

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 aufgeführt; nach 15 min wurde filtriert. Aus dem Filtrat kristallisierte bei ~30°C innerhalb einiger Tage **2** aus. Die Kristalle wurden bei 10^{-2} 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. Bätscher, 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. Tovstenko, L. N. Markovskii, *Synthesis* 1980, 823.
- [10] Spektroskopische Daten von **2**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=2.70$ (d, $^3J_{\text{HP}}=16.75$ Hz; $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$); $^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta=-119.1$ (s); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=27.46$ (d, $^3J_{\text{CP}}=3.08$ Hz; $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$), 154.52 (d, $^3J_{\text{CP}}=12.37$ Hz; $\text{C}=\text{O}$); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})=1770$ cm $^{-1}$; MS (70 eV): m/z 203 (100%, (dmh)P), 146 (64, (dmh)PNMe), 127 (3, I), 117 (2, (dmh)P), 70 (7, (MeN_2)C), 69 (7, (MeN_2)C-H), 60 (58, MeNP); (dmh) \cong 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: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{IN}_4\text{O}_2\text{P}$ (330.066), P_2_1/c , $a=1063.1(4)$, $b=1269.1(6)$, $c=901.6(3)$ pm, $\beta=105.87(3)$ °, $V=1.170$ nm 3 , $Z=4$, $\rho_{\text{ber.}}=1.87$ Mg m $^{-3}$; Mo K_{α} -Strahlung, $\mu=2.8$ mm $^{-1}$, $2\Theta_{\text{max.}}=50$ °, $R=0.073$, $R_w=0.065$ für 1340 Reflexe mit $F>4\sigma(F)$. 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_2 und O_2 an $[\text{OsHCl}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$: Ein katalytisch wirksamer $\text{M}(\eta^2\text{-H}_2)$ -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^[1]. Während es für die Koordination von O_2 an das Zentralatom von Metallkomplexen zahlreiche Beispiele gibt^[2] und Verbindungen des Typs $[\text{M}(\text{O}_2)\text{L}_n]$ nicht nur als Zwischenstufen bei katalytischen Oxidationen, sondern seit längerem auch als O_2 -Reservoirs (oder -Speicher) Interesse finden^[3], liegt die Isolierung und strukturelle Charakterisierung des ersten $\text{M}(\text{H}_2)$ -Komplexes mit seitlich gebundenem H_2 -Liganden

[*] 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)

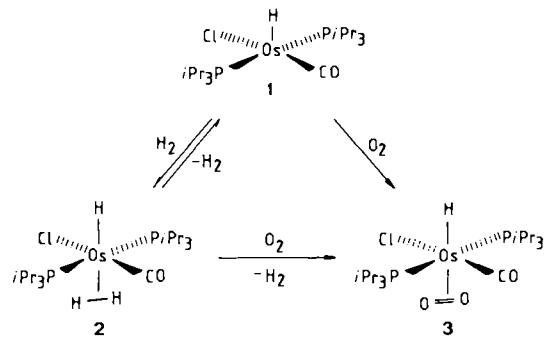
Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. U. Meyer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] 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.

erst wenige Jahre zurück^[4]. Eine Verbindung, die sowohl H_2 als auch O_2 koordiniert, ohne daß nachfolgend spontan eine Reduktion bzw. Oxidation unter Spaltung der E_2 -Bindung eintritt, war unseres Wissens bisher nicht bekannt.

Wir hatten vor ca. 2 Jahren berichtet^[5], daß bei der Umsetzung von Osmiumtrichlorid mit Triisopropylphosphan in Methanol praktisch quantitativ (Ausbeute 96%) der Komplex **1** mit fünffach, wahrscheinlich quadratisch-pyramidal koordiniertem Osmium entsteht. Er addiert bei Raumtemperatur rasch nicht allzu raumerfüllende Liganden L wie CO , PMe_3 , $\text{P}(\text{OMe})_3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}$ ($\text{X}=\text{CN}$, COMe , CO_2Me) zu den oktaedrischen Verbindungen $[\text{OsHCl}(\text{CO})\text{L}(\text{PiPr}_3)_2]$ ^[5]. Alkine (C_2H_2 , PhC_2H) werden in die $\text{Os}-\text{H}$ -Bindung inseriert^[6]. In Gegenwart von NaBH_4 oder KOH ist **1** auch katalytisch aktiv und fördert die Wasserstoffübertragung von 2-Propanol auf Ketone (Acetophenon, Cyclohexanon) und Phenylacetylen^[7].

