

# Stöchiometrische und katalytische Oxidation elektronenarmer Olefine mit Osmiumtetraoxid: Eine neue Oxidationsmethode für Fluorolefine

Wolfgang A. Herrmann\* und Stefan J. Eder

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

Eingegangen am 24. April 1992

**Key Words:** Osmium tetraoxide, oxidation with / cis-Hydroxylation, catalytic / Fluoroolefins

## Multiple Bonds between Atoms of Main Group Elements and Transition Metals, CVIII<sup>[1]</sup>. – Stoichiometric and Catalytic Oxidation of Electron-poor Olefins with Osmium Tetraoxide: A Novel Oxidation Method for Fluoroolefins

In contrast to current opinion, osmium tetraoxide reacts even with very electron-poor olefins. For example, both partially and fully fluorinated osmate(VI) esters **2** are thus formed from fluoroolefins **1** by cycloaddition. Hydrolysis of the osmate(VI) esters leads to the corresponding 1,2-diols **3** and, eventually, consecutive fluoroorganic products by HF elimination. A cat-

alytic version of this route opens a new, general, and efficient entry to oxidation products in fluoroolefin chemistry. Tetrahalide ethylene derivatives of formula  $\text{py}_2\text{O}_2\text{Os}(\text{OCX}_2\text{CX}_2\text{O})$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$ ) split off oxalyl halide upon thermal treatment with the complexes  $\text{py}_2\text{O}_2\text{OsX}_2$  thus being formed in good yields.

Die Oxidation von Olefinen zu *cis*-Diolen mit Hilfe von Osmiumtetraoxid ist eine seit Jahrzehnten angewandte Synthesemethode der Organischen Chemie<sup>[2]</sup>. Industrielle Anwendungen sind bekannt. Als Zwischenprodukte sind Osmat(VI)-ester an dieser Reaktion beteiligt. Sie garantieren die Stereochemie der Reaktion. Trotzdem hat man nur wenige der Additionsprodukte isoliert und spektroskopisch sowie strukturchemisch umfassend charakterisiert<sup>[3]</sup>. Ein spektakuläres Beispiel aus jüngster Zeit ist der Osmatester von „Buckminsterfulleren“, dessen Molekül- und Kristallstruktur soeben veröffentlicht wurde<sup>[4]</sup>. Es sind jedoch keine Additionsprodukte von Osmiumtetraoxid an die elektronenarmen Fluorolefine bekannt<sup>[5]</sup>. Im Gegenteil war berichtet worden, daß diese nicht oder nur sehr langsam unter Ausbildung von Osmadioxacyclopentan-Strukturen reagieren<sup>[5]</sup>.

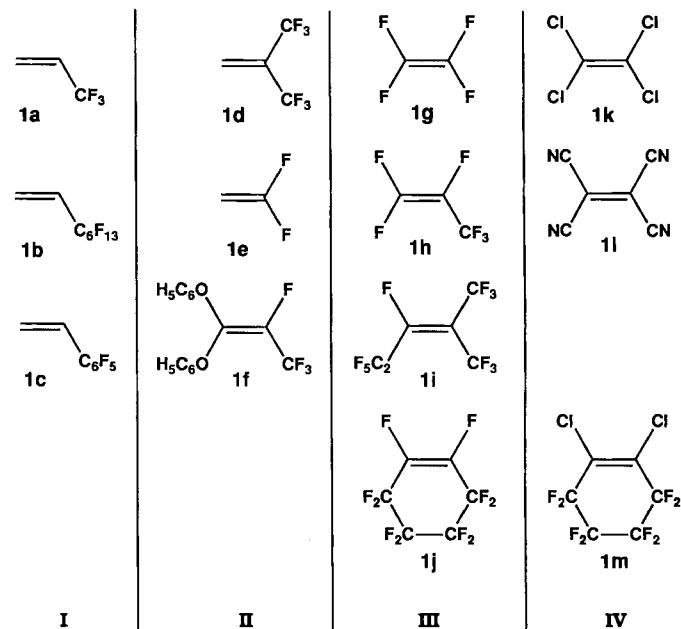
In dieser Veröffentlichung zeigen wir, daß sich selbst die sehr elektronenarmen Perfluorolefine an Osmiumtetraoxid anlagern. Die gebildeten Osmatester können in die korrespondierenden Diole bzw. deren fluororganische Folgeprodukte umgewandelt werden. Auch eine katalytische Version dieser Oxidationsreaktion stellen wir vor. Sie eröffnet neue Möglichkeiten in der Chemie der Fluororganika.

## Ergebnisse

### 1. Synthesen fluorierter Osmatester

Schema 1 zeigt die untersuchten Olefine. Neben stöchiometrischen Reaktionen dieser Olefine mit Osmiumtetraoxid in Gegenwart von Pyridin wurden auch hydrolytische und thermolytische Abbaureaktionen der dabei gebildeten Osmatester sowie katalytische Oxidationen untersucht. Die Ergebnisse lassen eine Einteilung der Olefine in vier Gruppen gemäß Tab. 1 als praktikabel erscheinen.

Schema 1. Elektronenarme Olefine, vgl. Text

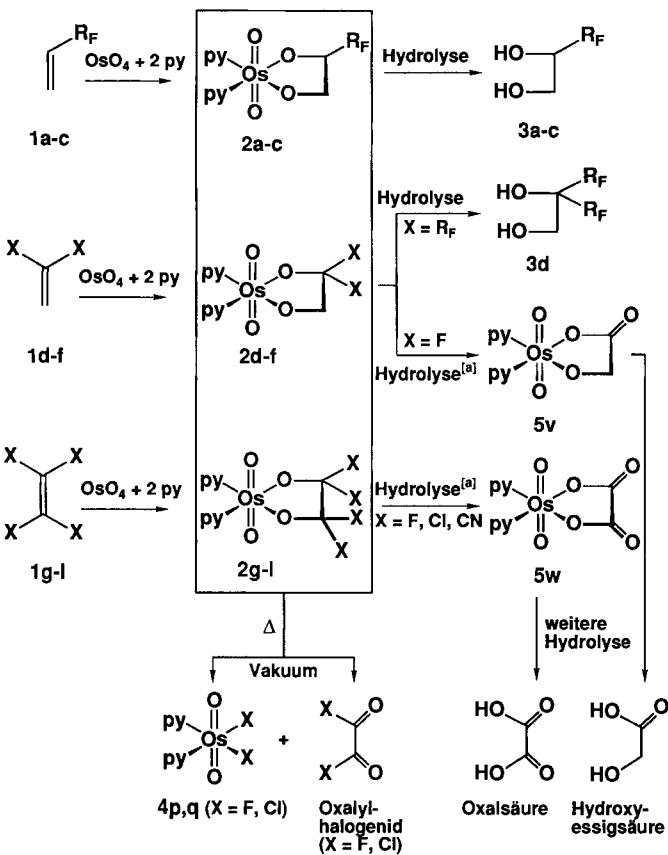


Tab. 1. Einteilung der Olefine in Gruppen (vgl. Schema 1)

Gruppe I	Olefine mit <i>einem</i> perfluorierten Alkyl- oder Arylrest ( $\text{R}_F$ )
Gruppe II	Olefine mit <i>zwei</i> F- oder $\text{R}_F$ -Gruppen in 1,1-Position
Gruppe III	Olefine mit F- oder $\text{R}_F$ -Gruppen in allen vier Positionen der Doppelbindung
Gruppe IV	Olefine mit <i>vier</i> elektronenziehenden Substituenten (andere Halogen- bzw. Pseudohalogen-Gruppen)

(a) *Gruppe I* zeigt keinerlei Abweichungen gegenüber anderen Olefinen. Die stöchiometrischen Reaktionen mit Osmiumtetraoxid verlaufen *schnell und quantitativ* zu den Osmatestern **2a–c** gemäß Schema 2. Bei der Hydrolyse der Osmatester entstehen die entsprechenden Diole **3a–c** ebenfalls quantitativ. Auch eine katalytische Reaktionsführung bereitet keine Probleme, vgl. Exp. Teil. Die Osmatester sind thermisch ähnlich beständig wie die  $\text{OsO}_4$ -Derivate einfacher Olefine.

