

# ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

72. Jahrgang · Nr. 19/20 · Seite 719–758 · 7. Oktober 1960

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT «DIE CHEMIE»

## Hydrid-Komplexe der Übergangsmetalle

Von Dr. M. L. H. GREEN

Inorganic Chemistry Research Laboratories, Imperial College, London

Die Komplexe der Formel  $[H_aMeX_b]$ , in denen X ein Zweitligand mit starkem Ligandfeld ist, sowie mehrkernige Komplexe dieses Typs sind häufig Säuren. Wichtige Synthesemethoden sind 1. Darstellung eines Metallsalzes des Anions  $[MeX_b]^{a-}$  und dessen Behandlung mit Säure, 2. Reduktion von Halogeno-Komplexen mit Leichtmetallhydriden, 3. direkte Synthesen. Zur Strukturuntersuchung erwies sich neben Röntgen- und Elektronenbeugung, IR- und Raman-Messungen die magnetische Kernresonanz als wertvoll. In den Substanzen liegen direkte Me—H-Bindungen vor. Wahrscheinlich ist das Wasserstoff-Atom dem Metall-Atom sehr nahe.

### Einleitung

In diesem Überblick betrachten wir definierte Moleküle oder Ionen, die ein oder mehrere Wasserstoff-Atome in direkter Bindung an ein Übergangsmetall-Atom enthalten, an das außerdem andere Liganden wie CO, CN<sup>-</sup>, π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> oder PR<sub>3</sub> gebunden sind. Man kann diese Verbindungen, wie es in der Tabelle 1 geschehen ist, nach den an das Metall-Atom gebundenen Liganden in sechs Gruppen einteilen.

Eine große Zahl von Reaktionen der Hydrid-Komplexe ist bekannt, z. B. die Übertragung des Wasserstoff-Atoms auf andere Verbindungen. In erster Linie sollen hier aber die physikalischen Eigenschaften und die Strukturen dieser Verbindungstypen besprochen.

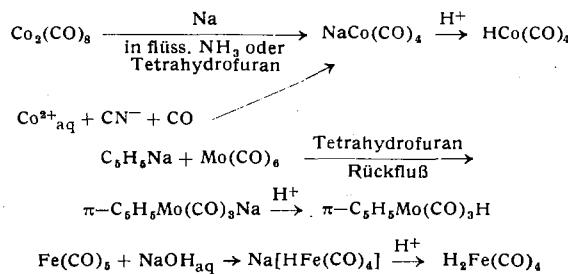
Obwohl die Carbonyl-hydride des Eisens<sup>1)</sup> und des Kobalts<sup>2)</sup> schon vor mehr als 25 Jahren beschrieben wurden, sind die meisten Arbeiten über Hydrid-Komplexe jüngeren Datums. Alle Hydrid-Komplexe, mit Ausnahme vielleicht des „Rhenid“-hydrids<sup>3)</sup>, enthalten Liganden mit starkem Ligand-Feld, die den Komplex durch die Ausbildung von π-Bindungen stabilisieren können. Für die Metall-Atome vieler derartiger Verbindungen kann man formal eine Edelgas-Konfiguration schreiben; alle sind diamagnetisch. Es scheint allerdings keinen triftigen Grund zu geben, warum nicht auch paramagnetische Hydride existieren sollten, obwohl bisher keine solche Verbindung bekannt ist.

### Physikalische und chemische Eigenschaften

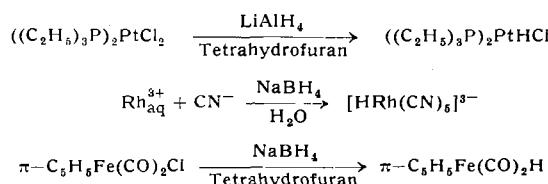
#### Darstellung

Die wichtigsten Wege zur Darstellung von Hydrid-Komplexen sind:

a) Ansäuern des Alkali- (oder eines anderen Metall-)Salzes des entsprechenden Anions, z. B.

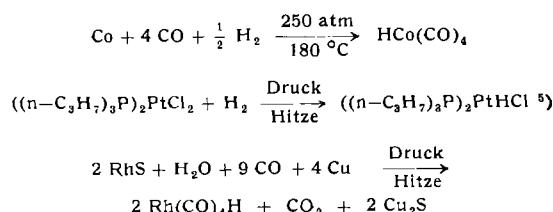


b) Reduktion von Halogeno-Komplexen mit Natriumborhydrid in wäßriger oder ätherischer Lösung oder mit Lithium-aluminiumhydrid in ätherischer Lösung, z. B.



$(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}^4$  ließ sich so erhalten, ohne daß das entsprechende Halogenid isoliert werden konnte.

c) Direkte Synthese, z. B.



(vgl. hierzu auch Tabelle 1).

### Chemische Eigenschaften und Reaktionen

Mit Ausnahme der Platinmetall-phosphin- und -arsinhydride sind die Hydrid-Komplexe verhältnismäßig instabile und reaktionsfähige Verbindungen. Die Carbonylhydride des Eisens und Kobalts sind in flüssiger Phase oberhalb  $-20^\circ\text{C}$  thermisch instabil; die Mangan- und Rhenium-carbonylhydride und die π-Cyclopentadienyl-Verbindungen sind stabiler. In den Fällen, in denen eine Hydridkomplex-Serie von Metallen einer Untergruppe des Periodensystems dargestellt werden konnte, stellt man ein bemerkenswertes Anwachsen der thermischen und chemischen Stabilität mit zunehmendem Atomgewicht des Metalls fest. Abgesehen von den Platinmetall-hydriden sind Hydrid-Komplexe sehr empfindlich gegen Sauerstoff; dieses Verhalten ist nur ein Sonderfall einer sehr allgemeinen Reaktion der Hydride, nämlich der Wasserstoff-Übertragung.

(Fußnoten 1–5) s. nächste Seite)

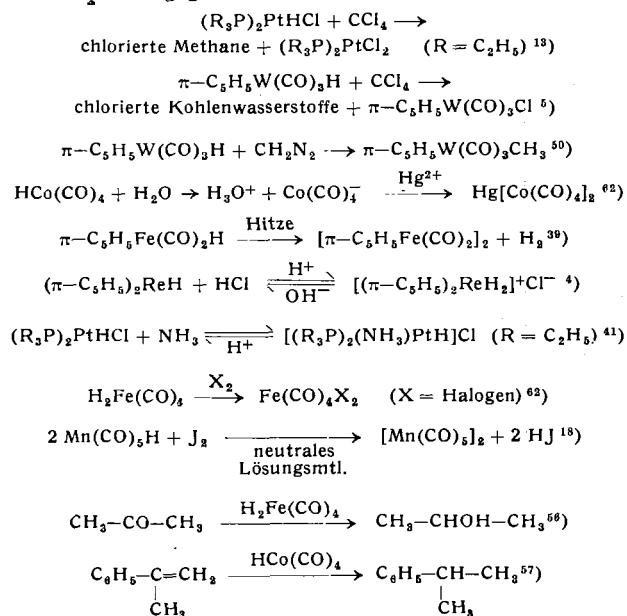
Tabelle 1. Übergangsmetall-hydrid-Komplexe

