

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, CIX^[1]

Strukturchemische Aspekte der Fluorolefin-Chemie von Osmiumtetraoxid: Halogenierte Osmatester und Folgeprodukte

Wolfgang A. Herrmann*, Stefan J. Eder und Wolfgang Scherer

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

Eingegangen am 24. April 1992

Key Words: Osmium tetraoxide / Oxidation / Fluoroolefins

Multiple Bonds Between Main Group Elements and Transition Metals, CIX^[1]. – Structural Aspects of Fluoroolefin Oxidation by Osmium Tetraoxide: Halogenated Osmate Esters and Their Products

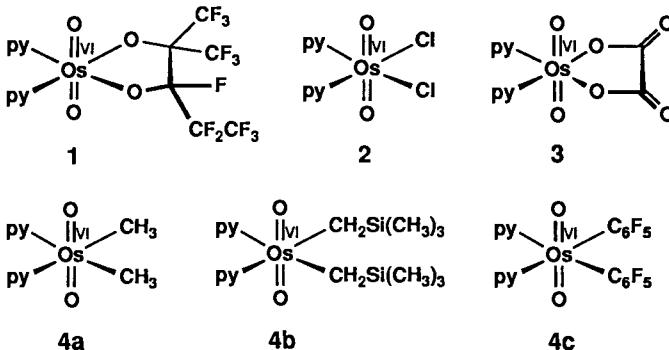
The crystal and molecular structures of the first fluorinated osmate ester **1**, the dioxoosmium(VI) dichloride **2**, and the dioxoosmium(VI) oxalate **3** have been determined by single-crystal X-ray diffraction. They all contain the *trans*-osmyl group $\{\text{OsO}_2\}^{2+}$ and *cis*-oriented sets of ligands, typical of

complexes $(\text{py})_2\text{OsO}_2\text{X}_2$ (py = pyridine). Increasing electron-withdrawing power of the ligands X entails shortening of the OsN bonds, resulting in higher stability of these complexes against dissociation of pyridine.

Osmiumtetraoxid reagiert mit fluorierten und anderen sehr elektronenarmen Olefinen und eröffnet deren katalytische *cis*-Hydroxylierung durch Bildung von Osmatester-Komplexen^[1,2]. Unter Bezugnahme auf die vorangehende Mitteilung^[1] beschreiben wir nachfolgend exemplarisch die Strukturchemie vollfluorierter Osmatester und stellen ferner Chloro- und Oxalatkomplexe des sechswertigen Osmiums vor, die aus ThermolySEN bzw. HydrolySEN chlor- und fluor-substituierter Osmatester entstehen.

Ergebnisse

Die Strukturbestimmungen wurden an Einkristallen der Osmium(VI)-Komplexe **1**, **2** und **3** vorgenommen, die nach Lit.^[1] hergestellt wurden. Für einen Strukturvergleich wurden die bekannten Oxokomplexe **4a–c** herangezogen^[3].



Vollfluorierter Osmatester **1**

Als erstes und repräsentatives Beispiel der Osmatester elektronenärmer Olefine wurde der von Perfluor-2-methyl-2-penten abgeleitete Komplex **1** strukturreich durch Einkristall-Röntgenbeugung charakterisiert. Auffallender-

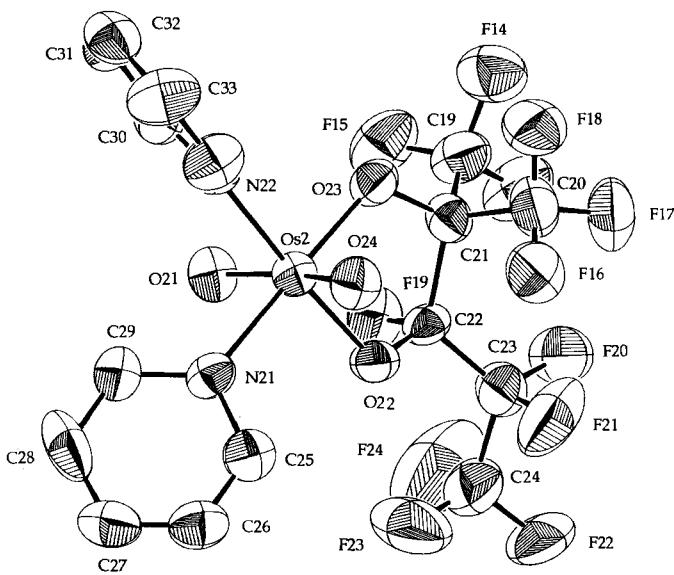


Abb. 1. ORTEP-Darstellung eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle des vollfluorierten Osmatesters **1**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

weise besitzt die Struktur (Abb. 1) trotz der stark elektro-negativen Substituenten keine Besonderheiten bezüglich der Abmessungen und Winkel des OsO_2C_2 -Fragments (Tab. 1).

