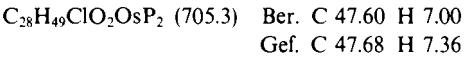


Darstellung der Komplexe 25, 26 und 28–30: In eine Lösung von 0.12 mmol **5**, **6**, **8**, **9** oder **10** in 8 ml Benzol wird 2 min CO eingeleitet und das Reaktionsgemisch 10 min bei Raumtemp. gerührt. Dabei tritt eine Entfärbung der Lösung ein. Nach dem Filtrieren wird das Filtrat i. Vak. auf ca. 0.5 ml eingeengt und das Konzentrat mit 5 ml Methanol versetzt. Es bildet sich ein farbloser feinkristalliner Niederschlag, der abfiltriert, zweimal mit je 3 ml Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet wird.

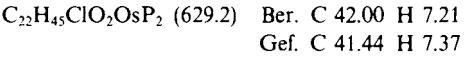
Dicarbonyl(chloro)bis(di-tert-butylmethylphosphan)(E-2-phenylvinyl)ruthenium(II) (25): Ausb. 60 mg (81%), Schmp. 145°C (Zers.). — MS: m/z (%) = 616 (1) [M^+], 588 (10) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 428 (30) [$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{PMe}(t\text{Bu})_2$]. — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2005$, 1920 cm^{-1} . — $^{31}\text{P-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 42.68$ (s).



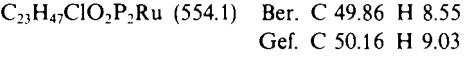
Dicarbonyl(chloro)bis(di-tert-butylmethylphosphan)(E-2-phenylvinyl)osmium(II) (26): Ausb. 61 mg (72%), Schmp. 155°C (Zers.). — MS: m/z (%) = 706 (2) [M^+], 678 (23) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 518 (42) [$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{PMe}(t\text{Bu})_2$]. — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2005$, 1930 cm^{-1} . — $^{31}\text{P-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.45$ (s).



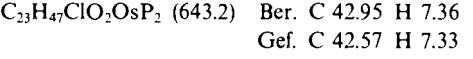
Dicarbonyl(chloro)bis(di-tert-butylmethylphosphan)(vinyl)osmium(II) (28): Ausb. 69 mg (92%), Schmp. 151°C (Zers.). — MS: m/z (%) = 630 (1) [M^+], 602 (25) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 442 (54) [$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{PMe}(t\text{Bu})_2$]. — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2010$, 1920 cm^{-1} . — $^{31}\text{P-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.63$ (s).



Dicarbonyl(chloro)bis(di-tert-butylmethylphosphan)(E-2-methylvinyl)ruthenium(II) (29): Ausb. 48 mg (72%), Schmp. 101°C (Zers.). — MS: m/z (%) = 554 (1) [M^+], 526 (40) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 366 (20) [$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{PMe}(t\text{Bu})_2$]. — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2005$, 1920 cm^{-1} . — $^{31}\text{P-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.45$ (s).

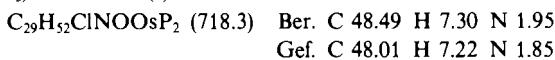


Dicarbonyl(chloro)bis(di-tert-butylmethylphosphan)(E-2-methylvinyl)osmium(II) (30): Ausb. 59 mg (77%), Schmp. 108°C (Zers.). — MS: m/z (%) = 644 (5) [M^+], 616 (100) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 456 (10) [$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{PMe}(t\text{Bu})_2$]. — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2010$, 1930 cm^{-1} . — $^{31}\text{P-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.73$ (s).

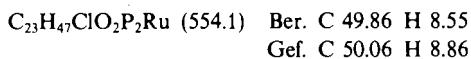


Carbonyl(chloro)bis(di-tert-butylmethylphosphan)methylisocyanid(E-2-phenylvinyl)osmium(II) (27): Eine Lösung von 82 mg (0.12 mmol) **6** in 10 ml Benzol wird mit 10 µl (0.18 mmol) Methylisocyanid versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Die klare, farblose Lösung wird i. Vak. auf ca. 0.5 ml eingeengt und das Konzen-

