

η^1 -P- und η^2 -O \wedge P-gebundene (Ether-phosphan)osmium(II)-Komplexe und ihre gegenseitige Umwandlung

Ekkehard Lindner*, Helmut Rothfuß, Riad Fawzi und Wolfgang Hiller

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen

Eingegangen am 28. Juni 1991

Key Words: Ether phosphanes / Osmium(II) complexes / Conversion

η^1 -P- und η^2 -O \wedge P-Bonded (Ether-Phosphane)Osmium(II) Complexes and their Mutual Conversion

Reactions of *cis*-Br₂Os(CO)₄ with the (ether-phosphane) ligands **2a–f** results in the formation of the *cis,cis,trans*-complexes Br₂Os(CO)₂(P~O)₂ (**3a–f**). **3b** crystallizes in the monoclinic space group P2₁/c with Z = 4. Irradiation of **3a–f** leads to the cleavage of a further CO group and the formation of an Os–O bond to give the mono(chelate) complexes Br₂Os(CO)-(P~O)P \wedge O (**5a–f**), with one of the O,P ligands being bidentate. **5a–f** exist as mixtures of different *trans*-P (**A,B**) and *cis*-P isomers (**C–G**). Dependent on the fact that a reversible *cis/trans* equilibrium or an irreversible *trans* → *cis* transformation is possible or that no *trans*-P isomers are present at any temperature, **5a–f** may be classified in three categories. Inter-

conversion of the isomers **A–G** results from dissociation of the η^1 -P coordinated ether-phosphane and concomitant occurrence of the 16e[–] species Br₂Os(CO)(P \wedge O) (**8**). From temperature-dependent ³¹P{¹H}-NMR spectroscopic investigations the temperature for the reversible opening of the metal-oxygen contact is determined. The reversible opening leads to the complexes Br₂Os(CO)(P~O)₂ (**9**) with a vacant coordination site depending on the Os–O bonding strength. **5a–f** react with CO to give *all-trans*-Br₂Os(CO)₂(P~O)₂ (**4a–f**). The action of the ether-phosphanes **2a–f** on OsBr₂(PPh₃)₄ (**7**) affords the bis(chelate) complexes Br₂Os(P \wedge O)₂ (**6a–f**) which add carbon monoxide to form *all-trans*-**4a–f**.

Bei vielen katalytischen Prozessen spielen die Teilschritte oxidative Addition und reduktive Eliminierung eine besondere Rolle. Sie werden durch die sterische Umgebung des katalytisch aktiven Metallzentrums und die Metall-Substrat-Bindungsverhältnisse beeinflusst. Speziell bei der C–H-Aktivierung beobachtet man beim Übergang von 3d- über 4d- zu 5d-Elementen eine Zunahme der Stabilität der M–C-Bindung¹⁾. Für katalytische Reaktionen kommen deshalb häufig nur unterkoordinierte metallorganische Verbindungen mit 3d- oder 4d-Elementen in Frage. Entsprechende Komplexe der achten Nebengruppe mit 5d-Metallen bilden stabile Metall-Kohlenstoff-Bindungen aus²⁾, womit sie sich häufig als Modellspezies eignen, um Reaktionsabläufe in katalytischen Cyclen aufzuklären. In neuerer Zeit sind allerdings auch Beispiele von Osmium-³⁾ und Iridiumverbindungen⁴⁾ bekannt geworden, die sehr wohl in der Lage sind, auch als aktive Systeme zu fungieren. Voraussetzung ist auch hier das Auftreten von 16e[–]-Spezies oder ihre intermediäre Erzeugung durch leicht absaltbare Liganden. Als solche eignen sich, wie wir kürzlich zeigen konnten, Ether-Phosphane⁵⁾. Sie besitzen über das P-Atom festen Kontakt zum Metallzentrum, während die schwache Donorfunktion des Sauerstoffs im Etherrest nach Bedarf Koordinationsstellen freisetzen oder koordinativ absättigen kann. Der damit verbundene Auf- und Zuklappmechanismus ist für das fluktuierende Verhalten entsprechender Ruthenium-, Rhodium-, Palladium- und Nickel-Komplexe⁵⁾ verantwortlich, der sich auch für die katalytische Aktivierung von Methanol als vorteilhaft erwiesen hat⁶⁾.

Ziel dieser Arbeit ist die erstmalige Synthese von (Ether-phosphan)osmium(II)-Komplexen, die bezüglich ihrer

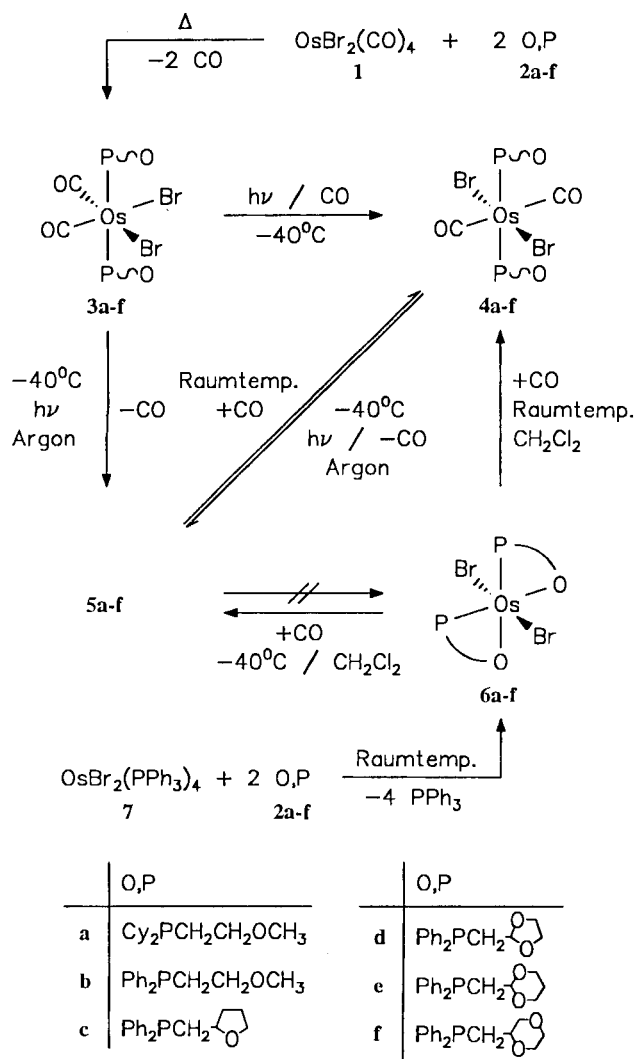
Struktur und ihrem reaktiven Verhalten mit ähnlichen, bereits bekannten Rutheniumverbindungen verglichen werden sollen^{7,8)}. Von Interesse ist vor allem die Frage, wie sich die größere Oxophilie des Osmiums auf die Stabilität der M–O-Bindung in Abhängigkeit verschiedener Etherreste und Substituenten am Phosphor auswirkt und welchen Einfluß sie somit auf das dynamische Verhalten von (Ether-phosphan)osmium(II)-Komplexen ausübt.

Resultate und Diskussion

Bei der Umsetzung von *cis*-Dibromotetracarbonylosmium (**1**) mit den Ether-Phosphanen **2a–f** im Molverhältnis 1:2 in siedendem THF entstehen unter zweifacher CO-Abspaltung in quantitativer Ausbeute die farblosen, thermisch und gegen Luftsauerstoff stabilen Komplexe *cis,cis,trans*-Br₂Os(CO)₂(P~O)₂ (**3a–f**) (Schema 1) [O,P: nicht komplexierter (Ether-Phosphan)-Ligand; P~O: η^1 -P-koordiniert; P \wedge O: η^2 -O \wedge P-koordiniert], die sich in polaren organischen Solventien wie THF oder CH₂Cl₂ gut lösen. **3a–f** sind lichtempfindlich und eliminieren leicht CO unter Bildung der Monocarbonylverbindungen **5a–f**, von denen bis zu sieben Isomere (**A–G**) auftreten (Schema 2). Entsprechend der angenäherten C_{2v}-Symmetrie (P~O als Punktmass betrachten) sind in den IR-Spektren der Komplexe **3a–f** (vgl. Tab. 1) die antisymmetrischen und symmetrischen Absorptionen für die C≡O- und Os–Br-Valenzschwingungen zu erkennen.

Beim Bestrahlen der *cis,cis,trans*-Komplexe **3a–f** in Gegenwart von CO in THF gehen bei –40°C nur **3a,b** in die *all-trans*-Verbindungen Br₂Os(CO)₂(P~O)₂ (**4a,b**) über. Unter diesen Bedingungen bleibt die Reaktion im Falle von

Schema 1



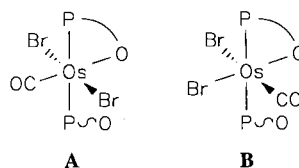
3c–f bei den Monocarbonylosmium-Komplexen **5c–f** stehen. Setzt man letztere in Dichlormethan bei 25 °C einem CO-Druck von 90 bar aus, so erfolgt auch hier weitere Umsetzung zu den *all-trans*-Komplexen **4c–f**. Bezüglich dieses Verhaltens unterscheiden sich die Osmiumverbindungen **5c–f** grundsätzlich von ihren niedrigeren Rutheniumhomologen^{7,8)}, bei denen in Gegenwart von Kohlenmonoxid ausnahmslos alle vorhandenen Metall-Sauerstoff-Kontakte schon unterhalb von –40 °C unter CO-Addition geöffnet werden⁹⁾. Die notwendigen energiereicheren Reaktionsbedingungen für den Übergang von **5c–f** nach **4c–f** geben einen Hinweis auf die erwartete höhere Stabilität der Osmium-Sauerstoff-Bindung in $\eta^2\text{-O}^{\text{P}}$ -Chelatsystemen.

Die in Abhängigkeit vom Liganden blaßgelben (**4b,d,e,f**) bis gelben (**4a,c**) Komplexe sind luftstabil, zeigen aber nicht die gleiche thermische Belastbarkeit wie die *cis,cis,trans*-Isomeren **3a–f**. Als Folge der D_{2h} -Symmetrie (P ~ O als Punktmasse betrachtet) sind wegen des Alternativverbots in den IR-Spektren von **4a–f** nur noch die Absorptionen der antisymmetrischen $\text{C}\equiv\text{O}$ - und $\text{Os}-\text{Br}$ -Valenzschwingungen zu erkennen, die entsprechenden symmetrischen Schwin-

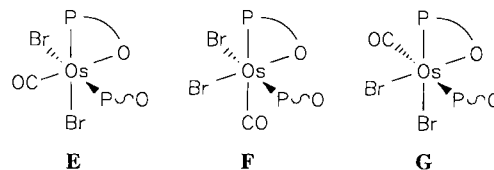
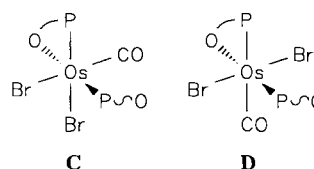
gungen sind nur Raman-aktiv (vgl. Tab. 1). Die *trans*-Anordnung der CO-Liganden in **4a–f** macht sich auch durch eine Verschiebung der CO-Banden um 30–50 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen in den IR- und Raman-Spektren im Vergleich zu **3a–f** bemerkbar⁹⁾.