Verbindung	Fp [°C]	Farbe	Darstellung	IR-Spektrum	magn. Kernresonanz	Eigenschaften	Derivate	
<b>Carbonyl-hydride</b>								
H <sub>2</sub> Fe(CO) <sub>4</sub> und Salze .....	-70(e)	gelb	1, 49)	16, 29, 50)	15, 52)	37, 47, 51, 53, 54)		
HCo(CO) <sub>4</sub> .....	-26(e)	gelb	2, 17(b), 55)	8, 17, 28, 29(c))	17, 28, 30, 59, 61, 62)	58, 60, 62)		
HMn(CO) <sub>6</sub> .....	-24,6(e)	farblos	18, 68, 64(b))	19, 20(c), 66(c))	20, 66)	18, 64)	18)	
H <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> und Salze (a,d) .....	-	rotbraun	67, 68)	--	--	67)	54, 67, 71)	
H <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> und Salze (a) .....	-	kirschrot	67, 68)	--	22)	67)	54, 65, 69)	
H <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> und Salze (a) .....	-	rot	67, 68)	--	--	68)	67)	
H <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (a) .....	-		24)	--	--	--	--	
HRh(CO) <sub>4</sub> (a) .....	-12	gelb	72)	--	--	73)	--	
HRe(CO) <sub>5</sub> (a) .....	Zers. ~100	farblos	62, 73(b))	--	74)	73)	73)	
K <sup>+</sup> [HRe <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> (a) .....	-	farblos	23)	--	--	23)	23)	
H <sub>2</sub> Os(CO) <sub>4</sub> (a) .....	-		62)	--	--	--	--	
HIr(CO) <sub>4</sub> (a) .....	-		76)	--	--	--	--	
H <sub>2</sub> Me(CO) <sub>6</sub> und Anionen (a,k) .....	-		77-80)	--	--	77-80)	81)	
K <sub>2</sub> [Cr <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (OH) <sub>x</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>y</sub> H] (a,g) .....	-	rotorange	82)	--	--	82)	82)	
[Mo(CO) <sub>6</sub> (OH) <sub>x</sub> H] <sup>0</sup> und Salze (a) .....	-	gelb	83)	--	--	83)	83)	
[W(CO) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)H] <sup>0</sup> und Salze (a,h) .....	-	gelb	84)	--	--	84)	--	
[W <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (OH) <sub>8</sub> H] <sup>0</sup> (a) .....	-	gelb	84)	--	--	84)	84, 85)	
K <sub>4</sub> [W <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (OH) <sub>8</sub> H] <sup>0</sup> (a) .....	-		85)	--	--	85)	--	
[W <sub>3</sub> (CO) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)H] <sub>4</sub> (a,h) .....	-	gelb	84)	84)	--	84)	84)	
[W <sub>3</sub> (CO) <sub>6</sub> (OH)(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>3</sub> )OH]H <sub>4</sub> (a) .....	-		84)	--	--	84, 85)	85)	
[W <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> H] <sub>4</sub> (a) .....	-	gelb	84)	--	--	84)	--	
<b>π-Cyclopentadienyl-carbonylhydride</b>								
π-C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Cr(CO) <sub>8</sub> H .....	57-58	gelb	21, 27, 50)	--	60)	50)	50)	
π-C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mo(CO) <sub>8</sub> H .....	54	fahlgelb	21, 36, 50)	50)	50)	50)	36, 50)	
π-C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> W(CO) <sub>8</sub> H .....	69	zitronengelb	21, 36, 50)	50)	50)	36, 50)	50)	
π-C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Fe(CO) <sub>2</sub> H (a) .....	-10	gelb	30)	--	89)	--	50)	
<b>Di-π-cyclopentadienyl-hydride</b>								
(π-C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> MoH <sub>2</sub> (a) .....	Zers. 165	gelb	39)	90)	39)	39)	--	
(π-C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> WH <sub>2</sub> (a) .....	Zers. 185	gelb	39)	90, 91(c))	39)	39)	--	
(π-C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ReH .....	161-162	zitronengelb	4 (b), 7)	4 (c))	4 (c), 7)	4)	--	
[(π-C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ReH] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> .....	Zers. ~140	weiß	4)	4)	4(c))	4)	--	
<b>Phosphin- und Arsin-hydride</b>								
[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (PR <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]RuHX (i,f) .....	-	farblos bis fahlgelb	42)	42)	42)	42)	--	
[o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (As(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> RuHX (i) .....	-	farblos bis fahlgelb	42)	42)	42)	42)	--	
(P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PdHCl (a) .....	-	farblos	41)	41)	--	41)	--	
[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]OsHCl .....	-	farblos	42)	42)	--	--	--	
(PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PtHX (j) .....	-	gelb	13, 93)	13)	13)	13, 93)	--	
(As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PtHX (i) .....	-	gelb	13)	--	--	--	--	
[(P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PtH <sub>2</sub> Cl] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> (a) .....	-	rot	41)	41)	--	41)	--	
[o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> FeH <sub>2</sub> .....	-	rot	43)	43)	--	--	--	
(P(n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NiHCl (a,d) .....	-	rot	39)	--	39)	--	--	
<b>Cyanid-hydride</b>								
[HCo(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> (a,d) .....	-	gelbe Lösung.	44, 45)	--	44, 45)	44, 45)	--	
[HRh(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> (a,d) .....	-	gelbe Lösung.	45)	--	45)	45)	--	
[HPt(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> (a,d) .....	-	rot	46)	--	46)	--	--	
[HIr(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> (a,d) .....	-	rot	46)	--	46)	--	--	
<b>„Rhenid“-hydrid-Salze (a)</b> .....								
"(a) Nicht vollständig charakterisiert. (b) Empfohlene Darstellungsweise. (c) Auch Spektrum des Deuterids. (d) Nicht isoliert. (e) Gasförmig bei Zimmertemperatur. (f) R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , X = CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> . (g) Mit x:y = 3:0, 2:1, 1:2. (h) Monohydrat ebenfalls isoliert. (i) R = CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; X = Cl, Br, J. (j) R = CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ; X = Halogen <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> . (k) Me = Cr, Mo, W.								

- 1) W. Hieber u. F. Leutert, Naturwissenschaften 19, 360 [1931].  
 2) G. W. Coleman u. A. A. Blanchard, J. Amer. chem. Soc. 58, 2161 [1936]; W. Hieber, Angew. Chem. 49, 463 [1936].  
 3) R. Cotton, J. Dalziel, W. P. Griffith u. G. Wilkinson, Nature [London] 183, 1755 [1959].  
 4) M. L. H. Green, L. Pratt u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] 1958, 3916.  
 5) P. E. Potter, persönliche Mitteilung.  
 6) R. V. G. Ewens u. M. W. Lister, Trans. Faraday Soc. 35, 681 [1939].  
 7) J. M. Birmingham u. G. Wilkinson, J. Amer. chem. Soc. 77, 2022 [1955].  
 8) R. A. Friedel, I. Wender, S. L. Shufler u. H. W. Sternberg, ebenda 77, 3951 [1953].  
 9) W. G. Schneider, H. J. Bernstein u. J. A. Pople, J. chem. Physics 28, 601 [1958].  
 10) E. D. Becher u. R. B. Bradley, ebenda 31, 1413 [1959].  
 11) A. Forman u. J. N. Murrell, ebenda 31, 1129 [1959].  
 12) P. E. Potter u. L. Pratt, unveröffentlicht.

- 13) J. Chatt, L. A. Duncanson u. B. L. Shaw, Proc. chem. Soc. [London] 1957, 343.  
 14) M. L. H. Green u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] 1958, 4314.  
 15) P. Krumholz u. H. M. A. Stettiner, J. Amer. chem. Soc. 71, 3035 [1949].  
 16) E. O. Bishop, J. L. Down, P. R. Emteige, R. E. Richards u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] 1959, 2484.  
 17) H. W. Sternberg, I. Wender, R. A. Friedel u. W. Orchin, J. Amer. chem. Soc. 75, 2717 [1953].  
 18) W. Hieber u. G. Wagner, Z. Naturforsch. 13b, 339 [1958].  
 19) W. E. Wilson, ebenda 13b, 394 [1958].  
 20) F. A. Cotton, J. L. Down u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] 1959, 833.  
 21) W. Hieber u. R. Werner, Chem. Ber. 90, 286 [1957].  
 22) A. Davison u. G. Wilkinson, unveröffentlicht.  
 23) W. Hieber u. L. Schuster, Z. anorg. allg. Chem. 285, 205 [1956].  
 24) H. Behrens u. F. Lohofe, Z. Naturforsch. 8b, 691 [1953].  
 25) W. Hieber, Angew. Chem. 55, 25 [1942].

Einige Reaktionen der Hydrid-Komplexe sind nachstehend wiedergegeben:



### Struktur-Untersuchungen

Bis vor kurzem waren nur relativ wenige Struktur-Untersuchungen bekannt. Sie beschränken sich, mit Ausnahme der frühen Elektronenbeugungsmessungen an  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  und  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ <sup>6</sup>) und einiger neuer Röntgenstrukturaufklärungen<sup>75)</sup>, auf Infrarot-, Raman- und magnetische Protonenresonanz-Messungen.