In Fortführung der katalytischen Studien haben wir jetzt gefunden, daß **1** bei Normalbedingungen (25°C , 1 bar) in Benzol auch mit H_2 und O_2 reagiert. In beiden Fällen wird die rote Benzol-Lösung sehr rasch entfärbt. Das unter H_2 -Atmosphäre aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2**^[8] zeigt im Hochfeldbereich außer dem gut aufgelösten Hydridsignal bei $\delta=-7.90$ (**1**: δ (in C_6D_6) = -31.92 (t, $J(\text{PH})=14$ Hz; $[\text{OsH}]$))^[5] eine relativ breite Resonanz bei $\delta=-1.30$ ($\omega_{1/2}=13$ Hz), wie sie für η^2 -gebundene H_2 -Li-



ganden charakteristisch ist^[4b, 9, 10]. 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 $^{-1}$, die erwartungsgemäß gegenüber der von **1** um ca. 25 cm $^{-1}$ zu höheren Wellenzahlen verschoben ist. Bei Entfernen der H_2 -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_2 zu **3**, das auch beim Rühren einer Suspension von **1** in 2-Propanol in Sauerstoffatmosphäre oder an Luft entsteht^[11]. 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-Valenzschwingsungsabsorption auf 862 cm $^{-1}$) zum Ausdruck kommt. Die *trans*-Stellung von O_2 zum Hydridoliganden als einem sehr guten σ -Donor ist hierfür wahrscheinlich entscheidend^[12]. Ein $\text{Os}(\eta^2\text{-O}_2)$ -Komplex von Osmium(0) wurde erstmals von Roper et al. beschrieben^[12] und einer von Osmium(II) mit ähnlicher Zusammensetzung wie **3** von Moers et al. synthetisiert^[13].

Bei Raumtemperatur lagert sich **2** nicht in die isomere Trishydridoosmium(IV)-Verbindung $[\text{OsH}_3\text{Cl}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$

um^[14]. Erst beim Erwärmen auf ca. 40°C findet neben Rückbildung von **1** ein Austausch der Wasserstoffatome der Hydrido- und H₂-Liganden von **2** statt, was an der Verbreiterung der entsprechenden Signale im ¹H-NMR-Spektrum zu erkennen ist. Theoretische Arbeiten weisen darauf hin^[15], daß die Anwesenheit guter Donor-Liganden an einem elektronenreichen Metallzentrum den Ladungstransfer (d.h. die Rückbindung) von M in das σ*-Orbital von H₂ fördert und damit eine Spaltung des H₂-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 [OsH₃Cl(CO)(PiPr₃)₂] nachweisbar ist. Der Umwandlung der Os(η²-H₂)- in eine OsH₂-Einheit könnten darüber hinaus sterische Hinderungen aufgrund der sperrigen PiPr₃-Gruppen entgegenwirken^[16].

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-

Tabelle 1. Katalytische Hydrierungen mit **2** [a].

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

[a] Erzeugt in situ durch 30 min Rühren einer 5×10^{-3} M Lösung von **1** unter H₂ (1 bar). [b] Reaktionsbedingungen: **2** = 2.5×10^{-3} M, [Su]/**2** = 100, T = 60°C, p(H₂) = 1 bar. [c] Gaschromatographische Produktanalyse.

hexen, Cyclohexa-1,4-dien oder Benzylidenaceton 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: $v[C_6H_6] < v[1,2-C_2H_4Cl_2] < v[iPrOH]$) und vom Olefin (in iPrOH: Benzylidenaceton < Cyclohexen < Styrol) ab. Phenylacetylen wird selektiv zu Styrol und Benzylidenaceton zu Benzylaceton 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^[17], daß ein Trishydrido(alken)- bzw. Trishydrido(alkin)osmium-Komplex als Zwischenstufe auftritt, der unter Insertion zu einer Alkyl-

bzw. Vinyl-Spezies reagiert. Im Gegensatz zu **2** sind die Kubas-Verbindungen [M(η²-H₂)(CO)₃(PR₃)₂] (M = Mo, W; PR₃ = PiPr₃, P(cyclo-C₆H₁₁)₃, PiPr(cyclo-C₆H₁₁)₂) bei der katalytischen Hydrierung von Ethylen inaktiv^[16], was auf eine kinetische Barriere für die Bildung einer Zwischenstufe [MH₂(C₂H₄)(CO)_{4-n}(PR₃)_n] (n = 1, 2) zurückgeführt werden könnte.

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

- [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. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, Part II, 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] ¹H-NMR (80 MHz, C₆H₆, H₂) von **2**: δ = 2.55 (m; PCH), 1.27 (dvt, J(HH) = 7.6, N = 13.6 Hz; CH₃), -1.30 (br. s; Os(η-H₂)), -7.90 (t, J(PH) = 18.6 Hz; OsH). Der Versuch, durch Bestimmung der Relaxationszeit T_1 die η²-Koordination zu beweisen [9], scheiterte an der Labilität von **2** unter den Meßbedingungen.
- [9] R. H. Crabtree, M. Lavin, L. Bonneviot, *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 O₂ 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): ν(OsH) = 2095 (w), ν(CO) = 1947 (vs), ν(O₂) = 862 (s) cm⁻¹; ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2.90 (m; PCH), 1.42 (dvt, J(HH) = 6.0, N = 14.0 Hz; CH₃), -2.40 (t, J(PH) = 30.0 Hz; OsH); ³¹P-NMR (36.43 MHz, CDCl₃): 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 [OsH₄(CO)(PiPr₃)₂] 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.