

Journal of Organometallic Chemistry, 220 (1981) 201–210
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

HALOGENO-PYRIDIN-CARBONYL-OSMIUM-VERBINDUNGEN

III *. DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON TETRAHALOGENO-*trans*-(PYRIDINCARBONYL)-OSMATEN(III)

H.-G. GREULICH und W. PREETZ *

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

(Eingegangen den 12. Juni 1981)

Summary

By treatment of *trans*-[OsX₄(CO)₂]⁻ or [OsX₅CO]²⁻ with anhydrous pyridine in the presence of bentonite the new complexes *trans*-[OsX₄(py)CO]⁻ (X = Cl, Br, I) are formed. The $\nu(\text{CO})$ and $\nu(\text{OsC})$ shifts in the IR and Raman spectra indicate that the back donation with py is stronger compared with halides but significantly weaker in relation to CO. In the UV/VIS region of the highly resolved (10 K) electron spectra, the intense $\pi-\pi^*$ transitions of coordinated pyridine and the charge-transfer transitions from ligand levels split by spin-orbit coupling ($\pi + \sigma$) $t_{1u}(\text{X})$ and $\pi t_{2u}(\text{X})$ to $t_{2g}(\text{Os})$ are assigned. The vibrational fine structure observed for the chloro compound originates from coupling with the centrosymmetric mode of pyridine or with $\nu(\text{OsCl})$ as the progressions show. Two weak bands in the NIR region are assigned to intraconfigurational transitions within the $^2T_{2g}(O_h)$ ground term of Osmium(III), split by spin-orbit coupling and lowered symmetry (C_{4v}^*) into Γ_6 and $2 \times \Gamma_7$. This is confirmed by bands of the same frequency observed in the electronic Raman spectrum.

Zusammenfassung

Bei der Reaktion von *trans*-[OsX₄(CO)₂]⁻ oder [OsX₅CO]²⁻ mit wasserfreiem Pyridin in Gegenwart von Bentonit entstehen die neuen Komplexe des Typs *trans*-[OsX₄(py)CO]⁻ (X = Cl, Br, I). Aus Verschiebungen von $\nu(\text{CO})$ und $\nu(\text{OsC})$ in den IR- und Ramanspektren folgt, dass py besser als die Halogenide aber wesentlich schlechter als CO zur Rückbindung befähigt ist. In den bei 10 K registrierten hochaufgelösten Elektronenspektren lassen sich im UV/VIS-Bereich die intensiven $\pi-\pi^*$ -Übergänge des koordinierten Pyridins und die Charge-

* II. Mitteilung siehe Ref. 4.

Transfer-Übergänge von den durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenen Ligandenniveaus ($\pi + \sigma$) t_{1u} (X) und πt_{2u} (X) nach t_{2g} (Os) zuordnen. Im Fall des Chlorokomplexes treten Schwingungsfinestrukturen auf, die aufgrund der Sequenzen von Kopplungen mit der zentrosymmetrischen Schwingung des Pyridinringes bzw. mit $\nu(\text{OsCl})$ herrühren. Zwei schwache Absorptionen im NIR-Bereich werden als Intrakonfigurationsübergänge innerhalb des ${}^2T_{2g}(O_h)$ -Grundterms von Osmium(III) gedeutet, der durch Spin-Bahn-Kopplung und Symmetrierniedrigung (C_{4v}^*) in Γ_6 und $2 \times \Gamma_7$ aufspaltet. Diese Zuordnung wird durch das Auftreten von Banden gleicher Frequenzen im elektronischen Ramanspektrum bestätigt.

Einleitung

Oktaedrische *cis*- bzw. *trans*-Dicarbonyl-Komplexe des Osmiums unterscheiden sich erheblich in ihrem Reaktionsverhalten. Die bereits beim Erwärmen auf 120°C in den festen Komplexsalzen *trans*-(TBA)[OsX₄(CO)₂], (TBA = Tetra-butylammonium, X = Br, I) eintretende vollständige Umlagerung in die *cis*-Isomeren zeigt, dass letztere beständiger sind [1]. Diese besonders stabile Gruppierung mit nachbarständigen CO-Gruppen bleibt auch unter drastischen Reaktionsbedingungen erhalten, z.B. bei Substitutionsreaktionen in flüssigem Ammoniak und beim oxidativen Ligandenaustausch mit freien Halogenen [2]. Beim Behandeln von *cis*-[OsX₄(CO)₂]²⁻ mit Pyridin (py) entstehen die neutralen Dipyridinkomplexe [OsX₂^{*}(py)₂(CO)₂] [3] bzw. nach thermischer Umlagerung [OsX₂(py)₂^{*}(CO)₂] [4] (* = *trans*-ständige Liganden).

