

Journal of Organometallic Chemistry, 152 (1978) 111–116
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON HALOGENOAMMINDICARBONYLOSMIUM(II)-KOMPLEXEN

H.-Chr. FRICKENSCHMIDT und W. PREETZ *

*Institut für anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität, 23 Kiel 1, Olshausenstr.
 40–60 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 8. Dezember 1977)

Summary

Haloamminedicarbonylosmium(II) complexes are formed by the reaction of *cis*-[OsX₄(CO)₂]²⁻ (X = Cl, Br, I) with liquid NH₃, or of *cis*-[Os(NH₃)₄(CO)₂]X₂ with HX, and can be isolated as intermediates. Due to the different *trans*-effects the ligand exchange proceeds stereospecifically giving two isomers of *cis*-[OsCl₂(NH₃)₂(CO)₂], which can be separated by thin layer chromatography. The *fac*- and *mer*-forms of [OsX(NH₃)₃(CO)₂]⁺ and [OsX₃(NH₃)(CO)₂]⁻ are detected by electrophoresis. By oxidative ligand exchange of *fac*-[OsI(NH₃)₃(CO)₂]⁺ the corresponding chloro and bromo compounds are formed in good yield.

Zusammenfassung

Bei der Reaktion von *cis*-[OsX₄(CO)₂]²⁻ (X = Cl, Br, J) mit flüssigem NH₃ oder von *cis*-[Os(NH₃)₄(CO)₂]X₂ mit HX bilden sich neue Halogenoamminedicarbonylosmium(II)-Komplexe als isolierbare Zwischenprodukte. Wegen des unterschiedlichen *trans*-Effekts verläuft der Ligandenaustausch stereospezifisch, so dass von *cis*-[OsCl₂(NH₃)₂(CO)₂] zwei Isomere erhalten werden, die sich dünn-schichtchromatographisch trennen lassen. Für [OsX(NH₃)₃(CO)₂]⁺ und [OsX₃(NH₃)(CO)₂]⁻ werden elektrophoretisch jeweils die *fac*- und *mer*-Form nachgewiesen. Aus *fac*-[OsJ(NH₃)₃(CO)₂]⁺ entstehen durch oxidativen Ligandenaustausch in guter Ausbeute die entsprechenden Chloro- und Bromo-Verbindungen.

Einleitung

In der vorangehenden Arbeit [1] wurde gezeigt, dass sich in *cis*-Tetrahalogeno-dicarbonylosmiden(II) mit flüssigem Ammoniak im überkritischen Bereich bei 170°C die Halogenliganden durch NH₃ substituieren lassen. Die sehr stabile Anordnung der nachbarständigen CO-Gruppen bleibt dabei erhalten, so dass sich *cis*-[Os(NH₃)₄(CO)₂]²⁺ bildet. Der unter milderen Reaktionsbedingungen schrittweise verlaufende Ligandenaustausch ermöglicht es, Zwischenstufen abzufangen

und in präparativen Mengen zu isolieren. Die Reaktionen lassen sich wegen des unterschiedlichen *trans*-Effekts, der für die beteiligten Liganden in der Reihenfolge $\text{CO} \gg \text{J}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_3$ abnimmt, stereospezifisch durchführen, so dass es gelingt, von $[\text{OsCl}_2(\text{NH}_3)_2(\text{CO})_2]$ zwei isomere Formen zu isolieren, nämlich *trans*-Dichloro-*cis*-diammin-*cis*-dicarbonylosmium(II), $[\text{OsCl}_2^*(\text{NH}_3)_2(\text{CO})_2]$ und *cis*-Dichloro-*trans*-diammin-*cis*-dicarbonylosmium(II), $[\text{OsCl}_2(\text{NH}_3)_2^*(\text{CO})_2]$ (* kennzeichnet Paare *trans*-ständiger Liganden). Bisher war nur ein Amminkomplex dieses Typs bekannt [2].

Von den Gemischtligandkomplexen $[\text{OsX}(\text{NH}_3)_3(\text{CO})_2]^+$ bzw. $[\text{OsX}_3(\text{NH}_3)_2(\text{CO})_2]^-$ liessen sich die *fac*- bzw. *mer*-Form herstellen oder zumindest qualitativ nachweisen. Die Strukturisomeren unterscheiden sich in ihren Eigenschaften.

