

DARSTELLUNG VON *cis*-TETRAHALOGENODICARBONYLOSMATEN(II) DURCH DECARBONYLIERUNG UNGESÄTTIGTER ALKOHOLE

F.H. JOHANNSEN, W. PREETZ* und A. SCHEFFLER

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

(Eingegangen den 10. Juli 1975)

Summary

The reaction of hexahaloosmates(IV) with various unsaturated alcohols produces the mononuclear *cis*-dicarbonyls $[\text{OsX}_4(\text{CO})_2]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) of divalent osmium. The complexes are isolated preferably as tetraethylammonium salts, and are characterized by IR and Raman spectra, while the vibrations are assigned. The dependence of force-constants of the C—O-bond calculated by the Cotton—Kraihanzel method on halides and the cation as well as the correlation with the bond-angles between the CO-groups are discussed.

Zusammenfassung

Die Reaktion von Hexahalogenoosmaten(IV) mit verschiedenen ungesättigten Alkoholen führt zu den einkernigen *cis*-Dicarbonylen $[\text{OsX}_4(\text{CO})_2]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) des zweiwertigen Osmiums. Die am besten als Tetraäthylammoniumsalze zu isolierenden Komplexe werden durch IR- und Raman-Spektren charakterisiert und die Schwingungen zugeordnet. Die Abhängigkeit der nach der Cotton—Kraihanzel Methode berechneten Kraftkonstanten der C—O-Bindung vom Halogenid und dem jeweiligen Kation sowie der Zusammenhang mit den Bindungswinkeln zwischen den CO-Gruppen wird diskutiert.

Einleitung

Bei der Umsetzung von Hexahalogenoosmaten(IV) mit Allylalkohol (Propen-2-ol-1) entstehen im Gegensatz zum Palladium [1] keine stabilen Osmium-Allyl-Verbindungen, sondern nach langen Reaktionszeiten bilden sich Carbonylkomplexe. Ein ähnliches Verhalten wird von phosphinsubstituierten Platinelementkomplexen mit gesättigten [2-9] und ungesättigten Alkoholen [9-11] beschrieben. Das Zentralion bildet bei diesen Reaktionen meist Hydrido- und Carbonyl-

komplexe, während der Alkohol sich hauptsächlich zu Alkan, Alken und Aldehyd umsetzt.

Wir waren besonders an der Darstellung reiner Halogenocarbonylosmate interessiert und konnten aus Hexahalogenoosmaten(IV) durch Decarbonylierung ungesättigter Alkohole *cis*-Dicarbonyle $[\text{OsX}_4(\text{CO})_2]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) als Tetraäthylammoniumsalze (TÄA^+) in hoher Reinheit und guten Ausbeuten isolieren. Die entsprechenden Cäsiumsalze wurden zwar bereits früher bei Umsetzungen mit Ameisensäure gewonnen [12], sie fallen aber bei Befolgung der Arbeitsvorschriften als Gemisch von Ausgangsprodukt, Mono-, Di- und Tricarbonyl an, und die zeitraubenden Reinigungsoperationen ergeben nur geringe Ausbeuten. Die durch Umlagerung im Festkörper aus den stereoisomeren *trans*-Dicarbonylen erhältlichen Tetrabutylammoniumsalze *cis*-(TBA) $_2[\text{OsX}_4(\text{CO})_2]$ wurden von uns vor kurzem beschrieben [13].

Zur Charakterisierung der Carbonylkomplexe eignen sich die Raman- und besonders die IR-Spektren. Die Literaturangaben beziehen sich meistens nur auf die $\nu(\text{CO})$ -Banden [14,18]. Dagegen sind vollständige Zuordnungen aller Schwingungen selten [12,14-16], und zudem teilweise widersprüchlich. Eine Darstellung der Normalschwingungen für den Komplextyp *cis*- $[\text{MX}_4(\text{N}_2)_2]$ findet sich in [17].

Die Kraftkonstanten der C—O-Bindung werden nach der CK-(Cotton—Kraihanzel)Methode [18] berechnet. Die Bindungswinkel zwischen den CO-Gruppen lassen sich aus den relativen IR-Intensitäten nach einem in [19,20] beschriebenen Verfahren bestimmen.