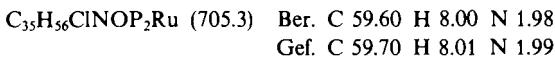
trat mit 10 ml Hexan versetzt. Es bildet sich ein cremefarbener Niederschlag, der abfiltriert, zweimal mit je 5 ml Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 70 mg (72%), Schmp. 150°C (Zers.). — MS: m/z (%) = 719 (2) [M^+], 678 (12) [$M^+ - CNMe$], 518 (29) [$M^+ - CNMe - PMe(tBu)_2$]. — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(CO)$ = 1900 cm^{-1} , $\tilde{\nu}(CNMe)$ = 2140 cm^{-1} . — ^{31}P -NMR (90 MHz, $CDCl_3$): δ = 19.28 (s).



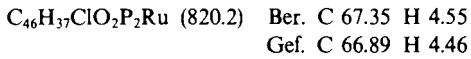
Dicarbonyl(chloro)(E-2-methylvinyl)bis(triisopropylphosphan)ruthenium(II) (32): In eine Lösung von 80 mg (0.15 mmol) 13 in 8 ml Benzol wird 2 min CO eingeleitet und das Reaktionsgemisch 5 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. wird der Rückstand mit 20 ml Hexan extrahiert und nach Filtrieren des Extraks das Filtrat erneut zur Trockne gebracht. Man erhält ein hellgelbes, feinkristallines Pulver; Ausb. 60 mg (72%), Schmp. 98°C (Zers.). — MS: m/z (%) = 554 (2) [M^+], 526 (20) [$M^+ - CO$], 366 (25) [$M^+ - CO - PiPr_3$]. — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(CO)$ = 2005, 1930 cm^{-1} . — ^{31}P -NMR (90 MHz, $CDCl_3$): δ = 41.17 (s). — ^{13}C -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta(CO)$ = 202.60 (t), $J(PC)$ = 10.2 Hz und 194.40 (t), $J(PC)$ = 10.4 Hz; $\delta(RuCH)$ = 138.05 (t), $J(PC)$ = 10.5 Hz; $\delta(CHMe)$ = 128.05 (br.); $\delta(PCH)$ = 24.48 (vt), N = 18.7 Hz; $\delta(CHCH_3)$ = 24.00 (s); $\delta(PCHCH_3)$ = 20.42 (s) und 19.75 (s).



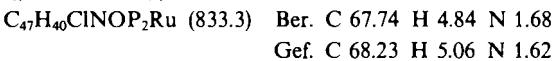
Benzylisocyanid(carbonyl)chloro(E-2-phenylvinyl)bis(triisopropylphosphan)ruthenium(II) (33): Eine Lösung von 107 mg (0.17 mmol) 31 wird mit 33 μ l (0.28 mmol) Benzylisocyanid versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Filtrieren wird das Filtrat i. Vak. auf ca. 0.5 ml eingeengt und das Konzentrat mit 5 ml Methanol versetzt. Es bildet sich ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag, der abfiltriert, zweimal mit wenig Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 80 mg (66%), Schmp. 138°C (Zers.). — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(CO)$ = 1930 cm^{-1} , $\tilde{\nu}(CNR)$ = 2140 cm^{-1} . — ^{31}P -NMR (90 MHz, $CDCl_3$): δ = 33.90 (s).



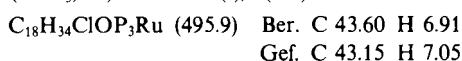
Dicarbonyl(chloro)(E-2-phenylvinyl)bis(triphenylphosphan)ruthenium(II) (34): Ausgehend von 16 (141 mg, 0.18 mmol), analog wie für 25 beschrieben; Ausb. 101 mg (69%), Schmp. 128°C (Zers.). — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(CO)$ = 2010, 1910 cm^{-1} . — 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$): $\delta(RuCH)$ = 8.12 (dt), $J(PH)$ = 2.0, $J(HH)$ = 13.0 Hz; $\delta(C_6H_5)$ = 7.18 (m); $\delta(CHPh)$ = 6.15 (dt), $J(PH)$ = 2.0, $J(HH)$ = 13.0 Hz. — ^{31}P -NMR (90 MHz, $CDCl_3$): δ = 23.93 (s).



