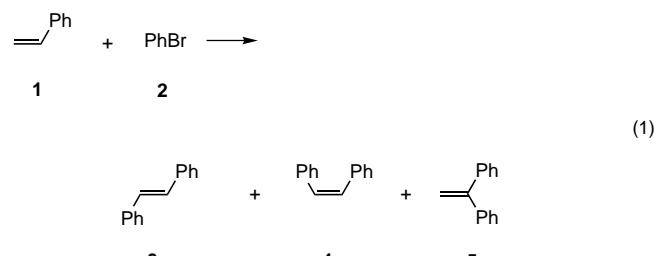


- [3] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710–712.
- [4] W. Zhou, J. Klinowski, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *292*, 207–212.
- [5] O. Groeger, G. Engelhardt, *Abstr. Pap. 11th German Zeolite Meeting (Stuttgart)* **1999**, PO35.
- [6] a) M. Wark, A. Ortlam, M. Ganschow, G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 1548–1553; b) S. Ernst, R. Gläser, M. Selle, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *105*, 1021; c) I. Honma, H. S. Zhou, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1532–1536; d) M. Ganschow, D. Wöhrle, G. Schulz-Ekloff, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, *3*, 299–309.
- [7] C. E. Fowler, B. Lebeaus, S. Mann, *Chem. Commun.* **1998**, 1825–1826.
- [8] a) C.-G. Wu, T. Bein, *Chem. Commun.* **1996**, 925–926; b) S. E. Park, D. S. Kim, J. S. Chang, W. Y. Khim, *Catal. Today* **1998**, *44*, 301–308.
- [9] M. Grün, K. K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27*, 207–216.
- [10] B. Marler, U. Oberhagemann, S. Vortmann, H. Gies, *Microporous Mater.* **1996**, *6*, 375–383.
- [11] K. Kemnitz, K. Yoshihara, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6095–6099.
- [12] H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, 1. Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1991**.
- [13] H. Zollinger, *Diazo Chemistry I*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1994**.

den Einfluss ausübt?^[1] Wir berichten hier über mechanistische Studien^[7] unter Einbeziehung der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), die die Beteiligung von intermedial gebildeten kolloidalen Pd-Nanoteilchen bei diesen Systemen nahelegen.

Zunächst wurde die Heck-Reaktion von Styrol **1** (12 mmol) mit Brombenzol **2** (10 mmol) bei 130 °C in *N*-Methylpyrrolidon (NMP) (10 mL) untersucht. Dabei wurde unser Katalysatorsystem unter Verwendung von [PdCl₂(C₆H₅CN)₂] (1.5 Mol-%)/DMG als Präkatalysator und Natriumacetat (20 mmol) als Base eingesetzt.^[6] Wie erwartet wurde innerhalb von 6 h ein nahezu vollständiger Umsatz zu den Heck-Produkten **3**, **4** und **5** im Verhältnis von 96:1:3 beobachtet [Gl. (1)].



Phosphanfreie Palladium-katalysierte Kupplungen: die entscheidende Rolle von Pd-Nanoteilchen**

Manfred T. Reetz* und Elke Westermann

Die Zahl der Pd-katalysierten C-C-Verknüpfungsreaktionen, z.B. Heck-, Suzuki- und Stille-Kupplungen, nimmt ständig zu.^[1] Einer der gebräuchlichsten Katalysatoren ist [Pd(PPh₃)₄], doch werden häufig auch Präkatalysatoren in Form von PdX₂ in Gegenwart eines Überschusses an PPh₃ verwendet, die unter den Reaktionsbedingungen zu Pd⁰-Phosphankomplexen reduziert werden. Neben neuartigen Katalysatoren oder Präkatalysatoren wie Pd-Carbenkomplexen^[2] oder Phosphapalladacylen^[3] werden bei Heck- und Suzuki-Reaktionen immer häufiger einfache Pd-Salze wie PdCl₂ oder Pd(OAc)₂ in Abwesenheit von stabilisierenden Phosphanliganden eingesetzt.^[1] Präparativ bedeutsame Beispiele sind das Jeffery-System,^[4] bei dem Pd(OAc)₂ in Gegenwart eines Überschusses an Phasentransferkatalysatoren wie *n*Bu₄N⁺Cl⁻ verwendet wird, oder Pd(OAc)₂ im wässrigen Medium.^[5] In beiden Fällen werden meist Aryliodide als Arylierungsmittel eingesetzt. Im Falle der industriell interessanter Arylbromide zählt Pd(OAc)₂ (oder PdCl₂) mit oder ohne *N,N*-Dimethylglycin (DMG) als Additiv zu den zurzeit billigsten und aktivsten Katalysatoren.^[6] Wie lassen sich phosphanfreie Katalysatorsysteme dieser einfachen Art verstehen, wo doch allgemein angenommen wird, dass das Phosphan sowohl einen stabilisierenden als auch aktivierenden-