Dioxoosmium(VI)-dichlorid (Pyridin-Addukt) **2**

Der durch thermolytische Freisetzung von Oxalylchlorid aus dem entsprechenden Glykolat-Komplex entstandene Dichloro-Komplex **2** weist – typisch für Dioxoosmium(VI)-Komplexe – die Osmylgruppe $\{\text{OsO}_2\}^{2+}$ auf, d. h. die Sauerstoffliganden stehen in *trans*-Stellung zueinander (Abb. 2).

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$] des vollfluorierten Osmatesters 1

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Os2-O21	173.2(5)	O21-Os2-O24	167.1(3)
Os2-O22	199.6(5)	O22-Os2-O23	81.9(2)
Os2-O23	196.9(5)	N21-Os2-N22	88.6(2)
Os2-O24	172.3(5)	Os2-O22-C22	113.8(5)
Os2-N21	212.8(7)	Os2-O23-C21	116.2(5)
Os2-N22	212.7(7)	O22-C22-C21	112.4(7)
O22-C22	132.0(9)	O23-C21-C22	107.4(6)
O23-C21	138.6(9)	O22-C22-F19	108.2(7)
C21-C22	159(1)	C21-C22-F19	102.3(6)
C21-C19	155(1)	C23-C22-F19	100.0(7)
C21-C20	156(1)	C19-C21-C20	108.9(8)
C22-C23	153(1)		
C22-F19	143.9(9)		

Diese Geometrie ermöglicht für die Koordination von zwei weiteren Liganden-Paaren zwei Isomere (jeweils *cis*- oder *trans*-Stellung der Ligandensätze). Vorgegeben durch das chelatisierende Glykolat stehen bereits in der Vorstufe von **1** die Pyridin-Liganden in *cis*-Positionen. Diese Konfiguration bleibt bei der Thermolyse erhalten, so daß auch die Chloratome in **2** *cis*-ständig angeordnet sind.

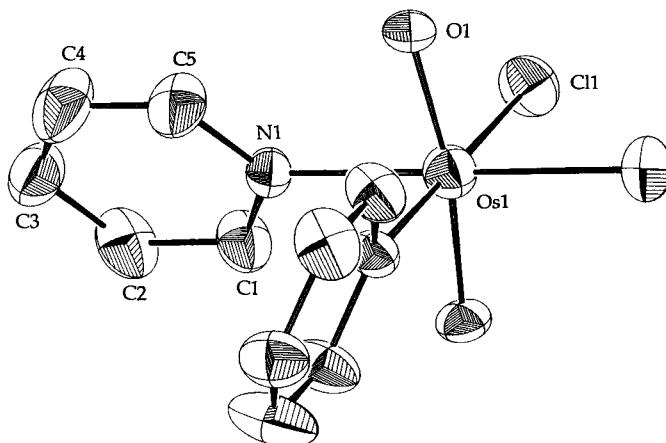


Abb. 2. Molekül- und Kristallstruktur des Dichlorids **2**. Der Komplex besitzt im Festkörper C_2 -Symmetrie. Die Schwingungssellipode entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$] des Pyridinaddukts **2** von Dioxoosmium(VI)-dichlorid. Atome mit Index a werden symmetrieverzeugt (Symmetrieeoperation: x, y, -z)

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Os-C1	235.8(2)	Cl1-Os-Cl1a	91.0(2)
Os-N	213.9(7)	N-Os-Na	88.5(4)
Os-O	172.8(6)	O-Os-Oa	169.6(5)
		Cl1-Os-O/Cl1-Os-Oa	94.6(2) 92.7(2)
		O-Os-N/O-Os-Na	85.9(3) 86.7(3)
		Cl1-Os-N/Cl1-Os-Na	90.3(2) 178.2(2)

Oxalat-Komplex 3

Durch Hydrolyse des aus OsO_4 und $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ entstandenen Osmatesters der Formel $(\text{py})_2\text{OsO}_2(\text{O}_2\text{C}_2\text{F}_4)$ entsteht der Oxalat-Komplex **3** (Os^{VI}). Er war erst kürzlich auf anderem Wege synthetisiert worden^[4]; ein Vergleich der IR-

Spektren erbringt den Authentitätsnachweis. Die in Abb. 3 gezeigte Molekülstruktur entspricht den spektroskopischen Daten.