Ergebnisse und Diskussion

Reaktionen mit verschiedenen Alkoholen

Die Umsetzung gesättigter Alkohole mit den Hexahalogenoosmaten(IV) ergibt in keinem Fall, auch nicht mit $\text{K}_2[\text{OsJ}_6]$, der reaktivsten dieser Verbindungen, Carbonylkomplexe. Bei Gegenwart von OH^- -Ionen scheiden sich schwarze, nicht näher untersuchte Niederschläge ab. Reine *cis*-Dicarbonyle lassen sich dagegen bei der Behandlung aller Hexahalogenoosmate(IV) mit Allylalkohol, Buten-3-ol-2 und *cis*-Buten-2-diol-1,4 als *cis*-(TÄA) $_2[\text{OsX}_4(\text{CO})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) isolieren. Am besten verläuft die Reaktion mit Allylalkohol, während bei den beiden anderen Alkoholen beträchtliche Mengen schwerflüchtiger, harzartiger Produkte anfallen, die die Aufarbeitung erschweren und die Ausbeute verringern. Mit Propargylalkohol (Propin-2-ol-1) werden keine Carbonyle, sondern überwiegend braune Alkoholatverbindungen erhalten.

Da offensichtlich nur mit Alkoholen, die olefinische Doppelbindungen enthalten, die gewünschten Carbonyle entstehen, ist zumindest die intermediäre Bildung von Allylkomplexen anzunehmen. Eingehende Untersuchungen zum Mechanismus wurden von Emery et al. [10] angestellt. Interessant ist, dass sich bei der Behandlung von $\text{K}_2[\text{OsJ}_6]$ mit 1,5-Cyclooctadien in Isoamylalkohol neben anderen Produkten in geringen Mengen auch *cis*-Dicarbonylkomplexe IR-spektroskopisch nachweisen lassen [22].

Darstellungsverfahren

Zur Darstellung der *cis*-Dicarbonyle werden die Hexahalogenoosmate(IV)

entsprechend ihrer kinetischen Stabilität mehrere Tage in Allylalkohol unter Rückfluss gekocht. In den ersten ein bis zwei Stunden ist eine lebhafte Gasentwicklung (Äthan, Äthen, Propen) [9] zu beobachten. Die optimalen Reaktionszeiten zur Gewinnung der gewünschten *cis*-Dicarbonyl werden durch hochspannungsoptische Untersuchung [21] wässriger Extrakte ermittelt, die in regelmässigen Abständen den Reaktionslösungen entnommen werden.

Zur Aufarbeitung werden die eingeeengten Lösungen mit Äthanol aufgenommen und nach Zugabe der entsprechenden Tetraäthylammoniumhalogenide einige Minuten am Rückfluss gekocht. Dabei werden eventuell vorhandene Hydrid- und Alkoholatliganden gegen das Halogenid ausgetauscht. Das jeweilige, in Äthanol relativ schwerlösliche *cis*-(TAA)₂[OsX₄(CO)₂] fällt bereits während des Kochens in feinkristalliner Form aus. Die Löslichkeit der *cis*-Dicarbonyl in organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Aceton oder Äthanol ist gering. Relativ am besten löst sich die Jodo-Verbindung, während in Wasser die Löslichkeit vom Jodo- zum Chloro-Komplex stark zunimmt.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit Beckman-Geräten im Bereich 400-4000 cm⁻¹ (IR 9) an KBr-Presslingen und bei 33-800 cm⁻¹ (IR 11) an Nujol-Verreibungen auf Polyäthylenscheiben bei Raumtemperatur. Die Raman-Spektren wurden an KBr-Presslingen bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs nach einem in [23] beschriebenen Verfahren mit einem Cary 82 mit Argon-Laser (514.5 nm) aufgenommen.