Der Reaktionsverlauf wurde durch periodische Probenentnahme und anschließende gaschromatographische Analyse verfolgt. Parallel dazu wurden diese Proben mittels TEM untersucht. Abbildung 1 zeigt, dass erst im Anschluss an eine etwa einstündige Induktionsphase die Reaktion einsetzt.^[8]

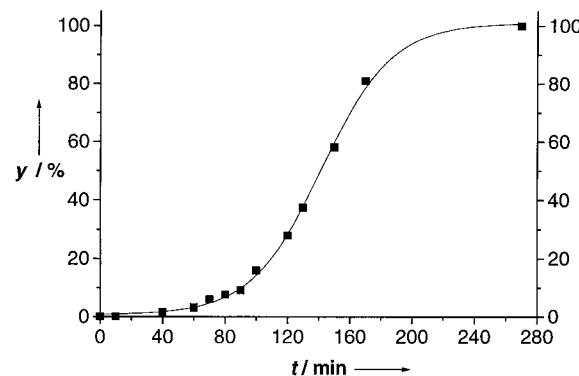


Abbildung 1. Zeitlicher Verlauf der Heck-Reaktion von Styrol **1** mit Brombenzol **2** bei 130 °C in NMP; Katalysator: [PdCl₂(C₆H₅CN)₂] (1.5 Mol-%)/DMG. y = Ausbeute.

Wir stellten ferner fest, dass nur die nach Ablauf der Induktionsperiode entnommenen Proben Pd-Kolloide enthielten, die eine durchschnittliche Größe von 1.6 nm hatten (Abbildung 2). Die Tatsache, dass nicht alle Proben Pd-Kolloide bei der TEM-Analyse aufweisen, schließt die ohnehin unwahrscheinliche Möglichkeit einer Kolloidbildung nach Probenentnahme aus. Da die Proben ohne Aufarbeitung durch „Dip-Coating“ direkt auf kohlenstoffbeschichteten TEM-Grids aufgetragen werden, kann der Vorgang als „In-situ“-TEM-Analyse betrachtet werden. Wir nehmen an, dass

[*] Prof. M. T. Reetz, Dipl.-Chem. E. Westermann
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1
45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
Fax: (+49) 208-306-2985
E-mail: reetz@mpi-muelheim.mpg.de

[**] E.W. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium. Wir danken Dr. M. Maase für die Hilfe bei der Auswertung der TEM-Aufnahmen.

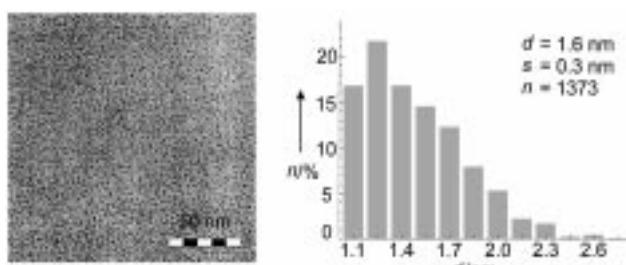
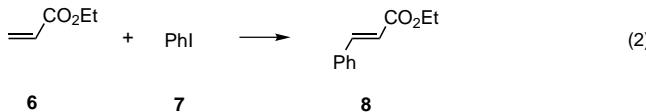


Abbildung 2. TEM-Aufnahme (links) einer typischen Probe mit Palladiumkolloiden, die bei der Reaktion von **1** mit **2** in Gegenwart von $[\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2]/\text{DMG}$ als Prækatalysator entstehen. In der rechten Grafik ist die Größenverteilung dieser Nanopartikel abgebildet (die Verteilung erscheint sehr unsymmetrisch, weil das TEM-Gerät Kolloide $<1 \text{ nm}$ nicht erfassen); d = durchschnittlicher Durchmesser; s = Standardabweichung; n = Zahl der Partikel.