Schema 2



$\text{X} = \text{F, Cl, R}_\text{F}$  oder  $\text{CN}$ ; vgl. Schema 1 und Text.  
py = Pyridin. <sup>[a]</sup> HX-Freisetzung.

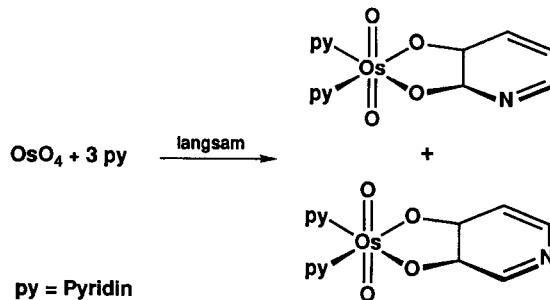
(b) *Gruppe II*: Bei Umsetzung dieser Olefine mit  $\text{OsO}_4$ /Pyridin entstehen die braunen Niederschläge der in Substanz isolierbaren Ethan-1,2-diolatodioxo-Komplexe **2d–f**. Während der Osmatester **2d** wenig hydrolyseempfindlich ist und dabei erwartungsgemäß das Diol **3d** freisetzt, zeigt der analoge Komplex **2e** eine unerwartet große Feuchtigkeitsempfindlichkeit. So bildet sich schon in Gegenwart geringer Mengen Wasser unter HF-Abspaltung der Glykolsäure-Komplex **5v**. Der Osmatester **2f** ist nicht stabil und zerfällt sich auch in Abwesenheit von Feuchtigkeit recht rasch.

(c) *Gruppe III*: Die Darstellung der Osmatester verläuft überraschend glatt. Trotz der extremen Elektronenarmut dieser Olefine halten sich die Reaktionszeiten in Grenzen und betragen im allgemeinen 20–40 h. Lediglich das cyclische Olefin Perfluorocyclohexen (**1j**) reagiert langsamer. Jedoch ist auch in diesem Fall nach einer Woche der stabile

Osmatester **2j** quantitativ und analysenrein isolierbar. Durch partielle Hydrolyse des Tetrafluorethylen-Addukts **2g** kann der entsprechende Oxalat-Komplex **5w** dargestellt werden (siehe Schema 2). Daraus folgt, daß die  $\text{CF}_2$ -Gruppen *vor* der hydrolytischen Spaltung der Os-O-Bindung hydrolysiert werden.

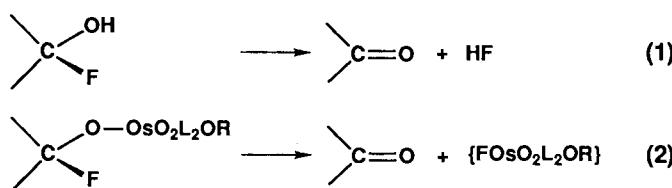
(d) *Gruppe IV*: Tetrachlorethylen (**1k**) ist reaktionsträge. Selbst nach einem Monat Reaktionszeit bei Raumtemperatur ist der Umsatz noch unvollständig (Ausb. 37%, vgl. Exp. Teil). – Wie bereits beschrieben<sup>[6]</sup>, reagiert 1,2-Dichlorperfluorocyclohexen (**1m**) unter diesen Bedingungen nicht mehr mit Osmiumtetraoxid. Offensichtlich wirken sich sowohl die Chlor-Substitution als auch die Sechsringkonstitution reaktionshemmend aus. Da in letztgenanntem Olefin beide Strukturelemente vereint sind, wird die Reaktion so langsam, daß hier die Bildung eines *Osmatesters mit Pyridin* (!) bevorzugt wird. Es entsteht der Komplex „ $\text{OsO}_4 \cdot 3 \text{ py}$ “, der in Schema 3 zutreffender als  $(\text{NC}_5\text{H}_5\text{O}_2)\text{OsO}_2 \cdot 2 \text{ py}$  beschrieben wird. In analoger Weise reagiert Osmiumtetraoxid mit Imidazol unter Bildung eines Komplexes der formalen Zusammensetzung  $\text{OsO}_4 \cdot 3(\text{Imidazol})$ <sup>[7]</sup>. Offensichtlich sind *ehler sterische als elektronische* Gründe für die Reaktionsträgheit der *Chlor-Olefine* verantwortlich. – Tetracyanethylen, als Beispiel eines Pseudohalogen-substituierten Olefins, reagiert nämlich recht schnell zum Osmatester **2l**. Auch hier liefert die Hydrolyse letztlich Oxalsäure.

Schema 3



## 2. Thermisches Abbauverhalten

Die von Perfluor- und Perchlorethylen abgeleiteten Osmatester **2g** bzw. **2k** spalten bei Feststoff-Thermolyse ( $150^\circ\text{C}$ ) im Hochvakuum bzw. schon bei Raumtemperatur und Normaldruck langsam Oxalylfluorid bzw. -chlorid ab. Dabei werden zwei Halogenatome auf das Osmiumatom übertragen, so daß die Dioxodihalogen-Komplexe **4p, q** ( $\text{Os}^{\text{VI}}$ ) entstehen (Schema 2 unten). Dieses Abbauverhalten fügt sich nahtlos in den Kontext der Hydrolyse fluororganischer Verbindungen. So reagiert ein geminales Hydroxyfluorid gemäß Gl. (1) unter HF-Abspaltung zum entsprechenden Keton, Aldehyd oder Säurehalogenid. Vertauscht man sinngemäß die Protonen gegen das Osmiumfragment, so entsteht aus dem Osmatester das Oxalylhalogenid, wobei Osmium als Halogenfänger fungiert [Gl. (2)]. Dichlordioxo- bzw. Dibromdioxo-Komplexe des hexavalenten Osmiums mit Amin-, Phosphan- und Arsanliganden sind in der Literatur beschrieben; sie werden zumeist nach Gl. (3)



hergestellt<sup>[8]</sup>. Auf dem hier beschriebenen, neuartigen Syntheseweg erreicht man erstmals das Difluorid **4p**.