Theoretisch sind für *cis*-[OsX₄(CO)₂]²⁻ (C_{2v}) 21 Normalschwingungen zu erwarten: 8A₁ + 3A₂ + 4B₁ + 6B₂. Davon sind die A₂-Schwingungen nur Ramanaktiv. Alle übrigen können im IR- und Raman-Spektrum auftreten. Die tatsächlich zu beobachtende Anzahl der Banden ist allerdings geringer, weil alle Deformationsschwingungen, an denen die Halogenliganden beteiligt sind, bei sehr niedrigen Wellenzahlen liegen und oft so geringe Intensität besitzen, dass sie im Spektrum nicht sicher zu erkennen sind. Die Zuordnung, Tab. 1, wird daher auf die ν(C—O)-, δ(Os—CO)-, ν(Os—C)- und ν(Os—X)-Schwingungen beschränkt. Sie treten jeweils als Gruppen in charakteristischen Frequenzbereichen auf. Die Unterscheidung zwischen den A- bzw. B-Schwingungsrassen wird erleichtert durch das inverse Verhalten der Intensitäten; erstere sind schwach im IR- aber stark im Raman-Spektrum, die B-Schwingungen verhalten sich umgekehrt. Die Numerierung der Schwingungen erfolgt gemäss [17].

Die IR-Spektren der Chloro-, Bromo- und Jodokomplexe sind bis auf den Bereich der Osmium-Halogen-Schwingungen und geringe Verschiebungen einiger Banden nahezu identisch, Fig. 1-3. Abgesehen von einigen Änderungen in den relativen Intensitäten gilt das auch für die Raman-Spektren.

Die CO-Valenzschwingungen sind im IR-Spektrum besonders intensiv. Die symmetrische A₁-Schwingung (ν₁) steigt vom Chloro- zum Jodokomplex um 5 cm⁻¹, die B₂ (ν₁₆) um 21 cm⁻¹ an, Tab. 1. Daraus folgt eine geringe Zunahme der nach der CK-Methode [18] berechneten Valenzkraftkonstanten *k* um 0.2 mdyn/Å, und eine Abnahme der Wechselwirkungskonstanten *k*₂ um 0.12 mdyn/Å, Tab. 2. Der Grund dafür ist die zum Jodid hin zunehmende Tendenz zur π-Rückbindung, die eine Erniedrigung der Elektronendichte am Zentralion bewirkt. In dem Masse, wie dadurch die konkurrierende π-Rückbindung zu den

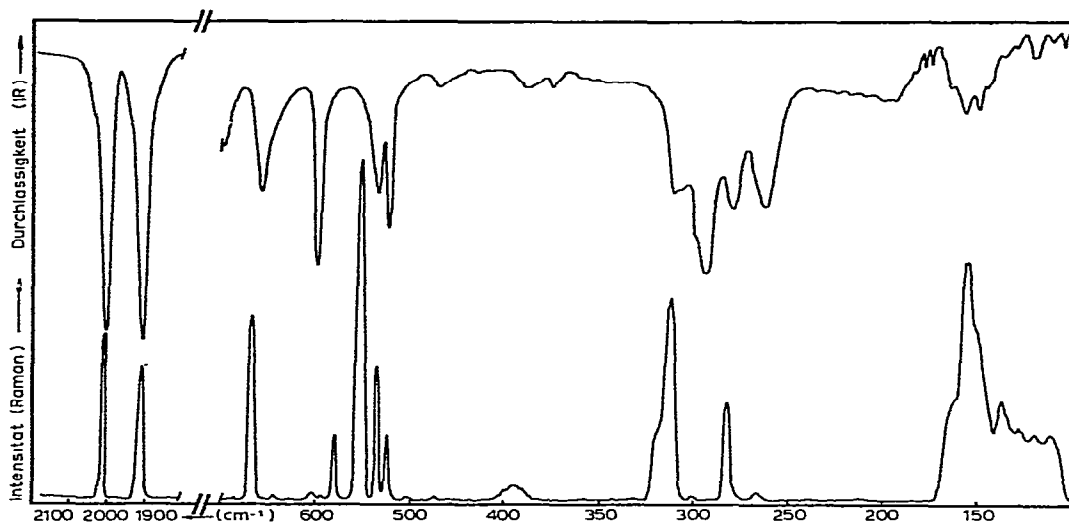


Fig. 1. IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von $\text{cis}-(\text{TAA})_2[\text{OsCl}_4(\text{CO})_2]$.

