

Anfangs schied sich etwas rotes Öl ab, von dem die überstehende Lösung abpipettiert wurde. Nach Zugabe von 30 mL Methylcyclohexan kristallisierten aus dieser Lösung bei 0°C braune Kristalle aus, die durch Waschen mit Methylcyclohexan vom anhaftenden roten Öl befreit wurden. Das Rohprodukt wurde mit Kupferpulver in 20 mL Toluol zu einer Suspension aufgerührt; nach 15 min wurde filtriert. Aus dem Filtrat kristallisierte bei -30°C innerhalb einiger Tage 2 aus. Die Kristalle wurden bei 10<sup>-2</sup> Torr getrocknet. Ausbeute: 2,0 g (23%), Zersetzung > 50°C.

Eingegangen am 6. Juni 1988 [Z. 2804]

- [1] K. Issleib, W. Seidel, Z. *Anorg. Allg. Chem.* 288 (1959) 201.  
 [2] A. D. Beveridge, G. S. Harris, F. Inglis, J. *Chem. Soc. A* 1966, 520.  
 [3] D. Cooper, S. Trippett, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1725.  
 [4] A. Skowronska, M. Pakulski, J. Michalski, D. Cooper, S. Trippett, *Tetrahedron Lett.* 1980, 321.  
 [5] W.-W. du Mont, M. Bätcher, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* 99 (1987) 945; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 912.  
 [6] L. Horner, H. Winkler, *Tetrahedron Lett.* 1964, 455.  
 [7] D. Schomburg, U. Wermuth, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1713.  
 [8] H.-M. Schiebel, R. Schmutzler, D. Schomburg, U. Wermuth, Z. *Naturforsch. B* 38 (1983) 702.  
 [9] V. D. Romanenko, V. I. Tovsteno, L. N. Markovskii, *Synthesis* 1980, 823.  
 [10] Spektroskopische Daten von 2: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ=2.70 (d, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub>=16.75 Hz; H<sub>3</sub>C-N); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ=-119.1 (s); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ=27.46 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub>=3.08 Hz; H<sub>3</sub>C-N), 154.52 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub>=12.37 Hz; C=O); IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν(C=O)=1770 cm<sup>-1</sup>; MS (70 eV): m/z 203 (100%, (dmh)<sub>2</sub>P), 146 (64, (dmh)PNMe), 127 (3, I), 117 (2, (dmh)P), 70 (7, (MeN)<sub>2</sub>C), 69 (7, (MeN)<sub>2</sub>C-H), 60 (58, MeNP); (dmh)≡MeN-C(=O)-NMe.  
 [11] V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield, J. R. van Wazer, *Top. Phosphorus Chem.* 5 (1967) 227.  
 [12] Kristalldaten: C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>IN<sub>4</sub>O<sub>5</sub>P (330.066), P2<sub>1</sub>/c, a=1063.1(4), b=1269.1(6), c=901.6(3) pm, β=105.87(3)°, V=1.170 nm<sup>3</sup>, Z=4, ρ<sub>ber</sub>=1.87 Mg m<sup>-3</sup>; MoKα-Strahlung, μ=2.8 mm<sup>-1</sup>, 2θ<sub>max</sub>=50°, R=0.073, R<sub>w</sub>=0.065 für 1340 Reflexe mit F>4σ(F). Alle Messungen wurden bei -85°C durchgeführt. — Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53246, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
 [13] W. S. Sheldrick, *Top. Curr. Chem.* 73 (1978) 1.  
 [14] J. Breker, P. G. Jones, D. Schomburg, R. Schmutzler, unveröffentlicht.

## Koordination von H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> an [OsHCl(CO)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]: Ein katalytisch wirksamer M(η<sup>2</sup>-H<sub>2</sub>)-Komplex\*\*

Von Miguel A. Esteruelas, Eduardo Sola, Luis A. Oro\*, Uwe Meyer und Helmut Werner\*

Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Anlagerung kleiner (zweiatomiger) Moleküle an Übergangsmetallzentren gilt als Schlüsselschritt bei zahlreichen homogen-katalytischen Prozessen<sup>[1]</sup>. Während es für die Koordination von O<sub>2</sub> an das Zentralatom von Metallkomplexen zahlreiche Beispiele gibt<sup>[2]</sup> und Verbindungen des Typs [M(O<sub>2</sub>)L<sub>n</sub>] nicht nur als Zwischenstufen bei katalytischen Oxidationen, sondern seit längerem auch als O<sub>2</sub>-Reservoirs (oder -Speicher) Interesse finden<sup>[3]</sup>, liegt die Isolierung und strukturelle Charakterisierung des ersten M(H<sub>2</sub>)-Komplexes mit seitlich gebundenem H<sub>2</sub>-Liganden