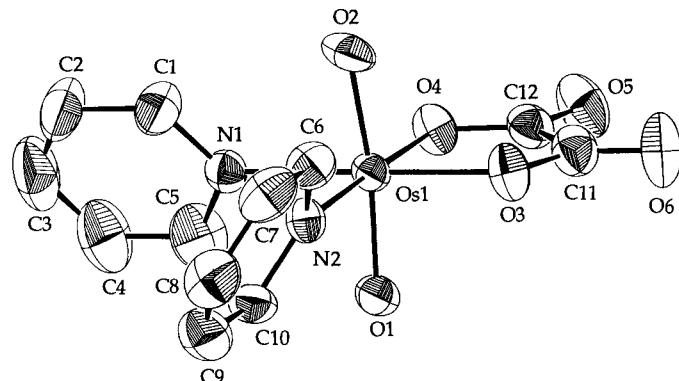


Abb. 3. Molekül- und Kristallstruktur des Oxalat-Komplexes **3**: ORTEP-Darstellung mit 50%-Schwingungssellipoiden

Dieser Komplex besitzt im Festkörper ebenso wie **2** nahezu C_2 -Symmetrie. Die beiden Stickstoffatome, das Osmiumatom und der Oxalat-Ligand liegen mit geringen Abweichungen in einer Ebene. Die Osmyl-Gruppe $\{\text{OsO}_2\}^{2+}$ steht senkrecht auf dieser durch neun Atome bestimmten Ebene. Die Abstände und Winkel des OsO_2C_2 -Fünfrings ähneln den für **1** ermittelten Strukturdaten (Tab. 3). Das chelatisierende Oxalat besitzt in dieser ebenen Konformation die ideale Geometrie, um am oktaedrisch koordinierten Osmiumatom zwei Polyederpositionen einzunehmen (Tab. 3).

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$] des η^2 -Oxalato(O,O)-Komplexes **3**

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Os-O1	172.9(5)	O1-Os-O2	172.4(2)
Os-O2	172.9(5)	O3-Os-O4	83.2(2)
Os-O3	201.4(5)	N1-Os-N2	85.9(2)
Os-O4	201.3(4)	O1-Os-O3	92.1(2)
Os-N1	211.0(6)	O1-Os-O4	92.2(2)
Os-N2	212.8(5)	Os-O3-C11	112.9(4)
O3-C11	132.5(9)	Os-O4-C12	113.1(4)
O4-C12	130.7(9)	O3-C11-C12	114.9(6)
C11-O6	119.2(9)	O4-C12-C11	115.8(6)
C12-O5	120.8(9)	O3-C11-O6	123.2(7)
C11-C12	155(1)	O4-C12-O5	123.2(7)

Strukturgemeinsamkeiten

Die drei strukturell charakterisierten Osmium(VI)-Komplexe **1**, **2** und **3** weisen als gemeinsames Strukturmerkmal eine oktaedrische Koordinationssphäre um das Osmiumatom und eine *trans*-konfigurierte Osmylgruppe auf (formal $\{\text{OsO}_2\}^{2+}$); *cis*-konfigurierte d^2 -Dioxo-Komplexe sind sehr selten. Aus MO-Rechnungen geht hervor, daß bei d^2 -Systemen für die *trans*-Anordnung mehrfach gebundener Liganden die Gesamtenergie am niedrigsten ist. Die Winkel der Osmylstruktur $\{\text{OsO}_2\}^{2+}$ sind in den gezeigten Beispielen nahezu identisch $167.1(3)$ – $172.4(2)$ °, und auch die Os=O-Abstände liegen im schmalen Bereich von $172.3(5)$ – $173.2(5)$ pm, charakteristisch für eine Os=O-Doppelbindung^[5]. Eine

statistische Auswertung von Os=O-Abständen (22 Komplexe^[5], siehe Abb. 4) ergab eine recht enge Verteilung mit dem Mittelwert 174.2 pm (gewichteter Mittelwert 173.0 pm).

