

## DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON *trans(mer)*-HALOGENO-CARBONYLOSMATEN(III) UND -(II)

W. PREETZ\* und F.H. JOHANNSEN

*Institut für anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität, 23 Kiel 1, Olshausenstr. 40-60 (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 9. September 1974)

### Summary

The preparation of the *trans*-dicarbonyls  $[\text{OsX}_4(\text{CO})_2]^-$  and  $[\text{OsX}_4(\text{CO})_2]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) and of the *mer*-tricarbonyl  $[\text{OsI}_3(\text{CO})_3]^-$  as solid and stable salts with various cations is described. The compounds are characterized by spectra in the visible and IR region. The structures are affirmed by some chemical reactions and thermic rearrangements.

### Zusammenfassung

Die Darstellung der *trans*-Dicarbonyle  $[\text{OsX}_4(\text{CO})_2]^-$  und  $[\text{OsX}_4(\text{CO})_2]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) sowie des *mer*-Tricarbonyls  $[\text{OsI}_3(\text{CO})_3]^-$  im Form fester stabiler Salze mit verschiedenen Kationen wird beschrieben. Die Verbindungen werden durch die Spektren im sichtbaren und IR-Bereich charakterisiert. Anhand einiger chemischer Umsetzungen und thermischer Umlagerungen werden die Strukturen abgesichert.

---

### Einleitung

Auf dem umfangreichen und sonst so intensiv bearbeiteten Gebiet der Carbonylkomplexe fällt auf, dass über oktaedrische anionische Carbonyl-Halogenverbindungen der Platinmetalle, die keine weiteren organischen Liganden enthalten, nur verhältnismässig wenig berichtet worden ist. Insgesamt sind in den letzten 5 Jahren zu diesem Thema nur etwa 25 Arbeiten erschienen, die allerdings noch keinen Niederschlag in einem gemeinsamen Übersichtsartikel gefunden haben.

Von speziellem Interesse für die vorliegende Untersuchung ist die von Cleare und Griffith [1, 2] beschriebene Darstellung von Mono-, Di- und Tricarbonyl-Halogeno-Komplexen von Osmium(II). Im Falle der Di- und Tricarbonyle bilden sich stets die *cis(fac)*-Isomeren. Entsprechende Komplexe mit *trans(mer)*-ständigen Carbonylgruppen sind erst kürzlich in Form der Dicarbonyle des zwei- und dreiwertigen Rheniums isoliert worden [3].

Ausgehend von der in [3] beschriebenen Methode gelang es, neue anionische *trans*-Di- und *mer*-Tricarbonyle des zwei- und dreiwertigen Osmiums darzustellen.

## Ergebnisse und Diskussion

### Darstellungsverfahren

In Aceton gelöste Hexabromo- und Hexajodoosmate(IV) reagieren schon bei Raumtemperatur und Normaldruck mit CO:



Bei der Umsetzung von  $\text{Na}_2[\text{OsBr}_6]$  mit CO verändert sich die Farbe der Lösung von braun nach tiefrot, es fällt farbloses  $\text{NaBr}$  aus und gleichzeitig entsteht tränenreizendes Bromaceton. Der Jodokomplex reagiert wesentlich schneller und zeigt eine Farbänderung von braunviolett nach grün.

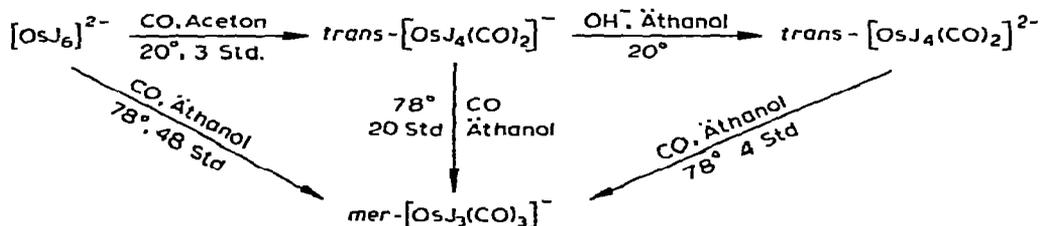
Die Reaktionen verlaufen nahezu quantitativ, da die entstehenden Alkalihalogenide relativ schwerlöslich sind und aus der acetonischen Lösung ausfallen. Das entstehende freie Halogen reagiert mit dem Aceton weiter. Durch beide Prozesse wird das Gleichgewicht im Sinne der Bildung der Endprodukte verschoben. Eine dem Bromo- und Jodo-Komplex entsprechende Chloro-Verbindung entsteht auf diesem Wege nicht.