Schema 2

trans-P-Formen:



cis-P-Formen:



In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3a,b,d,e** und **4a,b,d–f** taucht wegen der Äquivalenz beider Ether-Phosphane jeweils nur ein Signal auf. Bei **3c,f** und **4c,f** sind durch die Chiralität der Liganden zwei Diastereomere zu erwarten, die man in den Spektren von **3c,f** und **4c,f** in Form von zwei etwa intensitätsgleichen ^{31}P -Signalen findet. Der Unterschied in der ^{31}P -chemischen Verschiebung der Diastereomerenpaare nimmt beim Übergang **3** → **4** stark ab, er liegt im Fall von **4c** nur noch bei 0.1 ppm und ist bei **4f** nicht mehr zu erkennen. Gegenüber ähnlichen Rutheniumverbindungen sind die ^{31}P -Absorptionen in den Spektren von **3a–f** und **4a–f** um etwa 40 ppm hochfeldverschoben^{7,8,10,11)} und liegen damit in den meisten Fällen (**3a,b** und **4a–f**) sogar bei höherem Feld als die der unkomplexierten Liganden (vgl. Tab. 1). Jedoch ist $\eta^1\text{-O}$ -Koordination der Ether-Phosphan-Liganden in **3a–f** und **4a–f** ausgeschlossen, da in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren eine $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplung der Carbonyl-Kohlenstoffatome auftritt (vgl. experimenteller Teil). Endgültige Bestätigung der $\eta^1\text{-P}$ -Koordination liefert die Röntgenstrukturanalyse von **3b**, bei der ein Abstand im oberen Bereich literaturbekannter $\text{Os}-\text{P}$ -Einfachbindungen gefunden wird^{12–15)}. Das Osmium weist Distanzen zu den Sauerstoffatomen der beiden Etherreste von mehr als 500 pm auf. Aus sterischen Gründen sind die $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$ -Substituenten zwischen beiden Bromatomen der $\text{Br}_2\text{Os}(\text{CO})_2$ -Einheit angeordnet, während sich die Phenylgruppen von P1 und P2 auf der Seite der Carbonyl-

Liganden befinden. Im Kristallgitter besitzt das Osmium eine nahezu ideale oktaedrische Geometrie.

Tab. 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- $(\text{CH}_2\text{Cl}_2, -30^\circ\text{C})$ sowie IR- und Raman-Daten (ν in cm^{-1}) der Verbindungen **1–4**, **6** und **7**

	$\delta(^{31}\text{P})$	$\nu(\text{CO})^{\text{a)}$	$\nu(\text{OsBr}_2)^{\text{b)}$	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})^{\text{a)}$
1		2184/2173/2124/2111 2099/2080/2069/2037	221 ^{c)} 208 ^{d)}	
2a	-11.1 (s) ^{e)}			1114 ^{f)}
2b	-21.8 (s) ^{g)}			1111 ^{f)}
2c	-21.7 (s) ^{e)}			1060
2d	-24.8 (s) ^{h)}			1122
2e	-23.3 (s) ^{e)}			1145
2f	-22.6 (s) ^{e)}			1121
3a	-15.9 (s)	2016 ^{d)}	1948 ^{c)} 205 ^{c)} 190 ^{d)}	1112
3b	-22.2 (s) ⁱ⁾	2046 ^{d)}	1970 ^{c)} 207 ^{c)} 190 ^{d)}	1102
3c	-19.1 (s) / -19.9 (s)	2045 ^{d)}	1973 ^{c)} 213 ^{c)} 188 ^{d)}	1050
3d	-22.2 (s)	2039 ^{d)}	1966 ^{c)} 211 ^{c)} 187 ^{d)}	1120
3e	-21.7 (s)	2037 ^{d)}	1963 ^{c)} 221 ^{c)} 191 ^{d)}	1127
3f	-18.0 (s) / -18.3 (s)	2040 ^{d)}	1969 ^{c)} 223 ^{c)} 194 ^{d)}	1119
4a	-25.2 (s)	2066 ^{d,j)}	1955 ^{c)} 226 ^{c)} 190 ^{d,j)}	1108
4b	-26.0 (s)	2088 ^{d,j)}	1985 ^{c)} 223 ^{c)} 189 ^{d,j)}	1111
4c	-24.2 (s) / -24.3 (s)	2091 ^{d,j)}	1980 ^{c)} 229 ^{c)} 192 ^{d,j)}	1050
4d	-27.2 (s)	2089 ^{d,j)}	1978 ^{c)} 229 ^{c)} 194 ^{d,j)}	1118
4e	-26.7 (s)	2096 ^{d,j)}	1990 ^{c)} 239 ^{c)} 195 ^{d,j)}	1129
4f	-28.9 (s)	2097 ^{d,j)}	1980 ^{c)} 235 ^{c)} 194 ^{d,j)}	1120
5a	22.6 (s) ⁱ⁾		223 ^{c)} 200 ^{d,j)}	1028
5b	23.3 (s) ⁱ⁾		226 ^{c)} 197 ^{d,j)}	1028
5c	22.6 (s) ⁱ⁾		227 ^{c)} 201 ^{d,j)}	1011
5d	22.8 (s) ⁱ⁾		221 ^{c)} 191 ^{d,j)}	1027
5e	22.6 (s) ⁱ⁾		228 ^{c)} 200 ^{d,j)}	1041
5f	22.7 (s) ⁱ⁾		228 ^{c)} 199 ^{d,j)}	1042
7	-2.0 (br.) / -9.4 (br.) ⁱ⁾		221 ^{c)}	

a) Fest/KBr. — b) Fest/Polyethylen. — c) Jeweils ν_{as} . — d) Jeweils ν_{g} . — e) In THF, 30°C . — f) Film. — g) In CHCl_3 , 30°C . — h) In Toluol, 30°C . — i) In THF, -30°C . — j) Raman-Festkörper.

Leitet man durch eine Dichlormethanolösung von **3a–f** und **4a–f** bei -40°C unter Belichten Argon, so entstehen unter CO-Verlust und Knüpfung einer Osmium-Sauerstoff-Bindung die in Lösung oxidationsempfindlichen Komplexe $\text{Br}_2\text{Os}(\text{CO})(\text{P} \sim \text{O})(\text{P}^{\text{O}}\text{O})$ (**5a–f**). Wie oben schon erwähnt, liegen **5a–f** als Isomerengemische A–G vor (Schema 2), deren Zusammensetzung stark von den beteiligten Liganden und der Temperatur abhängt, da zwischen den Isomeren A–G teilweise ein temperaturabhängiges Gleichgewicht vorliegt. Untersuchungen an entsprechenden (Ether-phosphan)ruthenium(II)-Komplexen führten immer nur zu einem Isomer vom Typ A^{7,8)}. Das Fehlen von Symmetriezentren oder Spiegelebenen bei den Isomeren B, C, E–G verleiht diesen Komplexen Chiralität am Metallzentrum, so daß sich die Zahl der möglichen Diastereomeren für **5c,f** im Vergleich zu den Komplexen **3c,f** und **4c,f** nochmals verdoppelt.

Selbst unter energischen Bedingungen (zweistündiges Belichten in siedendem THF unter Durchleiten von Argon) gelingt nur die Abspaltung eines CO-Moleküls aus den Osmiumverbindungen **3** und **4**, wodurch der Zugang zu den Bis(chelat)-Komplexen **6a–f** auf diesem Wege verwehrt ist. Dies steht im Gegensatz zum Verhalten von Bis(ether-phos-

phan)carbonylruthenium-Komplexen^{7,8)}, die beim Belichten quantitativ CO abgeben.

Als ausgezeichnete, von den bisher beschriebenen Methoden unabhängige Synthesemöglichkeit für die Bis(chelat)-Komplexe **6a–f**, hat sich die quantitative Substitution von PPh_3 in $\text{OsBr}_2(\text{PPh}_3)_4$ (**7**) durch die O,P-Liganden **2a–f** in THF bei 10°C erwiesen. Freigesetztes PPh_3 muß unterhalb 10°C mit *n*-Hexan extrahiert werden, anderenfalls addiert sich dieses an die Komplexe **6a–f** unter Lösung einer Osmium-Sauerstoff-Bindung. Die bordeaux- (**6a,b,d**) bis violettroten (**6c,e,f**) Komplexe sind thermisch stabil, aber vor allem in Lösung empfindlich gegenüber Sauerstoff. Aus den IR-Spektren von **6a–f** ergibt sich die chelatartige Koordination durch eine Verschiebung der Absorptionen der antisymmetrischen C_2O -Valenzschwingungen zu niedrigeren Wellenzahlen gegenüber den Komplexen **3a–f** und **4a–f** um bis zu 80 cm^{-1} . Hierin zeigt sich die hohe Oxophilie des Osmiums gegenüber Ruthenium in den entsprechenden Komplexen. Bestätigt wird die $\eta^2\text{-O}^{\text{O}}\text{P}$ -Koordination auch durch die Tieffeldverschiebung von $\delta(^{31}\text{P})$ in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **6a–f** um $40\text{--}50\text{ ppm}$ im Vergleich zu den Dicarboxylosmium-Komplexen **3a–f** und **4a–f**.

Die unterschiedliche Stabilität der Osmium-Sauerstoff-Kontakte in Abhängigkeit von den verschiedenen (Ether-phosphan)-Liganden **2a–f** zeigt sich erneut beim Einleiten von CO bei -40°C in eine Dichlormethanolösung der Komplexe **6a–f**. Nur bei **6a,b** beobachtet man unter diesen Bedingungen eine Öffnung beider Os–O-Bindungen unter doppelter CO-Addition, wobei man wiederum zu den *all-trans*-Komplexen **4a,b** gelangt. Bei **6c–f** erfolgt nur der Bruch einer Os–O-Bindung und Anlagerung eines CO-Liganden unter Bildung von **5c–f**. Erst eine Verschärfung der Reaktionsbedingungen führt auch hier zur Bildung von **4c–f**.

Abgesehen von möglichen elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Sauerstoffatomen der Etherfunktionen und Carbonylgruppen oder Brom-Liganden, bestimmen im wesentlichen zwei Faktoren den Einfluß der mit verschiedenen Etherresten und Substituenten am Phosphor ausgestatteten Liganden **2a–f** auf die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften der Osmium-Komplexe **3–6**. Entscheidend für die am Metallzentrum auftretende Elektronendichte ist bei den $\eta^1\text{-P}$ -koordinierten Komplexen **3** und **4** die Basizität der Phosphor- und im Falle der $\eta^2\text{-O}^{\text{O}}\text{P}$ -chelatisierten Komplexe **5** und **6** auch der Sauerstoff-Donatoren. Ein nicht zu vernachlässigender Aspekt ist der unterschiedliche sterische Anspruch der Ether-Phosphate **2a–f**. Nachdem bisher keine quantitativen Daten über die Basizitäten¹⁶⁾ und Tolman-Winkel¹⁷⁾ für Ether-Phosphate vorliegen, kann eine Diskussion über die Auswirkungen der beiden genannten Faktoren allerdings nur qualitativer Natur sein.

Während sich die Liganden **2b–f** in den Verbindungen **3** und **4** in ihrem elektronischen Verhalten sehr ähnlich sind, verleiht das Ether-Phosphan **2a** durch den +I-Effekt beider Cyclohexylgruppierungen und die damit verbundene deutlich erhöhte Basizität am Phosphoratom dem Osmium in den Komplexen **3a** und **4a** eine höhere Elektronendichte.

Dies macht sich auch im Carbonylbereich ihrer IR- und Raman-Spektren bemerkbar; die CO-Banden von **3a** und **4a** sind gegenüber denjenigen von **3b–f** und **4b–f** um ca. 30 cm^{-1} nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben.