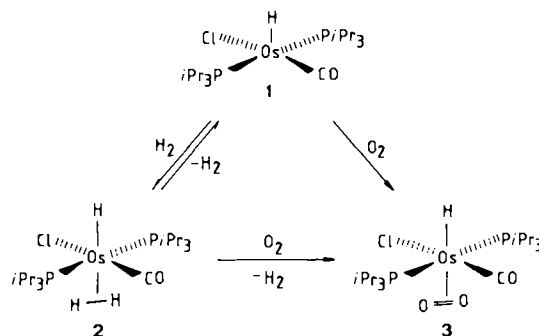
erst wenige Jahre zurück<sup>[4]</sup>. Eine Verbindung, die sowohl H<sub>2</sub> als auch O<sub>2</sub> koordiniert, ohne daß nachfolgend spontan eine Reduktion bzw. Oxidation unter Spaltung der E<sub>2</sub>-Bindung eintritt, war unseres Wissens bisher nicht bekannt.

Wir hatten vor ca. 2 Jahren berichtet<sup>[5]</sup>, daß bei der Umsetzung von Osmiumtrichlorid mit Triisopropylphosphan in Methanol praktisch quantitativ (Ausbeute 96%) der Komplex 1 mit fünffach, wahrscheinlich quadratisch-py-

[OsHCl(CO)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 1

ramidal koordiniertem Osmium entsteht. Er addiert bei Raumtemperatur rasch nicht allzu raumerfüllende Liganden L wie CO, PMe<sub>3</sub>, P(OMe)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>C=CHX (X = CN, COMe, CO<sub>2</sub>Me) zu den oktaedrischen Verbindungen [OsHCl(CO)L(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[5]</sup>. Alkine (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, PhC<sub>2</sub>H) werden in die Os-H-Bindung inseriert<sup>[6]</sup>. In Gegenwart von NaBH<sub>4</sub> oder KOH ist 1 auch katalytisch aktiv und fördert die Wasserstoffübertragung von 2-Propanol auf Ketone (Acetophenon, Cyclohexanon) und Phenylacetylen<sup>[7]</sup>.

In Fortführung der katalytischen Studien haben wir jetzt gefunden, daß 1 bei Normalbedingungen (25°C, 1 bar) in Benzol auch mit H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> reagiert. In beiden Fällen wird die rote Benzol-Lösung sehr rasch entfärbt. Das unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 2<sup>[8]</sup> zeigt im Hochfeldbereich außer dem gut aufgelösten Hydridsignal bei δ = -7.90 (1: δ (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) = -31.92 (t, J(PH) = 14 Hz; [OsH]))<sup>[5]</sup> eine relativ breite Resonanz bei δ = -1.30 (ω<sub>1/2</sub> = 13 Hz), wie sie für η<sup>2</sup>-gebundene H<sub>2</sub>-Li-



ganden charakteristisch ist<sup>[4b, 9, 10]</sup>. Die Integration der beiden Signale ergibt ein Intensitätsverhältnis von 1:2. Das IR-Spektrum der Benzol-Lösung von 2 zeigt eine intensive Absorption für die CO-Valenzschwingung bei 1913 cm<sup>-1</sup>, die erwartungsgemäß gegenüber der von 1 um ca. 25 cm<sup>-1</sup> zu höheren Wellenzahlen verschoben ist. Bei Entfernen der H<sub>2</sub>-Atmosphäre bildet sich aus 2 langsam, im Vakuum sehr rasch, der Ausgangskomplex 1 zurück.

Bereits mit Spuren von Sauerstoff reagiert 2 unter Verdrängung von H<sub>2</sub> zu 3, das auch beim Rühren einer Suspension von 1 in 2-Propanol in Sauerstoffatmosphäre oder an Luft entsteht<sup>[11]</sup>. Der Disauerstoff-Ligand ist äußerst fest gebunden, was nicht nur in der Stabilität von 3 im Hochvakuum, sondern auch in den spektroskopischen Daten (z. B. Erniedrigung der O-O-Valenzschwingungsabsorption auf 862 cm<sup>-1</sup>) zum Ausdruck kommt. Die trans-Stellung von O<sub>2</sub> zum Hydridoliganden als einem sehr guten σ-Donor ist hierfür wahrscheinlich entscheidend<sup>[2]</sup>. Ein Os(η<sup>2</sup>-O<sub>2</sub>)-Komplex von Osmium(0) wurde erstmals von Roper et al. beschrieben<sup>[12]</sup> und einer von Osmium(II) mit ähnlicher Zusammensetzung wie 3 von Moers et al. synthetisiert<sup>[13]</sup>.