### Magnetische Protonenresonanz-Spektren

Magnetische Protonenresonanz-Messungen sind für ein Studium der Übergangsmetall-hydride besonders gut geeignet. Die Hochauflösungs-Technik wurde zuerst von Birmingham und Wilkinson<sup>7)</sup> auf  $(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}$  und von Gutowsky (für Wender und Mitarbb.<sup>8)</sup>) auf  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  angewandt.

- <sup>26)</sup> EP. 781065, Ethyl Corporation, Darstellung von Cyclopentadienyl-Verbindungen und Carbonylen.
- <sup>27)</sup> E. O. Fischer u. W. Hafner, Z. Naturforsch. 10b, 140 [1955].
- <sup>28)</sup> W. F. Edgell, C. Magee u. G. Gallup, J. Amer. chem. Soc. 78, 4185 [1956].
- <sup>29)</sup> F. A. Cotton u. G. Wilkinson, Chem. and Ind. 1956, 1305.
- <sup>30)</sup> W. F. Edgell u. G. Gallup, J. Amer. chem. Soc. 78, 4188 [1956].
- <sup>31)</sup> F. A. Cotton, ebenda 80, 4425 [1958].
- <sup>32)</sup> A. D. Liehr, Z. Naturforsch. 12b, 95 [1957].
- <sup>33)</sup> H. Stammreich, O. Sala, Y. Tavares, P. Krumholz u. V. Behmoiras, J. chem. Physics, im Druck.
- <sup>34)</sup> G. Wilkinson, J. Amer. chem. Soc. 76, 209 [1954].
- <sup>35)</sup> T. S. Piper u. F. A. Cotton, J. inorg. nucl. Chem. 1, 165 [1955].
- <sup>36)</sup> E. O. Fischer, W. Hafner u. H. O. Stahl, Z. anorg. allg. Chem. 282, 47 [1955].
- <sup>37)</sup> W. Reppe, Liebigs Ann. Chem. 582, 116 [1953].
- <sup>38)</sup> A. D. Liehr, Naturwissenschaften 44, 61 [1957].
- <sup>39)</sup> M. L. H. Green, C. N. Street u. G. Wilkinson, Z. Naturforsch. 14b, 738 [1959].
- <sup>40)</sup> R. Cotton, J. Dalziel, W. P. Griffith u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] 1960, 71.
- <sup>41)</sup> J. Chatt, L. A. Duncanson u. B. L. Shaw, Chem. and Ind. 1958, 859.
- <sup>42)</sup> J. Chatt u. R. G. Hayter, Proc. chem. Soc. [London] 1959, 153.
- <sup>43)</sup> J. Chatt, Vortr. XVII. Intern. Kongr. Reine Angew. Chem., München 1959; vgl. Angew. Chem. 72, 40 [1960].
- <sup>44)</sup> W. P. Griffith, L. Pratt u. G. Wilkinson, Nature [London] 182, 466 [1958].
- <sup>45)</sup> W. P. Griffith u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] 1959, 2757.
- <sup>46)</sup> W. P. Griffith u. G. Wilkinson, unveröffentlicht.
- <sup>47)</sup> W. Hieber u. E. Fack, Z. anorg. allg. Chem. 236, 83 [1938].
- <sup>48)</sup> A. P. Ginsberg, J. M. Miller, J. R. Coronaugh u. B. P. Dailey, Nature [London] 185, 528 [1960].
- <sup>49)</sup> W. Hieber u. F. Leutert, Z. anorg. allg. Chem. 204, 145 [1932].
- <sup>50)</sup> T. S. Piper u. G. Wilkinson, J. inorg. nucl. Chem. 3, 104 [1956].
- <sup>51)</sup> F. Feigl u. P. Krumholz, Z. anorg. allg. Chem. 215, 242 [1933].
- <sup>52)</sup> W. Hieber u. H. Vetter, ebenda 272, 145 [1933].
- <sup>53)</sup> W. Hieber, J. Gruber u. F. Lux, ebenda 300, 275 [1959].
- <sup>54)</sup> W. Hieber u. N. Kahlen, Chem. Ber. 91, 2234 [1958].

Die magnetischen Protonenresonanz-Spektren zeigen eine dem „hydridischen Proton“ zuzuordnende Resonanzlinie im Bereich von +5 bis +18 ppm (Verschiebung nach höheren Feldstärken) gegenüber Tetramethylsilan oder +10 bis +23 ppm gegenüber Wasser (Tabelle 2). Da bisher nur wenige Verbindungen mit einer Protonenresonanzlinie in der Nähe dieses Bereichs gefunden wurden, und da bei Verwendung von Röhrchen mit 15 mm Durchmesser in einem Varian-Kernresonanz-Instrument noch Konzentrationen von 0,01 m Me-H selbst in wässriger Lösung erfaßt werden können, ist das magnetische Protonenresonanz-Spektrum häufig die einfachste und direkteste Methode zum Erkennen eines hydridischen Protons. Jodwasserstoff<sup>9)</sup>, einige große konjugierte Ringsysteme (z. B. Porphyrine<sup>10)</sup>) und gewisse paramagnetische Komplexe<sup>11)</sup> besitzen Resonanzlinien in diesem Bereich. Doch dürfte in den beiden ersten Fällen kaum eine Störung eintreten, und die Resonanzlinien paramagnetischer Komplexe sind normalerweise breit.

Interessant ist, daß die Resonanzlinien alkyl-substituierter Hydride des Zinns<sup>12)</sup> auf der Seite niedriger Feldstärke gegenüber Tetramethylsilan liegen und nicht die für Übergangsmetall-hydride charakteristischen großen Verschiebungen aufweisen. Dies zeigt einen beträchtlichen Unterschied im Grad der diamagnetischen Abschirmung und wahrscheinlich auch im Bindungscharakter an. Die Verschiebung der Resonanzlinien hydridischer Protonen nach höheren Feldstärken zeigt, daß das Proton stark diamagnetisch abgeschirmt ist, oder, damit gleichbedeutend, daß das Proton in einen Bereich hoher Elektronendichte eingebettet ist. Darüber hinaus kann die Beobachtung, daß die Protonenresonanz-Linie deutlich aufspaltet, wenn das Metall den Spin  $1/2$  besitzt, als Hinweis für eine direkte kovalente Bindung zwischen Wasserstoff und dem Metall-Atom aufgefaßt werden, z. B. bei  $[\text{Rh}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$  und  $((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P})_2\text{PtHCl}$ . Man kann die magnetische Protonenresonanz tatsächlich als ersten wirklichen Beweis der Existenz von Metall-Wasserstoff-Bindungen ansehen.