Innerhalb der Reihe **2b–f** wird der sterische Anspruch nur durch die unterschiedlichen Etherreste verändert. Die Kristallstrukturbestimmung an **3b** hat gezeigt, daß sich beide Methoxyethyl-Funktionen zwischen den Brom-Liganden ober- und unterhalb der durch die beiden Bromatome und das Osmium aufgespannten Ebene befinden (vgl. Abb. 1). Dies ist die stereochemisch günstigste Situation. Man kann davon ausgehen, daß die gleiche Atomanordnung auch in den Komplexen **3a** und **3c–f** vorliegt. Die Br–Os–Br-Einheit stellt ein gewinkeltes Dreimassen-Modell dar¹⁸⁾, in dem der Winkel am Osmium von der Frequenzdifferenz Δ der antisymmetrischen und symmetrischen OsBr₂-Valenzschwingung abhängt¹⁹⁾. Steigende Frequenzdifferenz bedeutet Winkelaufweitung. Nun stellt man in den IR-Spektren der Reihe **3b** < **3c** \approx **3d** < **3e** \approx **3f** tatsächlich eine Zunahme von Δ fest (vgl. Tab. 1) [Δ -Werte (in cm^{-1}) für **3a**: 15; **3b**: 17; **3c**: 25; **3d**: 24; **3e**: 30; **3f**: 27]. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt ist der zunehmende sterische Anspruch der Etherreste in den Komplexen **3b–f** in der gleichen Sequenz, was mit den Erwartungen übereinstimmt. Der Übergang von einem offenkettigen zu einem cyclischen Ether und dessen Ringvergrößerung führen zu erhöhtem Raumbedarf, während sich die Substitution einer Methylengruppe durch Sauerstoff kaum bemerkbar macht. Eine weitere Stütze dafür, daß der Winkel Br–Os–Br von der sterischen Anforderung der beteiligten Etherreste abhängt, geben die Komplexe **3a** und **3b**. Mit Ausnahme der Phosphor-Substituenten stimmen die in diesen Komplexen vorhandenen Liganden **2a** und **2b** vom Aufbau her im Etherrest überein, während sie in ihrem elektronischen Verhalten unterschiedlich sind. Dennoch ist die Frequenzdifferenz Δ von ν_{as} - und ν_{s} (OsBr₂) und die Lage der Banden dieser Schwingungen in den IR-Spektren von **3a** und **3b** konstant. Er-

wartungsgemäß findet man in den Spektren der *trans*-OsBr₂-Komplexe **4a–f** eine gegenüber **3a–f** sehr viel größere Frequenzdifferenz Δ von 34 bis 44 cm^{-1} .

In den $\eta^2\text{-O}^{\wedge}\text{P}$ -Chelat-Systemen **5** und **6** macht sich im Vergleich zu den $\eta^1\text{-P}$ -koordinierten Komplexen **3** und **4** ein zusätzlicher Effekt bemerkbar. Betrachtet man die Substitutionslabilität des Os–O-Kontakts gegenüber CO, so findet man eine starke Abhängigkeit vom Etherrest, während der Einfluß der Elektronendichte am Phosphor in den Hintergrund tritt. Die Reaktionsbedingungen für die CO-Addition an die Komplexe **5a,b** und **6a,b**, deren Phosphan-Liganden den gleichen Etherrest enthalten, jedoch über unterschiedlich basische P-Atomen verfügen, stimmen praktisch überein. Wegen der hohen O-Basizität der cyclischen Ether²⁰⁾ in **5c–f** und **6c–f** sind die Osmium-Sauerstoff-Bindungen sehr viel stabiler, so daß ein Bindungsbruch unter CO-Anlagerung nur unter verschärften Bedingungen eintritt. Das gleichzeitige Auftreten von *cis*- und *trans*-P-Isomeren bei den Verbindungen **5** verhindert eine zweifelsfreie Zuordnung der C \equiv O- und Os–Br-Valenzschwingungen in den IR-Spektren. IR-Daten lassen sich deshalb nicht für Rückschlüsse über Elektronendichte und Stereochemie der Liganden heranziehen. Allerdings geben temperaturabhängige $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen Auskunft über die Stabilität der Os–O-Bindungen in den Komplexen **5** (s.u.).

Temperaturabhängige $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Untersuchungen an den Verbindungen **5a–f**

Große Unterschiede findet man hinsichtlich der chemischen Eigenschaften und der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zwischen den Osmium-Komplexen **5a–f** und den entsprechenden niedrigeren Rutheniumhomologen^{7,8)}. Temperaturabhängige $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Untersuchungen an Ruthenium-Komplexen des Typs *trans*-Cl₂Ru(CO)(P \sim O)(P \sim O), die dem Isomer A in Schema 2 mit *trans*-ständigen Ether-Phosphanen entsprechen, zeigten fluktuierendes Verhalten^{7,8)}. Beide Ether-Sauerstoffatome konkurrieren um eine freie Koordinationsstelle, wobei der Isomertyp A erhalten bleibt. Im Falle des Osmiums werden die Verbindungen **5a–f**, die für die spektroskopischen Messungen durch Belichten der *cis,cis,trans*-Komplexe **3a–f** gemäß Schema 1 dargestellt wurden, als Gemisch verschiedener *cis*-(C–G) und *trans*-Isomere (A,B) gefunden (vgl. Schema 2), wobei jedes Isomer im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu einem AB-Signalsatz führt (vgl. Tab. 2). Die *cis*- und *trans*-Isomeren sind durch ihre $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten von 7–15 Hz für *cis*- bzw. 266–307 Hz für *trans*-Formen sehr gut zu unterscheiden^{21,22)}. Im Temperaturbereich von -90 bis $+100^\circ\text{C}$ beobachtet man kein dynamisches Verhalten von **5a–f**. Unabhängig von den Liganden **2a–f** sind die *cis*-P-Formen (C–G) thermodynamisch begünstigt. Die *trans*-P-Formen (A,B) entstehen kinetisch kontrolliert und wandeln sich beim Erwärmen in die *cis*-Isomeren (C–G) um (vgl. Schema 3). Dieser Vorgang erfolgt unter Abdissoziieren des $\eta^1\text{-P}$ -gebundenen Ether-Phosphans und dem Auftreten des Monophosphan-Komplexes Br₂Os(CO)(P \sim O) (**8**), mit dem die *cis*-P-Formen (C–G) in großen, von den Liganden **2a–d**

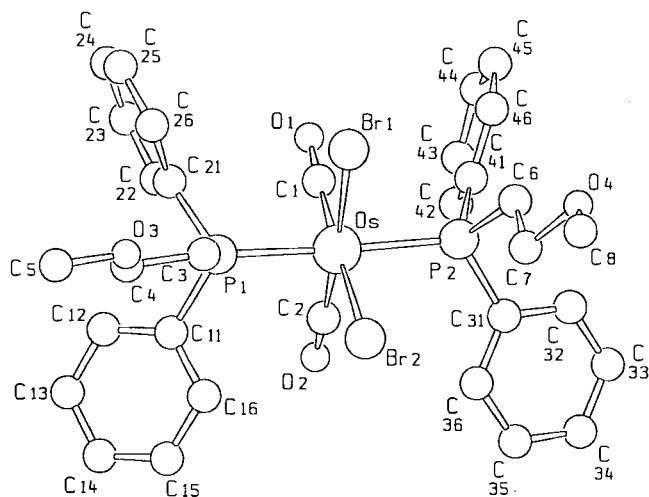
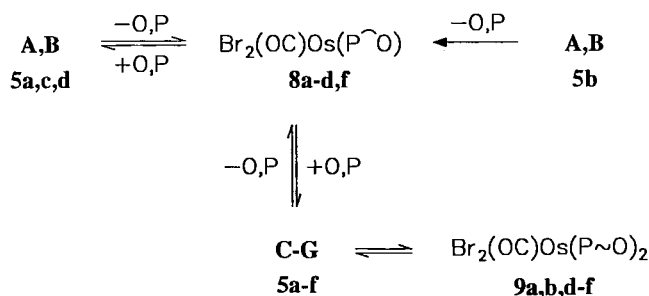


Abb. 1. SCHAKAL-Darstellung von Molekül **3b**; ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel $^\circ$: Os–Br1 257.72(5), Os–Br2 258.80(5), Os–P1 241.0(2), Os–P2 241.4(2), Os–C1 186.5(4), Os–C2 186.8(4), Br1–Os–Br2 89.78(2), P1–Os–P2 175.57(4)

und 2f abhängigen Temperaturintervallen im Gleichgewicht stehen (vgl. Tab. 2). Beim Erwärmen von 5e lassen sich weder 8e noch freier Ligand 2e in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren nachweisen. Ähnliche Umlagerungsmechanismen sind bei Trisphosphan-Komplexen des Rutheniums^{23,24}, Iridiums und Rhodiums²⁵ gefunden worden, bei denen unter Phosphan-Abspaltung eine unterkoordinierte $16e^-$ -Spezies als spektroskopisch nachweisbare Zwischenstufe^{24,25} auftritt bzw. durch Austausch mit deuterierten Phosphanen bewiesen wird²³. Erst im Temperaturbereich von 52 bis 100°C läßt sich in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Komplexe 5a,b,d–f eine reversible Öffnung des Os–O-Kontakts unter Bildung der fünffach koordinierten Komplexe $\text{Br}_2\text{Os}(\text{CO})(\text{P}\sim\text{O})_2$ (9a,b,d–f) feststellen, in denen zwei äquivalente η^1 -P-gebundene (Ether-Phosphan)-Liganden vorliegen. In 5c ist die Os–O-Bindung so stabil, daß die zur Bildung von 9c erforderliche Temperatur aus meßtechnischen Gründen nicht mehr erreichbar ist. Schema 3 steht in völligem Gegensatz zu dem der vergleichbaren Rutheniumverbindungen^{7,8}. Der sich in Ruthenium-Komplexen durch ihr dynamisches Verhalten äußernde schwache Metall-Sauerstoff-Kontakt erfährt beim Osmium eine derartige Stabilisierung, daß sich gegenüber Os–O-Bindungsbruch sogar Phosphan-Dissoziation als erheblich günstiger erweist. Zudem zeigt sich bei (Ether-phosphan)osmium-Komplexen eine weitere, für 5d-Elemente spezifische Eigenschaft; während beim Ruthenium die Koordinationszahl fünf nur intermediär beim Wechsel $\eta^1\text{-P} \rightarrow \eta^2\text{-O}\wedge\text{P}$ im Komplex $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{CO})(\text{P}\sim\text{O})(\text{P}\wedge\text{O})$ auftritt, gelingt beim Osmium die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Detektion der unterkoordinierten $16e^-$ -Spezies 8 und 9 in bestimmten Temperaturbereichen.

Schema 3



Die Osmium-Komplexe 5a–f lassen sich, je nachdem ob ein reversibles *cis*–/*trans*-Gleichgewicht oder eine irreversible *trans* → *cis*-Umwandlung vorliegt oder gar keine *trans*-Isomere auftreten, in drei Kategorien einteilen. Bei 5a,c,d findet man ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen den *trans*-P- (A, B) und den *cis*-P-Formen (C–G), das sich mit steigender Temperatur zugunsten der *cis*-Spezies verschiebt. Bei 8 bzw. 13°C (unterschiedlich für A, B), 88°C (identisch für A, B) und 71°C (A oder B) liegen 5a, 5c und 5d nach ihren $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren nur noch in den *cis*-Formen vor. Beim Abkühlen wandeln sich die *cis*-Isomeren wieder in die bei niedrigeren Temperaturen bevorzugten *trans*-P-Formen um.

Die photochemisch bei –40°C aus 3b erzeugten *trans*-P-Komplexe A, B von 5b wandeln sich beim Erwärmen irreversibel in drei von fünf möglichen *cis*-Isomeren um. Beim Abkühlen der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Probe liegen auch bei niedriger Temperatur nur die drei *cis*-P-Spezies vor.

Im Falle von 5e und 5f werden schließlich zu keiner Zeit die Isomeren A, B beobachtet. Sterische Faktoren sind für die *trans*-P-Isomeren-Bildung nicht maßgebend, da mit wachsendem sterischen Anspruch des Etherrests eine *cis*-Anordnung, wie sie bei 5e,f ausschließlich vorliegt, benachteiligt sein sollte.