beim Komplex $[\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2]$ mit überschüssigem NaOAc ein rascher Ligandenaustausch unter Bildung von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ stattfindet, das bei 130°C thermolytisch in Pd^0 oder NMP-stabilisierte Pd-Kolloide übergeht.^[9] Dies wird durch unsere kürzlich beschriebene Beobachtung gestützt, dass das Erwärmen von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ auf 100°C (3 h) in dem ebenfalls polaren Solvens Propylencarbonat (PC) quantitativ zu 8–10 nm großen PC-stabilisierten Pd-Kolloiden führt.^[10] Solche relativ großen vorgebildeten thermostabilen Kolloide sind zur Katalyse von Heck-Reaktionen geeignet.^[10]

Eine ähnliche TEM-Untersuchung wurde mit Ethylacrylat **6** (10 mmol) und Iodbenzol **7** (5 mmol) unter Jeffery-Bedingungen^[4] (12.5 mmol NaOAc; 5 mmol $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$; 0.25 mmol $\text{Pd}(\text{OAc})_2$; 5 mL Dimethylacetamid (DMA); $50^\circ\text{C}/1 \text{ h}$; >95 % Umsatz) durchgeführt [Gl. (2)]. Der Reaktionsver-



lauf beinhaltet keine Induktionsperiode, sondern eine sofortige und kontinuierlich verlaufende Reaktion (Abbildung 3).

Die TEM-Analyse aller Proben, die für die GC-Produktanalyse verwendet wurden, zeigt durchweg die Anwesenheit von durchschnittlich 1.6 nm großen Pd-Kolloiden. Es ist seit

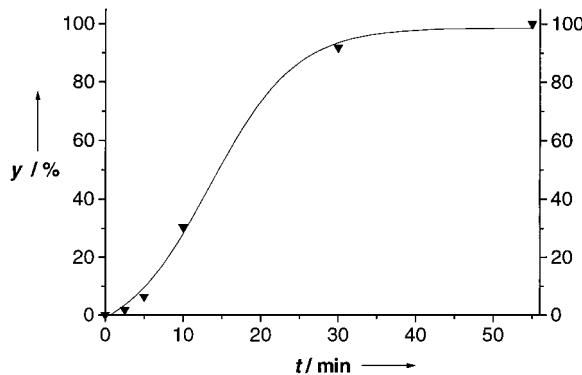
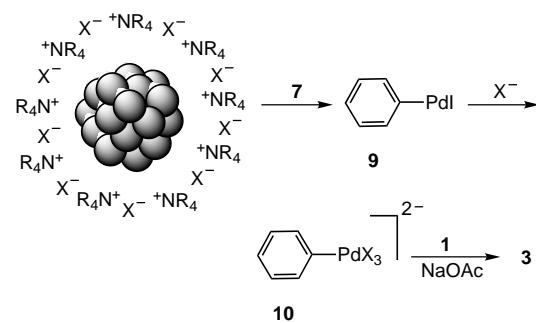


Abbildung 3. Zeitlicher Verlauf der Heck-Reaktion von Ethylacrylat **6** mit Iodbenzol **7** unter Jeffery-Bedingungen bei 50°C in DMA; Katalysator: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5 Mol-%)/ $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$.

langem bekannt, dass die chemische oder elektrochemische Reduktion von Übergangsmetallsalzen in Gegenwart von Ammoniumsalzen zu $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ -stabilisierten Kolloiden führt.^[11] Kürzlich gelang uns die grösenselektive Herstellung von $\text{R}_4\text{N}^+(\text{RCO}_2^-)$ -stabilisierten Pd-Kolloiden durch Erwärmen von Pd-Salzen wie $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ oder PdCl_2 in Gegenwart von Tetraalkylammoniumcarboxylaten $\text{R}_4\text{N}^+(\text{RCO}_2^-)$ bei 60°C ohne zusätzliche Reduktionsmittel, ein redox-gesteuerter Prozess, bei dem die Carboxylate RCO_2^- einen Elektronentransfer auf Pd^{II} bewirken unter Bildung von Pd^0 als Kolloid sowie Methan, Ethan und CO_2 als inerten Nebenprodukten.^[12] Somit ist es wahrscheinlich, dass unter den Jeffery-Bedingungen $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ -stabilisierte Pd-Kolloide entstehen, die dann als In-situ-Katalysatoren fungieren. Übereinstimmend konnte in vorangegangenen Studien gezeigt werden, dass vorgebildete $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ -stabilisierte Pd-Kolloide katalytisch aktiv sind.^[13] Unterschiede in der katalytischen Aktivität von in situ generierten Pd-Kolloiden und vorgebildeten Analoga können auf unterschiedliche Clustergrößen oder Verunreinigungen oder auf Alterungsvorgänge im Falle der vorgebildeten Kolloide zurückzuführen sein, ein Sachverhalt, der noch näher untersucht werden muss. So zeigt z.B. die Heck-Reaktion von nicht-aktivierten Arylbromiden bei der Katalyse durch vorgebildete $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ -stabilisierte Pd-Kolloide nur geringe Ausbeuten,^[13b] während die Kupplung von **2** mit **6** unter Jeffery-Bedingungen glatt abläuft [**2** (1 mmol); **6** (2 mmol); NEt_3 (2.5 mmol); $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ (1 mmol); NMP/Molekularsieb 4 Å; $130^\circ\text{C}/15 \text{ h}$: 100 % Umsatz (81 % Ausbeute an **8**) bzw. 86 % Umsatz (70 % Ausbeute an **8**) unter Verwendung von NaOAc als Base].