Bei Raumtemperatur lagert sich 2 nicht in die isomere Trishydridoosmium(IV)-Verbindung [OsH<sub>3</sub>Cl(CO)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

\*] Prof. Dr. L. A. Oro, Dr. M. A. Esteruelas, Dipl.-Chem. E. Sola  
 Departamento de Química Inorgánica  
 Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón  
 Universidad de Zaragoza - C.S.I.C.  
 E-50009 Zaragoza (Spanien)

Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. U. Meyer  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Am Hubland, D-8700 Würzburg

\*\*] Diese Arbeit wurde vom Deutschen Akademischen Austauschdienst im Rahmen des wissenschaftlichen Austauschs zwischen der Bundesrepublik Deutschland und Spanien (Acción Integrada) und von der Degussa AG gefördert.

um<sup>[14]</sup>. Erst beim Erwärmen auf ca. 40°C findet neben Rückbildung von 1 ein Austausch der Wasserstoffatome der Hydrido- und H<sub>2</sub>-Liganden von 2 statt, was an der Verbreiterung der entsprechenden Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu erkennen ist. Theoretische Arbeiten weisen darauf hin<sup>[15]</sup>, daß die Anwesenheit guter Donor-Liganden an einem elektronenreichen Metallzentrum den Ladungstransfer (d.h. die Rückbindung) von M in das σ\*-Orbital von H<sub>2</sub> fördert und damit eine Spaltung des H<sub>2</sub>-Moleküls unter Knüpfung zweier M–H-Bindungen begünstigt. Wir nehmen an, daß in 2 der CO- und der Cl-Ligand den Elektronenschub der Phosphanliganden weitgehend ausgleichen, so daß bei Raumtemperatur kein [OsH<sub>2</sub>Cl(CO)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] nachweisbar ist. Der Umwandlung der Os(η<sup>2</sup>-H<sub>2</sub>)- in eine OsH<sub>2</sub>-Einheit könnten darüber hinaus sterische Hinderungen aufgrund der sperrigen PiPr<sub>3</sub>-Gruppen entgegenwirken<sup>[16]</sup>.

2 ist auch ein Katalysator oder (was wahrscheinlicher ist) ein Katalysator-Vorläufer. Während 1 unter den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen nicht mit Styrol, Cyclo-

bzw. Vinyl-Spezies reagiert. Im Gegensatz zu 2 sind die Kubas-Verbindungen [M(η<sup>2</sup>-H<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (M = Mo, W; PR<sub>3</sub> = PiPr<sub>3</sub>, P(cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>, PiPr(cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>) bei der katalytischen Hydrierung von Ethylen inaktiv<sup>[16]</sup>, was auf eine kinetische Barriere für die Bildung einer Zwischenstufe [MH<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(CO)<sub>4-n</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>n</sub>] (n = 1, 2) zurückgeführt werden könnte.

Eingegangen am 6. Mai 1988 [Z 2746]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

Tabelle 1. Katalytische Hydrierungen mit 2 [a].

Substrat Su [b]	Solvens	t [min]	mol SuH <sub>2</sub> mol 2	Produkt SuH <sub>2</sub> [c]
Styrol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	120	56.0	Ethylbenzol
Styrol	1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	120	80.0	Ethylbenzol
Styrol	iPrOH	5	100.0	Ethylbenzol
Cyclohexen	1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	15	51.0	Cyclohexan
Cyclohexen	iPrOH	15	68.0	Cyclohexan
Cyclohexa-1,4-dien	iPrOH	5	42.0	Cyclohexan
			50.0	Cyclohexen
			6.5	Cyclohexa-1,3-dien
Benzylidenacetone	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	120	57.0	Benzylacetone
			1.0	4-Phenylbutan-2-ol
Benzylidenacetone	iPrOH	120	81.0	Benzylacetone
			1.5	4-Phenylbutan-2-ol

[a] Erzeugt in situ durch 30 min Rühren einer 5 × 10<sup>-3</sup> M Lösung von 1 unter H<sub>2</sub> (1 bar). [b] Reaktionsbedingungen: 2 = 2.5 × 10<sup>-3</sup> M, [Su]/2 = 100, T = 60°C, p(H<sub>2</sub>) = 1 bar. [c] Gaschromatographische Produktanalyse.

hexen, Cyclohexa-1,4-dien oder Benzylidenacetone reagiert, tritt bei Zugabe des betreffenden Substrats zu einer Lösung von 2 eine zum Teil sehr rasche Umsetzung ein. Die Geschwindigkeit v hängt vom Lösungsmittel (für Styrol: v[C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>] < v[1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] < v[iPrOH]) und vom Olefin (in iPrOH: Benzylidenacetone < Cyclohexen < Styrol) ab. Phenylacetylen wird selektiv zu Styrol und Benzylidenacetone zu Benzylacetone reduziert; im Fall von Cyclohexa-1,4-dien und Diphenylacetylen (bevorzugte Bildung von (Z)-Stilben) dagegen ist die Selektivität eher gering. Kinetische Untersuchungen lassen vermuten<sup>[17]</sup>, daß ein Trishydrido(alken)- bzw. Trishydrido(alkin)osmium-Komplex als Zwischenstufe auftritt, der unter Insertion zu einer Alkyl-