- <sup>65)</sup> W. Hieber, H. Schulten u. R. Morin, Z. anorg. allg. Chem. 240, 261 [1939].
- <sup>66)</sup> K. Jorgensen, Acta chem. scand. 9, 605 [1955].
- <sup>67)</sup> J. Wender, R. Levine u. M. Orchin, J. Amer. chem. Soc. 72, 4375 [1950].
- <sup>68)</sup> L. Kirch u. M. Orchin, J. Amer. chem. Soc. 80, 4428 [1958].
- <sup>69)</sup> W. Hieber, F. Seel u. H. Schneider, Chem. Ber. 85, 647 [1952].
- <sup>70)</sup> H. B. Jonassen, R. I. Stearns, J. Kenttamaa, B. W. Moore u. A. G. Whittaker, J. Amer. chem. Soc. 80, 2586 [1958].
- <sup>71)</sup> W. F. Edgell u. G. Gallup, ebenda 77, 5762 [1955].
- <sup>72)</sup> J. S. Anderson, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 1, 331 [1947].
- <sup>73)</sup> D. T. Hurd, G. W. Sentell u. F. J. Norton, J. Amer. chem. Soc. 71, 1899 [1949].
- <sup>74)</sup> W. Hieber u. G. Wagner, Z. Naturforsch. 12b, 478 [1957].
- <sup>75)</sup> W. Hieber u. J. G. Floss, Z. anorg. allg. Chem. 291, 314 [1957].
- <sup>76)</sup> W. F. Edgell, G. Asato, W. Wilson u. C. Angell, J. Amer. chem. Soc. 81, 2022 [1959].
- <sup>77)</sup> W. Hieber u. G. Brendel, Z. anorg. allg. Chem. 289, 324 [1957].
- <sup>78)</sup> M. L. H. Green, L. Pratt u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] 1959, 3753.
- <sup>79)</sup> W. Hieber u. N. Kahlen, Chem. Ber. 91, 2223 [1958].
- <sup>80)</sup> E. O. Fischer u. A. Wirzmüller, Z. Naturforsch. 12b, 737 [1957].
- <sup>81)</sup> W. Hieber, J. Sedlmeier u. R. Werner, Chem. Ber. 90, 278 [1957].
- <sup>82)</sup> W. Hieber u. H. Jagally, Z. anorg. allg. Chem. 251, 96 [1943].
- <sup>83)</sup> W. Hieber u. G. Braun, Z. Naturforsch. 14b, 132 [1959].
- <sup>84)</sup> L. L. Down u. G. Wilkinson, unveröffentlicht.
- <sup>85)</sup> P. H. Owston, J. M. Partridge u. J. M. Rowe, Acta crystallogr. [Copenhagen] 13, 246 [1960].
- <sup>86)</sup> W. Hieber u. H. Jagally, Z. anorg. allg. Chem. 245, 321 [1940].
- <sup>87)</sup> M. G. Rhomberg u. B. B. Owen, J. Amer. chem. Soc. 73, 5904 [1951].
- <sup>88)</sup> H. Behrens u. W. Klek, Z. anorg. allg. Chem. 292, 154 [1957].
- <sup>89)</sup> H. Behrens u. R. Weber, ebenda 297, 122 [1957].
- <sup>90)</sup> H. Behrens u. W. Hoag, Z. Naturforsch. 14b, 600 [1959].
- <sup>91)</sup> H. Behrens u. J. Köhler, ebenda 14b, 463 [1959].
- <sup>92)</sup> W. Hieber u. K. Rieger, Z. anorg. allg. Chem. 300, 288 [1959].
- <sup>93)</sup> W. Hieber, K. Englert u. K. Rieger, ebenda 300, 295 [1959].
- <sup>94)</sup> W. Hieber u. K. Englert, ebenda 300, 311 [1959].
- <sup>95)</sup> W. Hieber, K. Englert u. K. Rieger, ebenda 300, 304 [1959].

Zwischen solchen Eigenschaften wie Stabilität und Acidität der Hydride und der Größe der chemischen Verschiebung der Protonenresonanz-Linie scheint kein Zusammenhang zu bestehen.

### Infrarot-Spektren

Die Infrarot-Spektren der Hydride zeigen im Gegensatz zu den magnetischen Protonenresonanz-Spektren keine unzweideutige Metall-Wasserstoff-Frequenz, obwohl die meisten stabileren Hydride eine schwache Bande im Bereich 1900 bis 2300 cm<sup>-1</sup> besitzen (Tabelle 2), die der Metall-Wasserstoff-Valenzschwingung zugeordnet wird. Die Spektren einiger analoger Deuterium-Verbindungen erhärten diese Zuordnung. Eine bemerkenswerte Ausnahme macht das Kobaltcarbonyl-hydrid, dem man eine Co—H-Valenzschwingung bei 703 cm<sup>-1</sup> zuordnet<sup>8, 28, 29</sup>). Ferner nimmt man an<sup>14</sup>), daß für einige Carbonyl-hydride die Metall-Wasserstoff-Knickschwingung im Bereich 600 bis 900 cm<sup>-1</sup> liegt<sup>19</sup>).

Verbindung	Verschiebung d. Proton-Resonanzlinie [ppm] (a) nach höherer Feldstärke geg. Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Lit.	IR-Valenzschwingung d. Me—H-Bande [cm <sup>-1</sup> ]	Lit.
HMn(CO) <sub>5</sub> . . . . .	7,5	<sup>20)</sup>	1783	<sup>19, 20)</sup>
H <sub>2</sub> Fe(CO) <sub>4</sub> . . . . .	11,1	<sup>8, 29)</sup>		
HCo(CO) <sub>4</sub> . . . . .	10,0	<sup>8, 29)</sup>	703	<sup>8, 17, 28, 29)</sup>
[HFe <sub>3</sub> (CO) <sub>11</sub> ] <sup>-</sup> . . . . .	14,9	<sup>22)</sup>		
H <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>11</sub> . . . . .	14,9	<sup>22)</sup>		
π-C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Cr(CO) <sub>3</sub> H . . . . .	5,95	<sup>50)</sup>		
π-C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mo(CO) <sub>3</sub> H . . . . .	5,65	<sup>50)</sup>		
π-C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> W(CO) <sub>3</sub> H . . . . .	7,55	<sup>50)</sup>	1854	<sup>5)</sup>
π-C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Fe(CO) <sub>2</sub> H . . . . .	10,0	<sup>39)</sup>		
(π-C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> MoH <sub>2</sub> . . . . .	12,25	<sup>39)</sup>	1847	<sup>60)</sup>
(π-C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> WH <sub>2</sub> . . . . .	8,86	<sup>39)</sup>	1912	<sup>60, 91)</sup>
(π-C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ReH . . . . .	12,8	<sup>4, 7)</sup>	2030	<sup>4)</sup>
[(π-C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ReH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> . . . . .	12,9	<sup>4)</sup>	~2100?	<sup>4)</sup>
[HCo(CN) <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup> . . . . .	11,96	<sup>45)</sup>		
[HPt(CN) <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup> . . . . .	7,65, Aufsp. ± 450 Hz	<sup>46)</sup>		
[HRh(CN) <sub>5</sub> ] <sup>3-</sup> . . . . .	10,3, Aufsp. ± 13,1 Hz	<sup>45)</sup>		
[HIr(CN) <sub>5</sub> ] <sup>3-</sup> . . . . .	13,7	<sup>46)</sup>		
Rhenid-hydrid . . . . .	10,05	<sup>3, 48)</sup>		
[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> RuHCl	21,16	<sup>42)</sup>		
[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> RuHBr	20,8	<sup>42)</sup>		
[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> RuHJ	19,1	<sup>42)</sup>		
[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> OshCl	—		2046	<sup>42)</sup>
trans-(P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PtHCl . . . . .	16,5	<sup>13)</sup>		
[(P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PtH <sub>2</sub> Cl] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> . . . . .	—		2254, 2265(d)	<sup>41)</sup>
(P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PdHCl . . . . .	—		2035	<sup>41)</sup>
[o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]FeH <sub>2</sub>	12,9	<sup>92)</sup>	1728	<sup>43)</sup>

(a) Alle Messungen gegen Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. (b) Vgl. Tabelle 3. (c) Vgl. Tabelle 4. (d) Schulter.

Tabelle 2. IR- und magnetische Protonenresonanz-Daten der Übergangsmetall-Wasserstoff-Bindung

YR <sub>3</sub>	X = NO <sub>3</sub>	Cl	Br	J	NO <sub>2</sub>	SCN	CN
P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .		2182					
P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	2242	2183	2178	2156	2150	2112	2041
P(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .		2183					
P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .		2199		2179			
As(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .		2174	2167	2139		2108	

Tabelle 3. Valenzschwingungen (cm<sup>-1</sup>) der Pt—H-Bindung in den Komplexen (YR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtHX.

Y = P, As; R = Kohlenwasserstoff-Rest; X = Säurerest; in Hexan-Lösung<sup>41)</sup>

Chelat	X =	Cl	Br	J
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .		1891	1895	1898
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .		1938	1945	1948
o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (As(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .		1804		
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	X =	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
		1884	1873	1867

Tabelle 4. Valenzschwingungen (cm<sup>-1</sup>) der Ru-H-Bindung in den Komplexen trans-(Chelat)<sub>2</sub>RuHX. X = Halogen oder Alkyl<sup>42)</sup>.

### Einzelne Verbindungen

#### Carbonyl-hydride

Nur die Carbonyl-hydride H<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>4</sub>, HCo(CO)<sub>4</sub> und HMn(CO)<sub>5</sub> sind eindeutig charakterisiert und im einzelnen untersucht. Über weitere Carbonyl-hydride wurde berichtet (vgl. Tabelle 1), doch sind sie in vieler Hinsicht unvollständig charakterisiert.