Die Isolierung der entstehenden Komplexe ist einfach, da die Tetra-*n*-butylammonium(TBA<sup>+</sup>)-Salze in Aceton gut, in Wasser jedoch nahezu unlöslich sind und bei Wasserzugabe zur acetonischen Reaktionslösung ausfallen. Die so gewonnenen Komplexe sind im festen Zustand stabil, bis auf das hellgelbe *trans*-TBA<sub>2</sub>- $[\text{OsBr}_4(\text{CO})_2]^-$ , das an der Luft langsam wieder zum roten *trans*-TBA $[\text{OsBr}_4(\text{CO})_2]^-$  oxidiert wird.

Wie bereits bei den entsprechenden Rheniumverbindungen [3] beobachtet, werden durch alkoholische Alkalihydroxidlösungen die Carbonylkomplexe des dreiwertigen Osmiums zu den zweiwertigen reduziert:



Leitet man in eine Suspension von *trans*-TBA $[\text{OsJ}_4(\text{CO})_2]^-$  in siedendem Äthanol CO ein, so bildet sich innerhalb von 3 Stunden eine tiefgrüne Lösung, deren Farbe nach etwa 7 Stunden langsam verblasst. Aus der nach 20 Stunden gelbbraunen Lösung lässt sich *mer*-TBA $[\text{OsJ}_3(\text{CO})_3]^-$  isolieren. Den gleichen Komplex erhält man, wenn das *trans*-Dicarbonyl des zweiwertigen Osmiums in siedendem Äthanol 4 Stunden mit CO umgesetzt wird. Der dritte Weg zum *mer*-Tricarbonyl geht direkt vom  $\text{K}_2[\text{OsJ}_6]$  aus, das 48 Stunden mit CO in siedendem Äthanol behandelt wird. Damit ergibt sich das folgende Reaktionsschema:



*Mer*- $[\text{OsBr}_3(\text{CO})_3]^-$  liess sich bisher nicht darstellen.

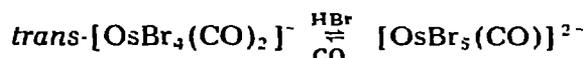
### Folgereaktionen

Da die beiden CO-Gruppen der *trans*-Dicarbonyl um die Elektronen der gleichen  $d_{\pi}$ -Metall-Bahnfunktionen konkurrieren, ist die Bindung an das Zentralatom geringer als in den *cis*-Isomeren. Das erklärt die leichte Abspaltbarkeit eines CO. Die freie Koordinationsstelle wird entweder von einem Lösungsmittelmolekül oder von im Überschuss vorhandenen Halogenidionen besetzt.

Wird die rote acetonische Lösung von *trans*-TBA[OsBr<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>] mit HBr versetzt, so färbt sie sich braun. Bei Zugabe von TBABr und Wasser fällt TBA<sub>2</sub>[OsBr<sub>5</sub>(CO)] aus, und mit CsBr erhält man Cs<sub>2</sub>[OsBr<sub>5</sub>(CO)]. Die Analyse (Tabelle 1) und das IR-Spektrum zeigen, dass die letztere Verbindung mit der in [2] beschriebenen identisch ist. Der Monocarbonylkomplex lässt sich demnach gezielt und in glatter Reaktion aus dem *trans*-Dicarbonyl darstellen.

In dem Monocarbonylkomplex ist die CO-Gruppe auf Grund ihres grossen *trans*-Effektes besonders fest gebunden und dafür das gegenüberstehende Br<sup>-</sup> sehr leicht substituierbar [4]. In wässriger Lösung bildet sich daher schnell *trans*-[OsBr<sub>4</sub>(CO)(H<sub>2</sub>O)]<sup>-</sup>.

Aus dem schwerlöslichen Cs-Salz des Monocarbonyls erhält man durch Ionenaustausch das besser lösliche K<sub>2</sub>[OsBr<sub>5</sub>(CO)]. In acetonischer Lösung bildet sich aus diesem mit CO wieder das tiefrote *trans*-Dicarbonyl. Der wechselseitige Ligandenaustausch erfolgt unter den gegebenen Bedingungen stets in *trans*-Position zum CO:



*Trans*-[OsJ<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> verhält sich stabiler, so dass [OsJ<sub>5</sub>(CO)]<sup>2-</sup> auf dem beschriebenen Weg nicht erhältlich ist. Die Stabilität der *trans*-Dicarbonyl nimmt zum Bromokomplex hin ab und dürfte bei der Chloroverbindung noch geringer sein, ein Grund, weshalb diese bisher nicht dargestellt werden konnte.