### 3. Katalytische Fluorolefin-Oxidation

Die hier beschriebene oxidative Anlagerung an das Osmiumoxid mit hydrolytischer Freisetzung des Diols läßt sich auch *katalytisch* durchführen, und zwar unter Standardbedingungen (siehe Exp. Teil). Die katalytisch aktive Osmium(VIII)-Spezies reagiert gemäß Schema 4 mit dem Olefin zu einem Osmatester (2), dessen OsO-Bindungen hydrolytisch gespalten werden. Die resultierende Os(VI)-Verbindung muß in die achtwertige Stufe reoxidiert werden, um den Cyclus zu schließen. Als Primäroxidationsmittel wurden rotes Blutlaugensalz und Wasserstoffperoxid gewählt. In beiden Fällen [Hexacyanoferrat(III) bzw.  $\text{H}_2\text{O}_2$ /tert-Butylalkohol] konnte in vergleichenden Testreihen gezeigt werden, daß die Oxidation der Olefine ohne Katalysatorzugabe nicht eintritt. Stark alkalische  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen führen ohne Katalysator bekanntermaßen zur Epoxidbildung<sup>[9]</sup>. Als Osmiumkomponente kann das Tetraoxid selbst, das besser handhabbare Salz  $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$  oder auch polymerfixiertes  $\text{OsO}_4$ <sup>[10]</sup> verwendet werden. Die Oxidationsprodukte **3a**–**d** der Olefine (Gruppe I und II) wurden in *quantitativen Ausbeuten* isoliert und spektroskopisch charakterisiert (siehe Exp. Teil). In Tab. 2 sind die Ergebnisse der Oxidation elektronenarmer Olefine mit Osmiumtetraoxid zusammengefaßt. Stöchiometrische Reaktion der Olefine mit  $\text{OsO}_4$  in Gegenwart von Pyridin (in der Regel quantitativ) und milde, hydrolytische Freisetzung des Oxidationsprodukts liefert die höchsten Ausbeuten. Ausbeutestark ist auch die katalytische Variante mit Eisen(III) als Primäroxidationsmittel, während  $\text{H}_2\text{O}_2$  nur in einigen Fällen gute Ergebnisse liefert.

### 4. Schlußfolgerung und Perspektive

Durch die vorliegenden Ergebnisse wird ein in der Literatur weit verbreitetes Vorurteil beseitigt, wonach besonders elektronenarme Olefine, namentlich die *Fluorolefine*, mit Osmiumtetraoxid weder stöchiometrisch noch katalytisch oxydierbar sind. Wir haben im Gegenteil gefunden, daß alle Fluorolefine sehr rasch zu Osmatester-Komplexen reagieren. Chlorolefine sind – gewiß infolge eines Größenefekts, F vs. Cl – weitaus weniger reaktiv, verhalten sich ansonsten aber analog. Man vergleiche die Reaktivitätsabstufungen **1g**  $\gg$  **1k**  $\gg$  **1j**  $\gg$  **1m** (Schema 1).

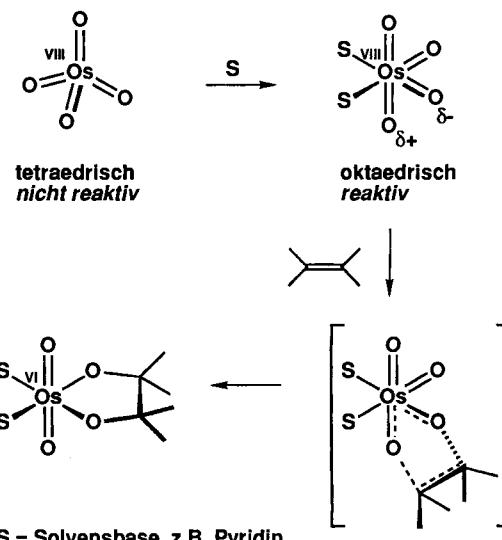
Demzufolge kann die Osmylie rung mechanistisch nicht länger auf einen elektrophilen Angriff des Osmiumtetraoxids auf das jeweilige Olefin angesehen werden. Vielmehr ist mit Jørgensen, Hoffmann, Corey et al. der Pyridinbase-Effekt herauszuheben<sup>[11]</sup> und zu argumentieren, daß das Metall-

Tab. 2. Ergebnisse der Fluorolefin-Oxidation nach verschiedenen Methoden (katalytisch, mit Wasserstoffperoxid bzw. Hexacyanoferrat(III) als Primäroxidationsmittel sowie stöchiometrische Umsetzung mit  $\text{OsO}_4$ )

Fluor-Olefin	Oxidationsprodukt	$\text{H}_2\text{O}_2$	Fe(III)	stöch.
<b>1a</b>	<b>3a</b>	67 %	95 %	>99 %
<b>1b</b>	<b>3b</b>	68 %	>99 %	>99 %
<b>1c</b>	<b>3c</b>	85 %	98 %	>99 %
<b>1d</b>	<b>3d</b>	48 %	>99 %	>99 %
<b>1e</b>	HOOC-CH <sub>2</sub> OH			85 %
<b>1g</b>	HOOC-COOH			80 %
<b>1h</b>	HOOC-CO-CF <sub>3</sub>	80 %	63 %	80 %
<b>1i</b>		87 %	70 %	85 %
<b>1j</b>		88 %	83 %	>90 %
		70 %	>99 %	>99 %
		99 %	>99 %	
			{ 29 % 70 % 2 Isomere	

oxid aus einer polarisierten  $\text{OsO}_2$ -Struktur heraus gemäß Schema 4 reagiert. Dafür spricht die große Reaktivität der polaren Olefine **1a**–**f**.

Schema 4



Obwohl *geminale* Hydroxyfluoride unter HF-Eliminierung weiterreagieren, eröffnet die von uns aufgezeigte Reaktionsfolge – insbesondere deren *katalytische Variante* – einen neuen, effizienten Zugang zu oxygenierten Organo-fluor-Chemikalien. Osmiumtetraoxid darf ab jetzt als universelles Oxidationsmittel der Olefinchemie gelten. Vorteilhaft erscheint auch die Verwendbarkeit von trägerfixiertem  $\text{OsO}_4$ <sup>[10]</sup>.

Aus komplexchemischer Sicht ist schließlich der gezielte, thermische Abbau von Perfluorglykolat-Komplexen zu Difluorid-Komplexen durch Oxalylfluorid-Eliminierung von präparativem Interesse, weil er rasch und glatt verläuft. Fluorometall-Komplexe sind anderweitig zumeist weniger leicht zugänglich als die Komplexe der gruppenhomologen Halogene.

Die Autoren danken der *Hoechst AG* für die Bereitstellung wertvoller Fluorolefine und den Herren Prof. K. Kühlein, Dr. G. Siegmund und Dr. M. Beller (*Hoechst AG*) für Diskussionen und Hinweise. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für ein Promotionsstipendium (S.J.E.).

## Experimenteller Teil

Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Instituts (Leitung: M. Barth). IR: Perkin-Elmer 1650 und Nicolet 5DX. –  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR: Jeol JNM-GX 400. –  $^{19}\text{F}$ -NMR: Bruker AM 360 und Bruker MSL 300 P. – MS: Finnigan MAT 90. – GC-MS: Gaschromatograph GC 5890 mit massenselektivem Detektor MS 5970, gesteuert vom Datensystem ChemStation 300 (alle Hewlett Packard).