Obgleich in den vorliegenden Fällen das Auftreten von Pd-Kolloiden zeitgleich mit dem Einsetzen der jeweiligen Heck-Reaktionen erfolgt, ist dies noch kein strenger Beweis für die eigentliche Beteiligung der Nanoteilchen im Katalysezyklus. Zur Prüfung dieser Frage wurde die Reaktion eines vorgebildeten Pd-Kolloids mit der stöchiometrischen Menge des Iodbenzols **7** in Abwesenheit eines Olefins untersucht.

Sollte die mechanistische Vermutung hinsichtlich der Rolle von Pd-Kolloiden im Katalysezyklus zutreffen, so müsste die oxidative Einschiebung von Pd in die C-I-Bindung unter Bildung von Phenylpalladium-Spezies **9** (oder **10**) und Auflösung des Pd-Kolloids eintreten (Schema 1). Dazu ließ man ein $n\text{Oct}_4\text{N}^+\text{HCO}_2^-$ -stabilisiertes Pd-Kolloid^[12] (durchschnittliche Partikelgröße 2.2 nm) mit der berechneten Menge des Iodbenzols **7** bei Raumtemperatur (25 h) in NMP/THF (1:1) einwirken und rührte anschließend weitere 2.5 h bei 70°C .



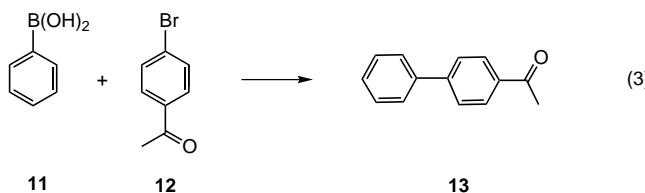
Schema 1.

Dabei änderte sich die für Pd-Kolloide typische schwarze Farbe nach Dunkelrot. Die UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigte die kontinuierliche Abnahme der für Übergangsmetallkolloide typisch breiten Plasmonbande^[14] im Bereich 400–650 nm sowie die Entstehung einer neuen Bande bei 450 nm. Das ¹³C-NMR-Spektrum weist gegen Ende der Reaktion einen Signalsatz im aromatischen Bereich bei $\delta = 127.5, 127.8, 129.2$ und 141.1 auf,^[15] der sich von den Signalen des Iodbenzols ($\delta = 94.7, 128.1, 130.9, 139.1$) deutlich unterscheidet. Das Signal bei $\delta = 141.1$ liegt im üblichen Bereich für das Pd-tragende C-Atom von Arylpalladium-Verbindungen.^[16]

Die Unterscheidung zwischen der Verbindung **9** und der wahrscheinlicheren anionischen Spezies vom Typ **10**, die als Phosphan-Addukte in verwandten Systemen nachgewiesen worden sind,^[1, 17] ist nicht einfach. Dimere Strukturen sind ebenfalls denkbar.^[18] Entscheidend ist der Nachweis für die Beteiligung der Spezies in der eigentlichen Heck-Reaktion. Gibt man der rot gefärbten Lösung Styrol **1** und NaOAc bei 70°C zu, so entsteht tatsächlich das Heck-Produkt **3** (Schema 1). Führte man die analoge stöchiometrische Reaktion des vorgebildeten Pd-Kolloids unter gleichen Bedingungen mit Chlorbenzol durch, so blieb dieses Substrat inert, d. h., das Kolloid löste sich nicht auf, wie u.a. UV/Vis- und TEM-Untersuchungen zeigten.