Tab. 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (in CH_2Cl_2) der verschiedenen Isomeren in den Verbindungen 5a–f sowie der fünffach koordinierten Komplexe $\text{Br}_2\text{Os}(\text{CO})(\text{P}\wedge\text{O})$ (8a–d,f) und $\text{Br}_2\text{Os}(\text{CO})(\text{P}\sim\text{O})_2$ (9a,b,d–f) und Temperaturbereiche^{a)} ihrer Existenz

	Stellung der P-Atome zueinander	$\delta(^{31}\text{P})$	$^2J_{\text{PP}}$ [Hz]	Temperaturbereiche [K]
5a	<i>trans</i> ^{b)}	18.8 (d; P1)/–15.5 (d; P2)	266	198–286
	<i>trans</i> ^{b)}	20.7 (d; P1)/–12.8 (d; P2)	272	198–281
	<i>cis</i> ^{b)}	16.4 (d; P1)/–8.7 (d; P2)	9	198–354
	<i>cis</i> ^{b)}	17.6 (d; P1)/–7.7 (d; P2)	9	198–354
	<i>cis</i> ^{c)}	21.1 (d; P1)/–18.0 (d; P2)	9	198–249
	<i>cis</i> ^{d)}	17.4 (d; P1)/–8.7 (d; P2)	7	271–306
8a,b)	<i>cis</i> ^{d)}	19.8 (d; P1)/–7.7 (d; P2)	9	281–321
		22.0 (s)		198–354
9a,e,f)		3.3 (s) ^{g)}		335–354
5b	<i>trans</i> ^{h)}	23.3 (d; P1)/–7.8 (d; P2)	303	192–329
	<i>trans</i> ^{h)}	24.7 (d; P1)/–6.1 (d; P2)	307	192–307
	<i>cis</i> ^{h)}	5.7 (d; P1)/–16.3 (d; P2)	13	192–339
	<i>cis</i> ^{h)}	6.0 (d; P1)/–17.8 (d; P2)	13	192–339
	<i>cis</i> ^{h)}	6.0 (d; P1)/–32.5 (d; P2)	10	192–339
	<i>cis</i> ^{h)}	17.6 (d; P1)/–8.6 (d; P2)	13	213–316
8b,f,i)		25.2 (s)		307–370
9b,f,j)		–2.6 (s) ^{g)}		370
5c	<i>trans</i> ^{j)}	20.2 (d; P1)/–6.1 (d; P2)	307	186–361
	<i>trans</i> ^{j)}	20.4 (d; P1)/–10.4 (d; P2)	306	186–361
	<i>cis</i> ^{j)}	4.9 (d; P1)/–15.0 (d; P2)	14	186–361
	<i>cis</i> ^{j)}	14.5 (d; P1)/–1.9 (d; P2)	9	186–274
	<i>cis</i> ^{j)}	15.5 (d; P1)/–0.7 (d; P2)	9	186–361
	<i>cis</i> ^{f,i)}	3.4 (d; P1)/–14.7 (d; P2)	12	289–361
8c,f,i)		6.0 (d; P1)/–13.0 (d; P2)	13	307–361
5d	<i>trans</i> ^{h)}	25.0 (s)		289–361
5d	<i>cis</i> ^{h)}	11.3 (d; P1)/–8.4 (d; P2)	304	195–344
	<i>cis</i> ^{h)}	6.2 (d; P1)/–4.5 (d; P2)	10	195–370
	<i>cis</i> ^{f,i)}	8.0 (d; P1)/–15.7 (d; P2)	14	258–344
8d,f,i)		23.6 (s)		306–370
9d,f,j)		2.4 (s) ^{g)}		370
5e	<i>cis</i> ^{h)}	–4.2 (d; P1)/–15.1 (d; P2)	15	186–346
	<i>cis</i> ^{h)}	–2.1 (d; P1)/–11.2 (d; P2)	11	186–346
	<i>cis</i> ^{h)}	–1.8 (d; P1)/–16.2 (d; P2)	14	186–346
9e,f,j)		–8.9 (s) ^{g)}		326–370
5f	<i>cis</i> ^{h)}	7.9 (d; P1)/–12.3 (d; P2)	11	195–344
	<i>cis</i> ^{h)}	8.8 (d; P1)/–11.2 (d; P2)	10	195–344
	<i>cis</i> ^{h)}	11.0 (d; P1)/–12.1 (d; P2)	12	195–344
8f,f,i)		24.9 (s)		258–370
9f,f,j)		–7.6 (s) ^{g)}		370

a) Temperaturabweichungen ± 1 K. – b) –35°C. – c) –68°C. – d) 8°C. – e) 81°C. – f) In $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$. – g) Breites Signal. – h) –32°C. – i) 33°C. – j) 97°C.

Eine hervorragende Beurteilungsmöglichkeit für die Stabilität der Osmium-Sauerstoff-Bindung in Abhängigkeit der verschiedenen Ether-Phosphate in den Monochelat-Kom-

plexen **5a–f** bietet ein Vergleich derjenigen Temperaturen an (vgl. Tab. 2), bei denen die fünffach koordinierten Spezies **9** in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **5a–f** erscheinen, da hier ein Übergang von $\eta^2\text{-O}^{\wedge}\text{P-}$ zu $\eta^1\text{-P-Koordination}$ stattfindet. Danach ergibt sich für die Stärke der Os–O-Wechselwirkung die Reihe **5e** < **5a** < **5b** \approx **5d** \approx **5f** < **5c**. Vergleicht man die mit den gleichen Etherresten ausgestatteten Komplexe **5a** und **5b**, so stellt man fest, daß nicht allein die Elektronendichte am Sauerstoffatom den entscheidenden Faktor für die Os–O-Bindungsstärke darstellt. Von Bedeutung ist auch, wie sich die Etherfunktion sterisch zum Metallzentrum anordnen kann. Außerdem spielt in Phosphanen mit zwei O-Donatoren die Position der Sauerstoffatome zueinander eine Rolle. Sind die Sauerstofffunktionen nur durch ein C-Atom getrennt (**2d,e**), so beeinflussen sich die nichtbindenden Elektronenpaare am Sauerstoff infolge der räumlichen Ausdehnung ihrer Orbitale erheblich²⁶⁾. Dies macht sich in den Komplexen **5d,e** in einer Schwächung der Os–O-Bindung gegenüber **5c,f** bemerkbar.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Der Degussa AG und der BASF Aktiengesellschaft sind wir für die Überlassung wertvoller Ausgangsmaterialien zu Dank verbunden.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen erfolgten unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff unter gereinigtem Argon. Als hochwirksamer Absorber zur Reinigung von Argon und CO diente eine Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel²⁷⁾. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet (CH_2Cl_2 über P_2O_{10} und anschließend über K_2CO_3) und Argon-gesättigt; THF und Ether wurden jeweils frisch über LiAlH_4 destilliert. Die Darstellungen der (Ether-Phosphan)-Liganden **2a–f** erfolgten nach literaturbekannten Synthesen: (2-Methoxyethyl) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ ⁵⁾, (2-Methoxyethyl)- $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ⁵⁾, (Tetrahydro-2-furanylmethyl) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ⁵⁾, (1,3-Dioxolan-2-ylmethyl) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ²⁸⁾, (1,3-Dioxan-2-ylmethyl) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ⁵⁾, (1,4-Dioxanylmethyl) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ⁵⁾. $\text{OsBr}_2(\text{CO})_4$ und $\text{OsBr}_2(\text{PPh}_3)_4$ wurden nach wesentlich modifizierten Vorschriften erhalten²⁹⁾.

MS (FD): Finnigan MAT 711A (8 kV, 60°C). – IR/FIR: FT-Spektrometer Bruker IFS 48, Bruker IFS 114c. – Raman: Laserspektrometer, Division D'Instruments SA, Modell U 1000 mit Nicolet-Rechner 1280; Erregerlinien: $\lambda_{\text{Ar}} = 514.5$, $\lambda_{\text{Kr}} = 647.1$ nm. – ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Bruker AC 80 und Bruker AC 250 (Meßfrequenzen: 80.13 bzw. 250.13 und 20.15 bzw. 62.90 MHz; int. Standard TMS). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Bruker WP 80 und Bruker AC 80 (Meßfrequenz: 32.39 bzw. 32.44 MHz; ext. Standard 1proz. Lösung von 85proz. Phosphorsäure in D_2O bzw. $[\text{D}_6]\text{Aceton}$). Temperaturabhängige Messungen: Bruker AC 80 (ext. Standard 1proz. Lösung von 85proz. Phosphorsäure in $[\text{D}_6]\text{Aceton} \leq 20^\circ\text{C}$, in $[\text{D}_6]\text{DMSO} \geq 20^\circ\text{C}$); Temperaturregeleinheit: NR AC 80. – Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1106 und Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer, Modell 4000. – Hochdrucksynthesen: Edelstahl-Handautoklav (Werkstoff X 6 Cr-Ni-Mo-Ti 17122, Fa. Chr. Höver, Lindlar), Reaktionsvolumen 125 ml.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der cis,cis,trans-Komplexe **3a–f** aus **1** und **2a–f**: Zu einer Lösung von **1** in 25 ml THF wird bei 25°C die zweifach molare Menge an **2a–f** gegeben. Nun wird 1.5 h unter Rückfluß erhitzt und die Lösung anschließend i. Vak. auf ca. 2 ml eingengt. Durch Zugabe von 25 ml *n*-Hexan werden

die Komplexe **3a–f** ausgefällt und mit 25 ml *n*-Hexan gewaschen. Man versetzt den abfiltrierten (P4) und i. Vak. getrockneten Niederschlag mit 20 ml Ethanol, erhitzt unter Rühren zum Sieden und läßt **3a–f** bei -30°C auskristallisieren. Die überstehende Lösung wird abpipettiert, und die farblosen Kristalle werden i. Vak. getrocknet.

1) *cis*-Dibromo-*cis*-dicarbonyl-*trans*-bis[(2-methoxyethyl)phosphan-*P*]-osmium(II) (**3a**): Einwaage 166.8 mg (0.36 mmol) **1** und 185.1 mg (0.72 mmol) **2a**. Ausb. 305.1 mg (92%), Schmp. 189°C . – MS (FD): $m/z = 918$ [M^+ , bez. auf ^{192}Os , ^{79}Br]. – IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): $\nu_{\text{S}}(\text{CO}) = 2022$ vs, $\nu_{\text{as}}(\text{CO}) = 1950$ vs. – ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 30°C , 80.13 MHz): $\delta = 1.1$ – 2.0 (m, 44 H, Cy), 2.6 – 2.8 (m, 2.7, 4 H, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 3.3 (s, 6 H, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 3.6 – 3.9 (m, 3.7, 4 H, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR^{30,31)} (CD_2Cl_2 , 30°C , 20.15 MHz): $\delta = 21.7$ (m, $N = 28$ Hz, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 26.0 – 28.4 (m, $[\text{CH}_2]_3\text{CHP}$), 35.2 (m, $N = 26$ Hz, $[\text{CH}_2]_3\text{CHP}$), 58.0 (s, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 68.5 (s, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 174.9 [t, $^3J_{\text{PC}} = 13$ Hz, $\text{Os}(\text{CO})_2$].