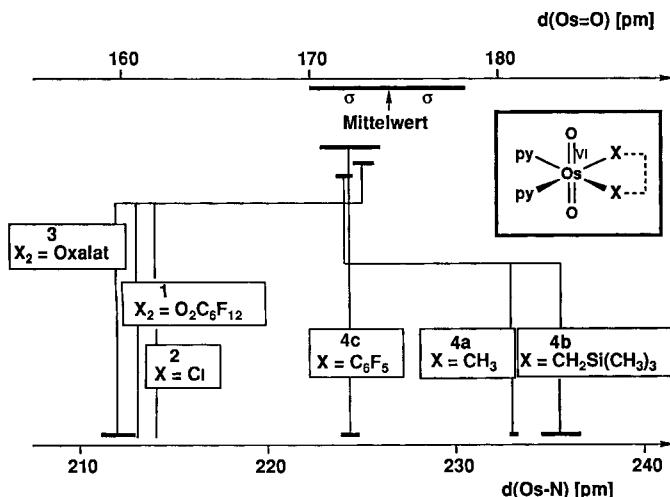


Abb. 4. OsO- (oben) und OsN-Bindungsabstände (unten) in Osmium-Komplexen (*trans*-{OsO₂}²⁺) der im Bild angegebenen Konstitutionsformel, wobei mit *d*(Os—N) der Abstand vom Osmium zum Stickstoffatom des Pyridin-Liganden gemeint ist. Unterschiedliche Abstände in einem Molekül werden durch Balken wiedergegeben. Elektronenschiebende *trans*-Liganden (bzgl. py) stehen auf der rechten, elektronenziehende auf der linken Seite der OsN-Bindungsskala (unten). Die OsO-Abstände (obere Skala) sind gegen diese Einflüsse unempfindlich und variieren kaum. Im obersten Teil der Abbildung wird die statistische Auswertung der OsO-Abstände in d²-Dioxoosmium-Komplexen (Lit.^[5]) durch einen Balken dargestellt, dessen Länge der doppelten Standardabweichung der Verteilung entspricht

Die Osmadioxacyclopantan-Struktur der Komplexe **1** und **3** erzwingt eine *cis*-ständige Koordination der beiden Pyridinliganden. Während die Dialkyl-Komplexe **4a** und **4b** locker gebundene, leicht abspaltbare Pyridin-Liganden enthalten (OsN-Abstände > 230 pm), sind die Basenaddukte der Komplexe **1**–**3** mit kurzen OsN-Abständen im Bereich 211.0(6)–213.9(7) pm auch entsprechend stabil. Die Metall-Stickstoff-Abstände sind empfindliche Indikatoren der elektronischen Verhältnisse am Metallzentrum. Ihre Variationsbreite ist groß (Abb. 4). Die OsN-Abstände korrelieren mit den elektronenziehenden bzw. -schiebenden Eigenschaften der in bezug auf die Pyridinbasen *trans*-ständigen Liganden (Abb. 4). Dieser Zusammenhang war bereits bei Kondensationsprodukten des Methyltrioxorheniums aufgefallen^[6].

Die NOsN-Winkel liegen ebenfalls in einem engen Wertebereich, so daß man alle drei Komplexe bezüglich ihres {(py)₂OsO₂}²⁺-Fragments als annähernd isostrukturell ansehen kann. Auch die Alkyl- bzw. Aryl-Derivate **4a**–**c** weisen dieses die Chemie der sechswertigen Osmiumkomplexe prägende Strukturmerkmal auf.

Die beiden verbleibenden Koordinationsstellen des {(py)₂OsO₂}²⁺-Fragmentes sind *cis*-ständig und werden bei **1** und **3** von Chelatliganden besetzt, beim Eliminierungsprodukt **2** von zwei Chloratomen und bei **4a**–**c** von zwei Alkyl- bzw. Arylliganden. Ein *trans*-Einfluß der Sauerstoffatome kommt durch die gegenseitige *trans*-Stellung nicht

zum Tragen, woraus eine weitgehend ungestörte Oktaedergeometrie resultiert.

Die OsO₂C₂-Fünfringstrukturen von **1** und **3** sind nahezu isostrukturell. Die OsO-Bindungen des Osmatesters **1** sind wenig kürzer als die des Oxalat-Komplexes **3** mit 199.6(5)/196.9(5) pm vs. 201.4(5)/201.3(4) pm.

Tab. 4. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope atomare Auslenkungsparameter des perfluorierten Osmatesters **1**. *U*_{eq} [\AA^2] ist berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U*_{ij}-Tensors