Ergebnisse und Diskussion

Stereospezifische Substitutionsreaktionen

Der Ablauf der schrittweisen und stereospezifischen Ligandensubstitution einerseits bei Umsetzung von $\text{cis}-[\text{OsX}_4(\text{CO})_2]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) mit fl. NH_3 andererseits beim Behandeln von $\text{cis}-[\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{CO})_2]^{2+}$ mit HX ist schematisch in Fig. 1 wiedergegeben. Der grosse *trans*-Effekt der beiden nachbarständigen CO-Gruppen bewirkt eine starke Lockerung der Bindung der gegenüberstehenden Liganden, so dass diese in jedem Fall zuerst ausgetauscht werden. Die symmetrisch koordinierte Oktaederachse verhält sich als kinetische Barriere, wenn man von dem Dijodokomplex absieht, in dem wegen des grösseren π -*trans*-Effekts von J^- eine Eigenlockerung auftritt. Das ermöglicht die gezielte Darstellung der Neutralkomplexe des Typs $\text{cis}-[\text{OsX}_2(\text{NH}_3)_2(\text{CO})_2]$, entweder mit einer $\text{X}-\text{Os}-\text{X}$ - oder der $\text{H}_3\text{N}-\text{Os}-\text{NH}_3$ -Achse.

Für die Komplexsalze $\text{cis}-\text{M}_2[\text{OsX}_4(\text{CO})_2]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}, \text{TEA} = \text{Tetraäthylammonium}$) ist fl. Ammoniak sowohl Lösungsmittel als auch Reaktionspartner,

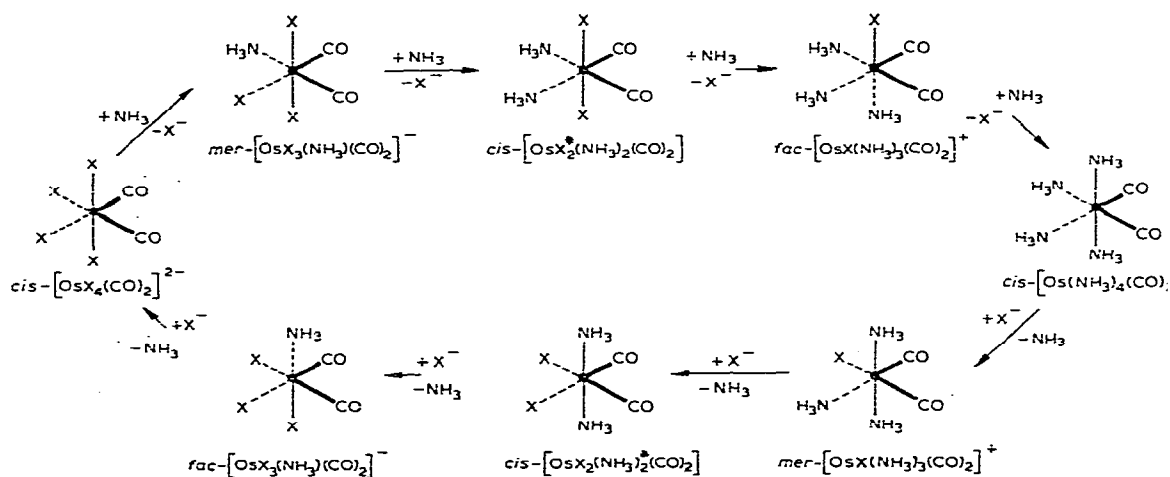


Fig. 1. Sukzessive Substitution von X^- in $\text{cis}-[\text{OsX}_4(\text{CO})_2]^{2-}$ durch NH_3 bzw. von NH_3 in $\text{cis}-[\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{CO})_2]^{2+}$ durch X^- (kurzer Pfeil entspricht kleiner, langer Pfeil grosser Reaktionsgeschwindigkeit; — durch *trans*-Effekt gefestigte Bindung, - - - - durch *trans*-Effekt gelockerte Bindung).