Die höhere Reaktivität der *trans*-Dicarbonyle ist eine Folge der schwächeren Rückbindung, da die beiden CO-Gruppen um die Elektronen der gleichen d_{π} -Metall-Bahnfunktionen konkurrieren. Ausser der Umlagerung in die *cis*-Form wird daher die leichte Abspaltbarkeit eines CO beobachtet [5]. Bei der Umsetzung vom *trans*-[OsX₄(CO)₂]⁻ mit wasserfreiem Pyridin in Gegenwart von Bentonit entstehen die bisher nicht beschriebenen Monopyridinkomplexe des Typs *trans*-[OsX₄(py)CO]⁻ (X = Cl, Br, I). Als Ausgangssubstanz eignen sich auch die Monocarbonyle [OsX₅CO]²⁻, in denen der durch den grossen *trans*-Effekt des CO gelockerte Halogenidligand durch Pyridin substituiert wird.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung und Reaktionen

Die Monopyridinkomplexe *trans*-[OsX₄(py)CO]⁻ des dreiwertigen Osmiums werden nur unter völligem Wasserausschluss bei der Umsetzung von Mono- oder *trans*-Dicarbonylen mit Pyridin erhalten. In wässrigem Milieu tritt dagegen Reduktion zu Osmium(II) ein, und es entstehen die neutralen Tripyridinkomplexe des Typs [OsX₂^{*}(py)₃CO] [6]. In reinstem Pyridin verlaufen jedoch die Reaktionen sehr träge oder bleiben ganz aus. Als ionisierendes Lösungsmittel wird deshalb Acetonitril verwendet, das zusammen mit Pyridin an Molekularsieben sorgfältig getrocknet wird. In einem solchen Gemisch löst sich Cs₂-[OsCl₅CO] ohne Reaktion. Erst auf Zugabe einer Suspension von Bentonit in trockenem Acetonitril entsteht innerhalb weniger Minuten nahezu quantitativ

trans-Cs[OsCl₄(py)CO]. Entsprechend reagieren in Gegenwart von Bentonit auch andere Pentahalogenocarbonylosmate(III), bzw. die präparativ leichter zugänglichen Verbindungen *trans*-(TBA)[OsX₄(CO)₂] (X = Br, I).

Obwohl über den Wirkungsmechanismus des Bentonits beim Ligandenaustausch nichts bekannt ist, dürfte die Schichtstruktur dieses Silikats vom Montmorillonittyp entscheidend sein, denn andere oberflächenaktive Stoffe wie Kieselgel, Al₂O₃ oder TiO₂ zeigen keinen Effekt. Vom Bentonit ist bekannt, dass durch Acetonitril eine Schichtaufweitung bewirkt wird [7] und sich auch Moleküle wie Pyridin einlagern lassen [8]. Aufgrund der schnellen Bildung der pyridinhaltigen Komplexe wird angenommen, dass diese nicht zwischen den Schichten, sondern an deren Stirnseiten erfolgt.

Die festen Komplexsalze sind völlig stabil. Die Alkalisalze lösen sich leicht in Wasser oder Acetonitril, aber nicht in unpolaren Solventien. Die Tetraalkylammoniumsalze sind in Wasser, Benzol, n-Hexan und Tetrachlorkohlenstoff schwerlöslich. Sie lösen sich gut in Dichlormethan, Aceton und Acetonitril. Durch Schütteln der Lösungen der Tetraalkylammoniumsalze in CH₂Cl₂ mit einer wässrigen Natriumtetraphenylboratlösung lassen sich die Komplexionen in die wässrige Phase transferieren [9].

Aus Cs[OsCl₄(py)CO] erhält man durch längeres Behandeln mit 4 N HBr bei etwa 60°C die entsprechende Bromverbindung. Wie Trennungen an Celluloseionenaustauschern zeigen [10], erfolgt der Ligandenaustausch über halogengemischte Zwischenprodukte wie *trans*-[OsCl_nBr_{4-n}(py)CO]⁻ (n = 1, 2, 3), die jedoch schlecht isolierbar sind. Die Rückreaktion von *trans*-[OsBr₄(py)CO]⁻ in 4 N HCl verläuft viel langsamer und führt zur Substitution des py, so dass [OsCl₅CO]²⁻ entsteht. Auch aus *trans*-[OsI₄(py)CO]⁻ bilden sich in HCl bzw. HBr die entsprechenden Pentahalogenocarbonylosmate(III) [5].