Schließlich wurde die Reaktion von Styrol **1** mit Brombenzol **2** mit zwei weiteren Katalysatorsystemen untersucht. Die konventionelle Reaktion mit Pd(OAc)₂/4PPh₃ als Katalysator^[1] (2 Mol-%) in NMP als Solvens bei 130°C führte laut TEM-Untersuchung zu keinem Zeitpunkt zur Pd-Kolloidbildung. Das Gleiche gilt für die Reaktion mit dem Phosphapalladacyclus *trans*-Di(μ -aceto)-bis[*o*-(*di*-*o*-tolylphosphoran)-benzyl]dipalladium^[3] als Prækatalysator.

Auch die Suzuki-Kupplung wird in zunehmendem Maß mit einfachen Pd-Salzen als Prækatalysatoren durchgeführt.^[1, 5c, 19] Deshalb untersuchten wir die Pd(OAc)₂-katalysierte Reaktion von Phenylboronsäure **11** mit *p*-Bromacetophenon **12** [Gl. (3)], die zum Kupplungsprodukt **13** in 93 % Ausbeute



führte (1 Mol-% Pd(OAc)₂; 2.5 Äquiv. NaHCO₃; DMF; 10 h/ 130°C). TEM-Aufnahmen zeigten die Anwesenheit von Pd-Nanoteilchen, in diesem Fall mit einer durchschnittlichen Größe von 1.3 nm etwas kleiner als im Falle der Heck-Reaktionen. Kontrollversuche ergaben, dass vorgebildete Pd-Kolloide die Suzuki-Reaktion katalysieren.^[13a]

Unsere Untersuchungen legen nahe, dass im Falle von drei präparativ bedeutsamen phosphanfreien Katalysatorsystemen, basierend auf einfachen Pd-Salzen (Pd(OAc)₂/DMG, Pd(OAc)₂/*n*Bu₄N⁺Cl⁻, Pd(OAc)₂), nanometergroße Pd-Kolloide *in situ* erzeugt werden und als Katalysatoren fungieren. Es ist daher wahrscheinlich, dass auch andere phosphanfreie Heck-Reaktionen und verwandte C-C-Verknüpfungen unter

Verwendung von Pd-Salzen ohne spezielle Liganden durch nanometergroße Pd-Kolloide katalysiert werden. Dies wurde bereits bei der Pd(OAc)₂-katalysierten Ullmann-Reaktion vermutet.^[20]

Obwohl es sich bei unseren Systemen um kolloidale Lösungen handelt, gehören Prozesse dieser Art nicht zur homogenen Katalyse im klassischen Sinn.^[21] Vielmehr dürfte die Katalyse an „Fehlstellen“ auf der Oberfläche der Metall-Kolloide verlaufen,^[13a, 14] ein Vorgang, der eher mit der heterogenen Katalyse^[22] zu vergleichen ist.^[23]

Eingegangen am 11. August 1999 [Z 13860]