### Thermische Umlagerungen

Pankowski und Bigorgne [5] zeigten, dass *trans*-[OsJ<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>] bei niedrigen, der entsprechende *cis*-Komplex dagegen bei höheren Temperaturen gebildet wird, und dass sich bei Bestrahlung die *trans*- in die *cis*-Form umwandelt. Die neu dargestellten *trans*-Dicarbonyl sowohl des zwei- als auch des dreiwertigen Osmiums zeichnen sich durch ähnliches thermisches Verhalten aus.

TABELLE 1

ANALYSENERGEBNISSE (%)

	C		H		Hal		N		Os	
	Gef.	(Ber.)								
TBA[OsBr <sub>4</sub> (CO) <sub>2</sub> ]	26.7	(26.8)	4.6	(4.5)	38.7	(39.6)	1.4	(1.7)	22.5	(23.5)
TBA <sub>2</sub> [OsBr <sub>4</sub> (CO) <sub>2</sub> ]					30.8	(30.4)			17.9	(18.1)
TBA[OsJ <sub>4</sub> (CO) <sub>2</sub> ]	21.6	(21.7)	3.7	(3.6)	51.1	(51.0)	1.2	(1.4)	19.4	(19.1)
TBA <sub>2</sub> [OsJ <sub>4</sub> (CO) <sub>2</sub> ]	32.0	(33.0)	5.5	(5.9)	41.5	(41.0)	2.0	(2.3)	15.0	(15.4)
Cs <sub>2</sub> [OsJ <sub>4</sub> (CO) <sub>2</sub> ]	2.4	(2.4)			49.5	(49.8)			18.9	(18.7)
TBA[OsJ <sub>3</sub> (CO) <sub>3</sub> ]	24.8	(25.4)	4.2	(4.1)	42.6	(42.4)	1.3	(1.6)	20.8	(21.2)
Cs <sub>2</sub> [OsBr <sub>5</sub> (CO)]					45.3	(45.2)			20.8	(21.5)

TABELLE 2

IR-BANDEN DER *cis*-DICARBONYLE VON OSMIUM(III) UND (II) IM BEREICH 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ 

	$\nu(\text{C}-\text{O})$		$\nu(\text{Os}-\text{C})$		$\delta(\text{Os}-\text{C})$		
	A <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>
TBA [OsBr <sub>4</sub> (CO) <sub>2</sub> ] ]	2025 vs	1948 vs	527 w	511 m 505 w	583 s 561 w	640 m	598 w
TBA <sub>2</sub> [OsBr <sub>4</sub> (CO) <sub>2</sub> ] ]	2005 vs	1910 vs	537 w	527 m 513 w	590 s 560 w	648 m	603 w
TBA [OsJ <sub>4</sub> (CO) <sub>2</sub> ] ]	2022 vs	1951 vs	525 w	510 m 500 m	574 s	623 m	590 w
TBA <sub>2</sub> [OsJ <sub>4</sub> (CO) <sub>2</sub> ] ]	2003 vs	1922 vs	540 w	513 m 507 m	579 s	629 m	599 w
Cs <sub>2</sub> [OsJ <sub>4</sub> (CO) <sub>2</sub> ] ]	2010 vs	1927 vs	550 w	513 m 506 m	578 s	629 m	601 w

Beim Tempern der TBA-Salze unter Argon bei 120° lagern sie sich innerhalb von 24 Stunden vollständig in *cis*-Dicarbonyle um. *Trans*-Cs<sub>2</sub> [OsJ<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>] zeigt diese Umlagerung erst bei 300°, ohne dass die Verbindung merklich zersetzt wird.

Bis auf geringfügige Verschiebungen sind die IR-Spektren der *cis*-Halogenocarbonylosmate(II) mit den in [1] angegebenen identisch (Tabelle 2), während die vom dreiwertigen Osmium bisher nicht beschrieben wurden. Präparativ lassen sich diese Reaktionen nur mit Einschränkung verwenden, da ölige Nebenprodukte, wahrscheinlich aus dem TBA<sup>+</sup>-Kation, die Aufarbeitung erschweren.

### Absorptionsspektren

Die Aufnahme der Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich erfolgte mit einem selbstregistrierenden Spektralphotometer DK-2A der Fa. Beckman in Lösung und an KBr-Presslingen.

Wie kürzlich gezeigt wurde, lassen sich die Tetraalkylammonium-Salze der Hexahalogenokomplexe der Platinmetalle nach inniger Vermischung mit Alkalihalogeniden als Matrix zu optisch isotrop erscheinenden Gläsern verpressen [6]. Die völlig klaren und durchsichtigen Presslinge, die auch mit den TBA-Salzen der Halogenocarbonylosmate erhalten werden, eignen sich ausgezeichnet zur Aufnahme hochaufgelöster Tieftemperaturspektren. Mit Hilfe einer speziellen Küvette lassen sich die Absorptionsspektren sowohl bei Raumtemperatur als auch bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs registrieren.