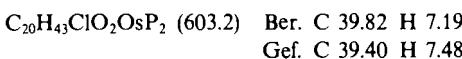
Carbonyl(chloro)methylisocyanid(E-2-phenylvinyl)bis(triphenylphosphan)ruthenium(II) (35): Eine Lösung von 210 mg (0.26 mmol) 16 in 15 ml Benzol wird mit 20 μ l (0.36 mmol) Methylisocyanid versetzt und 5 min bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wird i. Vak. auf ca. 0.5 ml eingeengt und das Konzentrat mit 10 ml Hexan versetzt. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert, zweimal mit je 5 ml Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 190 mg (85%), Schmp. 130°C (Zers.). — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(CO)$ = 1910 cm^{-1} , $\tilde{\nu}(CNMe)$ = 2140 cm^{-1} . — 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$): $\delta(RuCH)$ = 7.93 (dt), $J(PH)$ = 2.0, $J(HH)$ = 13.0 Hz; $\delta(C_6H_5)$ = 7.13 (m); $\delta(CHPh)$ = 6.33 (dt), $J(PH)$ = 2.0, $J(HH)$ = 13.0 Hz; $\delta(CNCH_3)$ = 3.20 (s). — ^{31}P -NMR (90 MHz, $CDCl_3$): δ = 26.95 (s).



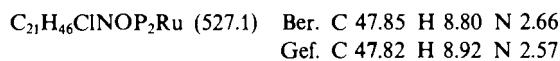
Carbonyl(chloro)(E-2-phenylvinyl)tris(trimethylphosphan)ruthenium(II) (36): Eine Lösung von 65 mg (0.11 mmol) 31 in 5 ml Benzol wird mit 70 μ l (0.69 mmol) PM_3 versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung der erhaltenen farblosen Lösung erfolgt analog wie für 25, 26 und 28–30 beschrieben; Ausb. 41 mg (75%), Schmp. 148°C (Zers.). — MS: m/z (%) = 496 (1) [M^+], 393 (30) [$M^+ - CH=CHPh$], 317 (30) [$M^+ - CH=CHPh - PMe_3$]. — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(CO)$ = 1900 cm^{-1} . — 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$): $\delta(RuCH)$ = 8.01 (dt), $J(PH)$ = 2.0, $J(HH)$ = 13.0 Hz; $\delta(C_6H_5)$ = 7.18 (m); $\delta(CHPh)$ = 6.80 (dt), $J(PH)$ = 2.2, $J(HH)$ = 13.0 Hz; $\delta(PMe_3, ax)$ = 1.43 (d), $J(PH)$ = 6.8 Hz [9H]; $\delta(PMe_3, eq)$ = 1.35 (vt), N = 6.8 Hz [18H]. — ^{31}P -NMR (90 MHz, $CDCl_3$): $\delta(PMe_3, eq)$ = −18.87 (d), $J(PP)$ = 22.3 Hz; $\delta(PMe_3, ax)$ = −7.05 (t), $J(PP)$ = 22.3 Hz.



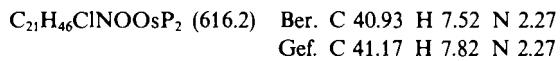
Dicarbonyl(chloro)(hydrido)bis(di-tert-butylmethylphosphan)osmium(II) (37): In eine Lösung von 51 mg (0.09 mmol) 4 in 5 ml Benzol wird 2 min CO eingeleitet. Dabei tritt eine Entfärbung der Lösung ein. Nach Abziehen des Solvens bis auf ca. 0.5 ml wird das Konzentrat mit 2 ml Methanol versetzt. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert, zweimal mit wenig Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 45 mg (83%), Schmp. 112°C (Zers.). — MS: m/z (%) = 604 (1) [M^+], 576 (10) [$M^+ - CO$]. — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(CO)$ = 1995, 1920 cm^{-1} . — 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$): $\delta(PCH_3)$ = 1.70 (vt), N = 6.7 Hz; $\delta(PCCH_3)$ = 1.46 (vt) [18H] und 1.33 (vt) [18H], jeweils N = 12.0 Hz; $\delta(OsH)$ = −3.47 (t), $J(PH)$ = 20.0 Hz. — ^{31}P -NMR (90 MHz, $CDCl_3$): δ = 27.00 (s; d in off resonance).