- [1] a) J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts: Innovations in Organic Synthesis*, Wiley, Chichester, **1995**; b) A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473–2506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2379–2411; c) S. Bräse, A. de Meijere in *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 99–166; d) A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147–168; e) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483; f) T. N. Mitchell in *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 167–202; g) V. Farina, V. Krishnamurthy, W. J. Scott, *Org. React.* **1997**, *50*, 1–652; h) V. V. Grushin, H. Alper, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1047–1062; i) R. C. Larock, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 111–124; j) G. Dyker, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1567–1578; k) A. F. Little, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 10–11; l) M. S. Stephan, A. J. J. M. Teunissen, G. K. M. Verzijl, J. G. de Vries, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 688–690; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 662–664.
- [2] a) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256–2282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162–2187; b) W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 93–96; c) C. M. Zhang, J. K. Huang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3804–3805; d) D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1999**, *18*, 1596–1605.
- [3] W. A. Herrmann, V. P. W. Böhm, C.-P. Reisinger, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 23–41.
- [4] a) T. Jeffery, M. David, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5751–5754; b) T. Jeffery, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 10113–10130.
- [5] a) I. P. Beletskaya, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 471–476; b) W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger in *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis: Concepts and Applications* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 383–392; c) N. A. Bumagin, V. V. Bykov, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 14437–14450; d) J. P. Genet, M. Savignac, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 305–317.
- [6] M. T. Reetz, E. Westermann, R. Lohmer, G. Lohmer, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8449–8452.
- [7] Andere Untersuchungen zum Mechanismus^[1, 4] der Heck-Reaktion: a) C. Amatore, A. Jutand, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 254–278; b) B. L. Shaw, *New J. Chem.* **1998**, *77*–79; c) F.-G. Zhao, B. M. Bhanage, M. Shirai, M. Arai in *Reaction Kinetics and the Development of Catalytic Processes* (Hrsg.: G. F. Froment, K. C. Waugh), *Stud. Surf. Sci. Catal. Vol. 122*, Elsevier, Amsterdam, **1999**, S. 427–430; d) F.-G. Zhao, B. M. Bhanage, M. Shirai, M. Arai, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *142*, 383–388; e) A. F. Shmidt, A. Khalaika, *Kinet. Catal.* **1998**, *39*, 803–809; *Kinet. Katal.* **1998**, *39*, 875–881; f) A. F. Shmidt, A. Khalaika, L. O. Nindakova, E. Y. Shmidt, *Kinet. Catal.* **1998**, *39*, 200–206; *Kinet. Katal.* **1998**, *39*, 216–222; g) W. A. Herrmann, C. Broßmer, K. Öfele, M. Beller, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, C1–C4; h) G. T. Crisp, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 427–436.
- [8] In anderen Fällen ist die Induktionsperiode kürzer.
- [9] Bei der Thermolyse von Pd(OAc)₂ dient der Ligand (Acetat) als Reduktionsmittel, ein Vorgang, der neben Pd⁰ auch Methan, Ethan und CO₂ liefert.^[10, 12]
- [10] M. T. Reetz, G. Lohmer, *Chem. Commun.* **1996**, 1921–1922.
- [11] a) J. Kiwi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7214–7217; b) Y. Sasson, A. Zoran, J. Blum, *J. Mol. Catal.* **1981**, *11*, 293–300; c) M.

- Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, G. Maire, *Colloids Surf.* **1982**, *5*, 209–225; d) N. Toshima, T. Takahashi, H. Hirai, *Chem. Lett.* **1985**, 1245–1248; e) M. Boutonnet, J. Kizling, R. Touroude, G. Maire, P. Stenius, *Appl. Catal.* **1986**, *20*, 163–177; f) K. Meguro, M. Torizuka, K. Esumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 341–345; g) J. Wiesner, A. Wokaun, H. Hoffmann, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1988**, *76*, 271–277; h) N. Satoh, K. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 1758–1763; i) H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Joussen, B. Korall, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1344–1346; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1312; j) N. Toshima, T. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 400–409; k) M. T. Reetz, S. A. Quaiser, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2461–2463; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2240–2241; l) M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser, U. Stimming, N. Breuer, R. Vogel, *Science* **1995**, *267*, 367–369.
- [12] M. T. Reetz, M. Maase, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 773–777.
- [13] a) M. T. Reetz, R. Breinbauer, K. Wanninger, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4499–4502; b) M. Beller, H. Fischer, K. Kühllein, C.-P. Reisinger, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 257–259.
- [14] J. S. Bradley in *Clusters and Colloids* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**, S. 459–544.
- [15] Neben diesen vier Signalen erscheint ein weiterer, jedoch kleiner Peak bei $\delta = 128.8$, der nicht zugeordnet werden konnte.
- [16] G. P. Cestaric, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **1999**.
- [17] a) C. Amatore, A. Jutand, L. Mottier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *7*, 1081–1085; b) siehe auch: F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *Organometallics* **1995**, *14*, 3030–3039; c) K. J. Klabunde, J. Y. F. Low, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7674–7680; d) F. E. Goodson, T. I. Wallon, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12441–12453.
- [18] a) G. P. F. van Strijdonck, M. D. K. Boele, P. C. J. Kamer, J. G. de Vries, P. W. N. M. van Leeuwen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1073–1076; b) M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 492–495; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 481–483, zit. Lit.
- [19] a) T. I. Wallon, B. M. Novak, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5034–5037; b) M. Moreno-Mañas, F. Pajuelo, R. Pleixats, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2396–2397; c) D. Badone, M. Baroni, R. Cardamone, A. Iellini, U. Guzzi, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7170–7173.
- [20] G. Dyker, A. Kellner, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *555*, 141–144.
- [21] Mechanistische Diskussion über homogene/heterogene Katalyse: a) J. Schwartz, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 302–308; b) Y. Lin, R. G. Finke, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4891–4910.
- [22] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, **1997**.
- [23] Naturgemäß sagen unsere Studien nichts aus über die Frage, ob die beobachteten 1.3–1.6 nm großen Pd-Kolloide die eigentlichen Katalysatoren sind, oder ob sie als „Reservoir“ oder als „Spender“ von kleineren, möglicherweise reaktiveren Bruchstücken fungieren.