und durch Anwendung in wasserfreier Form sind Hydrolysevorgänge ausgeschlossen [3]. Beim Erwärmen der in Bombenrohre eingeschmolzenen Mischungen auf Raumtemperatur lösen sich die drei Tetrahalogenocarbonyle mit vom Chloro- zum Jodokomplex hin zunehmend gelber Farbe. Die schwach gelben Lösungen der Chloro- und Bromoverbindung verändern sich bei Raumtemperatur über Monate und bis zu 100°C innerhalb einiger Tage nicht mehr. In den nach Abdampfen des NH₃ verbleibenden hellgelben Rückständen liegen nur die Neutralkomplexe [OsCl₂*(NH₃)₂(CO)₂] und [OsBr₂*(NH₃)₂(CO)₂] vor, die im elektrischen Feld nicht wandern und sich bei der Dünnschichtchromatographie an Kieselgelplatten einheitlich verhalten. Werden die Lösungen längere Zeit auf 100–150°C erhitzt, so findet man elektrophoretisch neben den Neutralkomplexen auch *fac*-[OsX(NH₃)₃(CO)₂]⁺ und *cis*-[Os(NH₃)₄(CO)₂]²⁺. Der vollständige Umsatz zum Tetrammin wird erst bei der überkritischen Temperatur von 170°C erreicht [1].

cis-(TEA)₂[OsJ₄(CO)₂] ergibt mit fl. NH₃ bei Raumtemperatur innerhalb einiger Stunden eine völlig farblose Lösung, in der ausschliesslich *fac*-[OsJ(NH₃)₃(CO)₂]⁺ vorliegt, das daraus in präparativen Mengen leicht zu isolieren ist. Die vorangehenden Zwischenprodukte lassen sich nicht nachweisen. Der verbleibende J-Ligand ist so fest gebunden, dass er sich erst im überkritischen Bereich vollständig durch NH₃ substituieren lässt.

cis-[Os(NH₃)₄(CO)₂]²⁺ ist ein kinetisch sehr stabiler Komplex, in dem selbst die durch den *trans*-Effekt von CO gelockerten NH₃-Gruppen nur sehr langsam substituiert werden. So sind nach 12-stündigem Sieden in konz. HCl erst Spuren von *mer*-[OsCl(NH₃)₃(CO)₂]⁺ zu erkennen. Nach 15-stündigem Erhitzen von *cis*-[Os(NH₃)₄(CO)₂]Cl₂ mit konz. HCl bzw. konz. HBr bei 150°C im Einschlussrohr lassen sich, wie die beiden oberen Pherogramme in Fig. 2 zeigen, nebeneinander alle denkbaren Komplexe nachweisen. Die vor allem interessierende Verbindung *cis*-[OsCl₂(NH₃)₂*(CO)₂] wird aus dem nach Abdampfen der konz. HCl verbleibenden Rückstand durch Elution mit Aceton herausgelöst. In dem durch Erhitzen des *cis*-Tetrammindicarbonyls mit konz. HJ im Einschlussrohr entstandenen Komplexgemisch ist *fac*-[OsJ₃(NH₃)(CO)₂]⁻ elektrophoretisch nicht nachweisbar, Fig. 2. Vermutlich wird diese instabile Verbindung beim Lösen in Wasser hydrolytisch zersetzt.

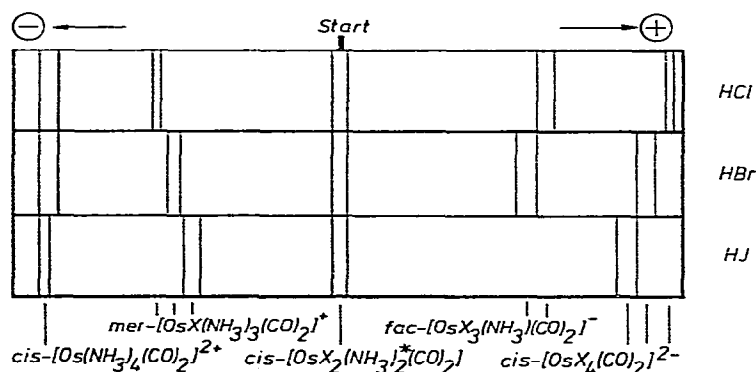


Fig. 2. Pherogramme der Produkte der Umsetzung von *cis*-[Os(NH₃)₄(CO)₂]²⁺ mit HX; X = Cl, Br, J.

Oxidativer Ligandenaustausch

cis-Tetrammindicarbonylosmium(II) ist auch gegenüber Oxidationsmitteln ausserordentlich stabil. Bei der Einwirkung von Cl₂ bzw. Br₂ in konz. HCl- bzw. konz. HBr-Lösung werden bei Raumtemperatur weder die Liganden noch das Zentralion oxidiert. Sind jedoch wie in den Bromo- bzw. Jodokomplexen leichter oxidierbare Liganden vorhanden, so lassen sich diese bereits bei niedrigen Temperaturen oxidativ durch Cl bzw. Br unter Erhaltung der Struktur ersetzen.