$\text{C}_{32}\text{H}_{58}\text{Br}_2\text{O}_4\text{OsP}_2$ (918.8)

Ber. C 41.83 H 6.36 Br 17.39 Os 20.70

Gef. C 41.90 H 6.50 Br 17.09 Os 21.22

2) *cis*-Dibromo-*cis*-dicarbonyl-*trans*-bis[(2-methoxyethyl)diphenylphosphan-*P*]-osmium(II) (**3b**): Einwaage 765.5 mg (1.66 mmol) **1** und 809.4 mg (3.31 mmol) **2b**. Ausb. 1423.0 mg (96%), Schmp. 195°C . – MS (FD): $m/z = 894$ [M^+ , bez. auf ^{192}Os , ^{79}Br]. – IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): $\nu_{\text{S}}(\text{CO}) = 2043$ vs, $\nu_{\text{as}}(\text{CO}) = 1974$ vs. – ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 30°C , 80.13 MHz): $\delta = 2.4$ (s, 4 H, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 3.0 (s, 6 H, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 3.1 – 3.6 (m, 4 H, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 7.3 – 7.6 (m, 12 H, *o*-, *p*-H Ph), 7.7 – 8.0 (m, 8 H, *m*-H Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR^{30,31)} ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 30°C): $\delta = 30.6$ (m, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 58.2 (s, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 68.6 (s, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 129.0 (m, $N = 10$ Hz, *m*-C Ph), 131.4 (m, $N = 104$ Hz, *ipso*-C Ph), 131.5 (s, *p*-C Ph), 134.2 (m, $N = 10$ Hz, *o*-C Ph), 172.7 [t, $^3J_{\text{PC}} = 7$ Hz, $\text{Os}(\text{CO})_2$].

$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{O}_4\text{OsP}_2$ (894.6)

Ber. C 42.96 H 3.83 Br 17.86 Os 21.26

Gef. C 42.82 H 3.88 Br 18.15 Os 21.00

3) *cis*-Dibromo-*cis*-dicarbonyl-*trans*-bis[diphenyl(tetrahydro-2-furanylmethyl)phosphan-*P*]-osmium(II) (**3c**): Einwaage 176.4 mg (0.38 mmol) **1** und 206.5 mg (0.76 mmol) **2c**. Ausb. 347.2 mg (96%), Schmp. 258°C . – MS (FD): $m/z = 946$ [M^+ , bez. auf ^{192}Os , ^{79}Br]. – IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): $\nu_{\text{S}}(\text{CO}) = 2043$ vs, $\nu_{\text{as}}(\text{CO}) = 1973$ vs. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR^{30,31)} (CD_2Cl_2 , 30°C , 62.90 MHz): $\delta = 25.9$ (s, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 31.3 , 31.6 (m, $N = 34$ Hz, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 33.2 (m, $N = 8$ Hz, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 67.7 (s, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 75.5 (m, $N = 4$ Hz, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 128.1 – 128.8 (m, *m*-C Ph), 129.8 – 130.3 (m, *ipso*-C Ph), 130.8 – 131.6 (m, *p*-C Ph), 132.6 – 135.1 (m, *o*-C Ph), 171.8 , 172.4 [t, $^3J_{\text{PC}} = 16$ Hz, $\text{Os}(\text{CO})_2$].

$\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{Br}_2\text{O}_4\text{OsP}_2$ (946.7)

Ber. C 45.68 H 4.05 Br 16.88 Os 20.09

Gef. C 45.84 H 4.14 Br 16.70 Os 20.70

4) *cis*-Dibromo-*cis*-dicarbonyl-*trans*-bis[(1,3-dioxolan-2-ylmethyl)diphenylphosphan-*P*]-osmium(II) (**3d**): Einwaage 255.2 mg (0.55 mmol) **1** und 300.9 mg (1.11 mmol) **2d**. Ausb. 493.2 mg (94%), Schmp. 235°C . – MS (FD): $m/z = 950$ [M^+ , bez. auf ^{192}Os , ^{79}Br]. – IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): $\nu_{\text{S}}(\text{CO}) = 2044$ vs, $\nu_{\text{as}}(\text{CO}) = 1975$ vs. – ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 30°C , 80.13 MHz): $\delta = 3.4$ – 3.7 (m, 8 H, $\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.7 – 4.0 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.6 – 4.8 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 7.3 – 7.6 (m, 12 H, *o*-, *p*-H Ph), 7.7 – 8.0 (m, 8 H, *m*-H Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR^{30,31)} (CD_2Cl_2 , 30°C): $\delta = 29.9$ (m, $N = 34$ Hz, $\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 65.0 (s,

$\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 101.9 (s, $\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 128.4 (m, $N = 10$ Hz, $m\text{-C Ph}$), 130.0 (m, $N = 72$ Hz, $ipso\text{-C Ph}$), 131.3 (s, $p\text{-C Ph}$), 133.9 (m, $N = 10$ Hz, $o\text{-C Ph}$), 172.2 [t , $^3J_{\text{PC}} = 7$ Hz, $\text{Os}(\text{CO})_2$].

$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{O}_6\text{OsP}_2$ (950.6)

Ber. C 42.96 H 3.61 Br 16.81 Os 20.01

Gef. C 43.20 H 3.58 Br 16.60 Os 20.44

5) *cis*-Dibromo-*cis*-dicarbonyl-*trans*-bis[(1,3-dioxan-2-ylmethyl)-diphenylphosphan-*P*]osmium(II) (**3e**): Einwaage 310.5 mg (0.67 mmol) **1** und 384.8 mg (1.34 mmol) **2e**. Ausb. 591.9 mg (90%), Schmp. 252°C. — MS (FD): $m/z = 950$ [M^+ , bez. auf ^{192}Os , ^{79}Br]. — IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{CO}) = 2043$ vs., $\nu_{\text{as}}(\text{CO}) = 1975$ vs. — $^1\text{H-NMR}^{32}$ (CD_2Cl_2 , 30°C, 250.13 MHz): $\delta = 1.05\text{--}1.15$ [m, 2H, 5- $\text{H}_{\text{eq}}(1,3\text{-Diox})$], 1.75–1.95 [m, 2H, 5- $\text{H}_{\text{ax}}(1,3\text{-Diox})$], 3.22–3.35 [m, 4H, 4- $\text{H}_{\text{ax}}(1,3\text{-Diox})$], 3.39–3.46 (m, 4H, CH_2P), 3.72–3.82 [m, 4H, 4- $\text{H}_{\text{eq}}(1,3\text{-Diox})$], 4.07–4.16 [m, 2H, 2- $\text{H}(1,3\text{-Diox})$], 7.40–7.48 (m, 12H, $o\text{-p-H Ph}$), 7.76–7.86 (m, 8H, $m\text{-H Ph}$). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}^{30,31}$ (CD_2Cl_2 , 30°C): $\delta = 25.6$ (s, $\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 31.1 (m, $N = 36$ Hz, $\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 67.0 (s, $\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 100.0 (s, $\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 128.3 (m, $N = 10$ Hz, $m\text{-C Ph}$), 130.4 (m, $N = 53$ Hz, $ipso\text{-C Ph}$), 131.1 (s, $p\text{-C Ph}$), 133.9 (m, $N = 10$ Hz, $o\text{-C Ph}$), 172.3 [t , $^3J_{\text{PC}} = 8$ Hz, $\text{Os}(\text{CO})_2$].

$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{O}_6\text{OsP}_2$ (950.6)

Ber. C 44.18 H 3.91 Br 16.33 Os 19.43

Gef. C 43.98 H 3.89 Br 16.26 Os 19.20

6) *cis*-Dibromo-*cis*-dicarbonyl-*trans*-bis[(1,4-dioxanylmethyl)diphenylphosphan-*P*]osmium(II) (**3f**): Einwaage 237.9 mg (0.52 mmol) **1** und 294.8 mg (1.44 mmol) **2f**. Ausb. 458.6 mg (91%), Schmp. 250°C. — MS (FD): $m/z = 950$ [M^+ , bez. auf ^{192}Os , ^{79}Br]. — IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{CO}) = 2043$ vs., $\nu_{\text{as}}(\text{CO}) = 1974$ vs. — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}^{30,31}$ (CD_2Cl_2 , 30°C): $\delta = 27.0$ (m, $N = 34$ Hz, $\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 66.3 (s, $\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 66.7 (s, $\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 71.4 (m, $N = 13$ Hz, $\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 72.30, 72.34 (m, $N = 6$ Hz, $\text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 172.3, 172.4 [t , $^3J_{\text{PC}} = 30$ Hz, $\text{Os}(\text{CO})_2$].

$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{O}_6\text{OsP}_2$ (950.6)

Ber. C 44.18 H 3.91 Br 16.33 Os 19.43

Gef. C 44.00 H 3.82 Br 16.18 Os 20.14

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der all-*trans*-Komplexe **4a–f**

a) Aus **6a–f** und CO: In eine Lösung von **6a–f** in 20 ml CH_2Cl_2 wird bei 25°C 1 h (**6a,b**) bzw. 6 h (**6c–d**) CO geleitet, wobei die Farbe nach gelb umschlägt. Man engt das Volumen i. Vak. auf 1 ml ein, fällt **4a–f** mit 10 ml $n\text{-Hexan}$ und pipettiert die überstehende Lösung ab. Zum Rückstand werden 2 (**4c–f**) bzw. 5 ml (**4a,b**) Ethanol gegeben, und die Suspension (**4a–e**) wird 1/2 h bei 25°C gerührt. Dabei lösen sich hauptsächlich intensiv gelbe Verunreinigungen, während **4a–e** größtenteils als gelber Niederschlag zurückbleibt. Für **4f** erhält man eine klare, dunkelgelbe Lösung, die unter Lichtausschluss weitere 12 h bei 25°C gerührt wird. Dabei fällt allmählich **4f** als feiner, hellgelber Niederschlag aus. Man läßt die Suspension von **4a–f** weitere 12 h bei –30°C absitzen, wobei weiteres **4a–f** nachfällt. Die überstehende gelbe Lösung wird abpipettiert und der Reinigungsschritt mit 2 (**4c–f**) bzw. 5 (**4a,b**) ml Ethanol wiederholt. Nun wird der Rückstand mit zweimal 10 ml $n\text{-Hexan}$ gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält die analysenreinen Komplexe **4b,d–f** (schwach gelb) und **4a,c** (gelb) als mikrokristalline Pulver.

b) Aus *cis,cis,trans*-**3a,b**: Eine Lösung von **3a,b** in 15 ml THF wird bei –40°C unter Durchleiten von CO 1/2 h belichtet, wobei

die Farbe nach gelborange wechselt. Man leitet weitere 2 h bei –40°C CO ein, wobei eine leichte Farbaufhellung eintritt. Die Lösung wird i. Vak. auf 1 ml eingengt und wie unter a) aufgearbeitet.

c) Aus *cis,cis,trans*-**3c–f**: Unter Argon-Einleiten wird eine Lösung von **3c–f** in 15 ml THF bei –40°C 20 min belichtet; hierbei tritt Orangefärbung ein. Man entfernt das Solvens i. Vak. vollständig und ersetzt es durch 20 ml CH_2Cl_2 . Man füllt diese Lösung in einen sorgfältig mit Argon gespülten Handautoklaven mit Glaseinsatz, preßt CO-Druck von 90 bar auf und läßt 12 h bei 25°C reagieren. Der CO-Überdruck wird vorsichtig abgelassen, das Volumen i. Vak. auf 1 ml eingengt und der Rückstand mit 10 ml $n\text{-Hexan}$ versetzt. **4c–f** fallen als flockig gelbe Niederschläge aus. Das überstehende Lösungsmittel wird abpipettiert, und **4c–f** werden wie unter a) aufgearbeitet.