Carbonylgruppen geschwächt wird, nimmt die Festigkeit der CO-Bindung zu.

Auch der Einfluss verschiedener Kationen auf die $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Schwingungen erklärt sich aus deren empfindlichem Ansprechen auf geringe elektronische Veränderungen am Zentralion. Nach Tab. 2 sind die CO-Kraftkonstanten bei den Cs-Komplexen am grössten. Das verglichen mit TAA^+ und TBA^+ kleinere Cs^+ besitzt die höchste Ladungsdichte und damit die stärkste elektronenziehende Wirkung. Es sei jedoch vermerkt, dass es sich bei der CK-Methode um eine Näherung handelt und Messungenauigkeiten von etwa $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ in die Rechnung

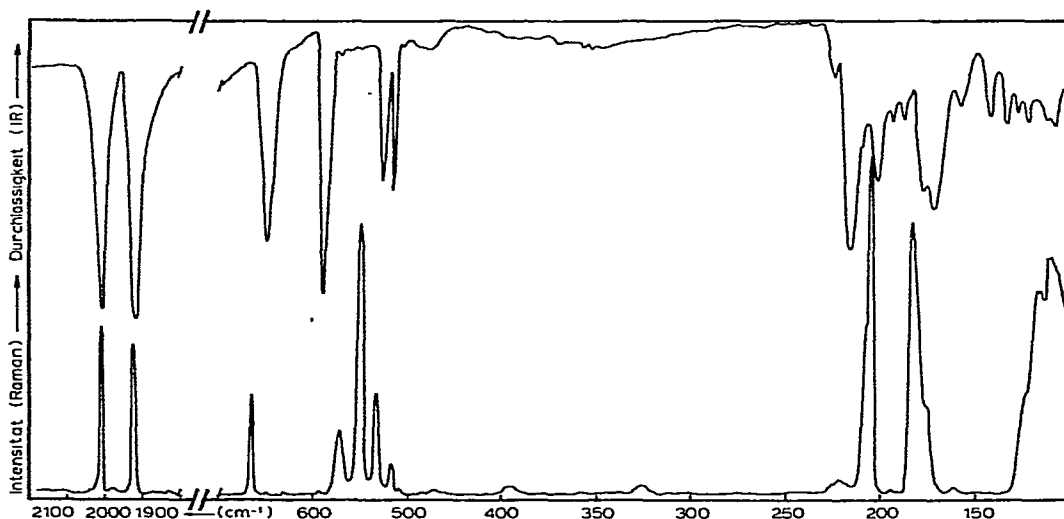


Fig. 2. IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von $\text{cis}-(\text{TAA})_2[\text{OsBr}_4(\text{CO})_2]$.