Atom	x/a	y/b	z/c	<i>U</i> _{eq}
OS (1)	0.38113 (2)	-0.20451 (2)	0.10319 (2)	0.0506
OS (2)	0.88936 (2)	-0.45392 (2)	0.14993 (2)	0.0443
N (11)	0.3398 (5)	-0.0926 (4)	0.0622 (5)	0.0652
N (12)	0.2727 (4)	-0.2501 (4)	0.0250 (5)	0.0514
N (21)	0.7672 (4)	-0.5034 (4)	0.1091 (4)	0.0490
N (22)	0.8612 (4)	-0.3666 (4)	0.0557 (4)	0.0485
O (11)	0.3093 (4)	-0.1923 (4)	0.1844 (4)	0.0646
O (12)	0.4858 (4)	-0.1709 (3)	0.1785 (4)	0.0569
O (13)	0.4223 (4)	-0.3049 (3)	0.1420 (4)	0.0653
O (14)	0.4350 (4)	-0.2036 (4)	0.0080 (4)	0.0697
O (21)	0.9258 (3)	-0.5064 (3)	0.0642 (4)	0.0503
O (22)	0.9228 (4)	-0.5323 (3)	0.2410 (4)	0.0542
O (23)	1.0042 (3)	-0.4133 (3)	0.1911 (4)	0.0516
O (24)	0.8312 (4)	-0.4023 (3)	0.2208 (4)	0.0570
C (1)	0.472 (1)	-0.339 (2)	0.284 (1)	0.2001
C (2)	0.5584 (9)	-0.358 (1)	0.159 (2)	0.1857
C (3)	0.4973 (6)	-0.3061 (6)	0.1989 (7)	0.0638
C (4)	0.5328 (9)	-0.2246 (7)	0.211 (1)	0.1242
C (5)	0.6087 (7)	-0.1984 (7)	0.2722 (8)	0.0802
C (6)	0.650 (2)	-0.124 (1)	0.272 (3)	0.3647
C (7)	0.2674 (8)	-0.0631 (6)	0.0852 (8)	0.0868
C (8)	0.239 (1)	0.0074 (8)	0.060 (1)	0.1236
C (9)	0.289 (1)	0.0485 (9)	0.013 (1)	0.1461
C (10)	0.366 (1)	0.0191 (9)	-0.016 (1)	0.1570
C (11)	0.3880 (8)	-0.0524 (7)	0.013 (1)	0.1154
C (12)	0.2106 (6)	-0.2868 (5)	0.0633 (6)	0.0631
C (13)	0.1441 (6)	-0.3218 (6)	0.0138 (8)	0.0714
C (14)	0.1395 (7)	-0.3207 (5)	-0.0749 (7)	0.0701
C (15)	0.2026 (7)	-0.2828 (6)	-0.1149 (6)	0.0683
C (16)	0.2680 (6)	-0.2477 (6)	-0.0630 (6)	0.0637
C (19)	1.1437 (7)	-0.4488 (7)	0.2445 (7)	0.0767
C (20)	1.0352 (7)	-0.3991 (6)	0.3457 (7)	0.0696
C (21)	1.0470 (5)	-0.4494 (5)	0.2631 (5)	0.0517
C (22)	1.0057 (6)	-0.5311 (5)	0.2694 (6)	0.0516
C (23)	1.0212 (7)	-0.5805 (6)	0.3522 (6)	0.0654
C (24)	0.993 (1)	-0.6620 (7)	0.3479 (8)	0.0913
C (25)	0.7178 (6)	-0.5310 (5)	0.1704 (6)	0.0591
C (26)	0.6417 (6)	-0.5696 (6)	0.1487 (8)	0.0714
C (27)	0.6149 (7)	-0.5797 (6)	0.0621 (8)	0.0766
C (28)	0.6637 (6)	-0.5520 (6)	-0.0006 (7)	0.0728
C (29)	0.7401 (6)	-0.5149 (5)	0.0238 (6)	0.0626
C (30)	0.9063 (6)	-0.3596 (5)	-0.0154 (6)	0.0579
C (31)	0.8905 (6)	-0.3022 (5)	-0.0751 (6)	0.0655
C (32)	0.8278 (7)	-0.2511 (5)	-0.0635 (7)	0.0725
C (33)	0.7810 (8)	-0.2579 (6)	0.0070 (8)	0.0866
C (34)	0.7983 (6)	-0.3155 (5)	0.0661 (7)	0.0721
F (1)	0.4472 (8)	-0.2430 (8)	0.3191 (5)	0.2115
F (2)	0.4062 (6)	-0.3686 (5)	0.2931 (6)	0.1292
F (3)	0.5334 (5)	-0.3522 (5)	0.3454 (5)	0.1334
F (4)	0.4989 (8)	-0.4377 (5)	0.205 (1)	0.2459
F (5)	0.5535 (6)	-0.3794 (6)	0.0877 (6)	0.1561
F (6)	0.6334 (4)	-0.3687 (4)	0.2036 (6)	0.1339
F (7)	0.5962 (6)	-0.246 (1)	0.1135 (9)	0.2423
F (8)	0.6566 (6)	-0.2514 (5)	0.3100 (7)	0.1536
F (9)	0.5687 (9)	-0.165 (1)	0.352 (1)	0.3094
F (10)	0.7036 (5)	-0.1092 (5)	0.3338 (6)	0.1344
F (11)	0.6058 (9)	-0.0730 (6)	0.250 (1)	0.2764
F (12)	0.693 (2)	-0.173 (2)	0.207 (1)	0.3943
F (13)	1.1927 (4)	-0.4918 (4)	0.2985 (4)	0.0993
F (14)	1.1744 (4)	-0.3762 (4)	0.2532 (5)	0.1005
F (15)	1.1556 (4)	-0.4680 (4)	0.1644 (4)	0.0927
F (16)	0.9557 (4)	-0.4103 (4)	0.3737 (4)	0.0851
F (17)	1.0928 (4)	-0.4167 (4)	0.4120 (4)	0.0904
F (18)	1.0412 (5)	-0.3275 (3)	0.3288 (4)	0.0973
F (19)	1.0526 (4)	-0.5739 (3)	0.2085 (3)	0.0707
F (20)	1.0997 (4)	-0.5772 (4)	0.3899 (5)	0.1158
F (21)	0.9694 (6)	-0.5523 (4)	0.4135 (4)	0.1284
F (22)	1.0027 (5)	-0.6955 (4)	0.4223 (5)	0.1123
F (23)	0.9197 (7)	-0.6741 (5)	0.3085 (7)	0.1716
F (24)	1.050 (1)	-0.6980 (5)	0.3006 (7)	0.1966