7) *trans*-Dibromo-*trans*-dicarbonyl-*trans*-bis[dicyclohexyl(2-methoxyethyl)phosphan-*P*]osmium(II) (**4a**): Methode a): Einwaage 160.0 mg (0.19 mmol) **6a**. Ausb. 61.1 mg (35%), Zers.-P. 173°C. — IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{CO}) = 1961$ vs. — Methode b): Einwaage 183.5 mg (0.20 mmol) **3a**. Ausb. 51.4 mg (28%), Zers.-P. 171°C. — IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{CO}) = 1961$ vs. — MS (FD): $m/z = 918$ [M^+ , bez. auf ^{192}Os , ^{79}Br]. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 30°C, 250.13 MHz): $\delta = 1.10\text{--}2.02$ (m, 44H, Cy), 2.44–2.54 (m, 2.49, 4H, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 3.26 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 3.58–3.70 (m, 4H, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}^{30,31}$ (CD_2Cl_2 , 30°C, 62.90 MHz): $\delta = 22.6$ (m, $N = 27$ Hz, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 26.53–28.49 (m, $[\text{CH}_2]_5\text{CHP}$), 34.84 (m, $N = 28$ Hz, $[\text{CH}_2]_5\text{CHP}$), 58.57 (s, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 69.04 (s, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$).

$\text{C}_{32}\text{H}_{58}\text{Br}_2\text{OsP}_2$ (918.8)

Ber. C 41.83 H 6.36 Br 17.39 Os 20.70

nach a) Gef. C 41.29 H 6.33 Br 16.89 Os 20.02

nach b) Gef. C 42.22 H 6.08 Br 17.06 Os 21.33

8) *trans*-Dibromo-*trans*-dicarbonyl-*trans*-bis[(2-methoxyethyl)diphenylphosphan-*P*]osmium(II) (**4b**): Methode a): Einwaage 173.5 mg (0.21 mmol) **6b**. Ausb. 68.5 mg (37%), Zers.-P. 164°C. — IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{CO}) = 1979$ vs. — Methode b): Einwaage 229.7 mg (0.26 mmol) **3b**. Ausb. 94.2 mg (41%), Zers.-P. 165°C. — IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{CO}) = 1979$ vs. — MS (FD): $m/z = 894$ [M^+ , bez. auf ^{192}Os , ^{79}Br]. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 30°C, 250.13 MHz): $\delta = 2.96\text{--}3.07$ (m, 4H, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 3.05 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 3.22–3.34 (m, 4H, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 7.31–7.42 (m, 12H, $o\text{-p-H Ph}$), 7.55–7.67 (m, 8H, $m\text{-H Ph}$). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}^{30,31}$ (CD_2Cl_2 , 30°C): $\delta = 28.5$ (m, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 58.5 (s, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 67.9 (s, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 128.6 (m, $m\text{-C Ph}$), 131.0 (s, $p\text{-C Ph}$), 133.3 (m, $N = 10$ Hz, $o\text{-C Ph}$).

$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{O}_4\text{OsP}_2$ (894.6)

Ber. C 42.96 H 3.83 Br 17.86 Os 21.26

nach a) Gef. C 43.23 H 3.66 Br 18.20 Os 21.88

nach b) Gef. C 43.03 H 3.59 Br 18.11 Os 21.74

9) *trans*-Dibromo-*trans*-dicarbonyl-*trans*-bis[diphenyl(tetrahydro-2-furanylmethyl)phosphan-*P*]osmium(II) (**4c**): Methode a): Einwaage 185.3 mg (0.21 mmol) **6c**. Ausb. 69.6 mg (35%), Zers.-P. 187°C. — IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{CO}) = 1981$ vs. — Methode c): Einwaage 166.4 mg (0.18 mmol) **3c**. Ausb. 111.5 mg (67%), Zers.-P. 187°C. — IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): $\nu_{\text{as}}(\text{CO}) = 1981$ vs. — MS (FD): $m/z = 946$ [M^+ , bez. auf ^{192}Os , ^{79}Br]. — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}^{30,31}$ (CD_2Cl_2 , 30°C, 62.90 MHz): $\delta = 25.82$ (s, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 32.75, 32.83 (m, $N = 10$ Hz, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 34.42 (m, $N = 35$ Hz, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 67.48 (s, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 75.65 (s, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 128.10–128.55 (m, $m\text{-C Ph}$),

130.35–130.70 (m, *ipso*-C Ph), 130.75 (m, *p*-C Ph), 133.12–134.00 (m, *o*-C Ph), 179.50, 180.40 [t, $^3J_{PC} = 14$ Hz, Os(CO) $_2$].

C₃₆H₃₈Br₂O₄OsP₂ (946.7)

Ber. C 45.68 H 4.05 Br 16.88 Os 20.09

nach a) Gef. C 45.84 H 4.14 Br 16.70 Os 20.70

nach c) Gef. C 45.43 H 4.01 Br 16.63 Os 19.85

10) *trans*-Dibromo-*trans*-dicarbonyl-*trans*-bis[(1,3-dioxolan-2-ylmethyl)diphenylphosphan-*P*]osmium(II) (**4d**): Methode a): Einwaage 122.3 mg (0.14 mmol) **6d**. Ausb. 50.7 mg (39%), Zers.-P. 162°C. – IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): $\nu_{as}(\text{CO}) = 1971$ vs. – Methode c): Einwaage 177.4 mg (0.19 mmol) **3d**. Ausb. 124.2 mg (70%), Zers.-P. 162°C. – MS (FD): $m/z = 950$ [M⁺, bez. auf ^{192}Os , ^{79}Br]. – IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): $\nu_{as}(\text{CO}) = 1971$ vs.

C₃₄H₃₄Br₂O₆OsP₂ (950.6)

Ber. C 42.96 H 3.61 Br 16.81 Os 20.01

nach a) Gef. C 43.32 H 3.69 Br 16.55 Os 20.54

nach c) Gef. C 42.77 H 3.66 Br 17.05 Os 20.42

11) *trans*-Dibromo-*trans*-dicarbonyl-*trans*-bis[(1,3-dioxan-2-ylmethyl)diphenylphosphan-*P*]osmium(II) (**4e**): Methode a): Einwaage 184.3 mg (0.20 mmol) **6e**. Ausb. 52.8 mg (27%), Zers.-P. 164°C. – IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): $\nu_{as}(\text{CO}) = 1988$ vs. – Methode c): Einwaage 160.2 mg (0.16 mmol) **3e**. Ausb. 92.9 mg (58%), Zers.-P. 163°C. – MS (FD): $m/z = 950$ [M⁺, bez. auf ^{192}Os , ^{79}Br]. – IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): $\nu_{as}(\text{CO}) = 1988$ vs.

C₃₄H₃₄Br₂O₆OsP₂ (950.6)

Ber. C 44.18 H 3.91 Br 16.33 Os 19.43

nach a) Gef. C 44.33 H 3.88 Br 16.00 Os 19.12

nach c) Gef. C 44.51 H 4.08 Br 16.37 Os 19.69

12) *trans*-Dibromo-*trans*-dicarbonyl-*trans*-bis[(1,4-dioxan-2-ylmethyl)diphenylphosphan-*P*]osmium(II) (**4f**): Methode a): Einwaage 237.3 mg (0.26 mmol) **6f**. Ausb. 78.0 mg (31%), Zers.-P. 154°C. – IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): $\nu_{as}(\text{CO}) = 1981$ vs. – Methode c): Einwaage 218.1 mg (0.22 mmol) **3f**. Ausb. 93.8 mg (43%), Zers.-P. 153°C. – MS (FD): $m/z = 950$ [M⁺, bez. auf ^{192}Os , ^{79}Br]. – IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): $\nu_{as}(\text{CO}) = 1981$ vs.

C₃₄H₃₄Br₂O₆OsP₂ (950.6)

Ber. C 44.18 H 3.91 Br 16.33 Os 19.43

nach a) Gef. C 44.21 H 3.87 Br 16.10 Os 19.58

nach c) Gef. C 43.67 H 4.11 Br 16.08 Os 19.21

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Carbonylmono(chelat)-osmium-Komplexe 5a–f aus 3a–f (Methode a) oder 4a–f (Methode b): Eine Lösung von **3a–f** bzw. **4a–f** in 15 ml CH₂Cl₂ wird bei –40°C unter Argon-Einleiten 20 min belichtet. Sie nimmt dabei eine leuchtend orangegelbe Farbe an. CH₂Cl₂ wird i.Vak. bis auf ca. 1 ml entfernt und zum Rückstand vorsichtig *n*-Hexan bis zur ersten bleibenden Trübung getropft. Danach fügt man noch 0.2 ml *n*-Hexan hinzu und rührt 1/2 h bei 25°C. An der Glasoberfläche scheidet sich langsam ein zäher, orangeroter Feststoff ab. Die überstehende Lösung wird abpipettiert, und hierzu werden erneut 0.2 ml *n*-Hexan getropft. Anschließend verfährt man wie oben beschrieben. Nun fällt man **5a–f** durch Zugabe von 10 ml *n*-Hexan quantitativ aus, pipettiert das Solvens ab und trocknet den Rückstand i.Vak. Zu **5a–c,e,f** werden bei 25°C 15 ml Ethanol gegeben, und die Suspensionen werden 1 h gerührt. Danach hält man die Lösungen 12 h bei –40°C, wobei sich **5a–c,e,f** abscheiden. Das überstehende Lösungsmittel wird wiederum abpipettiert und die Reinigung des Niederschlags mit weiteren 15 ml Ethanol wiederholt. **5d** wird in 1.5 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und bei 25°C unter Rühren *n*-Hexan bis zur ersten auftretenden Trübung vorsichtig zugetropft. Nun gibt man tropfenweise solange CH₂Cl₂ zu, bis wieder eine klare

Lösung entsteht, die man 24 h bei –40°C stehenläßt. **5d** scheidet sich in feinen Kristallen ab. Bei **5a–f** wird das überstehende Solvens abpipettiert, der gelbe Rückstand mit 10 ml *n*-Hexan gewaschen und i.Vak. getrocknet.

13) *Isomerengemisch 5a*: Methode a): Einwaage 137.4 mg (0.15 mmol) **3a**. Ausb. 97.5 mg (73%), Zers.-P. 114°C. – IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): $\nu(\text{CO}) = 1919$ br., (KBr): 1922 br. – Methode b): Einwaage 162.9 mg (0.18 mmol) **4a**. Ausb. 102.7 mg (65%), Zers.-P. 114°C. – MS (FD): $m/z = 890$ [M⁺, bez. auf ^{192}Os , ^{79}Br]. – IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): $\nu(\text{CO}) = 1918$ br., (KBr): $\nu(\text{CO}) = 1922$ br.

C₃₁H₃₈Br₂O₃OsP₂ (890.8)

Ber. C 41.80 H 6.56 Br 17.94 Os 21.35

nach a) Gef. C 41.22 H 6.91 Br 18.14 Os 20.62

nach b) Gef. C 42.13 H 6.44 Br 18.21 Os 21.53

14) *Isomerengemisch 5b*: Methode a): Einwaage 128.4 mg (0.14 mmol) **3b**. Ausb. 105.7 mg (85%), Zers.-P. 123°C. – IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): $\nu(\text{CO}) = 1926$ br., (KBr): 1918 br. – Methode b): Einwaage 137.8 mg (0.15 mmol) **4b**. Ausb. 102.8 mg (77%), Zers.-P. 126°C. – MS (FD): $m/z = 866$ [M⁺, bez. auf ^{192}Os , ^{79}Br]. – IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): $\nu(\text{CO}) = 1928$ br., (KBr): $\nu(\text{CO}) = 1918$ br.

C₃₁H₃₄Br₂O₃OsP₂ (866.6)

Ber. C 42.97 H 3.95 Br 18.44 Os 21.95

nach a) Gef. C 42.90 H 3.99 Br 18.28 Os 21.77

nach b) Gef. C 42.34 H 3.51 Br 18.17 Os 22.67

15) *Isomerengemisch 5c*: Methode a): Einwaage 166.4 mg (0.18 mmol) **3c**. Ausb. 130.8 mg (81%), Zers.-P. 157°C. – IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): $\nu(\text{CO}) = 1926$ br., (KBr): 1919 br. – Methode b): Einwaage 189.2 mg (0.20 mmol) **4c**. Ausb. 143.2 mg (78%), Zers.-P. 160°C. – MS (FD): $m/z = 918$ [M⁺, bez. auf ^{192}Os , ^{79}Br]. – IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): $\nu(\text{CO}) = 1920$ br., (KBr): $\nu(\text{CO}) = 1919$ br.