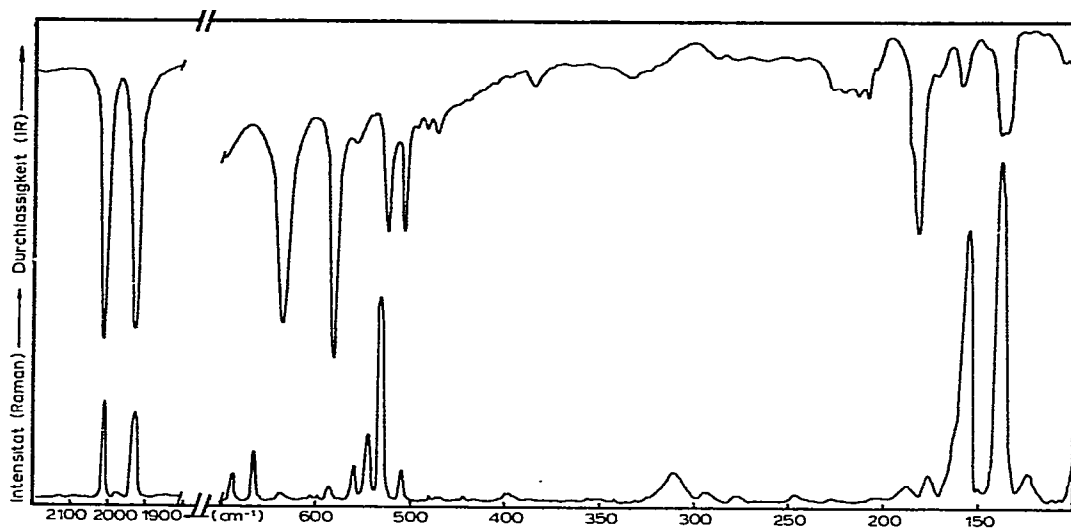


Fig. 3. IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von $\text{cis}-(\text{TAA})_2[\text{OsJ}_4(\text{CO})_2]$.

eingehen. Ausserdem sind die so berechneten Kraftkonstanten keine absoluten Werte und erlauben deswegen nur einen Vergleich unter ähnlichen Verbindungen. Aus den relativen IR-Intensitäten der $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Banden lässt sich nach [19,20] der Winkel zwischen den beiden *cis*-ständigen CO-Gruppen berechnen. Er liegt für die TAA-Salze bei 96° , Tab. 2. Die geringfügige Vergrösserung des Winkels vom Chloro- zum Jodokomplex steht trotz vieler unberücksichtigt gebliebener Faktoren mit den in dieser Reihe abnehmenden Wechselwirkungskraftkonstanten in Einklang. Die an den CO-Gruppen steigende positive Partialladung verstärkt die gegenseitige Abstossung.

Über die Zuordnung von $\nu(\text{Os}-\text{C})$ und $\delta(\text{Os}-\text{CO})$ liegen unterschiedliche Meinungen vor [12,16]. Nach dem Vergleich der IR- und Raman-Spektren vieler ähnlicher Carbonylkomplexe liegen die Valenz- und Deformationsschwingungen zwar nahe beieinander, die Separierung in zwei Bereiche scheint aber möglich zu sein. Wir ordnen daher gemäss [16] die Banden oberhalb 540 cm^{-1} den $\delta(\text{Os}-\text{CO})$ - und darunter den $\nu(\text{Os}-\text{C})$ -Schwingungen zu.

Die $\delta(\text{Os}-\text{CO})$ -Schwingungen sind theoretisch alle Raman- und mit Ausnahme der Rasse A_2 (ν_9) auch IR-aktiv. Tatsächlich findet man jedoch jeweils nur zwei intensive Banden, nämlich im Raman-Spektrum die sehr starke A_1 (ν_2) und schon deutlich schwächer A_2 (ν_9); im IR-Spektrum B_1 (ν_{12}) und B_2 (ν_{17}). Dieses inverse Verhalten der Intensitäten von A - und B -Schwingungsrasen im Raman- und IR-Spektrum ist auffällig und charakteristisch. Lediglich die B_1 -Schwingung (ν_{12}) ist auch im Raman-Spektrum noch erkennbar. Die Messung des Depolarisationsgrades der Raman-Banden scheiterte, weil kein Lösungsmittel mit hinreichend hohem Lösungsvermögen gefunden wurde, das nicht gleichzeitig die Komplexsphäre angreift. Die Unterscheidung zwischen A_1 und A_2 bzw. B_1 und B_2 wurde daher auf Grund der relativen Intensitätsverhältnisse getroffen. Entsprechende Überlegungen gelten für die Zuordnung der $\nu(\text{Os}-\text{C})$ -Schwingungen. Die bei höheren Wellenzahlen liegende Bande ist in den Raman-Spektren deut-

TABELLE 1

IR- UND RAMAN-DATEN FÜR $cis\text{-}(T\ddot{A}A)_2[OsX_4(CO)_2]$ ($X = Cl, Br, J$) (IR-Intensitäten: s, stark; m, mittel; w, schwach; v, sehr; (sh), Schulter; Raman-Intensitäten: relativ zur stärksten Bande = 10)