Carbonyl(chloro)hydrido(methylisocyanid)bis(di-tert-butylmethylphosphan)ruthenium(II) (38): Eine Lösung von 92 mg (0.19 mmol) 3 in 10 ml Benzol wird mit 10 μ l (0.22 mmol) Methylisocyanid versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Es bildet sich eine farblose Lösung, die i. Vak. auf ca. 0.5 ml eingeengt wird. Nach Zugabe von 5 ml Methanol entsteht ein cremefarbener Niederschlag, der abfiltriert, zweimal mit je 2 ml Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 48 mg (70%), Schmp. 155°C (Zers.). — MS: m/z (%) = 527 (1) [M^+], 486 (10) [$M^+ - CNMe$], 458 (30) [$M^+ - CO - CNMe$]. — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(CO)$ = 1900 cm^{-1} , $\tilde{\nu}(RuH)$ = 2020 cm^{-1} , $\tilde{\nu}(CNMe)$ = 2120 cm^{-1} . — 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$): $\delta(CNCH_3)$ = 3.45 (br.); $\delta(PCH_3)$ = 1.61 (vt), N = 6.5 Hz; $\delta(PCCH_3)$ = 1.41 (vt) [18H] und 1.33 (vt) [18H], jeweils N = 12.0 Hz; $\delta(RuH)$ = −6.90 (t), $J(PH)$ = 20.0 Hz. — ^{31}P -NMR (90 MHz, $CDCl_3$): δ = 58.20 (s; d in off-resonance).



Carbonyl(chloro)hydrido(methylisocyanid)bis(di-tert-butylmethylphosphan)osmium(II) (39): Ausgehend von 58 mg (0.10 mmol) 4 und 5 μ l (0.11 mmol) Methylisocyanid, analog wie für 38 beschrieben; Ausb. 55 mg (89%), farblose Kristalle, Schmp. 127°C (Zers.). — MS: m/z (%) = 617 (3) [M^+], 576 (30) [$M^+ - CNMe$], 548 (35) [$M^+ - CO - CNMe$]. — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(CO)$ = 1910 cm^{-1} , $\tilde{\nu}(OsH)$ = 2025 cm^{-1} , $\tilde{\nu}(CNMe)$ = 2160 cm^{-1} . — 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$): $\delta(CNCH_3)$ = 3.43 (br.); $\delta(PCH_3)$ = 1.70 (vt), N = 6.7 Hz; $\delta(PCCH_3)$ = 1.43 (vt) [18H] und 1.37 (vt) [18H], jeweils N = 12.0 Hz; $\delta(OsH)$ = −6.60 (t), $J(PH)$ = 20.0 Hz. — ^{31}P -NMR (90 MHz, $CDCl_3$): δ = 28.06 (s; d in off-resonance).



Tricarbonyl(*E*-2-phenylvinyl)bis(triisopropylphosphan)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (41**):** In eine auf -78°C gekühlte Lösung von 78 mg (0.13 mmol) **40** und 28 mg (0.11 mmol) AgPF_6 in 10 ml CH_2Cl_2 wird 2 min CO eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und noch 30 min gerührt. Nach dem Filtrieren (AgCl) wird das Filtrat i. Vak. auf ca. 0.5 ml eingengegnet und das Konzentrat mit 10 ml Ether versetzt. Es bildet sich ein blaßgelber Niederschlag, der abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 55 mg (56%). — Äquivalentleitfähigkeit (in CH_3NO_2): $\Lambda = 86 \text{ cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$. — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1995, 1943 \text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, [D₆]-Aceton): $\delta(\text{RuCH}) = 7.50$ (dt), $J(\text{PH}) = 2.0$, $J(\text{HH}) = 16.0 \text{ Hz}$; $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 7.18$ (m), $\delta(=\text{CHPh}) = 6.83$ (dt), $J(\text{PH}) = 1.9$, $J(\text{HH}) = 16.0 \text{ Hz}$; $\delta(\text{PCH}) = 2.80$ (m); $\delta(\text{PCHCH}_3) = 1.56$ (dvt) [18H] und 1.40 (dvt) [18H], jeweils $N = 14.0$, $J(\text{HH}) = 7.0 \text{ Hz}$. — $^{31}\text{P-NMR}$ (90 MHz, CD_3NO_2): $\delta = 43.56$ (s).