In wäßriger Lösung verhält sich Eisencarbonyl-hydrid wie eine schwache zweiprotonige Säure<sup>15)</sup> (k<sub>1</sub> = 4,15·10<sup>-5</sup>, k<sub>2</sub> = 3,7·10<sup>-14</sup>). In alkalischer Lösung ist es ein starkes Reduktionsmittel. Die magnetische Protonenresonanz bei hoher Auflösung beweist die Gegenwart zweier äquivalenter hydridischer Protonen. Kürzlich wurde das Breitlinien-Protonenresonanz-Spektrum des festen Hydrids bei 20°K bestimmt<sup>16)</sup>. Obwohl das erwartete Dublett nicht beobachtet werden konnte, ergibt sich aus dem 2. Moment bei der Behandlung als Protonenpaar-Signal ein Proton-Proton-Abstand von 1,88 ± 0,05 Å.

Obwohl das Kobaltcarbonyl-hydrid im flüssigen Zustand bei Zimmertemperatur instabil ist, ist es bei der gleichen Temperatur im Gaszustand unter Luftabschluß relativ beständig<sup>17)</sup>. Es ist in Wasser mäßig löslich; die Lösungen sind erstaunlich stabil und reagieren stark sauer. Das Hydrid ist ein starkes Reduktionsmittel.

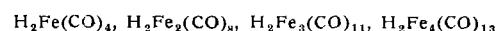
Mangan carbonyl-hydrid ist eine farblose Flüssigkeit, die gegen Feuchtigkeit empfindlich, sonst aber sehr stabil ist. Es reagiert schwach sauer, ist in Wasser nur wenig löslich und in alkalischer Lösung ein kräftiges Reduktionsmittel<sup>18)</sup>. Das Infrarotspektrum zeigt, daß das Molekül sehr niedrige Symmetrie besitzt und nicht oktaedrisch ist, läßt jedoch zwischen verschiedenen niedrigsymmetrischen Strukturen keine Entscheidung zu.

#### Mehrkerne Carbonyl-hydride

Kürzlich wurden mehrkerne Carbonyle des Chroms, Molybdäns und Wolframs durch Ansäuern der alkalischen Lösungen der Hexacarbonyle dargestellt. Die Formeln zeigen, daß in einigen dieser Verbindungen bis zu vier hydridische Protonen vorhanden sein

können, und ferner, daß sie gewöhnlich wenigstens drei OR- oder ROH-Gruppen (R = CH<sub>3</sub> oder H) enthalten. Die Formeln werden hauptsächlich aus Leitfähigkeitsmessungen und Analysenwerten abgeleitet. Ein direkter Beweis für die Gegenwart einer Metall-Wasserstoff-Bindung fehlt.

Die Darstellung mehrkerner Eisencarbonyl-hydride durch Ansäuern methanolisch-alkalischer Lösungen von Eisen-enneacarbonyl und -dodecacarbonyl wurde ebenfalls beschrieben. Hieber und Werner<sup>21)</sup> vermuten, daß die Eisencarbonyl-hydride eine homologe Reihe von zunehmender Stabilität bilden:



Diese Hydride reagieren sauer und bilden Salze. Neuerdings haben Messungen der magnetischen Protonenresonanz gezeigt, daß diese Komplexe Fe—H-Bindungen enthalten<sup>22)</sup>.

Hieber und Schuster berichteten über Salze eines ionischen zweikernigen Rheniumcarbonyl-hydrids [Re<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>O<sub>2</sub>H]<sup>-</sup>. Für das Anion wird eine Struktur vorgeschlagen, in der

zwei Sauerstoff-Brücken vorhanden sind und das Wasserstoff-Atom zwischen den beiden Rhenium-Atomen liegt<sup>23)</sup>.

*Behrens und Lohofer*<sup>24)</sup> haben ein zweikerniges Nickelcarbonyl-hydrid  $\text{Ni}_2(\text{CO})_6\text{H}_2$  kurz beschrieben.

### Strukturen der Carbonyl-hydride

Die Struktur des Eisen- und Kobalt-carbonylhydrids und vor allem die Natur der Bindung des Wasserstoff-Atoms in diesen Verbindungen und den anderen Hydriden waren Gegenstand vielfältiger Überlegungen.

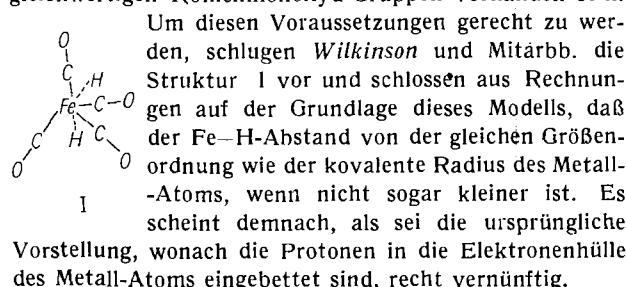
*Hieber*<sup>25)</sup> nahm an, daß die Wasserstoff-Atome als Protonen im Innern des Metall-Elektronensystems eingebaut seien, so daß die Gruppen  $\text{H}_2\text{Fe}$  und  $\text{HCo}$  als Pseudo-Metallatome der Ordnungszahl 28 fungieren und die Verbindungen  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  und  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  mit Nickelcarbonyl,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , vergleichbar wären.

*Ewens und Lister*<sup>26)</sup>, deren Elektronenbeugungsmessungen eine tetraedrische Anordnung der CO-Gruppen ergeben hatten, nahmen an, daß das Wasserstoff-Atom an Sauerstoff gebunden sei, wobei eine mit der Nitrosyl-Gruppe isoelektronische C—O—H-Gruppe entstehen sollte. Dieser Vorschlag läßt sich durch das Infrarotspektrum<sup>27-29)</sup> leicht widerlegen, in dem keine Hydroxyl-Frequenz zu beobachten ist.

Eine dritte Struktur schlugen *Edgell* und *Gallup*<sup>30)</sup> vor. In ihr liegt das Wasserstoff-Atom im Mittelpunkt einer Fläche des  $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Tetraeders und bildet eine Brücke mit drei Carbonyl-Gruppen, mit einer Zusatz-Bindung an das Metall-Atom. Berechnungen auf der Grundlage dieses Modells ergaben einen Co—H-Abstand von etwa 2 Å. Später zeigte *Cotton*<sup>31)</sup>, daß diese Rechnungen irrig waren, und gab einen korrigierten Co—H-Abstand von etwa 1,2 Å an.

*Liehr*<sup>32)</sup> nahm an, daß das Wasserstoff-Atom an das Metall-Atom gebunden sei, wobei entweder die  $\text{dz}^2$ - oder die  $\text{dx}^2-\text{y}^2$ -Bindungsbahn im Falle des Kobalt-Atoms oder beide im Falle des Eisen-Atoms sowie die 1s-Bahn des Wasserstoffs benutzt werden. Das *Liehrsche Modell* steht mit der Säurestärke sowie den Infrarot- und Protonenresonanz-Spektren in besserer Übereinstimmung als das von *Edgell* und *Gallup*. Es besitzt jedoch nicht zwei gleichwertige Wasserstoff-Atome, wie sie von den Hochauflösungs-Kernresonanzspektren verlangt werden.

Der letzte Struktuvorschlag von *Wilkinson* und Mitarbb.<sup>16)</sup> resultierte aus der Bestimmung des Proton-Proton-Abstands von  $1,88 \pm 0,05$  Å aus Breitlinien-Protonenresonanz-Messungen. *Raman*-Messungen von *Stammreich* und Mitarbb.<sup>33)</sup> haben kürzlich eine Verzerrung der tetraedrischen Symmetrie der Carbonyl-Gruppen im  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ -Ion aufgezeigt. Wenn die beiden Wasserstoff-Atome im  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  gleichwertig sind, müssen zwei Paare von jeweils gleichwertigen Kohlenmonoxyd-Gruppen vorhanden sein.