Schlußfolgerung

Vollfluorierte Osmatester unterscheiden sich strukturell nicht von den bekannten Derivaten mit weniger elektronenziehenden Substituenten. Insofern ist das grundsätzlich analoge Hydrolyseverhalten bezüglich der OsO-Bindungen verständlich. Andere Komplexe vom Typ (py)₂OsO₂X₂ des hexavalenten Osmiums weisen ebenfalls die *trans*-Osmylstruktur auf, wobei die elektronenziehende Kraft der Liganden X mit der Kürze der OsN-Bindungen (Pyridin) korreliert und auf diese Weise die thermische Beständigkeit der Komplexe gegen die Pyridinabspaltung bestimmt.

Dem *Hauptlaboratorium der HOECHST AG* in Frankfurt am Main (Prof. K. Kühlein, Dr. G. Siegemund) danken wir für großzügige Unterstützung, dem *Fonds der Chemischen Industrie* (Frankfurt am Main) für ein Promotionsstipendium (S.J.E.).

Experimenteller Teil

Die Züchtung von Einkristallen der untersuchten Komplexe gelang durch Kühlung konzentrierter Toluol/Dichlormethan-Lösungen. Aufgrund der hohen Inertheit der Verbindungen werden Kristalle noch einfacher gebildet, wenn man die konzentrierten Lösungen in einem mit Filterpapier abgedeckten Kolben stehenlässt. Beim langsamen Verdampfen des Lösungsmittels scheiden sich Kristalle ab, die im Falle von 3 enorme Größe (Kantenlängen von bis zu 4 mm) erreichen können.

Im folgenden sind unter Bezugnahme auf die Daten der Tab. 7 Einzelheiten der Strukturbestimmungen beschrieben.

Vollfluorierter Osmatester 1, [Nonafluor-2-(trifluormethyl)-2,3-pentandiolato]dioxobis(pyridin)osmium(VI): Die Gitterkonstanten wurden auf der Basis von 25 hochinduzierten Reflexlagen verfeinert. Die Datensammlung erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD4 Enraf-Nonius) mit Mo-K_α-Strahlung und Graphit-Monochromator. Nur die Wasserstoffatome wurden in idealer Geometrie ($d_{C-H} = 96 \text{ pm}$) berechnet und mit kollektivem,

Tab. 5. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope atomare Auslenkungsparameter des Pyridin-Addukts 2 von Dioxoosmium(VI)-dichlorid. $U_{eq} [\text{\AA}^2]$ ist berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
OS(1)	0.08448(4)	0.08448(4)	0.0000	0.0371
CL(1)	0.0879(3)	0.3047(2)	0.0424(2)	0.0447
N(1)	-0.1143(7)	0.0759(8)	0.0414(6)	0.0308
O(1)	0.1120(7)	0.0357(7)	0.1340(5)	0.0345
C(1)	-0.200(1)	0.143(1)	-0.017(1)	0.0427
C(2)	-0.331(1)	0.139(1)	0.009(1)	0.0498
C(3)	-0.369(1)	0.061(1)	0.0944(9)	0.0498
C(4)	-0.281(1)	-0.007(2)	0.152(1)	0.0654
C(5)	-0.157(1)	0.003(1)	0.1249(9)	0.0492