$\text{C}_{29}\text{H}_{49}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_3\text{Ru}$ (753.6) Ber. C 46.22 H 6.55
Gef. C 45.79 H 6.80

Kristallstrukturanalyse von **18**: Von einem quaderförmigen, gelb-transparenten Kristall ($0.25 \times 0.35 \times 0.2 \text{ mm}$) wurden die Zellparameter auf der Basis von 15 Reflexen und die Intensitäten von 6849 Reflexen bestimmt. Die Auswertung erfolgte auf einer Eclipe-S/250-Rechenanlage mit dem Programmsystem SHELXTL²⁶. Die Struktur wurde mit Hilfe der Patterson-Synthese gelöst. Die Verfeinerung der Parameter wurde mit Hilfe der kleinsten Quadrate vorgenommen und führte bei anisotroper Beschreibung zu den angegebenen R -Werten. Die Lagen der Wasserstoff-Atome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt. — Summenformel: $\text{C}_{23}\text{H}_{47}\text{O}_3\text{ClP}_2\text{Os}$, Molmasse: 659.22. — $a = 1678.3(5)$, $b = 1391.4(7)$, $c = 1269.3(4)$ pm, $\beta = 109.97(2)^{\circ}$, $V = 2786(2) 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $d(\text{ber.}) = 1.571 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. — Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: $P 2_1/a$. — Dif-

fraktometer: Syntax P3, Strahlung: Mo-K α , Monochromator: Graphit. — Meßmethode: ω -Scan, Meßbereich (Θ): $1.75 - 27.5^{\circ}$. — Ausschnitt reziprokes Gitter: $h = 0 - 21$, $k = 0 - 18$, $l = -17 - 15$. — Anzahl gemessener Intensitäten: 6849, Anzahl unabhängiger Reflexe: 6378, Anzahl Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$: 5529. — Linearer Absorptionskoeffizient: 48.13 mm^{-1} . — Absorptionskorrektur: ψ -Scan. — Verhältnis von Parametern/ F_0 : 0.049. — $R = 0.032$, $R_w = 0.031$.

CAS-Registry-Nummern

3: 105015-57-4 / 4: 104911-48-0 / 5: 122144-67-6 / 6: 122115-88-2 / 7: 122116-80-7 / 8: 122115-86-0 / 9: 122116-81-8 / 10: 122115-87-1 / 11: 102513-17-7 / 12: 102513-18-8 / 13: 122116-82-9 / 14: 122115-89-3 / 15: 61521-25-3 / 16: 109800-33-1 / 17: 114882-66-5 / 18: 122116-83-0 / 19: 122116-84-1 / 20: 122116-85-2 / 21: 122116-86-3 / 22: 122116-87-4 / 23: 122116-88-5 / 24: 122116-89-6 / 25: 122144-68-7 / 26: 122116-90-9 / 27: 122144-69-8 / 28: 122116-91-0 / 29: 122116-92-1 / 30: 122116-93-2 / 31: 104834-20-0 / 32: 122116-94-3 / 33: 122116-95-4 / 34: 122116-96-5 / 35: 122116-97-6 / 36: 122116-98-7 / 37: 122116-99-8 / 38: 122117-00-4 / 39: 122117-01-5 / 40: 104834-24-4 / 41: 122117-03-7 / PhC≡CH: 536-74-3 / HC≡CH: 74-86-2 / MeC≡CH: 74-99-7 / HC≡CCO₂Me: 922-67-8