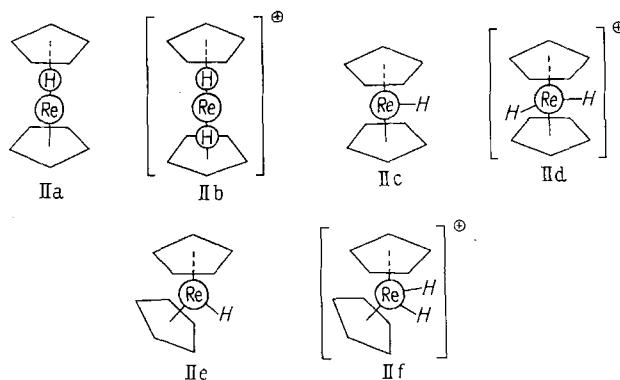
### $\pi$ -Cyclopentadienyl-carbonylhydride

Nur vier Hydride dieser Gruppe sind bekannt:  $\pi\text{C}_5\text{H}_5\text{Me}(\text{CO})_3\text{H}$  mit Me = Cr, Mo und W sowie  $\pi\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3\text{H}$ . Sie ähneln in vielen Eigenschaften den Carbonyl-hydriden, sind aber stabiler. Sie bilden schwach saure wäßrige Lösungen und werden von 2 n Essigsäure

ausgefällt. Die Hydride werden in der Reihenfolge  $\text{Fe} > \text{Cr} > \text{Mo} > \text{W}$  leicht thermisch zersetzt, wobei Wasserstoff abgegeben wird und die zweikernigen Verbindungen  $[\pi\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ <sup>34)</sup> und  $[\pi\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$ <sup>35)</sup> entstehen.

### Di- $\pi$ -cyclopentadienyl-hydride des Rheniums, Molybdäns und Wolframs

Di- $\pi$ -cyclopentadienyl-rheniumhydrid war das erste Hydrid, bei dem das Infrarot- und das magnetische Protonenresonanz-Spektrum der Metall-Wasserstoff-Bindung untersucht und zugeordnet wurden<sup>4,7)</sup>. Die IR-Spektren des Hydrids und des Deuterids zeigten, daß die Re—H-Valenzschwingung bei  $2023 \text{ cm}^{-1}$  liegt. Aus der Feinstruktur der Resonanzmaxima der  $\pi$ -Cyclopentadienyl-Protonen des Hydrids, Dihydrid-Salzes und der entsprechenden Deuteride schlossen *Green, Pratt* und *Wilkinson*<sup>4)</sup>, daß das Proton nicht zwischen dem Metall-Atom und dem Ring liegen kann (was *Liehr* vorgeschlagen hatte, Formel IIa, b), sondern wie in Formel IIc und d bzw. e und f angeordnet sein muß.



Im Gegensatz zu den meisten anderen Übergangsmetallhydriden ist diese Verbindung eine Base; sie ist etwas schwächer als Ammoniak und bildet mit Säuren das Dihydrid-Kation  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ReH}_2]^+$ . Die Basenkonstante in 60-proz. Dioxan beträgt  $p_K = 8,5$ . Die Salze des Dihydrid-Kations sind weiße, unbeständige Festkörper, die sehr hygroscopisch sind und von Luftsauerstoff leicht oxydiert werden.

Behandelt man Di- $\pi$ -cyclopentadienyl-rheniumhydrid mit CO unter Druck, so entsteht ein Olefin-Komplex,  $\pi\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_6$ <sup>14,70)</sup>, der ursprünglich<sup>70)</sup> fälschlicherweise als Hydrid formuliert wurde.

Das von *Liehr*<sup>38)</sup> angenommene Di- $\pi$ -cyclopentadienyl-rhodiumhydrid erwies sich als ein Olefin-Komplex,  $\pi$ -Cyclopentadienyl-cyclopentadien-rhodium<sup>38)</sup>.

Reduziert man die bei der Reaktion von  $\text{MoCl}_5$  und  $\text{WCl}_6$  mit  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$  entstehenden Produkte mit Natriumborhydrid, so entstehen kristallisierte, gelbe, flüchtige Verbindungen. Messungen der magnetischen Protonenresonanz zeigten, daß es sich hierbei um die Dihydride  $(\pi\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MeH}_2$  (Me = Mo, W) handelt<sup>39)</sup>. Wie die Rhenium-Verbindung haben sie basische Eigenschaften und lösen sich in verdünnten Säuren zu einer Trihydrid-Kationen enthaltenden Lösung<sup>39)</sup>.

### Substituierte Phosphin- und Arsin-hydride

Eine große Zahl von Hydriden des Platins und einige des Rutheniums, Palladiums, Osmiums und Eisens, die mindestens zwei substituierte Phosphin- oder Arsin-Liganden in direkter Bindung an das Metall-Atom enthalten, wurden dargestellt und sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die magnetischen Protonenresonanz-Spektren dieser Verbindungen sind charakteristisch für ein stark abgeschirmtes Proton. Das Resonanzmaximum des hydridischen Protons von  $(\text{R}_3\text{P})_2\text{PtHCl}$  ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ) erscheint als Triplet;

beiden schwächeren äußeren Linien röhren von der Aufspaltung durch das Platin-Isotop  $^{195}\text{Pt}$  vom Spin  $\frac{1}{2}$  her.

Eingehende Infrarot-Untersuchungen zahlreicher Verbindungen der Formel  $(\text{PR}_3)_2\text{PtHX}$ <sup>41</sup>) zeigten, daß die Pt-H-Bindung gegen Änderung des anionischen Liganden wie auch des Phosphin-Liganden sehr empfindlich ist (Tabelle 3). Substitution des anionischen Liganden durch Liganden mit zunehmendem trans-Effekt verursacht eine Abnahme der Pt-H-Frequenz. Das zeigt eine Abnahme der Pt-H-Bindungsfestigkeit an. Im Zusammenhang mit Dipol-Messungen spricht diese Tatsache für eine trans-Konfiguration dieser Verbindungen, sofern man eine ebene Anordnung annimmt. Die Kristallstruktur von  $((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P})_2\text{PtHBr}$  konnte kürzlich durch Röntgenstrukturuntersuchungen aufgeklärt werden<sup>75</sup>); danach besitzt die Verbindung quadratisch-ebene trans-Konfiguration. Das Wasserstoff-Atom konnte nicht lokalisiert werden, besetzt aber sehr wahrscheinlich eine Koordinationsstelle in trans-Stellung zum Brom-Atom.

Die analogen Verbindungen  $(\text{AsR}_3)_2\text{PtHX}$  und  $(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2\text{PdHCl}$  wurden ebenfalls dargestellt<sup>41</sup>) und besitzen ähnliche Eigenschaften. Sie sind nicht so stabil wie die Verbindungen vom Typ  $(\text{PR}_3)_2\text{PtHCl}$ . Behandelt man eine Petroläther-Lösung von  $(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2\text{PtHCl}$  mit trockenem HCl-Gas, so fällt ein weißes, instabiles Dihydrid  $[(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2\text{PtH}_2\text{Cl}]_{\text{Cl}}$  aus<sup>41</sup>). Dieses dissoziert beim Erhitzen leicht unter Rückbildung des Halogeno-hydrids. Die Infrarot- und magnetischen Kernresonanz-Spektren stimmen mit der obigen Formulierung überein.

Ähnliche Verbindungen des Typs  $(\text{Chelat})_2\text{MeHX}$  mit Me = Ru und Os und X = Halogen ließen sich unter Verwendung chelatbildender substituierter Phosphin- oder Arsin-Liganden, z. B.  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{PR}_2)_2$  oder  $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{PR}_2)_2$ , darstellen. Sie besitzen oktaedrische Anordnung. Die Infrarotspektren<sup>41</sup>) einer Reihe der Ruthenium-Komplexe zeigen, daß Substitution des anionischen Liganden durch Liganden zunehmenden trans-Effekts eine Erhöhung der Ru-H-Frequenz bewirkt, d. h. eine Erhöhung der Ru-H-Bindungsstärke (Tabelle 4). Dies ist das Gegenteil der beobachteten Reihenfolge in der Platin-Reihe. Dipolmoment- und Protonenresonanz-Untersuchungen sprechen für eine trans-Konfiguration dieser Verbindungen.

Einige Alkyl-hydride des Rutheniums der Formel  $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]_2\text{RuRH}$  mit R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>H, konnten durch Reduktion der entsprechenden Alkyl-halogen-Komplexe erhalten werden<sup>42</sup>). Sie sind die ersten Beispiele von Übergangsmetallalkyl-hydriden.