Die nur schwach gelben Halogenocarbonylkomplexe des Osmium(II) zeigen erwartungsgemäss wegen des vollbesetzten  $t_{2g}$ -Niveaus dieses  $d^6$ -Systems im sichtbaren Bereich keine Absorptionsbanden. An der Grenze zum UV-Bereich wird ein starker, nicht strukturierter Anstieg der Absorption beobachtet. Demgegenüber ergeben die *trans*-Dicarbonyle des dreiwertigen Osmiums mit  $d^5$ -Konfiguration im sichtbaren Bereich charakteristische, bandenreiche Absorptionsspektren, die für den Bromo- bzw. Jodokomplex, gemessen in KBr-Presslingen bei Raumtemperatur (RT) und der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (TT) in Fig. 1 und 2 wiedergegeben sind.

Gegenüber den an wässrigen Lösungen gemessenen Spektren ergibt sich in der KBr-Matrix bereits bei Raumtemperatur eine weit höhere Auflösung, die sich beim Abkühlen noch verbessert [6]. Die Halbwertsbreiten der Banden verringern

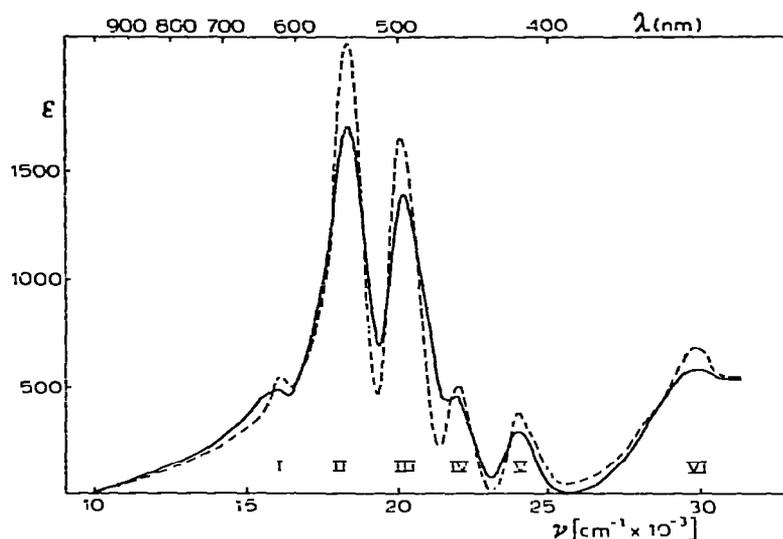


Fig. 1. Absorptionsspektrum von *trans* TBA[OsBr<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>] in KBr. — RT (25°), - - - - - TT (-196°)

sich, der molare Extinktionskoeffizient am Maximum nimmt zu. Gleichzeitig treten geringe thermochrome Rot- oder Blauverschiebungen auf. Auch in den wenig polaren organischen Lösungsmitteln CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Dimethylformamid(DMF) erhält man bei Raumtemperatur gut aufgelöste Absorptionsspektren.

Für einzelne Banden beobachtet man eine ausgeprägte Solvatochromie, wie aus den in Tabelle 3 zusammengestellten Daten hervorgeht.

Die kürzlich von Piepho et al. [7] bei der Temperatur des flüssigen Heliums registrierten Absorptionsspektren und die gleichzeitige Messung des magnetischen Zirkulardichroismus an gemischten Halogenokomplexen des Typs *trans*-[MX<sub>2</sub>Y<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (M = Ir, Os; X ≠ Y = Cl, Br, J) zeigten die grosse Ähnlichkeit zwischen *d*<sup>2</sup>- und