C₃₅H₃₈Br₂O₃OsP₂ (918.6)

Ber. C 45.76 H 4.17 Br 17.40 Os 20.70

nach a) Gef. C 45.44 H 4.11 Br 16.95 Os 20.08

nach c) Gef. C 46.00 H 3.98 Br 17.12 Os 20.03

16) *Isomerengemisch 5d*: Methode a): Einwaage 157.7 mg (0.17 mmol) **3d**. Ausb. 101.0 mg (66%), Zers.-P. 148°C. – IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): $\nu(\text{CO}) = 1932$ br., (KBr): 1927 br. – Methode b): Einwaage 128.3 mg (0.13 mmol) **4d**. Ausb. 94.8 mg (79%), Zers.-P. 146°C. – MS (FD): $m/z = 924$ [M⁺, bez. auf ^{190}Os , ^{81}Br]. – IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): $\nu(\text{CO}) = 1934$ br., (KBr): $\nu(\text{CO}) = 1927$ br.

C₃₃H₃₄Br₂O₅OsP₂ (922.6)

Ber. C 42.96 H 3.71 Br 17.32 Os 20.62

nach a) Gef. C 42.66 H 3.72 Br 17.08 Os 21.19

nach b) Gef. C 43.10 H 3.84 Br 17.21 Os 20.52

17) *Isomerengemisch 5e*: Methode a): Einwaage 170.2 mg (0.17 mmol) **3e**. Ausb. 122.3 mg (74%), Zers.-P. 158°C. – IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): $\nu(\text{CO}) = 1924$ br. – Methode b): Einwaage 205.3 mg (0.21 mmol) **4e**. Ausb. 153.6 mg (77%), Zers.-P. 152°C. – MS (FD): $m/z = 950$ [M⁺, bez. auf ^{192}Os , ^{79}Br]. – IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): $\nu(\text{CO}) = 1924$ br.

C₃₅H₃₈Br₂O₅OsP₂ (950.6)

Ber. C 44.22 H 4.03 Br 16.81 Os 20.01

nach a) Gef. C 43.87 H 4.12 Br 16.62 Os 20.75

nach b) Gef. C 44.30 H 4.19 Br 16.52 Os 20.41

18) *Isomerengemisch 5f*: Methode a): Einwaage 165.8 mg (0.17 mmol) **3f**. Ausb. 116.0 mg (72%), Zers.-P. 150°C. – IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): $\nu(\text{CO}) = 1924$ br., (KBr): 1924 br. – Methode b): Einwaage 137.4 mg (0.14 mmol) **4f**. Ausb. 106.8 mg (80%), Zers.-

P. 152 °C. — MS (FD): $m/z = 950$ [M^+ , bez. auf ^{192}Os , ^{79}Br]. — IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): $\nu(\text{CO}) = 1924$ br., (KBr): $\nu(\text{CO}) = 1924$ br.

$\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{Br}_2\text{O}_5\text{OsP}_2$ (950.6)

Ber. C 44.22 H 4.03 Br 16.81 Os 20.01

nach a) Gef. C 44.37 H 4.08 Br 16.77 Os 20.14

nach b) Gef. C 44.53 H 4.16 Br 16.49 Os 19.81

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Bis(chelat)osmium-Komplexe **6a–f**: Zu einer Lösung von **7** in 20 ml THF gibt man bei 10 °C die doppelt molare Menge **2a–f** und rührt 4 h bei 10 °C. Das Lösungsmittel wird bei dieser Temp. i. Vak. vollständig entfernt, zum Rückstand werden 50 ml *n*-Hexan gegeben, die Suspension wird 3 h bei 10 °C gerührt und danach der Niederschlag abfiltriert (P4). Um letzte Spuren PPh_3 zu entfernen, fügt man zu **6a–f** erneut 50 ml *n*-Hexan und rührt weitere 12 h bei 10 °C. Die Suspension wird abfiltriert (P4), der Rückstand mit 25 ml Ethanol versetzt und nach kurzem Rühren 12 h bei –40 °C gehalten, wobei sich **6a–f** absetzen. Man pipettiert das Lösungsmittel ab und trocknet den Rückstand i. Vak. **6a–f** fallen analysenrein als rotviolette Pulver an.

19) *trans*-Dibromo-*cis*-bis[*dicyclohexyl*(2-methoxyethyl)phosphan-*O,P*]osmium(II) (**6a**): Einwaage 173.1 mg (0.12 mmol) **7** und 61.5 mg (0.24 mmol) **2a**. Ausb. 82.8 mg (80%), Zers.-P. 148 °C. — MS (FD): $m/z = 862$ [M^+ , bez. auf ^{192}Os , ^{79}Br].

$\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{Br}_2\text{O}_2\text{OsP}_2$ (862.7)

Ber. C 41.77 H 3.78 Br 18.52 Os 22.05

Gef. C 41.69 H 3.89 Br 18.04 Os 22.64

20) *trans*-Dibromo-*cis*-bis[(2-methoxyethyl)diphenylphosphan-*O,P*]osmium(II) (**6b**): Einwaage 164.7 mg (0.12 mmol) **7** und 58.6 mg (0.24 mmol) **2b**. Ausb. 85.5 mg (85%), Zers.-P. 94 °C. — MS (FD): $m/z = 838$ [M^+ , bez. auf ^{192}Os , ^{79}Br].

$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{O}_2\text{OsP}_2$ (838.6)

Ber. C 42.97 H 4.09 Br 19.06 Os 22.67

Gef. C 43.04 H 3.91 Br 19.22 Os 22.43

21) *trans*-Dibromo-*cis*-bis[diphenyl(tetrahydro-2-furanylmethyl)-phosphan-*O,P*]osmium(II) (**6c**): Einwaage 192.8 mg (0.14 mmol) **7** und 75.7 mg (0.28 mmol) **2c**. Ausb. 108.5 mg (87%), Zers.-P. 133 °C. — MS (FD): $m/z = 890$ [M^+ , bez. auf ^{192}Os , ^{79}Br].

$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{Br}_2\text{O}_2\text{OsP}_2$ (890.6)

Ber. C 45.85 H 4.30 Br 17.94 Os 21.36

Gef. C 46.03 H 4.35 Br 17.78 Os 20.99

22) *trans*-Dibromo-*cis*-bis[(1,3-dioxolan-2-ylmethyl)diphenylphosphan-*O,P*]osmium(II) (**6d**): Einwaage 204.3 mg (0.15 mmol) **7** und 81.7 mg (0.30 mmol) **2d**. Ausb. 106.0 mg (79%), Zers.-P. 106 °C. — MS (FD): $m/z = 894$ [M^+ , bez. auf ^{192}Os , ^{79}Br].

$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{O}_4\text{OsP}_2$ (894.6)

Ber. C 42.96 H 3.83 Br 17.86 Os 21.26

Gef. C 42.69 H 3.81 Br 18.14 Os 21.36

23) *trans*-Dibromo-*cis*-bis[(1,3-dioxan-2-ylmethyl)diphenylphosphan-*O,P*]osmium(II) (**6e**): Einwaage 153.2 mg (0.11 mmol) **7** und 63.0 mg (0.22 mmol) **2e**. Ausb. 85.2 mg (84%), Zers.-P. 133 °C. — MS (FD): $m/z = 922$ [M^+ , bez. auf ^{192}Os , ^{79}Br].

$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{Br}_2\text{O}_4\text{OsP}_2$ (922.6)

Ber. C 44.26 H 4.15 Br 17.32 Os 20.61

Gef. C 44.43 H 4.00 Br 17.21 Os 20.48

24) *trans*-Dibromo-*cis*-bis[(1,4-dioxanylmethyl)diphenylphosphan-*O,P*]osmium(II) (**6f**): Einwaage 176.3 mg (0.13 mmol) **7** und

74.4 mg (0.26 mmol) **2f**. Ausb. 99.5 mg (83%), Zers.-P. 138 °C. — MS (FD): $m/z = 922$ [M^+ , bez. auf ^{192}Os , ^{79}Br].

$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{Br}_2\text{O}_4\text{OsP}_2$ (922.6)

Ber. C 44.26 H 4.15 Br 17.32 Os 20.61

Gef. C 44.20 H 3.99 Br 17.42 Os 20.87

Temperaturabhängige $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Untersuchungen an **5a–f**

a) *Temperaturbestimmung*: Die genaue Temperaturbestimmung erfolgte über Verschiebungsdifferenzen von Methanol- bzw. Ethylenglycol-Standardlösungen³³⁾ in abgeschmolzenen 5-mm-Probenröhrchen (≤ 30 °C: Mischung aus 6 ml [D_4]Methanol und 240 μl CH_3OH ; ≥ 30 °C: 1.25 ml [D_6]DMSO in 5 μl Ethylenglycol). Vor den Messungen wurden Eichkurven in 5- bis 10 °C-Schritten aufgenommen.

b) *Probenvorbereitung und Aufnahmebedingungen*: Die Darstellung der Komplexe **5a–f** erfolgte durch 20min. Bestrahlen der Komplexe **3a–f**³⁴⁾ bei –40 °C in CH_2Cl_2 . Auf quantitativen Umsatz zu den Monocarbonylverbindungen **5a–f** wurde durch Aufnahme eines $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Testspektrums bei –40 °C geprüft. Die

Tab. 3. Lageparameter und isotrope äquivalente Temperaturparameter U_{eq} [\AA^2] der Atome von **3b**. $U_{\text{eq}} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Os	0.25180(2)	0.15099(2)	0.16864(1)	0.039(1)
Br1	0.24372(6)	0.28385(6)	0.26160(4)	0.062(1)
Br2	0.34255(6)	0.03519(6)	0.27084(4)	0.057(1)
P1	0.0856(1)	0.0975(1)	0.18518(9)	0.043(1)
P2	0.4200(1)	0.2118(1)	0.16049(9)	0.046(1)
O1	0.1503(4)	0.2982(4)	0.0578(3)	0.066(3)
O2	0.2451(4)	0.0046(4)	0.0525(3)	0.068(3)
O3	-0.0221(6)	0.0537(5)	0.3599(4)	0.154(5)
O4	0.6127(7)	0.2863(7)	0.3505(4)	0.151(8)
C1	0.1880(5)	0.2420(5)	0.1001(4)	0.048(3)
C2	0.2496(5)	0.0573(5)	0.0980(3)	0.045(4)
C3	0.0785(6)	0.0865(6)	0.2781(4)	0.057(4)
C4	-0.0219(6)	0.0421(6)	0.2897(4)	0.077(5)
C5	-0.115(1)	0.012(1)	0.3763(7)	0.233(9)
C6	0.4971(7)	0.2756(8)	0.2372(4)	0.078(7)
C7	0.545(1)	0.220(1)	0.3006(6)	0.124(9)
C8	0.632(1)	0.255(1)	0.4165(6)	0.129(8)
C11	0.0443(5)	-0.0228(5)	0.1484(3)	0.047(3)
C12	-0.0577(5)	-0.0434(6)	0.1133(4)	0.063(5)
C13	-0.0876(6)	-0.1374(6)	0.0916(4)	0.067(5)
C14	-0.0154(6)	-0.2114(5)	0.1043(4)	0.063(4)
C15	0.0859(6)	-0.1914(6)	0.1386(4)	0.062(5)
C16	0.1168(5)	-0.0969(5)	0.1605(4)	0.053(4)
C21	-0.0181(5)	0.1812(5)	0.1432(3)	0.044(3)
C22	-0.0496(5)	0.1863(6)	0.0699(4)	0.058(5)
C23	-0.1211(6)	0.2559(7)	0.0368(4)	0.068(6)
C24	-0.1626(7)	0.3202(7)	0.0769(5)	0.078(6)
C25	-0.1322(6)	0.3150(6)	0.1508(5)	0.069(5)
C26	-0.0588(6)	0.2473(5)	0.1836(4)	0.056(4)
C31	0.5117(5)	0.1259(6)	0.1374(4)	0.053(5)
C32	0.5996(6)	0.1645(7)	0.1169(5)	0.083(6)
C33	0.6722(6)	0.1001(8)	0.0983(6)	0.098(7)
C34	0.6587(6)	0.0006(7)	0.1015(6)	0.098(7)
C35	0.5735(6)	-0.0378(7)	0.1226(5)	0.081(6)
C36	0.4989(6)	0.0251(6)	0.1415(4)	0.063(4)
C41	0.4032(5)	0.3013(5)	0.0886(4)	0.053(4)
C42	0.3793(6)	0.2675(7)	0.0181(4)	0.068(6)
C43	0.3569(7)	0.3325(8)	-0.0398(5)	0.091(7)
C44	0.3590(9)	0.4321(9)	-0.0266(6)	0.120(8)
C45	0.384(1)	0.4664(7)	0.0428(7)	0.117(9)
C46	0.4071(8)	0.4014(7)	0.1025(6)	0.090(7)