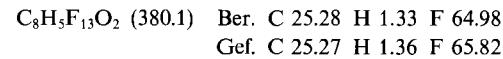
A) *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Osmatester*: Zur Umsetzung mit den Olefinen gemäß Schema 1 wird ein Reagens verwendet, das aus *n*-Hexan, Osmiumtetraoxid und absolut wasserfreiem Pyridin so bereitet wird, daß die Konzentrationen von  $\text{OsO}_4$  und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  0.8 bzw. 1.6 mol/l betragen. Diese gelbe Lösung ist nahezu gesättigt, jedoch nicht für lange Zeit lagerfähig. Das Olefin wird vorgelegt. Dann wird bei Raumtemp. die äquimolare Menge des genannten Reagens zugetropft. Es wird weiter bei Raumtemp. gerührt, bei längeren Reaktionszeiten im Dunkeln, um photochemische Osmyllierung absolut auszuschließen<sup>[12]</sup>. Die Reaktion zeigt sich durch Farbveränderung (von gelb nach braun) und Bildung eines Niederschlags an. Nachdem die gelbe Farbe des  $\text{OsO}_4$  · py-Komplexes ganz verschwunden ist, werden alle flüchtigen Bestandteile i. Ölpumpenvak. entfernt. Der verbleibende Feststoff ist in der Regel analysenrein, kann aber gegebenenfalls durch Umkristallisation weiter gereinigt werden; hierfür sind Toluol/Dichlormethan-Gemische geeignet.

B) *Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Hydrolyse der Osmatester*: Zur Verwendung kommt eine „*Hydrolyse-Lösung*“, die aus 3.60 g Natriumpyrosulfit, 60 ml Wasser und 40 ml Pyridin bereitet ist<sup>[5]</sup>. In einem typischen Ansatz werden 100 mg des Osmatesters mit 2 ml der Hydrolyselösung versetzt. Man läßt 24 h röhren. Danach wird je nach Art des erwarteten Produkts mit Toluol oder Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird dann gaschromatographisch untersucht (GC/MS-Kopplung).

C) *Allgemeine Arbeitsvorschrift für die katalytische Oxidation der Fluorolefine mit Hexacyanoferrat(III) als Oxidationsmittel*: Es wird die in Lit.<sup>[13]</sup> beschriebene Standardmethode angewandt. Das Molverhältnis Os/Olefin (ca. 1:60) kann bei längerer als der angegebenen Reaktionszeit auch auf 1:500 verringert werden. Als Aminbase wird Pyridin verwendet, auf dessen Isolierung nach der Re-

aktion verzichtet wird. Deshalb werden die vereinigten organischen Phasen lediglich mit Magnesiumsulfat getrocknet und dann i. Vak. eingeegt.

*Typisches Beispiel: (Tridecafluorhexyl)-1,2-ethandiol (3b):* 0.36 ml Pyridin (4.5 mmol), 14.7 g  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (45 mmol), 6.2 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (45 mmol) und 100 mg  $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$  (0.27 mmol) werden in einem Gemisch aus 100 ml Wasser und 100 ml *tert*-Butylalkohol aufgelöst. Es wird heftig gerührt, um eine Trennung in zwei Phasen zu unterbinden. Nun wird das fluorierte  $\text{C}_8$ -Olefin **1b** (5.19 g, 15 mmol) zugegeben und 24 h gerührt. Daraufhin werden 11.4 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  zugegeben. Man läßt noch 1 h röhren und danach absetzen. Die organische Phase wird abgetrennt. Man wäscht die wäßr. Phase noch zweimal mit je 100 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Fraktionen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird bei Wasserstrahlvakuum abdestilliert, wobei das 1,2-Diol **3b** als weißer Feststoff analysenrein anfällt. Ausb. 5.70 g (quantitativ). – EI-MS (70 eV, GC-Kopplung),  $m/z$  (%): 379 [ $\text{M} - 1$ ]<sup>+</sup> (1), 330 [ $\text{M} - \text{CF}_2$ ]<sup>+</sup> (18), 273 (1), 169 (2), 131 (10), 111 [ $\text{M} - \text{C}_5\text{F}_{11}$ ]<sup>+</sup> (80), 61 [ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ ]<sup>+</sup> (16), 31 [ $\text{H}_2\text{C} = \text{OH}$ ]<sup>+</sup> (100).



### D) Allgemeine Arbeitsvorschrift zur katalytischen Olefin-Oxidation an osmiumhaltigen Heterogenkatalysatoren mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel

*Oxidationslösung:* Zu 100 ml *tert*-Butylalkohol werden 25 ml Wasserstoffperoxid (30%) gegeben. Die Lösung wird 1 h über wasserfreiem Magnesiumsulfat gerührt. Dann wird das  $\text{MgSO}_4$  abfiltriert.

*Heterogenkatalysator:* 80 mg Osmiumtetraoxid werden in 30 ml THF gelöst. Zur Lösung wird 1.0 g quervernetztes Poly(4-vinylpyridin) „Reillex<sup>TM</sup> 402“ (Fa. Aldrich) gegeben. Es wird 3 d gerührt, dann abfiltriert, mit THF gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

*Olefin-Oxidation:* 5 ml der beschriebenen Oxidationslösung werden mit 20 mg des Heterogenkatalysators versetzt. Man gibt 1.0 mmol des Alkens zu und röhrt 1 d gegebenenfalls unter Wasserkühlung. Nach Absetzen des Katalysators wird die überstehende Lösung isoliert und der Rückstand mit THF gewaschen. Das Rohprodukt wird unter reduziertem Druck vom Lösungsmittel befreit.

1) *Dioxobis(pyridin)[(trifluormethyl)-1,2-ethandiolato]osmium(VI)* (**2a**): Gaseinleitung: 1 h. Hellbrauner Feststoff, Ausb. quantitativ; Zers. ab etwa 175°C. – IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 841 vs [ $\nu(\text{Os}=\text{O})$ ]. –  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C, Standard TMS): py, *o*-H  $\delta$  = 8.84 (m, 4H); py, *p*-H 7.88 (m, 2H); py, *m*-H 7.49 (m, 4H);  $\text{CHCH}_2$  4.73 (sext., 1H,  $J$  = 7 Hz);  $\text{CHCH}_2$  4.62 (m, 2H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C): py, *o*-C  $\delta$  = 149.62; py, *p*-C 141.03 und 140.84; py, *m*-C 125.59 und 125.52;  $\text{CF}_3$  124.25 [q,  $^2\text{J}(\text{CF})$  = 282 Hz];  $\text{OCHCF}_3$  86.92 [q,  $^2\text{J}(\text{CF})$  = 30 Hz];  $\text{OCH}_2$  81.04 [q,  $^3\text{J}(\text{CF})$  = 2 Hz]. –  $^{19}\text{F}$ -NMR [282.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C,  $\delta(\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H})$  = 0]:  $\text{CF}_3$   $\delta$  = 2.82 [d,  $^3\text{J}(\text{FH})$  = 7 Hz]. – EI-MS (70 eV, bezgl.  $^{193}\text{Os}$ ),  $m/z$  (%): 464 [ $\text{M} - \text{CH}_2\text{O}_2$ ]<sup>+</sup> (1), 366 [ $\text{py}_2\text{OsO}_4$ ]<sup>+</sup> (7), 336 [ $\text{M} - \text{O} - 2 \text{py}$ ]<sup>+</sup> (1), 260 (1), 236 (2), 79 [ $\text{py}$ ]<sup>+</sup> (100).