Das Tetrakis(carbonyl)dioxoosmium(vi)-Kation: *trans*-[OsO₂(CO)₄]^{2+**}

Eduard Bernhardt,* Helge Willner,* Volker Jonas,
Walter Thiel und Friedhelm Aubke*

Supersäuren^[1, 2] wie die Lewis-Supersäure SbF₅ und die konjugierte Brønsted-Lewis-Supersäure HF/SbF₅ haben in den letzten Jahren die Bildung und Stabilisierung neuartiger Kationen von Übergangsmetall-Carbonylkomplexen ermöglicht,^[3] z. B. der oktaedrischen [M(CO)₆]²⁺-Ionen (M = Fe,^[4] Ru, Os^[5]). Thermisch stabile Salze werden in der Regel mit dem supersauren Anion [Sb₂F₁₁]⁻^[6] erhalten. Folgende Beobachtungen, die wir bei der Synthese von [Os(CO)₆][Sb₂F₁₁]₂ durch reduktive Carbonylierung von Os(SO₃F)₃,^[5] OsF₆^[7] und OsO₄^[8] gemacht haben, veranlassten uns zu dieser Arbeit: Die IR-Spektren der Produkte enthielten außer der $\nu_{\text{co}}(\text{F}_{1u})$ -Schwingung von [Os(CO)₆]²⁺ bei 2190 cm⁻¹ eine weitere schwache Bande unterschiedlicher Intensität bei 2253 cm⁻¹. Da nach Umsetzungen mit OsO₄^[8] in den Spektren diese Bande die höchste Intensität aufwies, modifizierten wir die Reaktionsbedingungen, um zeigen zu können, dass diese hochfrequente Bande dem *trans*-[OsO₂(CO)₄]²⁺-Ion zugeordnet werden kann.

Wird die Reaktionstemperatur von 60–90 °C^[5] auf Raumtemperatur gesenkt und bei der Reaktion CO in nur geringem Überschuss (ca. 1.4-fach) verwendet, entsteht nach zehn Tagen ein gelbes Produkt. Den Schwingungsspektren zufolge enthält dieses kein [Os(CO)₆][Sb₂F₁₁]₂. Als einziges flüchtiges Produkt wird IR-spektroskopisch CO₂ im Molverhältnis von ca. 1:1 (bezogen auf OsO₄) nachgewiesen.

Die neue Verbindung, die wir vorläufig als [OsO₂(CO)₄][Sb₂F₁₁]₂ formulieren, ist extrem feuchtigkeitsempfindlich und wird an Luft in Sekunden schwarz. Beim Erwärmen in einem geschlossenen Glasrohr auf 80 °C zerstellt sie sich unter CO-Entwicklung zu einem inhomogenen violetten Material. Alle Versuche, [OsO₂(CO)₄][Sb₂F₁₁]₂ zu reinigen und durch Umkristallisieren aus wasserfreiem HF oder HF/SbF₅ Einkristalle zu züchten, blieben erfolglos. In HF zerstetzt

[*] Dr. E. Bernhardt, Prof. Dr. H. Willner
Anorganische Chemie der Universität
Lotharstraße 1, 47048 Duisburg (Deutschland)
Fax: (+49) 203-379-2231
E-mail: willner@uni-duisburg.de

Prof. Dr. F. Aubke
Department of Chemistry
The University of British Columbia
Vancouver B.C., V6T1Z1 (Kanada)
Fax: (+1) 604-8222847
E-mail: aubke@chem.ubc.ca

Dr. V. Jonas
San Diego Supercomputer Center MC 0505
9500 Gilman Drive, San Diego, CA 92093 (USA)

Prof. Dr. W. Thiel
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim/Ruhr (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada gefördert. Herrn Dr. G. Balzer, Universität Hannover, danken wir für die Messung von ¹³C-NMR-MAS-Spektren.