Reaktionslösungen wurden anschließend bei dieser Temp. i. Vak. auf ca. 1 ml eingengt, in ein ^{31}P -NMR-Proberöhrchen übergeführt und mit CH_2Cl_2 auf 2.2 ml Volumen aufgefüllt. Bis 20°C diente CH_2Cl_2 als Lösungsmittel, für höhere Meßtemp. wurde Dichlormethan i. Vak. entfernt und durch 2.2 ml Diethylen glycol-dimethylether ersetzt. Durch den Lösungsmittelwechsel ergaben sich leichte Verschiebungen in der Signallage (± 1 ppm). Weitere Unterschiede entstanden durch differierende Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung der einzelnen *cis*- und *trans*-P-Isomeren. Alle Lösungen wurden ab ca. -35°C vermessen, auf -75 bis -90°C abgekühlt und in Schritten von 10 bis 15°C auf 80 bis 100°C erwärmt und jeweils vermessen. Um Zersetzungen auszuschließen und mögliche temperaturabhängige Gleichgewichte zu beobachten, wurde für Kontrollmessungen erneut auf -35°C abgekühlt.

Röntgenstrukturanalyse von 3b³⁵⁾: Einkristall aus Ethanol: $0.2 \times 0.2 \times 0.3$ mm; Vierkreisdiffraktometer CAD 4; Mo- K_α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073$ Å). $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{O}_4\text{OsP}_2$; Molmasse: 894.59; Raumgruppe $P2_1/c$; Gitterkonstanten $a = 1321.2(2)$, $b = 1373.5(2)$, $c = 1926.6(3)$ pm, $\beta = 104.06(6)^\circ$; Zellvolumen 3391.3×10^6 pm 3 ; $d_{\text{ber}} = 1.752$ g/cm 3 ; $Z = 4$; $F(000)$ 1736; $\mu(\text{Mo}-K_\alpha) = 62.23$ cm $^{-1}$; Meßbereich $\Theta_{\text{max}} = 28^\circ$; Scan: ω/Θ ; Scangeschwindigkeit: variabel; h, k, l : $0 \rightarrow 17$, $0 \rightarrow 18$, $-25 \rightarrow 25$; gemessene Reflexe: 8868; symmetrieunabhängige Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$: 5273; verfeinerte Parameter: 370; $R = 0.032$ ($R_w = 0.035$). Struktur-Lösung: Patterson-Synthese; empirische Absorptionskorrektur (DIFABS)³⁶⁾, min. bzw. max. Absorptionen: 0.838 bzw. 1.079. Rechnungen: VAX SDP³⁷⁾, graphische Darstellung: SCHAKAL³⁸⁾. Aufgrund der Raumtemperaturmessung sind die Temperaturfaktoren der Etherreste sehr hoch. Die Lageparameter von 3b sind in Tab. 3 zusammengestellt.

CAS-Registry-Nummern

1: 18953-16-7 / **2a:** 115505-11-8 / **2b:** 68899-50-3 / **2c:** 91533-65-2 / **2d:** 73785-74-7 / **2e:** 121194-82-9 / **2f:** 110428-32-5 / **3a:** 138151-15-2 / **3b:** 138151-16-3 / **3c:** 138151-17-4 / **3d:** 138151-18-5 / **3e:** 138151-19-6 / **3f:** 138151-20-9 / **4a:** 138283-63-3 / **4b:** 138283-64-4 / **4c:** 138256-17-4 / **4d:** 138283-65-5 / **4e:** 138283-66-6 / **4f:** 138283-67-7 / **5a:** 138180-41-3 / **5b:** 138151-21-0 / **5c:** 138151-22-1 / **5d:** 138151-23-2 / **5e:** 138151-24-3 / **5f:** 138151-25-4 / **6a:** 138151-26-5 / **6b:** 138151-27-6 / **6c:** 138151-28-7 / **6d:** 138151-29-8 / **6e:** 138151-30-1 / **6f:** 138151-31-2 / **7:** 60447-29-2 / **8a:** 138151-32-3 / **8b:** 138151-33-4 / **8c:** 138151-34-5 / **8d:** 138151-35-6 / **8f:** 138151-36-7 / **9a:** 138151-37-8 / **9b:** 138151-38-9 / **9d:** 138151-39-0 / **9e:** 138151-40-3 / **9f:** 138151-41-4

- ¹⁾ ^{1a)} T. Ziegler, V. Tschinke, L. Fan, A. D. Becke, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 9177. — ^{1b)} H. Werner, H. Kletzin, K. Roder, *J. Organomet. Chem.* **355** (1988) 401. — ^{1c)} S. D. Ittel, C. A. Tolman, A. D. English, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 6073. — ^{1d)} W. D. Jones, F. J. Feher, *Organometallics* **2** (1983) 562.
- ²⁾ ^{2a)} E. Lindner, R.-M. Jansen, W. Hiller, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1403. — ^{2b)} J. A. M. Simões, J. L. Beauchamp, *Chem. Rev.* **90** (1990) 629. — ^{2c)} H. A. Skinner, J. A. Connor, *Pure Appl. Chem.* **57** (1985) 79.
- ³⁾ H. Werner, A. Michenfelder, M. Schulz, *Angew. Chem.* **103** (1991) 617; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 596.
- ⁴⁾ J. M. Buchanan, J. M. Stryker, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1537.
- ⁵⁾ A. Bader, E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.* **108** (1991) 27, und darin zitierte Literatur.
- ⁶⁾ E. Lindner, H. Norz, *Chem. Ber.* **123** (1990) 459.

- ⁷⁾ E. Lindner, U. Schober, R. Fawzi, W. Hiller, U. Englert, P. Wegner, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1621.
- ⁸⁾ E. Lindner, B. Karle, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1469.
- ⁹⁾ F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 4432.
- ¹⁰⁾ P. S. Pregosin in *Methods in Stereochemical Analysis* (J. G. Verkade, L. D. Quin, Hrsg.), Bd. 8, S. 465, VCH Publishers, Inc., Deerfield Beach 1987.
- ¹¹⁾ P. S. Pregosin, R. W. Kunz in *Basic Principles and Progress* (P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Hrsg.), Bd. 16, S. 47, Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1979.
- ¹²⁾ D. S. Bohle, G. R. Clark, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, W. B. Shepard, *J. Organomet. Chem.* **402** (1991) 375.
- ¹³⁾ ^{13a)} M. I. Bruce, M. J. Liddell, C. A. Hughes, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **347** (1988) 157. — ^{13b)} M. I. Bruce, M. J. Liddell, C. A. Hughes, J. M. Patrick, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **347** (1988) 181.
- ¹⁴⁾ P. D. Robinson, C. C. Hinckley, A. Ikuo, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **44** (1988) 1491.
- ¹⁵⁾ D. Cruz-Garritz, P. Sosa, H. Torrens, A. Hills, D. L. Hughes, R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 419.
- ¹⁶⁾ M. N. Golovin, M. M. Rahman, J. E. Belmonte, W. G. Giering, *Organometallics* **4** (1985) 1981.
- ¹⁷⁾ C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 2956.
- ¹⁸⁾ H. J. Becher, W. Bruhn, A. Fadini, W. Sawodny, H. Siebert, *Zuordnung und Ausdeutung von Schwingungsspektren*, aus den Vorträgen und Übungen des Ferienkurses in Freudenstadt 1963.
- ¹⁹⁾ J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II, Nebengruppenelemente*, S. 46, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1986.
- ²⁰⁾ ^{20a)} M. Taagepera, R. W. Taft, W. J. Hehre, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **49** (1990) 207. — ^{20b)} L. Bellon, R. W. Taft, J. L. M. Abboud, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 1166. — ^{20c)} E. M. Arnett, E. J. Mitchell, T. S. S. R. Murty, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 3875. — ^{20d)} R. Mateva, F. Fratev, M. Pavlova, *Makromol. Chem.* **169** (1973) 235. — ^{20e)} E. M. Arnett in *Progress in Physical Organic Chemistry* (S. G. Cohen, A. Streitwieser, R. W. Taft, Hrsg.), Bd. 1, S. 223, Interscience Publishers, New York 1963.
- ²¹⁾ loc. Lit.¹¹⁾, S. 28.
- ²²⁾ F. A. Allen, S. N. Sze, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2054.
- ²³⁾ D. W. Krassowski, J. H. Nelson, K. R. Brower, D. Hauenstein, R. A. Jacobson, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 4294.
- ²⁴⁾ E. J. Probitts, D. R. Saunders, M. H. Stone, R. J. Mawby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1167.
- ²⁵⁾ D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 221.
- ²⁶⁾ E. Lindner, J. Dettinger, A. Möckel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **46** (1991) 1519.
- ²⁷⁾ H. L. Krauss, *Nachr. Chem. Tech.* **16** (1968) 260.
- ²⁸⁾ E. Lindner, J.-P. Reber, P. Wegner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 1268.
- ²⁹⁾ H. Rothfuß, *Dissertation*, Universität Tübingen 1991.
- ³⁰⁾ Die Bandenzuordnung erfolgte durch DEPT135-Experimente.
- ³¹⁾ In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren liegen α - bis δ -P-ständige ^{13}C -Kerne teilweise als AXX'-Systeme vor, deren äußere intensitätsschwache Signale nicht zu erkennen waren, so daß eine Berechnung der Kopplungskonstanten nicht möglich war. In diesen Fällen wird deshalb $N = J_{\text{PC}} + J_{\text{P-C}}$ angegeben.
- ³²⁾ Die Bandenzuordnung erfolgte mit einem H,H-COSY-Experiment.
- ³³⁾ ^{33a)} A. L. Van Geet, *Anal. Chem.* **40** (1968) 2227. — ^{33b)} A. L. Van Geet, *Anal. Chem.* **42** (1970) 679.
- ³⁴⁾ Einwaagen: **3a** 123.5, **3b** 109.4, **3c** 110.8, **3d** 99.6, **3e** 117.4, **3f** 98.2 mg.
- ³⁵⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55405, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ³⁶⁾ N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 158.
- ³⁷⁾ *Structure Determination Package* (VAX SDP) von B. A. Frenz und Ass., Inc., College Station, Texas 77840, USA, und Enraf-Nonius, Delft, Holland.
- ³⁸⁾ E. Keller, Programm SCHAKAL, Universität Freiburg.

[255/91]