Ein relativ stabiles rotes Dihydrid des Eisens,  $[\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]_2\text{FeH}_2$ , wurde kürzlich dargestellt<sup>43</sup>). Die Fe-H-Valenzschwingung wird mit  $1728 \text{ cm}^{-1}$  angegeben.

#### Cyano-hydride

In den magnetischen Protonenresonanz-Spektren wäßriger Lösungen von Kobalt(II)-cyanid in überschüssigem Kaliumcyanid beobachtet man eine schwache hydridische Resonanz<sup>44</sup>). Konzentriertere Lösungen des Hydrids erhält man durch Reduktion derartiger Lösungen von Kobalt- und auch von Rhodium-cyanid mit Borhydrid. Die Rhodium-Lösungen geben eine stärkere Resonanzlinie, die durch den  $^{103}\text{Rh}$ -Kern (Spin  $\frac{1}{2}$ ) in ein Dublett aufgespalten ist.

Griffith und Wilkinson<sup>45</sup>) fanden, daß das Proton dem Wasser entstammt, und daß sich die Co-H-Bindung nur bei einem CN:Co-Verhältnis von  $\sim 5$  feststellen läßt. Sie schlossen daraus auf die Gegenwart der Hydride  $[\text{HCo}(\text{CN})_5]^{3-}$  bzw.  $[\text{HRh}(\text{CN})_5]^{3-}$ .

Im Gegensatz zu den Kobalt-Lösungen, die sich rasch zersetzen, sind die reduzierten Rhodium-Lösungen bei Ge-

genwart von überschüssigem Boranat mehrere Monate lang stabil. Versuche, Hydrid-Anionen durch Ausfällen zu isolieren, waren bisher erfolglos.

Ein hydridisches Proton wurde auch in ähnlichen Lösungen von Platin-, Palladium- und Iridium-cyanid beobachtet<sup>46</sup>).

#### Das Rhenid-hydrid

Mit Natriumamalgam reduzierte Lösungen des Perrhenat-Ions sowie Lösungen fester Rhenide, die allgemein als  $[\text{Re}-4\text{H}_2\text{O}]^-$  formuliert werden, zeigen eine hydridische Protonenresonanz<sup>3, 48</sup>). Sie scheinen daher in alkalischer Lösung eine Re-H-Bindung zu enthalten. Wenn dies tatsächlich der Fall ist, dürften Liganden mit starkem Ligandefeld, die in allen übrigen Übergangsmetall-hydriden gefunden werden, für die Bildung einer Übergangsmetall-Wasserstoff-Bindung nicht unbedingt notwendig sein.

Die Natur des Anions ist nicht bekannt. Ginsberg und Mitarbb.<sup>48</sup>) berichten, daß die Verhältniszahlen von hydridischem Proton zu Protonen der OH<sup>-</sup> bzw. H<sub>2</sub>O-Gruppen und zu Re ungefähr 2 bzw. 7 betragen. Sie vermuten, daß mehrere Hydrid-Sorten vorhanden sein könnten. Diese Daten zeigen, daß es sich hier um sehr ungewöhnliche Komplexe handelt.

#### Zwischenzustände

Viele Übergangsmetall-hydride sind als Zwischenzustände bei homogenen Reaktionen von molekularem Wasserstoff postuliert worden. Halpern und Mitarbb.<sup>86</sup>) und Winfield und Mitarbb.<sup>87</sup>) geben Überblicke über die Reaktionen von molekularem Wasserstoff in wäßrigen Lösungen. Als Katalysatoren dienen Systeme wie z. B. Kupfer(I)-acetat in Chinolin<sup>88</sup>). Hydrid-Zwischenzustände werden auf Grund kinetischer Messungen postuliert.

Vielfach wurden Carbonyl-hydride des Eisens und Cobalts als Zwischenzustände bei der katalytischen Übertragung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf Olefine (Fischer-Tropsch-Synthese) angenommen. Es konnte gezeigt werden, daß  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$  und  $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$  mit Kohlenmonoxid und Olefinen zu Aldehyden reagieren<sup>88, 89</sup>).

#### Schluß

Obwohl die Zahl der bekannten Übergangsmetall-hydrid-Komplexe in den letzten Jahren dank der zunehmenden Verwendung der magnetischen Kernresonanz-Verfahren beträchtlich gewachsen ist, läßt sich kaum etwas Endgültiges über die Natur der Metall-Wasserstoff-Bindung sagen. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß das Wasserstoff-Atom sich sehr nahe am Metall-Atom befindet. Vorläufig ist die Rolle dieser Hydride in katalysierten Wasserstoff-Übertragungsreaktionen in vitro und in vivo, vielleicht ihr wichtigster praktischer Gesichtspunkt, noch sehr wenig untersucht. Es ist recht wahrscheinlich, daß man „Hydride“ in weit größerem Ausmaß darstellen und hinsichtlich ihrer interessanten theoretischen und potentiellen praktischen Eigenschaften untersuchen wird.

#### Ergänzungen bei der Korrektur:

Das starke Interesse an der Übergangsmetallhydrid-Chemie zeigt sich nicht zuletzt darin, daß in den wenigen Wochen seit Fertigstellung dieser Arbeit wiederum eine Reihe von Veröffentlichungen erschienen ist.

<sup>86</sup>) Übersicht und weitere Literatur vgl. J. Halpern, Quart. Rev. (Chem. Soc., London) 10, 463 [1956].

<sup>87</sup>) M. E. Winfield, Austral. J. sci. Res., Ser. A 4, 384 [1951]; J. Boston, N. Kelso King u. M. E. Winfield, Advances in Catalysis 9, 312, Academic Press, New York 1957.

<sup>88</sup>) I. Wender u. H. W. Sternberg, Advances in Catalysis 9, 594, Academic Press, New York 1957.

<sup>89</sup>) H. W. Sternberg u. I. Wender, Chem. Soc. Special Publication No. 13, S. 35 [1959].

1. *Chatt, Hart* und *Hayter* berichten über die Darstellung und Eigenschaften mehrerer stabiler substituierter Phosphin-hydride des Eisens und Osmiums<sup>92)</sup> (vgl. Tabelle 5). Die protonmagnetischen Resonanzspektren der Halogenohydride zeigen für das hydridische Proton eine sehr große chemische Verschiebung.

Verbindung	Fp [°C]	Farbe	IR-Valenzschwingung, Me-H [cm <sup>-1</sup> ]	Lage der Protonenresonanzlinie geg. Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> [ppm]	Lit.
[( $\pi$ -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> H] <sup>+</sup> (a)	—	tief rot	—	26,3	<sup>22)</sup>
[( $\pi$ -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> H] <sup>+</sup> (a)	—	tief rot	—	26,7 (b)	<sup>22)</sup>
[( $\pi$ -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> WH] <sup>+</sup> . . . . .	—	weiß	—	6,1; 6,4	<sup>20,21)</sup>
[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> FeHCl . . .	Zers. 180	rot	1810	—	<sup>22)</sup>
[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> FeHCl . . .	Zers. 155	rot	1849	33,6 (c)	<sup>22)</sup>
[o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> FeHCl	Zers. 220	rot	1870	30,5	<sup>22)</sup>
[P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> CORuHCl . . .	103	farblos	vgl. <sup>23)</sup>	7,9	<sup>23)</sup>
[P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]IrHCl <sub>2</sub> . . . . .	81–84	gelb	2114	12,4	<sup>23)</sup>
[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> OshCl . . .	171	farblos	2051	25,8	<sup>22)</sup>

(a) Nicht vollständig charakterisiert. (b) Verschiebung gegenüber der Cyclopentadienyl-Linie. (c) größte registrierte Verschiebung.

Tabelle 5. In Tabelle 1 nicht aufgeführte Übergangsmetall-hydrid-Komplexe

*Chatt* und *Shaw* beschreiben die Darstellung mehrerer Hydrid-phosphin- und Hydrid-carbonyl-phosphin-Komplexe des Platin, Iridiums und Rutheniums nach einer sehr interessanten neuen Methode, nämlich durch Reduktion des entsprechenden Halogenids mit Kaliumhydroxyd und Äthylalkohol<sup>93)</sup>.

<sup>90)</sup> E. O. Fischer u. Y. Hristidu, Z. Naturforsch. 15b, 135 [1960].

<sup>91)</sup> M. L. H. Green, L. Pratt u. G. Wilkinson, unveröffentlicht.