Tab. 6. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope atomare Auslenkungsparameter des Oxalat-Komplexes 3. $U_{eq} [\text{\AA}^2]$ ist berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
OS(1)	0.15330(3)	0.08752(2)	0.16663(2)	0.0307
O(1)	0.2253(5)	0.1946(4)	0.2459(4)	0.0412
O(2)	0.0957(6)	-0.0301(4)	0.0993(4)	0.0470
O(3)	-0.0453(5)	0.1476(4)	0.1682(4)	0.0457
O(4)	0.1545(5)	0.1691(4)	0.0160(4)	0.0397
O(5)	0.0204(6)	0.2820(5)	-0.0920(5)	0.0621
O(6)	-0.1894(6)	0.2590(5)	0.0668(6)	0.0692
N(1)	0.3622(6)	0.0271(4)	0.1609(5)	0.0352
N(2)	0.1494(6)	0.0051(4)	0.3281(5)	0.0343
C(1)	0.383(1)	-0.0801(7)	0.1544(8)	0.0554
C(2)	0.520(1)	-0.120(1)	0.1533(9)	0.0831
C(3)	0.635(1)	-0.050(1)	0.1565(8)	0.0867
C(4)	0.611(1)	0.055(1)	0.166(1)	0.0792
C(5)	0.4760(9)	0.0942(9)	0.1695(9)	0.0680
C(6)	0.0572(8)	-0.0748(6)	0.3430(7)	0.0445
C(7)	0.055(1)	-0.1300(6)	0.4457(7)	0.0553
C(8)	0.155(1)	-0.1075(7)	0.5336(8)	0.0600
C(9)	0.252(1)	-0.0268(7)	0.5181(7)	0.0564
C(10)	0.2464(8)	0.0286(6)	0.4152(6)	0.0409
C(11)	-0.0785(8)	0.2127(6)	0.0795(7)	0.0476
C(12)	0.0382(8)	0.2246(6)	-0.0077(7)	0.0430

Tab. 7. Kristallographische Daten der Osmium(VI)-Komplexe 1, 2 und 3

	1	2	3
Kristall-Parameter			
Empirische Formel	C ₁₆ H ₁₀ F ₁₂ N ₂ O ₄ Os	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₂ Os	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₆ Os
Formelmasse [a.m.u.]	712.45	451.31	468.42
Kristallfarbe und -form	braune Plättchen	hellbraune, dünne Plättchen	rote, rautenförmige Kristalle
Meßtemperatur [°C]	23 ± 1	23 ± 1	23 ± 1
Auslöschen	h0l (l = 2n + 1) 0k0 (k = 2n + 1)	h0l (h + 1 = 2n + 1) 0k0 (k = 2n + 1)	h0l (h + 1 = 2n + 1) 0k0 (k = 2n + 1)
Raumgruppe	P2 ₁ /c (monoklin) Int. Tab. Nr. 14	P4 ₁ 2 ₁ 2 (tetragonal) Int. Tab. Nr. 92	P2 ₁ /n (monoklin) Int. Tab. Nr. 14
a [pm]	1548.1(9)	1044.7(3)	940.8(1)
b [pm]	1769.7(4)	1044.7(3)	1247.4(1)
c [pm]	1519.2(9)	1213.7(10)	1152.1(2)
β [°]	94.85(3)		94.059(8)
Z	8	4	4
V [10 ⁶ pm ³]	4147	1325	1349
ρ [g/cm ³]	2.282	2.263	2.307
F ₀₀₀	2688	840	880
λ [pm]	71.07 (MoK _α)	154.18 (CuK _α)	71.07 (MoK _α)

Tab. 7 (Fortsetzung)

	1	2	3
Meßparameter			
Meßmodus / Scan-Zeit [sec]	ω-scan / max. 90	ω/2θ-scan / max. 90	ω-scan / max. 90
Scan-Breite [°]	(1.10 + 0.25 · tgΘ) ± 25 %	(1.50 + 0.20 · tgΘ) ± 25 %	(1.10 + 0.25 · tgΘ) ± 25 %
gemessene Reflexe	7846	4618	2645
Meßbereich [°] / h, k, l	1 < Θ < 25 (0/18) (0/21) (-18/18)	1 < Θ < 65 (-17/0) (-17/17) (-14/14)	1 < Θ < 25 (0/11) (0/14) (-13/13)
unabhängige Reflexe	6477	1125	2275
zur Verfeinerung benutzt	5516 mit I > 3.00 · σ(I)	1125 mit I > 0.01 · σ(I)	2275 mit I > 0.01 · σ(I)
Reflex/Parameter-Verhältnis	8.7	14.4	12.0
Verfeinerung			
Extinktionskorrektur ^[13]	8.4 (Larson's Parameter)	keine	keine
Zersetzungskorrektur	keine	keine	keine
Absorptionskorrektur / μ [cm ⁻¹]	empirisch / 62.9	empirisch / 100,4	empirisch / 95
verfeinerte Parameter	632	78	190
shift/error	<0.005	<0.001	<0.001
R = Σ F ₀ - F _c / Σ F ₀	0.035	0.039	0.034
R _w = [Σw(F ₀ - F _c) ² / ΣwF ₀ ²] ^{1/2}	0.035	0.041	0.035
w=1/σ(F ₀) ²			
Restelektronendichte [e/Å ³]	+ 1.18 / - 0.93	+ 2.31 / - 2.73	+ 1.29 / - 2.12