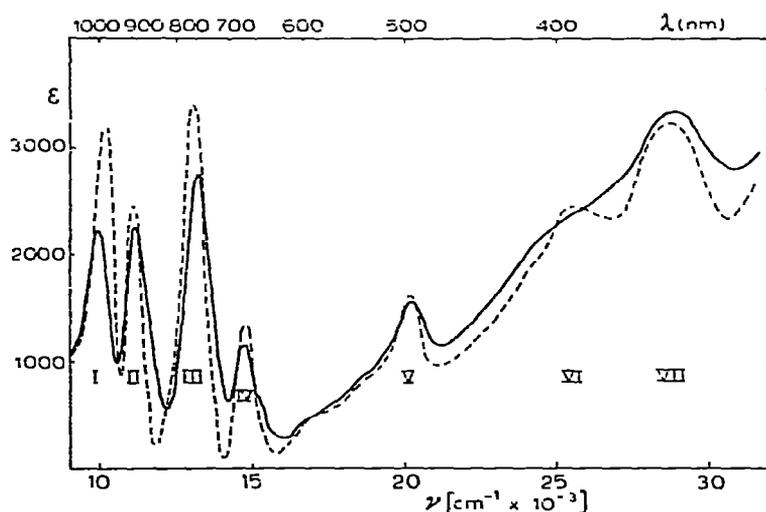


Fig. 2. Absorptionsspektrum von *trans* TBA[OsJ<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>] in KBr. — RT (25°), - - - - - TT (-196°)

TABELLE 3

ABSORPTIONSMAXIMA DER *trans*-HALOGENOCARBONYLOSIMATE(III), WELLENZAHLEN  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), WELLENLÄNGE  $\lambda$  [ $\mu\text{m}$ ], MOLARER EXTINKTIONSKOEFFIZIENT  $\epsilon$  [ $\text{cm}^2/\text{mMol}$ ]: SCHÜTZERN IN ( ): DMF = DIMETHYLFORMAMID; RT ( $25^\circ$ ), TT ( $-196^\circ$ )

		I	II	III	IV	V	VI	VII
<i>trans</i> -TBA[OsBr <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ]								
RT	$\nu$	15870	18620	20160	22120	(23810)	32790	
DMF	$\lambda$	630	537	496	452	(420)	320	
	$\epsilon$	410	5320	6040	3340	(1100)	1640	
RT	$\nu$	15560	18210	19690	21320	23260	28820	
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$\lambda$	643	549	508	469	430	347	
	$\epsilon$	620	6960	6000	3210	1070	1970	
RT	$\nu$	16180	18350	20280	21980	24100	29850	
KBr	$\lambda$	618	545	493	455	415	335	
	$\epsilon$	490	1690	1380	450	300	590	
TT	$\nu$	16180	18350	20100	22080	24040	29850	
KBr	$\lambda$	618	545	498	453	416	335	
	$\epsilon$	560	2090	1650	510	390	690	
<i>trans</i> -TBA[OsI <sub>3</sub> (CO) <sub>2</sub> ]								
RT	$\nu$	9970	11210	13300	15040	20100		29410
DMF	$\lambda$	1003	892	752	665	498		340
	$\epsilon$	3700	3870	6220	1750	1770		6560
RT	$\nu$	9980	11300	13320	14990	20040		28810
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$\lambda$	1002	885	751	667	499		347
	$\epsilon$	2950	4340	6200	1890	1930		7040
RT	$\nu$	10000	11200	13210	14790	20280	(25970)	28900
KBr	$\lambda$	1000	893	757	676	493	(385)	346
	$\epsilon$	2230	2220	2730	1160	1560	(2420)	3280
TT	$\nu$	10210	11150	13070	14810	20200	25640	28740
KBr	$\lambda$	979	897	765	675	495	390	348
	$\epsilon$	3250	2430	3390	1340	1600	2420	3220

$d^5$ -Systemen auf. Die starken Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich, die bei den Komplexen des vierwertigen Iridiums gegenüber entsprechenden Verbindungen des vierwertigen Osmiums um ca.  $6000 \text{ cm}^{-1}$  in den längerwelligen Bereich verschoben sind, liessen sich einwandfrei bestimmten Ligand  $\rightarrow$  Metall Charge-Transfer-Übergängen zuordnen.

Das auch zur Punktgruppe  $D_{4h}$  gehörige *trans*-TBA[OsBr<sub>3</sub>(CO)<sub>2</sub>] ( $d^5$ -System) weist im Absorptionsspektrum ebenfalls grosse Ähnlichkeiten mit den gemischten Hexahalogenokomplexen auf. Die starken Banden liegen um etwa  $2000 \text{ cm}^{-1}$  höher als im *trans*-TBA<sub>2</sub>[IrBr<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>] und um etwa  $4000 \text{ cm}^{-1}$  niedriger als im *trans*-TBA<sub>2</sub>[OsBr<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]. Die molaren Extinktionskoeffizienten sind etwa um den Faktor 4 kleiner. Aus dieser Analogie ist anzunehmen, dass die Banden I und II der Fig. 1 von Anregungen des durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenen " $t_{1u}(\pi + \sigma)$ "-Niveaus und die Banden III, IV und V von dem " $t_{2u}(\pi)$ "-Niveau herrühren. Auch die entsprechenden Jodokomplexe zeigen grosse Ähnlichkeit untereinander.

#### IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden mit den Beckman-Geräten IR 11 und IR 9 im

Bereich  $33\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  von Nujol-Verreibungen auf Polyäthylenscheiben bzw. von  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  an KBr-Presslingen bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Aufnahme von Raman-Spektren misslang, da sich die Verbindungen im grünen Licht des Argon-Lasers zersetzen.

Wegen der Einfachheit der IR-Spektren der *trans*-Dicarbonyle, Punktgruppe  $D_{4h}$ , wird auf die graphische Wiedergabe verzichtet und statt dessen in Tabelle 4 eine Auflistung und Zuordnung der interessierenden Banden gegeben. Die in den IR-Spektren vorhandenen Absorptionen des  $\text{TBA}^+$ -Kations bei  $3000\text{ cm}^{-1}$  und  $800\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  sind als solche klar erkenntlich und beeinträchtigen die Interpretation nicht.

Im IR-Spektrum von *mer*- $\text{TBA}[\text{OsJ}_3(\text{CO})_3]$  werden die für die Punktgruppe  $C_{2v}$  erwarteten Bandenaufspaltungen von  $\nu(\text{C—O})$  beobachtet:  $\nu(\text{C—O})$ :  $(2A_1 + B_2)$  2118 m, 2031 vs, 1982 vs;  $\nu(\text{Os—C})$ :  $(2A_1 + B_2)$  und  $\delta(\text{Os—CO})$ :  $(A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2)$  601 s, 589 (sh), 580 m, 487 w, 354 m, 340 vw;  $\nu(\text{Os—J})$ :  $(2A_1 + B_2)$  191 w, 176 w.

Da im *trans*-Dicarbonyl beide CO-Gruppen um die Elektronen der gleichen  $d$ -Bahnfunktion des Osmiums konkurrieren, das Zentralatom aber die gleiche formale Oxydationsstufe wie im Monocarbonyl besitzt, ist die  $\pi$ -Rückbindung erheblich abgeschwächt. Das zeigt sich in dem starken Absinken der  $\text{Os—C}$ -Valenzschwingung um  $219\text{ cm}^{-1}$ . Die verminderte Besetzung des  $\pi^*$ -Zustandes an den CO-Gruppen bewirkt gleichzeitig einen  $\Delta$ -anstieg der  $\nu(\text{C—O})$ -Schwingung um  $84\text{ cm}^{-1}$  und von  $\delta(\text{Os—CO})$  um  $27\text{ cm}^{-1}$  gegenüber dem Monocarbonyl [1]. Ein ähnlich starkes Auseinanderrücken von  $\delta(\text{Os—CO})$  und  $\nu(\text{Os—C})$  ist auch bei *trans*- $[\text{OsJ}_2(\text{CO})_4]$  beobachtet worden [5]. Die  $\nu(\text{Os—Br})$ -Schwingung verschiebt sich beim Übergang vom Mono- zum *trans*-Dicarbonyl um  $8\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Frequenzen, da die  $\pi$ -Rückbindung zu zwei CO-Gruppen eine Zunahme der effektiven Oxydationsstufe des Osmiums zur Folge hat und dadurch eine stärkere elektrostatische Anziehung der Halogenid-Liganden eintritt.

Beim Übergang vom drei- zum zweiwertigen Osmium in den *trans*-Dicarbonylen sinkt die CO-Valenzschwingung um rund  $120\text{ cm}^{-1}$  ab, dagegen nimmt die  $\text{Os—C}$ -Schwingung beim Jodokomplex um  $22\text{ cm}^{-1}$ , bei der Bromoverbindung um  $39\text{ cm}^{-1}$  zu. Während die  $\text{Os—J}$ -Frequenz sich kaum ändert, fällt die  $\text{Os—Br}$ -Bande um  $13\text{ cm}^{-1}$ . Offenbar reicht das stärkere  $\pi$ -Akzeptorvermögen des  $\text{J}^-$  aus, die verminderte elektrostatische Anziehung durch das Osmium(II) zu kompensieren, während die Wechselwirkung mit  $\text{Br}^-$  insgesamt tatsächlich geringer ist.