Ber. C 30.71 H 2.58 F 11.21 N 5.51

Gef. C 31.07 H 2.59 F 11.42 N 5.52

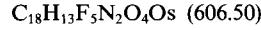
2) *Dioxobis(pyridin)[(tridecafluorhexyl)-1,2-ethandiolato]osmium(VI)* (**2b**): Reaktionszeit: 1 d. Beiger Feststoff, Ausb. 92%; Schmp. 137°C (Zers.). – IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 838 vs [ $\nu(\text{Os}=\text{O})$ ]. –  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , 20°C, Standard TMS): py, *o*-H  $\delta$  = 8.84 (m, 4H); py, *p*-H 6.63 (m, 2H); py, *m*-H 6.38 (m, 4H);  $\text{CHCH}'\text{H}''$  5.35 [tdd, 1H,  $^3\text{J}(\text{HF})$  = 13,  $^3\text{J}(\text{HH}')$  = 10,  $^3\text{J}(\text{HH}'')$  = 5 Hz];  $\text{CHCH}'\text{H}''$  5.20 [dd bzw. „t“, 1H,  $^2\text{J}(\text{H}'\text{H}'')$  =  $^3\text{J}(\text{HH}'')$  =

10 Hz]; CHCH'H" 4.89 [dd, 1 H,  $^2J(H'H") = 10$ ,  $^3J(HH") = 5$  Hz]. –  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.5 MHz,  $[D_6]$ Benzol, 20°C): py, o-C  $\delta = 149.70$  und 149.43; py, p-C 139.99 und 139.82; py, m-C 124.68; OCHC<sub>6</sub>F<sub>13</sub> 87.53; OCH<sub>2</sub> 81.27. –  $^{19}F$ -NMR [282.4 MHz,  $[D_6]$ -Benzol, 20°C,  $\delta(CF_3CO_2H) = 0$ ]: CF<sub>3</sub>  $\delta = -3.97$  [t, 3 F,  $^3J(FF) = 10$  Hz];  $\alpha$ -CFF' –40.21 [d, 1 F,  $^2J(FF') = 282$  Hz];  $\beta$ -CF<sub>2</sub> –44.66 (m, 2 F);  $\gamma$ -CF<sub>2</sub> –44.95 (m, 2 F);  $\delta$ -CF<sub>2</sub> –45.60 (m, 2 F);  $\alpha$ -CFF' –46.23 [d, 1 F,  $^2J(FF') = 282$  Hz];  $\varepsilon$ -CF<sub>2</sub> –49.05 (m, 2 F). – EI-MS (70 eV, bezgl.  $^{192}Os$ ),  $m/z$  (%): 646 (1), 616 (3), 556 (1), 268 (1), 79 [py]<sup>+</sup> (100).



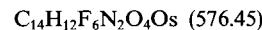
Ber. C 28.50 H 1.73 N 3.69 F 32.56  
Gef. C 28.92 H 1.80 N 3.69 F 31.83

3) *Dioxo/[pentfluorophenyl]-1,2-ethandiolato/bis(pyridin)osmium(VI)* (**2c**): Reaktionszeit: 1 d. Hellbrauner Feststoff, Ausb. quantitativ; Zers. 140°C. – IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1501 vs; 837 vs [ $\nu(Os=O)$ ]. –  $^1H$ -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C, Standard TMS): py, o-H  $\delta = 8.92$  (m, 4 H); py, p-H = 7.87 (m, 2 H); py, m-H 7.50 (m, 4 H); CHCH'H" 5.96 [dd, 1 H,  $^3J(HH") = 10$ ,  $^3J(HH") = 5$  Hz]; CHCH'H" 4.72 [dd bzw. „t“, 1 H,  $^2J(H'H") = 3J(HH") = 10$  Hz]; CHCH'H" 4.47 [dd, 1 H,  $^2J(H'H") = 10$ ,  $^3J(HH") = 5$  Hz]. –  $^{19}F$ -NMR [282.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C,  $\delta(CF_3CO_2H) = 0$ ]: C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, o-F  $\delta = -62.8$  (m, 2 F); C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, p-F –77.9 (m, 1 F); C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, m-F –85.0 (m, 2 F).



Ber. C 35.65 H 2.16 F 15.66 N 4.62  
Gef. C 35.56 H 2.25 F 16.64 N 4.57

4) */1,1-Bis(trifluormethyl)-1,2-ethandiolato/dioxobis(pyridin)osmium(VI)* (**2d**): Lösungsmittel Toluol, 2 h Gaseinleitung. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird in quantitativer Ausb. ein ockerfarbener Feststoff (Schmp. etwa 190°C, Zers.) erhalten. – IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1196 vs; 843 vs [ $\nu(Os=O)$ ]. –  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $[D_6]$ DMSO, 20°C, Standard TMS): py, o-H  $\delta = 8.73$  (m, 4 H); py, p-H 8.15 (m, 2 H); py, m-H 7.74 (m, 4 H); CH<sub>2</sub> 4.76 (s, 2 H). –  $^{13}C$ -NMR (100.5 MHz,  $[D_6]$ DMSO, 20°C): py, o-C  $\delta = 149.60$  [dd,  $^1J(C,H) = 185$  Hz]; py, p-C 142.24 [dd,  $^1J(C,H) = 168$  Hz]; py, m-C 126.48 [d,  $^1J(C,H) = 171$  Hz]; CF<sub>3</sub> 123.20 [q,  $^1J(C,F) = 288$  Hz]; C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 89.23 (m,  $^2J = 27$  Hz); CH<sub>2</sub> 82.19 [t,  $^1J(C,H) = 147$  Hz]. –  $^{19}F$ -NMR [282.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C,  $\delta(CF_3CO_2H) = 0$ ]: CF<sub>3</sub>  $\delta = 4.03$  (s).



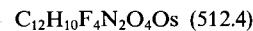
Ber. C 29.17 H 2.10 F 19.77 N 4.86  
Gef. C 29.52 H 2.19 F 20.27 N 4.87

5) *(1,1-Difluor-1,2-ethandiolato)dioxobis(pyridin)osmium(VI)* (**2e**): Die Gaseinleitung wird wie üblich vollzogen, jedoch muß in diesem Fall besonderes Augenmerk auf den Ausschluß von Feuchtigkeit gegeben werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird ein dunkelbrauner Feststoff erhalten. – IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 846 vs [ $\nu(Os=O)$ ]. –  $^1H$ -NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C, Standard TMS): py, o-H  $\delta = 8.89$ , 8.82, 8.74 und 8.70 je [d, 1 H,  $^3J(H,H) = 5$  Hz]; py, p-H 7.98 (m, 2 H); py, m-H 7.59 (m, 4 H); CH<sub>2</sub> 4.75 [t, 2 H,  $^3J(H,F) = 9$  Hz]. –  $^{19}F$ -NMR [282.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20°C,  $\delta(CF_3CO_2H) = 0$ ]:  $\delta = 15.43$  [t,  $^3J(H,F) = 9$  Hz].