<sup>92)</sup> J. Chatt, F. A. Hart u. R. G. Hayter, Nature [London] 187, 55 [1960].

<sup>93)</sup> J. Chatt u. B. L. Shaw, Chem. and Ind. 1960, 931.

2. Die Di- $\pi$ -cyclopentadienyl-dihydride des Molybdäns und Wolframs<sup>93)</sup> bilden, wie *Fischer* und *Hristidu*<sup>90)</sup> zeigten, mit Säuren ein Trihydrid-Kation, [ $(\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>MeH]<sup>+</sup>. Somit verhalten sich die Dihydride als Basen, ähnlich wie das Di- $\pi$ -cyclopentadienyl-rheniumhydrid.

In unserem Laboratorium wurde mittels der Hochauflösungs-Protonenresonanz bewiesen, daß zwei der Hydrid-Protonen äquivalent sind, während sich das dritte von den beiden anderen unterscheidet<sup>91)</sup>.

3. Die Protonierung der Metall-Atome einiger Metalcarbonyle und ähnlicher Komplexe in stark saurem Medium konnte in unserem Laboratorium bewiesen werden<sup>22)</sup>. Die Existenz von Hydriden, die möglicherweise dem von *Sternberg* und *Wender*<sup>89)</sup> vorgeschlagenen Typ entsprechen, z. B. [ $(\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>H]<sup>+</sup> und eines ähnlichen Molybdän-Kations, ließ sich durch magnetische Protonenresonanz-Messungen feststellen.

4. Ferrocen läßt sich ebenfalls protonieren: Man beobachtet eine nach höheren Feldstärken verschobene Protonenresonanz-Linie, wenn man Bor-trifluorid-hydrate als Lösungsmittel verwendet<sup>94)</sup>.

Der Autor dankt den European Research Associates für ein Forschungsstipendium und Prof. Dr. G. Wilkinson für die Anregung zu dieser Arbeit, ferner Dr. L. Pratt und Dr. D. F. Evans für wertvolle Diskussionen.

Übersetzt von Dr. Günter Koch, Heidelberg  
Eingegangen am 4. April 1960, Ergänzung am 8. August 1960 [A 481]

<sup>94)</sup> M. Rosenblum, persönl. Mitteilung an G. Wilkinson.

## Neuere Ergebnisse bei der Totalsynthese von Steroiden

Von Prof. Dr. L. VELLUZ, Dr. G. NOMINÉ und Dr. J. MATHIEU\*)

Centre de Recherches Roussel-Uclaf, Paris

Es wird die Darstellung verschiedener Steroide in optisch reiner Form beschrieben. Als Ausgangssubstanz für alle Synthesen wird zunächst aus 6-Methoxy- $\alpha$ -tetralon eine tricyclische Verbindung hergestellt, die wohl den fünfgliedrigen D-Ring, nicht aber die angulare 19-Methyl-Gruppe besitzt. Charakteristisch für die neue Synthese ist die frühzeitige Racemat-Spaltung einer Carbonsäure und die Vorbereitung des A-Ringes durch Kondensation mit 1,3-Dichlor-butene-(2). Das Kondensationsprodukt besitzt die anti-trans-Konfiguration der natürlichen Steroide, es erlaubt die Herstellung sowohl von nor-Derivaten als auch — durch Einführung der 19 $\beta$ -Methyl-Gruppe — die Synthese natürlicher Steroide (Östradiol, Adrenosteron, Cortison).

Die wichtigsten Totalsynthesen von Steroiden hatten ein bestimmtes Ziel: Equilenin<sup>1–3)</sup>, Östron<sup>4–9)</sup>, androgene und gestagene Hormone<sup>10–18)</sup>, Cortison<sup>11,14,15)</sup>, Aldosteron<sup>16–19)</sup>. Nur die Synthesen von *Woodward*<sup>11)</sup> und *Johnson*<sup>20)</sup> sind allgemein anwendbar, einige ihrer Umwandlungen verlaufen allerdings wenig stereospezifisch. Jeder Schritt einer vielstufigen Synthese sollte eine hohe Ausbeute haben, da die Gesamtausbeute mit der Zahl der Synthese-Stufen exponentiell abnimmt<sup>21)</sup>. Die Einführung von Schutzgruppen

und ihre Entfernung ist möglichst zu umgehen. Um große Variationsmöglichkeiten zu bieten, sollte das gemeinsame Zwischenprodukt ein Minimum an abgeschlossenen Strukturen aufweisen. Ferner sollte jede Reaktion weitgehend stereospezifisch verlaufen, damit keine unbrauch-

<sup>10)</sup> H. M. E. Cardwell, J. W. Cornforth, S. R. Duff, H. Holtermann u. R. Robinson, J. chem. Soc. [London] 1953, 361.

<sup>11)</sup> R. B. Woodward, F. Sondheimer, D. Taub, K. Heusler u. W. M. McLamore, J. Amer. chem. Soc. 74, 4223 [1952].

<sup>12)</sup> W. S. Johnson, B. Bannister u. R. Pappo, J. Amer. chem. Soc. 78, 6331 [1956].

<sup>13)</sup> W. S. Johnson, B. Bannister, R. Pappo u. J. E. Pike, J. Amer. chem. Soc. 78, 6354 [1956].

<sup>14)</sup> G. I. Poos, R. M. Lukes, G. E. Arth u. L. H. Sarett, J. Amer. chem. Soc. 76, 5031 [1954].

<sup>15)</sup> L. B. Barkley, M. W. Farrar, W. S. Knowles u. H. Raffelson, J. Amer. chem. Soc. 76, 5017 [1954].

<sup>16)</sup> J. Schmidlin, G. Aner, J.-R. Billeter u. A. Wettstein, Experientia 11, 365 [1955]; J. Schmidlin, G. Aner, J.-R. Billeter, K. Heusler, H. Ueberwasser, P. Wieland u. A. Wettstein, Helv. chim. Acta 40, 2291 [1957].

<sup>17)</sup> A. Lardon, O. Schindler u. T. Reichstein, Helv. chim. Acta 40, 666 [1957].

<sup>18)</sup> W. J. Van der Burg, D. A. Van Dorp, O. Schindler, C. M. Siegmund u. S. A. Szilpilfogel, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 77, 171 [1958].

<sup>19)</sup> W. S. Johnson, J. C. Collins, R. Pappo u. M. B. Rubin, J. Amer. chem. Soc. 80, 2585 [1958].

<sup>20)</sup> W. S. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 78, 6278 [1956].

<sup>21)</sup> L. Velluz, L'industrie Nationale 1959, 71.

\*) Unter Mitarbeit von E. Toromanoff, D. Bertin, R. Bucourt, J. Tessier, A. Pierdet und M. Vignau.  
<sup>1)</sup> W. E. Bachmann, W. Cole u. A. L. Wilds, J. Amer. chem. Soc. 62, 824 [1940].  
<sup>2)</sup> W. S. Johnson, J. W. Petersen u. C. D. Gutsche, J. Amer. chem. Soc. 67, 2274 [1945]; 69, 2942 [1947].  
<sup>3)</sup> D. K. Banerjee, S. Chatterjee, C. N. Pillai u. M. V. Bhatt, J. Amer. chem. Soc. 78, 3769 [1956].  
<sup>4)</sup> W. E. Bachmann, S. Kushner u. A. C. Stevenson, J. Amer. chem. Soc. 64, 974 [1942].  
<sup>5)</sup> G. Aner u. K. Miescher, Helv. chim. Acta 31, 2173 [1948]; 32, 1957 [1949].  
<sup>6)</sup> W. S. Johnson, D. K. Banerjee, W. P. Schneider, C. D. Gutsche, W. E. Shelberg u. L. J. Chinn, J. Amer. chem. Soc. 74, 2832 [1952].  
<sup>7)</sup> W. S. Johnson, R. G. Christiansen u. R. E. Ireland, J. Amer. chem. Soc. 79, 1995 [1957].  
<sup>8)</sup> J. E. Cole jr., W. S. Johnson, P. A. Robins u. J. Walker, Proc. chem. Soc. [London] 1958, 114.  
<sup>9)</sup> G. A. Hughes u. H. Smith, Proc. chem. Soc. [London] 1960, 74.