Der Vergleich des IR-Spektrums von *trans*- $\text{TBA}_2[\text{OsJ}_4(\text{CO})_2]$  mit dem des

TABELLE 4

IR-BANDEN DER *trans*-DICARBONYLE VON OSMIUM(III) UND (II)

	$\nu(\text{C—O}), A_{2u}$	$\nu(\text{Os—C}), A_{2u}$	$\delta(\text{Os—CO}), E_u$	$\nu(\text{Os—X}), E_u$
$\text{TBA}[\text{OsBr}_4(\text{CO})_2]$	2045 vs	309 s	594 s	225 m
$\text{TBA}[\text{OsJ}_4(\text{CO})_2]$	2031 vs	340 s	590 s	176 m
$\text{TBA}_2[\text{OsBr}_4(\text{CO})_2]$	1920 vs	348 s	623 s	212 m
$\text{TBA}_2[\text{OsJ}_4(\text{CO})_2]$	1916 vs	362 s	619 s	178 m
$\text{Cs}_2[\text{OsJ}_4(\text{CO})_2]$	1954 vs	356 s	613 s	180 m

entsprechenden Cs-Salzes, Tabelle 4 lässt einen auffallend starken Einfluss des Kations erkennen. Während vom TBA- zum Cs-Salz die CO-Valenzschwingung um  $38\text{ cm}^{-1}$  und  $\nu(\text{Os—J})$  um  $2\text{ cm}^{-1}$  ansteigt, fallen  $\nu(\text{Os—C})$  und  $\delta(\text{Os—CO})$  jeweils um  $6\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Os—J})$  sogar um  $15\text{ cm}^{-1}$  ab. Nach Fergusson und Heveldt [8], die den Einfluss verschieden grosser Kationen auf die asymmetrische Valenzschwingung ( $F_{1u}$ ) an Hexahalogenokomplexsalzen untersuchten, sind die gefundenen Verschiebungen zu erwarten, da das TBA<sup>+</sup>-Kation grösser und weniger polarisierend ist. Ein weitere Grund liegt vermutlich in unterschiedlichen Kristallstrukturen dieser beiden Komplexsalze. Diese Annahme wird gestützt durch die stark verschiedene Halbwertsbreite der  $\nu(\text{C—O})$ -Bande, die beim TBA-Salz nur  $20\text{ cm}^{-1}$ , beim Cs-Salz dagegen  $60\text{ cm}^{-1}$  beträgt. Bei letzterem beobachtet man zusätzlich eine relativ intensive Bande im Gitterschwingungsbereich bei  $44\text{ cm}^{-1}$ .

Die IR-Banden der *cis*-Dicarbonyle, Punktgruppe  $C_{2v}$ , die durch Tempern der entsprechenden *trans*-Dicarbonyle dargestellt wurden, sind in Tabelle 2 zusammengestellt und zugeordnet worden. Sie stimmen für die Komplexe des zweiwertigen Osmiums mit den in [1] angegebenen Daten weitgehend überein. Geringe Abweichungen sind auf die Messung an Komplexsalzen mit verschiedenen Kationen zurückzuführen. Die Komplexe des dreiwertigen Osmiums zeigen das gleiche Spektrenbild, jedoch liegen die symmetrische  $\nu(\text{C—O})$ -Schwingung ( $A_1$ )  $20\text{ cm}^{-1}$ , die asymmetrische  $\nu(\text{C—O})$ -Schwingung ( $B_2$ ) etwa  $30\text{ cm}^{-1}$  nach höheren Wellenzahlen verschoben. Die Banden im  $\nu(\text{Os—C})$ - und  $\delta(\text{Os—CO})$ -Bereich sind um  $5\text{--}10\text{ cm}^{-1}$  kleiner. Die gegenüber den *trans*-Dicarbonylen deutlich geringeren Verschiebungen lassen sich wie bei diesen aus dem verminderten  $\pi$ -Donorvermögen des dreiwertigen Osmiums erklären. Der geringere Effekt ist zu erwarten, da die *cis*-ständigen CO-Gruppen nicht die gleichen  $d_{\pi}$ -Bahnen des Zentralatoms beanspruchen.

### Experimentelles

Ausgangsprodukt ist  $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$  der Fa. Heraeus, Hanau. Durch Umsetzung mit den entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren werden daraus die übrigen Hexahalogenoosmate(IV) gewonnen. Andere Kationen lassen sich über Ionenaustauscher einführen.

#### *trans*-TBA $[\text{OsBr}_4(\text{CO})_2]$

In eine Lösung von 200 mg  $\text{Na}_2[\text{OsBr}_6]$  in 20 ml Aceton wird 24 Std. CO bei Raumtemperatur und Normaldruck eingeleitet. Der zentrifugierten Reaktionslösung setzt man 200 mg TBABr, gelöst in 5 ml Äthanol, zu. Nach der Zugabe von 20 ml Wasser fällt ein tiefroter, voluminöser Niederschlag aus, der zuerst mehrmals mit Wasser und dann mit Äther gewaschen wird. Beim Trocknen im Vakuum bei  $20^\circ$  wird dieser hellrot. Beim Umkristallisieren aus Dichlormethan fallen dunkelrote Kristallnadeln an (Ausbeute 70%). Der Komplex ist gut löslich in Aceton, Chloroform und Dichlormethan, etwas in Äthanol.