6) *Umsetzung mit 2,3,3,3-Tetrafluor-1,1-diphenoxy-1-propen (1f)*: Wenige Augenblicke nach Zugabe des Olefins nimmt das Reaktionsgemisch eine braune Farbe an, und ein flockiger Niederschlag fällt aus, welcher isolierbar, jedoch nicht lange lagerfähig ist.

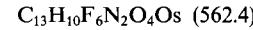
7) *Dioxobis(pyridin)(tetrafluor-1,2-ethandiolato)osmium(VI)* (**2g**): Durch eine Lösung von 0.94 g (3.7 mmol) Osmiumtetraoxid und 0.6 ml Pyridin (7.4 mmol) in 50 ml Toluol wird 2 h Tetrafluoräthylen aus der Druckgasflasche geleitet (etwa 1 Blase/s). Das als

Stabilisator in der Gasflasche enthaltene, vom C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-Strom mitgebrachte  $\alpha$ -Pinen (20 Gew.-%) wird in einer Kühlzelle (–35°C) abgetrennt. Schon nach wenigen min des Einleitens verfärbt sich der Ansatz dunkel. Ein brauner Feststoff beginnt auszufallen. Nach Beendigung der Gaszufuhr werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Das ockerfarbene Produkt **2g** fällt dabei quantitativ und analysenrein an. Zers. bei 143°C. – IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1188 vs; 857 s [ $\nu(Os=O)$ ]. –  $^1H$ -NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20°C): py, o-H = 8.76 (m, 2 H); py, p-H 8.15 (m, 1 H); py, m-H 7.69 (m, 2 H). –  $^{13}C$ -NMR (100.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20°C): py, o-C = 151.46 [d,  $^1J(C,H) = 186$  Hz]; py, p-C 144.03 [d,  $^1J(C,H) = 168$  Hz]; CF<sub>2</sub> 128.88 [tt,  $^1J(C,F) = 263$ ,  $^2J(C,F) = 47$  Hz]; py, m-C 127.99 [d,  $^1J(C,H) = 172$  Hz]. –  $^{19}F$ -NMR [235.3 MHz, CD<sub>3</sub>CN,  $\delta(CF_3CO_2H) = 0$ ]: CF<sub>2</sub> = –17.34 (s). – EI-MS (70 eV, bezgl.  $^{192}Os$ ),  $m/z$  (%): 94 [FOCCOF]<sup>+</sup> (100), 79 [py]<sup>+</sup> (75), 52 [py-Fragment] (40).



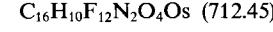
Ber. C 28.13 H 1.97 F 14.83 N 5.47  
Gef. C 28.28 H 2.05 F 14.96 N 5.45

8) *(Hexafluor-1,2-propandiolato)dioxobis(pyridin)osmium(VI)* (**2h**): Gaseinleitung: 2 h. Hellbrauner Feststoff, Ausb. quantitativ. Zers. bei etwa 185°C. – IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1229 vs, 1144 vs, 1005 vs; 858 vs [ $\nu(Os=O)$ ]. –  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $[D_6]$ DMSO, 50°C): py, o-H  $\delta = 8.80$  (m, 2 H); py, p-H 8.24 (m, 1 H); py, m-H 7.81 (m, 2 H). –  $^{13}C$ -NMR (100.5 MHz,  $[D_6]$ DMSO, 50°C): py, o-C = 150.37 [d,  $^1J(C,H) = 187$  Hz]; py, p-C 143.13 [d,  $^1J(C,H) = 169$  Hz]; CF<sub>2</sub> 132.16 [td,  $^1J(C,F) = 262$ ,  $^2J(C,F) = 36$  Hz]; py, m-C 127.14 [d,  $^1J(C,H) = 172$  Hz]; CF<sub>3</sub> 118.69 [qd,  $^1J(C,F) = 288$ ,  $^2J(C,F) = 42$  Hz]; CF 113.62 [dm,  $^1J(C,F) = 227$ ,  $^2J(C,F) = 36$  Hz]. –  $^{19}F$ -NMR [235.3 MHz,  $[D_6]$ DMSO; 20°C,  $\delta(CF_3CO_2H) = 0$ ]: CF<sub>2</sub>  $\delta = 12.77$  (m, 2 F); CF<sub>3</sub> –2.26 [d, 3 F,  $^3J(F,F) = 13$  Hz]; CF –35.17 [t, 1 F,  $^3J(F,F) = 19$  Hz]. – EI-MS (70 eV, bezgl.  $^{192}Os$ ),  $m/z$  (%): 475 [M – CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (1), 416 [M – py – CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (1), 407 [M – 2 py + H]<sup>+</sup> (1), 322 [pyOsO<sub>2</sub>F]<sup>+</sup> (1), 303 [pyOsO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (1), 256 [OsO<sub>4</sub>]<sup>+</sup> (2), 97 [OCCF<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (37), 79 [py]<sup>+</sup> (97), 69 [CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (100), 52 [py-Fragment] (72).



Ber. C 27.76 H 1.79 F 20.27 N 4.98  
Gef. C 28.12 H 1.92 F 20.31 N 4.92

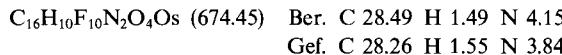
9) *[Nonafluor-2-(trifluormethyl)-2,3-pentandiolato]dioxobis(pyridin)osmium(VI)* (**2i**): Reaktionszeit: 1 d. Hellbrauner Feststoff, Ausb. quantitativ; Zers. bei etwa 190°C. – IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1274 s, 1232 s, 1165 s, 1116 s; 872 und 854 s [ $\nu(Os=O)$ ]. –  $^1H$ -NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20°C): py, o-H = 8.74 (m, 2 H); py, p-H 8.13 (m, 1 H); py, m-H 7.68 (m, 2 H). –  $^{13}C$ -NMR (100.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20°C): py, o-C = 151.13 (m); py, p-C 143.76 (m); py, m-C 127.85 (m); CF 125.04 [dt,  $^1J(C,F) = 234$ ,  $^2J(C,F) = 30$  Hz]; CF<sub>3</sub> 123.21 [q,  $^1J(C,F) = 290$  Hz]; CF<sub>3</sub> 123.11 [q,  $^1J(C,F) = 289$  Hz]; CF<sub>3</sub> 121.81 [q,  $^1J(C,F) = 288$  Hz]; C 121.23 [m,  $^2J(C,F) = 30$  Hz]; CF<sub>2</sub> 109.82 [t,  $^1J(C,F) = 290$  Hz]. –  $^{19}F$ -NMR [235.3 MHz, CD<sub>3</sub>CN,  $\delta(CF_3CO_2H) = 0$ ]: CF<sub>3</sub>  $\delta = 8.94$  (m, 7.55 (m) und –0.67 (m); CF –22.04 (m); CF<sub>2</sub> –42.60 (m). – EI-MS (70 eV, bezgl.  $^{192}Os$ ),  $m/z$  (%): 635 [M – py]<sup>+</sup> (0.6), 616 [M – py – F]<sup>+</sup> (0.3), 303 [OsO<sub>2</sub> · py]<sup>+</sup> (9), 159 (4), 147 [OCCF<sub>5</sub>]<sup>+</sup> (11), 119 [C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>]<sup>+</sup> (16), 97 [OCCF<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (18), 79 [py]<sup>+</sup> (100), 69 [CF<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (46), 52 [py-Fragment] (71).