Der vollständige Halogenidaustausch in organischer Phase ist von Interesse, weil so der Jodokomplex am einfachsten darstellbar ist. Die Umsetzung von in Aceton gelöstem NaI mit *trans*-TBA[OsCl₄(py)CO] oder *trans*-(TBA)[OsBr₄(py)CO] zu *trans*-(TBA)[OsI₄(py)CO] verläuft quantitativ, weil NaCl bzw. NaBr in diesem Lösungsmittel schwerlöslich sind. Die zunächst gelbe bzw. rotbraune Lösung verfärbt sich im Laufe der Reaktion nach grün.

IR- und Ramanspektren

Die Interpretation der Schwingungsspektren wird erleichtert durch die Vergleichsmöglichkeiten mit den Zuordnungen, die früher für die verwandten Verbindungen der Typen *trans*-[OsX₄(CO)₂]⁻ (D_{4h}) [1] und [OsX₅CO]²⁻ (C_{4v}) [5,11] getroffen wurden. Für die neuen Komplexe [OsX₄(py)CO]⁻ ist die lokale Symmetrie der an Os gebundenen Atome durch die Punktgruppe C_{4v} gegeben. Daraus folgen die Metall-Ligand-Schwingungen der Rassen 4A₁ + 2B₁ + B₂ + 4E. Hinzu kommen die CO-Schwingungen A₁ und E sowie die inneren Schwingungen des Pyridins.

In Fig. 1 sind die IR- und Ramanspektren von *trans*-(TEA)[OsCl₄(py)CO] mit der Zuordnung der wichtigsten Banden wiedergegeben. Wie die Auflistung einiger charakteristischer Frequenzen in Tab. 1 zeigt, ergeben sich für die Bromo- und Jodo-Verbindungen mit Ausnahme des Bereichs der Halogenvalenzschwingungen sehr ähnliche Spektren.

Wie schon bei anderen festen Tetraalkylammoniumkomplexsalzen beobachtet,

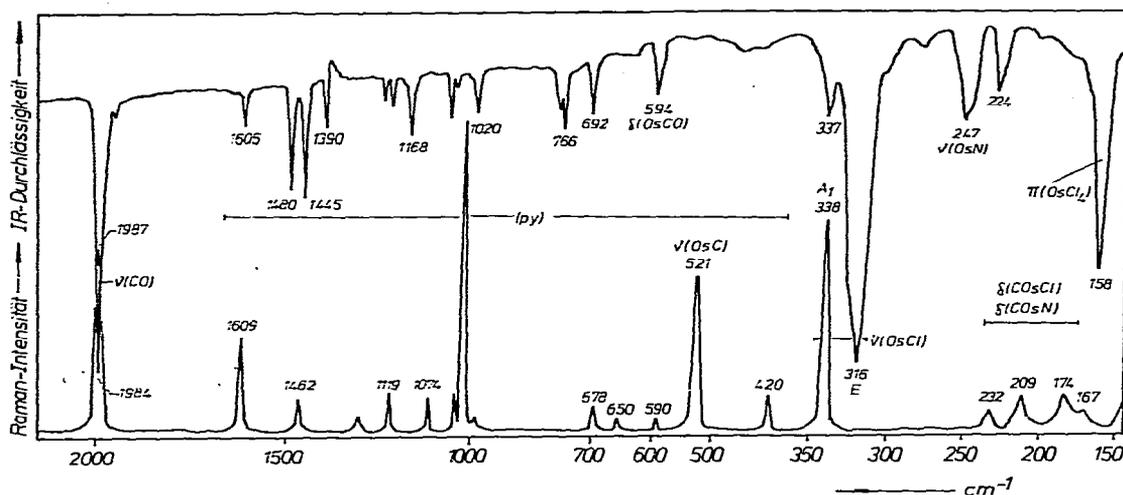


Fig. 1. IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von *trans*-(TEA)[OsCl₄(py)CO].

sind Messungen des Depolarisationsgrades ρ der Ramanbanden nur an den Bromo- und Jodo-, nicht aber bei der Chloroverbindung erfolgreich [12]. Mit Werten von $\rho \approx 0.3$ handelt es sich bei den zugleich intensivsten Ramanbanden $\nu(\text{OsI})$ bei 152 bzw. $\nu(\text{OsBr})$ bei 221 cm^{-1} eindeutig um die totalsymmetrischen Valenzschwingungen der Rasse A_1 . Alternativ dazu tritt die entartete asymmetrische Valenzschwingung E sehr stark im IR-Spektrum hervor. Die Frequenzumkehr von $A_1 > E$ bei der Chloro-, in $A_1 < E$ bei der Iodoverbindung ist typisch für planare OsX_4 -Gruppierungen [5]. Darüber hinaus zeigt sich, dass die Lage der Os—X-Valenzschwingungen praktisch die gleiche ist wie bei gemischten Hexahalogenokomplexen und Halogenocarbonylosmaten der Punktgruppen D_{4h} und C_{4v} . Die Liganden der senkrechten Achse sind somit auf das Schwingungsverhalten der OsX_4 -Ebene ohne signifikanten Einfluss.