- [1] a) G. Henrici-Olivé, S. Olivé: *Coordination and Catalysis*, Verlag Chemie, Weinheim 1977; b) G. W. Parshall: *Homogeneous Catalysis*, Wiley, New York 1980; c) J. P. Collman, L. S. Hegehus, J. R. Norton, R. G. Finke: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, Part 11, 2nd Ed.*, University Science Books, Mill Valley, CA, USA 1987.
- [2] a) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* 86 (1974) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 29; b) L. Vaska, *Acc. Chem. Res.* 9 (1976) 175; c) M. H. Gubelmann, A. F. Williams, *Struct. Bonding (Berlin)* 55 (1983) 1.
- [3] a) G. McLendon, A. E. Martell, *Coord. Chem. Rev.* 19 (1976) 1; b) E. C. Niederhoffer, J. H. Timmons, A. E. Martell, *Chem. Rev.* 84 (1984) 137.
- [4] a) G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 451; b) neueste Zusammenfassung: G. J. Kubas, *Acc. Chem. Res.* 21 (1988) 120.
- [5] M. A. Esteruelas, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 303 (1986) 221.
- [6] H. Werner, M. A. Esteruelas, H. Otto, *Organometallics* 5 (1986) 2295.
- [7] M. A. Esteruelas, E. Sola, L. A. Oro, H. Werner, U. Meyer, *J. Mol. Catal.* 45 (1988) 1.
- [8] <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>) von 2: δ = 2.55 (m; PCH), 1.27 (dvt, J(HH) = 7.6, N = 13.6 Hz; CH<sub>3</sub>), -1.30 (br. s; Os(η-H<sub>2</sub>)), -7.90 (t, J(PH) = 18.6 Hz; OsH). Der Versuch, durch Bestimmung der Relaxationszeit T<sub>1</sub> die η<sup>2</sup>-Koordinatung zu beweisen [9], scheiterte an der Labilität von 2 unter den Meßbedingungen.
- [9] R. H. Crabtree, M. Lavin, L. Bonnevot, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4032.
- [10] a) R. H. Morris, J. F. Sawyer, M. Shiralian, J. D. Zubkowski, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5581; b) M. Bautista, K. A. Earl, R. H. Morris, A. Sella, *ibid.* 109 (1987) 3780.
- [11] Arbeitsvorschrift für 3: In eine Suspension von 100 mg (0.18 mmol) 1 in 10 mL 2-Propanol wird solange O<sub>2</sub> eingeleitet (ca. 2 min), bis ein farbloser Niederschlag ausfällt. Dieser wird abfiltriert, mit wenig Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 93%. Fp = 122°C (Zers.). Korrekte Elementaranalyse. IR (Nujol): ν̄(OsH) = 2095 (w), ν̄(CO) = 1947 (vs), ν̄(O<sub>2</sub>) = 862 (s) cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.90 (m; PCH), 1.42 (dvt, J(HH) = 6.0, N = 14.0 Hz; CH<sub>3</sub>), -2.40 (t, J(PH) = 30.0 Hz; OsH); <sup>31</sup>P-NMR (36.43 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 25.50 (s, im off-Resonance-Experiment d).
- [12] B. E. Cavit, K. R. Grundy, W. R. Roper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 60.
- [13] F. G. Moers, R. W. M. ten Hoedt, J. P. Langhout, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 36 (1974) 2279.
- [14] Der vergleichbare Tetrahydridoosmium(IV)-Komplex [OsH<sub>4</sub>(CO)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] ist bekannt: H. Werner, M. A. Esteruelas, U. Meyer, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* 120 (1987) 11.
- [15] a) J. Y. Saillard, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2006; b) Y. Jean, O. Eisenstein, F. Volatron, B. Maouche, F. Sefta, *ibid.* 108 (1986) 6587; c) P. J. Hay, *ibid.* 109 (1987) 705; d) J. K. Burdett, M. R. Pourian, *Organometallics* 6 (1987) 1684.
- [16] Siehe hierzu G. J. Kubas, C. J. Unkefer, B. I. Swanson, E. Fukushima, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7000.
- [17] A. Andriollo, M. A. Esteruelas, U. Meyer, L. A. Oro, R. A. Sánchez-Delgado, E. Sola, C. Valero, H. Werner, unveröffentlicht.