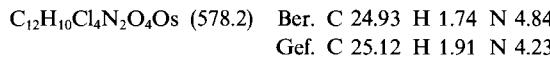
Ber. C 26.97 H 1.41 F 32.00 N 3.93  
Gef. C 26.95 H 1.43 F 32.86 N 3.90

10) *(Decafluor-1,2-cyclohexandiolato)dioxobis(pyridin)osmium(VI)* (**2j**): Reaktionszeit: 7 d. Hellbrauner Feststoff, Ausb. quantitativ; Zers. 165°C. – IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 857 s [ $\nu(Os=O)$ ]. –  $^1H$ -NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20°C): py, o-H = 8.77 (m, 2 H); py, p-

H 8.13 (m, 1H); py, *m*-H 7.68 (m, 2H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 20°C): py, *o*-C = 151.30 (m); py, *p*-C 144.01 (m); py, *m*-C 127.97 (m); CF 117.93 [dq,  $^1\text{J}(\text{C},\text{F})$  = 240,  $^2\text{J}(\text{C},\text{F})$  = 24 Hz];  $\text{CF}_2$  111.02 [tm,  $^1\text{J}(\text{C},\text{F})$  = 268 Hz];  $\text{CF}_2$  109.85 [tt,  $^1\text{J}(\text{C},\text{F})$  = 269,  $^2\text{J}(\text{C},\text{F})$  = 26 Hz].



11) *Dioxobis(pyridin)(tetrachlor-1,2-ethandiolato)osmium(VI)* (**2k**): Die Reaktion verläuft sehr langsam. Erst nach einigen d ist die Bildung eines Niederschlags deutlich zu erkennen. Auch nach einem Monat ist der Ansatz noch gelb gefärbt. Werden nach einem Monat alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt, so beträgt die Ausb. 37%. Hellbraunes Pulver. – IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1735 s, 1330 s; 864 vs [ $\nu(\text{Os}=\text{O})$ ]; 753 s, 681 s.



(Die Chlorbestimmung wird durch die Anwesenheit von Osmium gestört.)

12) *Dioxobis(pyridin)(tetracyan-1,2-ethandiolato)osmium(VI)* (**2l**): Bereits wenige min nach Zugabe des Olefins ist eine deutliche Braunfärbung zu erkennen. Es wird 1 d gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Osmatester in quantitativer Ausb. erhalten. – IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2261 s und 2203 s [ $\nu(\text{CN})$ ]; 857 vs [ $\nu(\text{Os}=\text{O})$ ].

13) *Umsetzung mit 1,2-Dichloroctafluorocyclohexen (1m)*: Bei Normalbedingungen findet innerhalb von Wochen keine Reaktion statt. Nach langer Zeit (ca. 4 Wochen) beginnt ein heller, flockiger Feststoff auszufallen, der nach Elementaranalyse die Zusammensetzung  $\text{OsO}_4 \cdot 3 \text{ py}$  hat (Strukturvorschlag vgl. Schema 3).

14) *3,3,3-Trifluor-1,2-propandiol (3a)*: Durch Hydrolyse von **2a** oder katalytische Oxidation von **1a** wird **3a** als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten. –  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C): OH  $\delta$  = 5.1 (br., 2H);  $\text{CHCH}'\text{H}''$  4.02 (m, 1H);  $\text{CHCH}'\text{H}''$  3.80 [dd, 1H,  $^2\text{J}(\text{H}'\text{H}'')$  = 12,  $^3\text{J}(\text{HH}'')$  = 3 Hz];  $\text{CHCH}'\text{H}''$  3.71 [dd, 1H,  $^2\text{J}(\text{H}'\text{H}'')$  = 12,  $^3\text{J}(\text{HH}'')$  = 7 Hz]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C): CF  $\delta$  = 124.24 [q,  $^1\text{J}(\text{C},\text{F})$  = 282 Hz];  $\text{CHCF}_3$  70.39 [dq,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H})$  = 145,  $^2\text{J}(\text{C},\text{F})$  = 30 Hz];  $\text{CH}_2$  60.27 [t,  $^1\text{J}(\text{C},\text{H})$  = 145 Hz]. –  $^{19}\text{F}$ -NMR [235.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C,  $\delta(\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H})$  = 0]; CF  $\delta$  = 0.04 [d,  $^3\text{J}(\text{H},\text{F})$  = 7 Hz]. – EI-MS (70 eV, GC-Kopplung),  $m/z$  (%): 131 [ $\text{M} + 1$ ]<sup>+</sup>, (1), 113 [ $\text{M} - \text{OH}$ ]<sup>+</sup> (1), 110 [ $\text{M} - \text{HF}$ ]<sup>+</sup> (6), 91 [ $\text{M} - \text{HF}_2$ ]<sup>+</sup> (3), 80 [ $\text{M} - \text{CF}_2$ ]<sup>+</sup> (100), 69 [ $\text{CF}_3$ ]<sup>+</sup> (16), 61 [ $\text{M} - \text{CF}_3$ ]<sup>+</sup> (14).

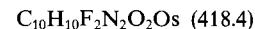
15) *(Tridecafluorhexyl)-1,2-ethandiol (3b)*: Zu Darstellung, Analyse und spektroskopische Daten siehe C.

16) *(Pentafluorophenyl)-1,2-ethandiol (3c)*: EI-MS (70 eV, GC-Kopplung),  $m/z$  (%): 228 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup> (1), 208 [ $\text{M} - \text{HF}$ ]<sup>+</sup> (6), 197 [ $\text{M} - \text{CH}_2\text{OH}$ ]<sup>+</sup> (100), 169 [ $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}_2$ ]<sup>+</sup> (10), 149 [ $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ ]<sup>+</sup> (12).

17) *1,1-Bis(trifluormethyl)-1,2-ethandiol (3d)*:  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 20°C):  $\delta$  = 3.76 (m, 1H); 3.61 (s, 2H), 2.84 (d, 1H). –  $^{19}\text{F}$ -NMR [235.3 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 20°C,  $\delta(\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H})$  = 0]; CF  $\delta$  = 11.68. – EI-MS (70 eV, GC-Kopplung),  $m/z$  (%): 178 [ $\text{M} - \text{HF}$ ]<sup>+</sup> (11), 159 [ $\text{M} - \text{HF}_2$ ]<sup>+</sup> (10), 148 [ $\text{M} - \text{CF}_2$ ]<sup>+</sup> (94), 129 [ $\text{M} - \text{CF}_3$ ]<sup>+</sup> (100), 69 [ $\text{CF}_3$ ]<sup>+</sup> (93).