Die Zuordnung von $\nu(\text{OsN})$ ist schwierig, weil im fraglichen Bereich alle IR-Spektren etwa bei 200, 225 und 245 cm^{-1} teilweise starke Banden aufweisen. Der Vergleich mit ähnlichen Pyridinkomplexen [1,3,13] führt zu dem Schluss,

TABELLE 1

IR- UND RAMAN-SCHWINGUNGEN (cm^{-1}) FÜR *trans*-[OsX₄(py)CO]⁻ (X = Cl, Br, I) (Intensitäten: vs, sehr stark; s, stark; m, mittel; w, schwach)

	<i>tr.</i> -(TBA)[OsI ₄ (py)CO]		<i>tr.</i> -(TBA)[OsBr ₄ (py)CO]		<i>tr.</i> -(TEA)[OsCl ₄ (py)CO]	
	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra
$\nu(\text{CO})$	1985vs	1995s	1984vs	1992s	1984vs	1987vs
$\delta(\text{Os—C—O})$	576m		578s		594m	590w
$\nu(\text{Os—C})$		517w		526s		521s
$\nu(\text{Os—N})$	247s		243s		247s	
$\nu(\text{Os—X}), A_1$		152vs		221vs	337w	338vs
$\nu(\text{Os—X}), E$	167s		225s		316vs	

dass die kurzwelligste Schwingung bei 243 bis 247 cm^{-1} $\nu(\text{OsN})$ zuzuordnen ist. Bei den übrigen Banden dürfte es sich um Deformationsschwingungen vom Typ $\delta(\text{C—Os—N})$ und $\delta(\text{C—Os—X})$ handeln.

Aus dem Vergleich der Lagen von $\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{OsC})$ und $\delta(\text{Os—C—O})$ in $[\text{OsX}_4(\text{py})\text{CO}]^-$, Tab. 1, mit den entsprechenden Komplexen $[\text{OsX}_5\text{CO}]^{2-}$ [5] und *trans*- $[\text{OsX}_4(\text{CO})_2]^-$ [1], die alle dreiwertiges Osmium enthalten, folgt, dass Pyridin erheblich besser als die Halogenide, aber deutlich schlechter als CO zur Rückbindung befähigt ist. Gegenüber den Pentahalogenocarbonylen liegt in den Pyridinkomplexen $\nu(\text{OsC})$ um etwa 10 cm^{-1} niedriger und entsprechend $\nu(\text{CO})$ um $30\text{--}35 \text{ cm}^{-1}$ höher. Folglich beansprucht py als *trans*-Partner zum CO die d_π -Elektronen stärker als X. Die geringere Rückbindungsneigung des py im Verhältnis zu CO zeigt sich an den *trans*-Dicarbonylen, bei denen wegen der Konkurrenz zweier sich gegenüberstehender rückbindungsstarker Liganden $\nu(\text{OsC})$ bei wesentlich kleineren und $\nu(\text{CO})$ bei erheblich grösseren Wellenzahlen beobachtet werden [1].

Resonanz-Raman-Spektren

Wie die UV/VIS-Spektren, Fig. 3, zeigen, weist nur *trans*-(TBA) $[\text{OsBr}_4(\text{py})\text{CO}]$ im Bereich der Argonlaserlinien zwischen 450 und 520 nm starke Absorptionsbanden auf. Dementsprechend wird ausschliesslich bei dieser Verbindung, und zwar speziell bei Anregung mit der 514.5 nm Linie ein ausgeprägter Resonanz-Raman-Effekt beobachtet, Fig. 2. Von der totalsymmetrischen Os—Br-Valenzschwingung (ν_1) sind 4 Obertöne erkennbar. Neben jeweils einigen Kombinations-tönen mit verschiedenen Deformationsschwingungen ergibt sich eine längere Progression von ν_1 und $\nu_2(\text{OsC})$. Mit $\nu_3(\text{CO})$ wird nur eine Kombinationsbande beobachtet.