- ¹ J. Wolf, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **336** (1987) 413.
- ² R. Weinand, H. Werner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1145.
- ^{3a} W. Knaup, *Dissertation*, Universität Würzburg 1987. — ^{3b} H. Werner, W. Knaup, R. Weinand, Publikation in Vorbereitung.
- ⁴ W. Kohlmann, *Dissertation*, Universität Würzburg, in Vorbereitung.
- ^{5a} F. G. Moers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 79. — ^{5b} F. G. Moers, J. P. Langhout, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **91** (1972) 591. — ^{5c} M. A. Bennett, T. W. Matheson in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Hrsg.), Bd. 4, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- ⁶ M. A. Esteruelas, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **303** (1986) 221.
- ⁷ H. Werner, M. A. Esteruelas, H. Otto, *Organometallics* **5** (1986) 2295.
- ⁸ D. F. Gill, B. L. Shaw, *Inorg. Chim. Acta* **32** (1979) 19.
- ⁹ H. Werner, M. A. Esteruelas, U. Meyer, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **120** (1987) 11.
- ¹⁰ H. C. Clark, G. Ferguson, A. B. Goel, E. G. Janzen, H. Ruegger, P. Y. Siew, C. S. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6961, und dort zitierte Literatur.
- ¹¹ J. M. Huggins, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 3002.
- ¹² A. Andriollo, M. A. Esteruelas, U. Meyer, L. A. Oro, R. A. Sanchez-Delgado, E. Sola, C. Valero, H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- ¹³ H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- ^{14a} S. Otsuka, A. Nakamura, *Adv. Organomet. Chem.* **14** (1976) 245. — ^{14b} D. Thorn, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2079.
- ¹⁵ M. R. Torres, A. Vegas, A. Santos, *J. Organomet. Chem.* **309** (1986) 169.
- ¹⁶ B. L. Booth, A. D. Lloyd, *J. Organomet. Chem.* **35** (1972) 195.
- ¹⁷ T. Blackmore, M. I. Bruce, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 106.
- ^{18a} G. E. Herberich, W. Barlage, *J. Organomet. Chem.* **331** (1987) 63. — ^{18b} G. E. Herberich, W. Barlage, *Organometallics* **6** (1987) 1924.
- ¹⁹ H. Werner, R. Weinand, H. Otto, *J. Organomet. Chem.* **307** (1986) 49.
- ²⁰ H. Werner, L. Hofmann, R. Zolk, *Chem. Ber.* **120** (1987) 379.
- ^{21a} J. M. Waters, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 3273. — ^{21b} A. F. Hill, W. R. Roper, J. M. Waters, A. H. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5939.
- ²² B. Heiser, A. Kühn, H. Werner, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1531.

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) von **18** mit Standardabweichungen

	x	y	z
O _s	2778(1)	6566(1)	7303(1)
C _L	2365(1)	8251(1)	6880(1)
P(1)	3640(1)	7042(1)	9220(1)
P(2)	1944(1)	6170(1)	5378(1)
O(1)	1460(3)	5555(4)	7929(4)
C(1)	1967(3)	5995(4)	7688(4)
C(2)	3453(3)	5326(4)	7494(4)
C(3)	4180(4)	5744(4)	7270(5)
O(4)	4108(3)	6606(3)	6990(3)
O(5)	4858(3)	5226(4)	7353(4)
C(6)	5531(4)	5707(6)	7094(7)
C(7)	3426(4)	4403(4)	7749(5)
C(10)	4567(6)	6259(6)	9825(7)
C(11)	4215(4)	8243(5)	9411(5)
C(12)	3083(5)	6952(7)	10244(6)
C(13)	3640(5)	9086(5)	9467(7)
C(14)	5009(5)	8270(6)	10536(7)
C(15)	4532(5)	8396(5)	8444(7)
C(16)	2220(6)	7449(8)	9818(8)
C(17)	3591(7)	7316(8)	11440(6)
C(18)	2984(7)	5841(8)	10367(7)
C(20)	1697(4)	4889(4)	5279(5)
C(21)	2495(4)	6331(4)	4321(5)
C(22)	843(4)	6741(4)	4800(5)
C(23)	2905(4)	7339(5)	4470(5)
C(24)	3198(5)	5582(6)	4542(6)
C(25)	1927(5)	6189(6)	5108(5)
C(26)	855(4)	7755(5)	4332(6)
C(27)	477(4)	6788(5)	5745(5)
C(28)	218(4)	6119(5)	3854(5)

- ²³⁾ H. Werner, J. Wolf, F. J. Garcia Alonso, M. L. Ziegler, O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.* **336** (1987) 397.
²⁴⁾ N. Ahmad, J. J. Levison, S. D. Robinson, M. F. Uttley, *Inorg. Synth.* **15** (1974) 48.
²⁵⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-

Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53838, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
²⁶⁾ G. M. Sheldrick, *SHELXTL*, Universität Göttingen, unveröffentlichte Ergebnisse.

[134/89]