#### *trans*-TBA $[\text{OsJ}_4(\text{CO})_2]$

Wie bei der Darstellung von *trans*-TBA  $[\text{OsBr}_4(\text{CO})_2]$  leitet man in eine Lösung von 200 mg  $\text{K}_2[\text{OsJ}_6]$  in 20 ml Aceton 3 Std. CO ein. Der grüne Niederschlag ergibt nach dem Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tiefgrüne, glänzende Plätt-

chen, die gut löslich sind in Aceton, Dichlormethan, Chloroform und Dimethylformamid, etwas in Äthanol (Ausbeute 80%).

*trans-TBA<sub>2</sub>[OsJ<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>]*

Zu 100 mg *trans*-TBA[OsJ<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>], gelöst in 5 ml Aceton, gibt man tropfenweise eine 0.1 N alkoholische KOH-Lösung, bis die vorher tiefgrüne Lösung gelbgrün geworden ist. Nach Zugabe von etwas TBAJ wird durch Zusetzen von 20 ml Wasser ein gelbgrüner Niederschlag erhalten, der zuerst mit Wasser, dann mit Äther gewaschen und im Vakuum bei 20° getrocknet wird. Das Produkt weist etwa die gleichen Lösungseigenschaften auf wie die Ausgangsverbindung (Ausbeute 60%).

*trans-Cs<sub>2</sub>[OsJ<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>]*

*trans*-TBA<sub>2</sub>[OsJ<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>] wird in Äthanol gelöst und das Cs-Salz durch Zugabe von Cäsiumacetat ausgefällt. Das so erhaltene gelbgrüne Komplexsalz ist in den gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich, in Wasser ist es etwas löslich.

*trans-TBA<sub>2</sub>[OsBr<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>]*

Wie bei der Darstellung von *trans*-TBA<sub>2</sub>[OsJ<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>] wird *trans*-TBA[OsBr<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>] mit OH<sup>-</sup> umgesetzt. Die Farbe der Lösung ändert sich dabei von rot nach gelb. Das Reaktionsprodukt fällt als gelber Niederschlag an. Die Ausbeuten liegen bei 30-40%. An der Luft wird dieser Komplex nach einigen Tagen wieder zum roten Ausgangsprodukt oxidiert.

*mer-TBA[OsJ<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>]*

In eine Suspension von 200 mg K<sub>2</sub>[OsJ<sub>6</sub>] in 50 ml Äthanol wird bei Kochen unter Rückfluss 48 Std. CO eingeleitet. Nach einigen Stunden hat sich eine klare tiefgrüne Lösung gebildet, die schliesslich gelbbraun wird. Gefällt wird mit TBAJ unter Zusatz von 50 ml Wasser, wobei sich ein gelbbrauner Niederschlag von *mer*-TBA[OsJ<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>] ergibt. Das Löslichkeitsverhalten ist ähnlich wie bei anderen TBA-Salzen.

*Analysen*

In allen Komplexen werden Osmium photometrisch als [OsBr<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> [9] und die Halogenide durch Titration mit AgNO<sub>3</sub> [10] bestimmt. Die C, H, N,-Analysen wurden nach der in [11] beschriebenen Methode durchgeführt. Die gefundenen und berechneten Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

**Dank**

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie für die Unterstützung unserer Arbeit.

**Literatur**

- 1 M.J. Cleare und W.P. Griffith, J. Chem. Soc. A, (1969) 372.

- 2 M.J. Cleare und W.P. Griffith, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2788.
- 3 M. Freni, P. Romiti, V. Valentini und P. Fantucci, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34 (1972) 1195.
- 4 W. Preetz und H.J. Walter, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 402 (1973) 169.
- 5 M. Pankowski und M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 393.
- 6 W. Preetz und H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 7 S.B. Piepho, W.H. Inskip, P.N. Schatz, W. Preetz und H. Homborg, *Mol. Phys.*, im Druck.
- 8 J.E. Fergusson und P.F. Heveldt, *Aust. J. Chem.*, 27 (1974) 661.
- 9 W. Preetz und H.L. Pfeiffer, *Z. Anal. Chem.*, 247 (1969) 37.
- 10 H. Scheepker, Dissertation, Kiel 1974, unveröffentlicht.
- 11 W. Walsch, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2314.