18) *Difluorodioxobis(pyridin)osmium(VI) (4p)*: **2g** wird im Ölumpenvak. langsam bis 135°C (Ölbad) erhitzt und 6 h bei diesen Bedingungen belassen. Dabei wird der Feststoff schwarz. Nach dem Abkühlen wird in Dichlormethan aufgenommen, filtriert und kristallisiert. Ausb. etwa 80%. – IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1453 s; 855 vs [ $\nu(\text{Os}=\text{O})$ ]; 558 m und 540 m [ $\nu(\text{OsF})$ ]. –  $^{19}\text{F}$ -NMR [235.3 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20°C,  $\delta(\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H})$  = 0]:  $\text{OsF}_2$   $\delta$  = -31.06 (s). – EI-MS

(70 eV, bezgl.  $^{192}\text{Os}$ , Temp. 240°C),  $m/z$  (%): 426 [ $\text{py}_2\text{OsF}_4$ ]<sup>+</sup> (1), 256 [ $\text{OsO}_4$ ]<sup>+</sup> (34), 79 [ $\text{py}$ ]<sup>+</sup> (75), 52 [ $\text{py}$ -Fragment] (40). Offenbar findet unter den drastischen Bedingungen Disproportionierung statt. Der Komplex **4p** selbst wird auch bei dieser Temperatur noch nicht detektiert.

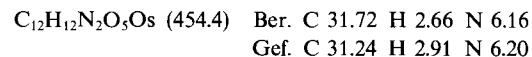


Ber. C 28.71 H 2.41 F 9.08 N 6.70

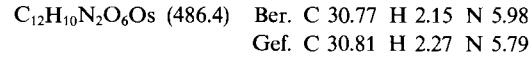
Gef. C 28.54 H 2.37 F 9.98 N 6.49

19) *Dichlorodioxobis(pyridin)osmium(VI) (4q)*: Die Substanz **2k** altert. Nach einigen Wochen ist die Farbe des Feststoffs nach violett umgeschlagen. Es handelt sich nunmehr um **4q**. – IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 852 vs [ $\nu(\text{Os}=\text{O})$ ]. Weitere Daten vgl. Lit. <sup>[8d]</sup>

20) *Dioxo(oxo-1,2-ethandiolato)bis(pyridin)osmium(VI) (5v)*: Die Verbindung **2e** reagiert bereits mit der Luftfeuchtigkeit unter HF-Eliminierung zum korrespondierenden Glykolsäure-Derivat (schwarzvioletter Feststoff). –  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 20°C, Standard TMS): py, *o*-H  $\delta$  = 8.87 und 8.63 je (d, 2H); py, *p*-H 8.08 (m, 2H); py, *m*-H 7.64 (m, 4H);  $\text{CH}_2$  4.98 (s, 2H).



21) *(Oxalato)dioxobis(pyridin)osmium(VI) (5w)*: Der Oxalatkomplex wird durch Umsetzung des Osmatesters **2g** mit der stöchiometrisch zweifachen Menge Wasser in Dichlormethan erhalten. Der dunkelbraune Komplex kristallisiert langsam aus dem Reaktionsgemisch aus. Zers. bei etwa 190°C. – IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1734 vs [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ], 1720 sh, 1327 s [ $\nu(\text{C}-\text{O})$ ], 863 s [ $\nu(\text{Os}=\text{O})$ ] (vgl. Lit. <sup>[14]</sup>). –  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 20°C): py, *o*-H  $\delta$  = 8.83 [d, 2H,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$  = 7 Hz]; py, *p*-H 8.33 [t, 1H,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$  = 7 Hz]; py, *m*-H 7.88 [t, 2H,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$  = 7 Hz]. –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 20°C): C=O  $\delta$  = 163.85; py, *o*-C 151.13 und 150.98; py, *p*-C 143.81; py, *m*-C, 127.68 und 127.66.



<sup>[1]</sup> CVII. Mitteilung: W. A. Herrmann, S. J. Eder, W. Scherer, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1371–1373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1345–1347.

<sup>[2]</sup> Originalarbeiten: <sup>[2a]</sup> K. A. Hoffmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 3329–3336 und **1913**, *46*, 1657–1668. – <sup>[2b]</sup> R. Criegee, *Liebigs Ann. Chem.* **1936**, 522, 75–85; *Angew. Chem.* **1938**, *51*, 519–520. – <sup>[2c]</sup> R. Criegee, B. Marchand, H. Wannowius, *Liebigs Ann. Chem.* **1942**, *550*, 99–133.

<sup>[3]</sup> Zusammenfassende Darstellungen: <sup>[3a]</sup> M. Schröder, *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 187–213. – <sup>[3b]</sup> W. P. Griffith in *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Band Osmium, Suppl. Bd. 1* (Hrsg.: K. Swars), Springer-Verlag, Berlin, **1980**, S. 184–394.

<sup>[4]</sup> <sup>[4a]</sup> J. M. Hawkins, A. Meyer, T. A. Lewis, S. Loren, F. J. Hollander, *Science* **1991**, *252*, 312–314. – <sup>[4b]</sup> M. Hudlicky, *Chemistry of Organic Fluorine Compounds*, 2. Aufl., E. Horwood, London, **1976**. – <sup>[4c]</sup> A. H. Haines, *Methods for the Oxidation of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1985**, S. 280–285.

<sup>[5]</sup> D. G. Lee in *Techniques and Applications in Organic Synthesis Oxidation*, Bd. 1 (Hrsg.: R. L. Augustine), Marcel Dekker, New York, **1969**, S. 11–41.

<sup>[6]</sup> A. Ferretti, G. Tesi, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5203–5210.

<sup>[7]</sup> S. F. Kobs, E. J. Behrman, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *138*, 113–120.

<sup>[8]</sup> <sup>[8a]</sup> D. J. Salmon, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2379–2392. – <sup>[8b]</sup> J. E. Armstrong, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1545–1549. – <sup>[8c]</sup> S. K. Harbron, W. Leavson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 633–638. – <sup>[8d]</sup> A. M. El-Hendaway, W. P. Griffith, F. I. Taha, M. N. Moussa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 901–906.

<sup>[9]</sup> du Pont de Nemours, E. I., & Co., GB 904877, **1962**, *Chem. Abstr.* **1963**, *58*, 12513b.

<sup>[10]</sup> W. A. Herrmann, G. Weichselbaumer (Hoechst AG), WO 91/00143 v. 10. 1. 1991.

- [<sup>11</sup>] [<sup>11a</sup>] K. A. Jørgensen, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1867–1876. — [<sup>11b</sup>] E. J. Corey, P. D. Jardine, S. Virgil, P.-W. Yuen, R. D. Connell, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9243–9244. — [<sup>11c</sup>] E. J. Corey, G. I. Lotto, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2665–2668.
- [<sup>12</sup>] J. M. Wallis und J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8207–8223.
- [<sup>13</sup>] K. B. Sharpless, W. Amberg, M. Beller, H. Chen, J. Hartung, Y. Kawanami, D. Lübben, E. Manoury, Y. Ogino, T. Shibata, T. Ukita, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4585–4589.
- [<sup>14</sup>] C. F. Edwards, W. P. Griffith, *Polyhedron* **1991**, *10*, 61. [186/92]