In eine Lösung von *cis*-[OsBr₂^{*}(NH₃)₂(CO)₂] in halbkonz. HCl wird mehrere Minuten lang Cl₂ eingeleitet. In dem nach Gefriertrocknung verbleibenden Rückstand lassen sich durch Dünnschichtchromatographie neben dem Ausgangsprodukt *cis*-[OsCl₂^{*}(NH₃)₂(CO)₂] und der halogengemischte Komplex *cis*-[Os(ClBr)^{*}(NH₃)₂(CO)₂] nachweisen. Letzterer wird säulenchromatographisch als orangegelbe Substanz in grösseren Mengen isoliert.

Bei der Substitution der *cis*-Tetrahalogenodicarbonyl erhalt man *fac*-[OsX(NH₃)₃(CO)₂]X (X = Cl, Br) als Zwischenprodukte, aber stets im Gemisch mit anderen Komplexen, von denen sie sich nur schwer trennen lassen. Zur präparativen Darstellung geht man daher besser von dem direkt zugänglichen *fac*-[OsJ(NH₃)₃(CO)₂]J aus, das sich durch Oxidation mit Cl₂ in halbkonz. HCl bzw. mit Br₂ in halbkonz. HBr quantitativ in die gewünschten Verbindungen umwandelt.

Eigenschaften der Halogenoammindicarbonylosmium(II)-Komplexe

Die neuen Verbindungen sind als feste Stoffe in neutralen und sauren Lösungen sehr stabil. Die Löslichkeit nimmt generell von den Jodo- über die Bromo- zu den Chloroverbindungen hin ab. Alle Neutralkomplexe sind gut löslich in Aceton, Essigester, Methanol, Äthanol und lösen sich mit Ausnahme von *cis*-[OsCl₂(NH₃)₂^{*}(CO)₂] schlecht in Wasser. Die Komplexe des Typs *fac*-[OsX(NH₃)₃(CO)₂]X lösen sich alle gut in Wasser und Alkohol, die Jodoverbindung auch in Aceton. Der Bromo- und Chloro-komplex sind dagegen in Aceton und Dichlormethan schwerlöslich.

Der Zersetzungspunkt für die Neutralkomplexe liegt bei 310°C, lediglich *cis*-[Os(ClBr)^{*}(NH₃)₂(CO)₂] zerfällt schon bei 280°C. Im Hochvakuum beginnen sie ab etwa 180°C zu sublimieren. In längere Zeit getemperten Proben und vor allem im Sublimat findet man dünn-schichtchromatographisch neben der Ausgangsverbindung weitere Zonen, die von den insgesamt 5 möglichen isomeren Formen dieses Komplextyps herrühren [4,5]. Da sich *cis*-[OsCl₂(NH₃)₂^{*}(CO)₂] beim Tempern und Sublimieren nicht verändert, dürften die Komplexe mit einer H₃N—Os—NH₃-Achse die thermodynamisch stabilste isomere Form sein.

Für die Komplexionen ist die abgestufte Verringerung der Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld charakteristisch, die beim Austausch von Cl gegen Br bzw. J auftritt, Fig. 2. Diese Abhängigkeit der Ionenbeweglichkeit von der Teilchenmasse ist auch bei anderen homologen Reihen beobachtet worden [6]. Stereoisomere Komplexionen, z.B. die Paare *mer*- und *fac*-[OsX(NH₃)₃(CO)₂]^{*}, besitzen die gleiche Ionenbeweglichkeit und sind elektrophoretisch nicht trennbar.

Bei der Dünnschichtchromatographie an Kieselgelplatten mit Essigester als Laufmittel ergibt sich die folgende nach fallenden R_F-Werten geordnete Reihe: *cis*-[OsCl₂(NH₃)₂^{*}(CO)₂]: 0.61 > *cis*-[OsBr₂^{*}(NH₃)₂(CO)₂]: 0.59 > *cis*-[Os(ClBr)^{*}(NH₃)₂(CO)₂]: 0.57 > *cis*-[OsCl₂^{*}(NH₃)₂(CO)₂]: 0.45. Demnach nimmt die Polarität der Komplexe in der angegebenen Reihenfolge zu [7].