	$\nu(C-O)$		$\delta(Os-CO)$		$\nu(Os-C)$			$\nu(Os-X)$				
	A_1 ν_1	B_2 ν_{16}	A_1 ν_2	A_2 ν_9	B_1 ν_{12}	B_2 ν_{17}	A_1 ν_3	B_2 ν_{18}	A_1 ν_4	A_1 ν_5	B_1 ν_{13}	B_2 ν_{19}
$X = Cl$												
IR 9 (KBr)	2003 _{vs}	1905 _{vs}			600 _m	659 _w	535 _w	524 _m				
IR 11 (Nujol)					600 _s	658 _m	534 _m	523 _s	311 _m	280 _m	294 _s	282 _m
Raman (KBr)	2003(5)	1908(4)	552(10)	580(2)	604(½)		536(4)	525(2)	312(6)	282(3)	300(½)	266(½)
$X = Br$												
IR 9 (KBr)	2008 _{vs}	1918 _{vs}			589 _m	648 _m	628 _w	515 _m				
IR 11 (Nujol)					588 _{vs}	648 _s	526 _m	514 _m	203 _m	178 _m	217 _s	173 _m
Raman (KBr)	2009(5)	1925(5)	548(8)	571(2)	595(½)		533(3)	517(1)	205(10)	183(8)	221(½)	176(sh)
$X = J$												
IR 9 (KBr)	2008 _{vs}	1926 _{vs}			580 _s	632 _m	524 _w	508 _w				
IR 11 (Nujol)					580 _{vs}	633 _s	524 _m	506 _m	159 _w	138(sh)	182 _s	135 _m
Raman (KBr)	2008(3)	1928(3)	544(2)	559(1)	584(½)		530(6)	508(1)	155(8)	138(10)	186(½)	

TABELLE 2

CO-VALENZSCHWINGUNGEN A_1 UND B_2 , VALENZKRAFTKONSTANTEN k , WECHSELWIRKUNGSKONSTANTEN k_i UND BINDUNGSWINKEL ZWISCHEN DEN CO-GRUPPEN VON *cis*- $M_2[OsX_4(CO)_2]$

M	X	A_1 (cm^{-1})	B_2 (cm^{-1})	k (mdyn/Å)	k_i (mdyn/Å)	Winkel ($^\circ$)
Cs	Cl	2015	1912	15.58	0.82	
Cs	Br	2010	1920	15.60	0.71	
Cs	J	2008	1927	15.64	0.64	
TAA	Cl	2003	1905	15.43	0.77	95.9
TAA	Br	2008	1918	15.57	0.71	96.1
TAA	J	2008	1926	15.63	0.65	97.2
TBA	Br	2005	1910	15.48	0.75	
TBA	J	2003	1922	15.56	0.64	

lich stärker und demnach von der Rasse A_1 (ν_3), bei der darunterliegenden, im IR starken Bande handelt es sich um B_2 (ν_{18}). Die vom Chloro- zum Jodokomplex hin zunehmende Schwächung der Os—C-Bindung kommt sowohl in der Abnahme der $\nu(Os—C)$ als auch der $\delta(Os—CO)$ -Frequenzen um 10-20 cm^{-1} zum Ausdruck.

Die Os—X-Valenzschwingungen liegen in charakteristischen Frequenzbereichen, nämlich für X = Cl: 262-312 cm^{-1} , X = Br: 173-221 cm^{-1} , X = J: 135-186 cm^{-1} . Sie lassen sich, je nachdem, ob die Halogene *trans*-ständig zueinander bzw. gegenüber einem CO-Liganden angeordnet sind, in zwei Gruppen unterteilen, nämlich A_1 (ν_4) und B_1 (ν_{13}) bzw. A_1 (ν_5) und B_2 (ν_{19}). Der grosse statische *trans*-Effekt der Carbonylgruppe bewirkt nämlich eine Schwächung der gegenüberliegenden Os—X-Bindung. Die Os—X-Valenzschwingung aus X—Os—CO-Gruppierungen ist daher gegenüber denen von X—Os—X-Achsen nach kleineren Wellenzahlen verschoben. Aus diesen Überlegungen sowie den relativen IR- und Raman-Intensitäten ergibt sich die in Tab. 1 getroffene Zuordnung.