isotropem Auslenkungsparameter in die Strukturfaktorberechnung einbezogen, aber nicht verfeinert. Eine Extinktionskorrektur erfolgte gemäß Lit.^[13]. Die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle weisen gleiche Koordination um das Osmiumatom auf, unterscheiden sich jedoch merklich in der Stellung der Pyridinringe und Osmadioxacyclopentan-Einheit bezüglich der Osmylgruppe. Der erste Osmiumkomplex weist eine Fehlordnung der Perfluoralkyl-Einheit auf, die sich in ungewöhnlich großen Auslenkungsparametern niederschlägt.

Dichlorodioxobis(pyridin)osmium(VI) (2) und (η^2 -Oxalato-O,O')-dioxobis(pyridin)osmium(VI) (3): Die Gitterkonstanten wurden durch Least-squares-Verfeinerung von 25 Reflexlagen bei hohen Beugungswinkel bestimmt. Die Reflexe für beide Messungen wurden auf einem CAD4-Einkristalldiffraktometer (Enraf-Nonius) mit Graphit-Monochromator gesammelt. Die Reflexe von **2** wurden dabei zunächst in der orthorhombisch C-zentrierten Zelle gemessen. Die Strukturlösung erfolgte jedoch in der reduzierten tetragonal-primitiven Zelle. Strukturlösung und -verfeinerung erfolgten bei beiden Strukturen wie für **1** beschrieben. Für **2** ergibt die Strukturverfeinerung in der enantiomorphen Raumgruppe P4₂2₁ (Int. Tab. Nr. 96) deutlich schlechtere Übereinstimmungsfaktoren. Die Datenreduktion erfolgte bei allen drei Messungen mit dem SDP-Programmsystem^[7]. Die Atomformfaktoren wurden Lit.^[8] entnommen, die anomale Dispersion wurde berücksichtigt^[9]. Die Rechnungen zur Strukturmittelung erfolgten mit den Programmen SHELX-86^[10], CRYSTALS^[11] und ORTEP^[12] auf einer MicroVAX 3100.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen der Komplexe **1** – **3** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-

7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-56416 und CSD-56509, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- ^[11] CVIII. Mitteilung: W. A. Herrmann, S. J. Eder, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 31 – 37, voranstehend.
- ^[12] W. A. Herrmann, S. J. Eder, W. Scherer, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1345.
- ^[13] ^[3a] W. A. Herrmann, S. J. Eder, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 413, 27. – ^[3b] W. A. Herrmann, S. J. Eder, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 412, 407.
- ^[4] C. F. Edwards, W. P. Griffith, *Polyhedron* **1991**, 10, 61.
- ^[5] J. M. Mayer, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3899.
- ^[6] ^[6a] M. R. Cook, W. A. Herrmann, J. Takacs, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 797. – ^[6b] J. Takacs, P. Kiprof, J. G. Kuchler, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 369, C1. – ^[6c] J. Takacs, P. Kiprof, J. Riede, W. A. Herrmann, *Organometallics* **1990**, 9, 782. – ^[6d] J. Takacs, W. A. Herrmann, M. R. Cook, J. G. Kuchler, P. Kiprof, *Organometallics* **1991**, 10, 316.
- ^[7] B. A. Frenz, The ENRAF-NONIUS CAD4 SDP SYSTEM, *Computing in Crystallography*, DELFT University Press, Delft/Holland, **1978**.
- ^[8] D. T. Cromer, J. T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham/England, **1974**, Bd. IV, Tab. 2.2.B.
- ^[9] D. T. Cromer, *International Tables of Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham/England, **1974**, Bd. IV, Tab. 2.3.1.
- ^[10] G. M. Sheldrick, SHELX-86, Universität Göttingen, **1986**.
- ^[11] D. J. Watkin, P. W. Betteridge, J. R. Carruthers, *CRYSTALS User Manual*, Oxford University Computing Laboratory, Oxford, **1986**.
- ^[12] C. K. Johnson, *ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge National Laboratories, Tennessee, **1965**.
- ^[13] Gl. (22) in A. C. Larson, *Crystallographic Computing*, Verlag Munksgaard, Copenhagen, **1969**.