Experimentelles

Hinweise zur Darstellung der Ausgangssubstanzen und zur Analyse finden sich in [8]. Die Geräte und Arbeitsweise zur elektrophoretischen Trennung sind mehrfach beschrieben worden [6,9]. Bewährt haben sich die folgenden Bedingungen: Leitelektrolyt: 0.1 M CCl_3COOH + 0.1 M CCl_3COOK , Spannung: 5000 V, Kühltemperatur: -2°C , Trenndauer: 1 Stunde. Farblose Komplexe werden nach längerem Erhitzen der Papierstreifen auf 130°C im Trockenschrank als graue Zonen sichtbar. Zur säulenchromatographischen Trennung der Neutralkomplexe eignet sich Kieselgel 60 mit Essigester als Laufmittel.

cis-[OsCl₂^{}(NH₃)₂(CO)₂]*

200 mg *cis*- $\text{Cs}_2[\text{OsCl}_2(\text{CO})_2]$ werden mit ca. 5 ml wasserfreiem fl. NH_3 in ein Bombenrohr eingeschmolzen und für 24 Stunden bei Raumtemperatur belassen. Nach dem Eindampfen der klaren gelblichen Lösung wird der Rückstand mehrfach mit einigen ml Aceton eluiert. Durch Gefriertrocknung erhält man feinkristallines *cis*- $[\text{OsCl}_2^*(\text{NH}_3)_2(\text{CO})_2]$ in 90%-iger Ausbeute. Durch Umkristallisieren aus heissem Äthanol fällt der Komplex sehr rein und in Form hellgelber Kristalle mit Kantenlängen bis zu 1 mm an. Die Analysendaten enthält Tab. 1.

cis-[OsBr₂^{}(NH₃)₂(CO)₂]*

200 mg *cis*- $(\text{TEA})_2[\text{OsBr}_2(\text{CO})_2]$ werden mit ca. 5 ml wasserfreiem fl. NH_3 in ein Bombenrohr eingeschmolzen und für 24 Std. bei Raumtemperatur belassen. Nach dem Abdampfen des NH_3 von der gelben Lösung wird aus dem Rückstand das entstandene $(\text{TEA})\text{Br}$ mit wenig Wasser extrahiert. Dabei geht von dem Komplex nur wenig in Lösung. Der sorgfältig getrocknete Rückstand wird in heissem Äthanol gelöst. Beim Abkühlen scheidet sich *cis*- $[\text{OsBr}_2^*(\text{NH}_3)_2(\text{CO})_2]$ in gelben Kristallen mit 65%iger Ausbeute ab. Die Analysendaten enthält Tab. 1.

cis-[Os(ClBr)^{}(NH₃)₂(CO)₂]*

Durch die hellgelbe Lösung von 50 mg $[\text{OsBr}_2^*(\text{NH}_3)_2(\text{CO})_2]$ in 30 ml halbkonz. HCl leitet man unter Rühren 5 Minuten einen schwachen Cl_2 -Strom. Der nach Gefriertrocknung verbleibende Rückstand wird in wenig Essigester gelöst und über eine Kieselgel-Säule mit Essigester als Elutionsmittel getrennt. Die 3 auf der Säule nur schlecht sichtbaren Zonen werden mit Hilfe eines Fraktionssammlers aufgefangen. Bei Gefriertrocknung des Eluats der 2. Zone verbleibt als orange-gelber Rückstand die Verbindung $[\text{Os}(\text{ClBr})^*(\text{NH}_3)_2(\text{CO})_2]$. Die Ausbeute beträgt etwa 30%. Die Analysendaten enthält Tab. 1.

cis-[OsCl₂(NH₃)₂^{}(CO)₂]*

100 mg *cis*- $[\text{Os}(\text{NH}_3)_2(\text{CO})_2]\text{Cl}_2$ werden mit 10 ml konz. HCl in ein dickwandiges Glasrohr eingeschmolzen und für 15 Stunden auf 150°C erhitzt. Der beim Eindampfen verbleibende Rückstand wird mit Aceton extrahiert, wobei ausser dem Neutralkomplex teilweise auch die einfach geladenen Komplexionen in Lösung gehen. Nach dem Abdampfen des Acetons werden die geladenen Komplexe mit wenig Wasser herausgelöst. *cis*- $[\text{OsCl}_2(\text{NH}_3)_2^*(\text{CO})_2]$ bleibt mit einer Ausbeute von ca. 10% zurück. Die Analysendaten enthält Tab. 1.