Die in den Ramanspektren der Fig. 1-3 auftretenden relativ intensiven Banden im Bereich von 660-700 cm^{-1} werden von dem Tetraäthylammoniumion hervorgerufen.

Experimentelles

cis-(TAA)₂[OsX₄(CO)₂]

500 mg Na₂[OsCl₆] bzw. K₂[OsBr₆] bzw. K₂[OsJ₆] werden in 100 ml Allylalkohol unter Rückfluss 7 bzw. 5 bzw. 3 Tage gekocht. Nach möglichst weit-

TABELLE 3

ANALYSENERGEBNISSE (%)

	Halogen		Osmium	
	gef.	(ber.)	gef.	(ber.)
<i>cis</i> -(TAA) ₂ [OsCl ₄ (CO) ₂]	20.6	(21.87)	28.8	(29.33)
<i>cis</i> -(TAA) ₂ [OsBr ₄ (CO) ₂]	38.5	(38.68)	22.3	(23.02)
<i>cis</i> -(TAA) ₂ [OsJ ₄ (CO) ₂]	49.3	(50.04)	18.7	(18.75)

gehendem Einengen der braunen Lösungen durch Gefriertrocknung verbleibt ein sirupöser Rückstand. Er wird in 5-10 ml Äthanol aufgenommen und zusammen mit 500 mg des entsprechenden Tetraäthylammoniumhalogenids 15 Min. am Rückfluss gekocht. Bereits beim Sieden, verstärkt beim Abkühlen der Lösung, fällt *cis*-(TAA)₂[OsX₄(CO)₂] (X = Cl: hellgelb, X = Br: gelb und X = J: gelbgrün) feinkristallin aus. Das Produkt wird mehrmals mit Äthanol, dann mit Äther gewaschen und im Vakuum bei 20°C getrocknet. Bei Bedarf kann aus Alkohol unter Zusatz von etwas (TAA)X umgefällt werden. Die Ausbeuten liegen bei 70% der Theorie. Die Analysen wurden, wie in [13] beschrieben, durchgeführt (Tab. 3).

Dank

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

Literatur

- 1 J. Smidt und W. Hafner, *Angew. Chem.*, **71** (1959) 284.
- 2 J. Chatt und B.L. Shaw, *Chem. Ind.*, (1960) 931.
- 3 J. Chatt und B.L. Shaw, *Chem. Ind.*, (1961) 290.
- 4 L. Vaska, *Chem. Ind.*, (1961) 1402.
- 5 L. Vaska und J.W. DiLuzio, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83** (1961) 1262.
- 6 L. Vaska und J.W. DiLuzio, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83** (1961) 2784.
- 7 R.H. Prince und K.A. Rospin, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1966) 156.
- 8 L. Vaska, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86** (1964) 1943.
- 9 J. Chatt, B.L. Shaw und A.E. Field, *J. Chem. Soc.*, (1964) 3466.
- 10 A. Emery, A.C. Oehlschlager und A.M. Unrau, *Tetrahedron Lett.*, **50** (1970) 4401.
- 11 J.K. Nicholson und B.L. Shaw, *Proc. Chem. Soc.*, (1963) 282.
- 12 M.J. Cleare und W.P. Griffith, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 372.
- 13 W. Preetz und F.H. Johannsen, *J. Organometal. Chem.*, **86** (1975) 397.
- 14 D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, E. Arnold (Publishers) Ltd., London, 1967.
- 15 D.M. Adams, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1771.
- 16 A.R. Manning, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1670.
- 17 M.W. Bee, S.F.A. Kettle und D.B. Powell, *Spectrochim. Acta*, **30 A** (1974) 1637.
- 18 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84** (1962) 4432.
- 19 W. Beck, A. Melnikoff und R. Stahl, *Angew. Chem.*, **77** (1965) 719.
- 20 W. Beck, A. Melnikoff und R. Stahl, *Chem. Ber.*, **99** (1966) 3721.
- 21 W. Preetz, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **11** (1969) 375.
- 22 A. Scheffler, Kiel 1974, unveröffentlicht.
- 23 H. Homborg und W. Preetz, *Spectrochim. Acta*, im Druck.