TABELLE 1
ANALYSENERGEBNISSE (gef. (ber.)) (%)

| | C | H | N | Os | Halogen |
|---|----------------|----------------|------------------|-----------------|--|
| <i>cis</i> -[OsCl ₂ *(NH ₃) ₂ (CO) ₂] | 7.36 (6.84) | 2.29 (1.72) | 8.46 (7.98) | 54.5 (54.16) | 20.2 (20.19) |
| <i>cis</i> -[OsCl ₂ (NH ₃) ₂ *(CO) ₂] | 7.03 (6.84) | 1.94 (1.72) | 7.98 (7.98) | 54.0 (54.16) | 20.8 (20.19) |
| <i>cis</i> -[OsBr ₂ *(NH ₃) ₂ (CO) ₂] | 5.41 (5.46) | 1.68 (1.37) | 6.19 (6.37) | 43.3 (43.21) | 36.2 (36.31) |
| <i>cis</i> -[Os(BrCl)* (NH ₃) ₂ (CO) ₂] | 6.43 (6.07) | 1.21 (1.53) | 7.04 (7.08) | 49.2 (48.10) | Br: 20.0 (20.19) Cl: 8.8 (8.96) |
| <i>fac</i> -[OsCl(NH ₃) ₃ (CO) ₂]Cl | 6.63 (6.52) | 2.75 (2.46) | 11.34 (11.41) | 50.7 (51.56) | 19.2 (19.25) |
| <i>fac</i> -[OsBr(NH ₃) ₃ (CO) ₂]Br | 5.28 (5.25) | 2.04 (1.98) | 10.16 (9.19) | 40.8 (41.60) | 34.7 (34.96) |
| <i>fac</i> -[OsJ(NH ₃) ₃ (CO) ₂]J | 4.40 (4.36) | 1.61 (1.65) | 7.35 (7.62) | 32.5 (34.51) | 45.8 (46.05) |

fac-[OsJ(NH₃)₃(CO)₂]J

200 mg *cis*-(TEA)₂[OsJ₁(CO)₂] werden mit 5 ml fl. NH₃ in ein Bombenrohr eingeschmolzen und für 24 Std. bei Raumtemperatur belassen. Die zunächst gelbe Lösung wird dabei schnell farblos. Aus dem beim Abdampfen des NH₃ verbleibenden Rückstand löst man zuerst das entstandene (TEA)J mit Dichlormethan heraus. Beim anschließenden Behandeln mit Methanol löst sich nur *fac*-[OsJ(NH₃)₃(CO)₂]J, das bei der Gefriertrocknung als farbloses Produkt mit 80% Ausbeute anfällt. In Wasser, Alkohol und Aceton ist die Substanz so gut löslich, dass sie sich daraus nicht umfällen lässt. Die Analysendaten enthält Tab. 1.

fac-[OsX(NH₃)₃(CO)₂]X (X = Cl, Br)

100 mg *fac*-[OsJ(NH₃)₃(CO)₂]J werden in 20 ml halbkonz. HCl bzw. HBr gelöst. In die Lösungen wird unter Rühren 5 Std. lang Cl₂ eingeleitet bzw. während 3 Std. tropfenweise Br₂ gegeben. Die bei der Gefriertrocknung erhaltenen Rückstände werden jeweils 3 bis 5 mal mit Dichlormethan und Aceton gewaschen und danach im Vakuumexsikkator über CaCl₂ getrocknet. Die Ausbeute für die beiden elfenbeinfarbigem Verbindungen *fac*-[OsCl(NH₃)₃(CO)₂]Cl bzw. *fac*-[OsBr(NH₃)₃(CO)₂]Br liegt bei 75%. Die Analysendaten enthält Tab. 1.

Dank

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

Literatur

- 1 H.-Chr. Frickenschmidt und W. Preetz, J. Organometal. Chem., 146 (1978) 285.
- 2 R.J. Irving, J. Chem. Soc. A, (1956) 2879.
- 3 F.H. Johannsen und W. Preetz, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 4 W. Hieber und P. John, Chem. Ber., 103 (1970) 2161.
- 5 P. John, Chem. Ber., 103 (1970) 2178.
- 6 W. Preetz und H. Homborg, Z. Anorg. Allg. Chem., 407 (1974) 1.
- 7 A. Scheffler und W. Preetz, Z. Naturforsch. B, 31 (1976) 1099.
- 8 F.H. Johannsen, W. Preetz und A. Scheffler, J. Organometal. Chem., 102 (1975) 527.
- 9 W. Preetz, Fortschr. Chem. Forsch. 11 (1969) 375.