Die unter Resonanzbedingungen enorme Intensitätserhöhung, insbesondere von ν_1 und ν_2 , ergibt sich aus der Tatsache, dass die in normalen Ramanspektren starken Banden des py, Fig. 1, hier im Untergrundrauschen verschwinden. Aus den Progressionen der Obertöne von ν_1 bzw. den Kombinationsstönen $n\nu_1 + \nu_2$

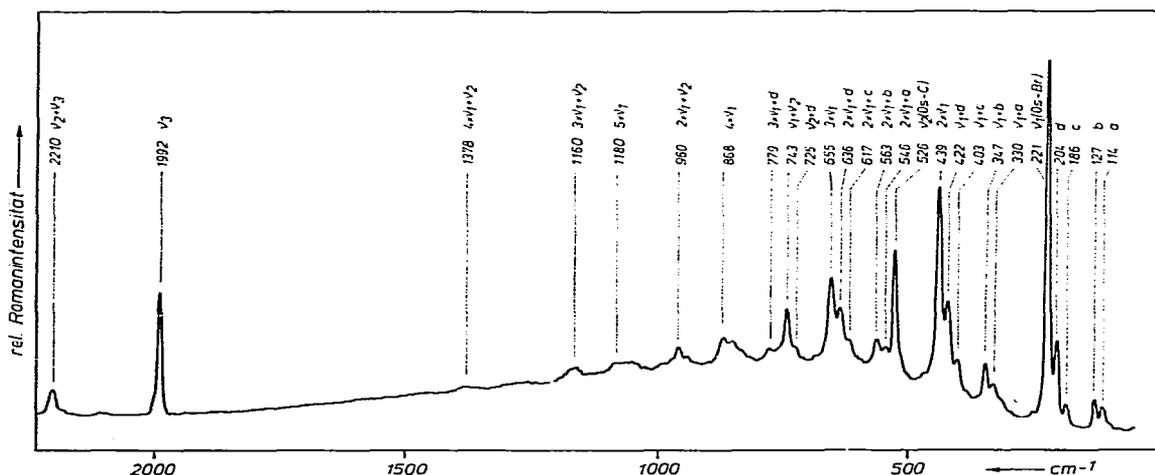


Fig. 2. Resonanz-Ramanspektrum von *trans*-(TBA) $[\text{OsBr}_4(\text{py})\text{CO}]$ mit der Erregerlinie 514.5 nm.

errechnet sich für die symmetrische $\nu(\text{OsBr})$ -Schwingung die harmonische Frequenz, $\omega_1 = 221 \text{ cm}^{-1}$. Die Anharmonizitätskonstante $x_{11} = 2.0 \text{ cm}^{-1}$ ist im Vergleich zu anderen Komplexen auffällig gross [14].

Elektronenspektren

Die Absorptionsspektren der Tetraalkylammoniumkomplexsalze, Fig. 3, werden wegen der besseren Auflösung im Vergleich zu Messungen an Lösungen sowohl im UV/VIS- als auch im nahen infraroten Bereich (NIR) an glasartigen Presslingen mit den entsprechenden Alkalihalogeniden bei 10 K registriert. Die Farbe der Verbindungen beruht auf den intensiven Charge-Transfer-Übergängen, die zum grössten Teil in den sichtbaren Spektralbereich fallen. Entsprechend der Abnahme der optischen Elektronegativitäten der Halogenidliganden verschieben sich die Metallreduktionsbanden systematisch in den längerwelligen Bereich, wenn Cl gegen Br bzw. I ausgetauscht wird. Sie stimmen nach relativer Lage und Intensität sehr gut mit denen von *trans*-(TBA)- $[\text{OsX}_4(\text{CO})_2]$ [1], *trans*- $[\text{OsX}_4(\text{H}_2\text{O})\text{CO}]^-$ [15] und den gemischten Hexahalogenokomplexen des Typs *trans*-(TBA) $_2[\text{OsX}_2\text{Y}_4]$ [16], $X \neq Y = \text{Cl, Br, I}$, überein. Wie der Vergleich zeigt, ergibt sich beim Austausch des py in *trans*- $[\text{OsX}_4(\text{py})\text{CO}]^-$ gegen CO, d.h. für *trans*- $[\text{OsX}_4(\text{CO})_2]^-$ eine langwellige Verschiebung um ca. 1400 cm^{-1} , beim Austausch gegen H_2O , d.h. für *trans*- $[\text{OsX}_4(\text{H}_2\text{O})\text{CO}]^-$ eine kurzwellige Verschiebung um etwa 850 cm^{-1} . Demnach besteht ein Zusammenhang zwischen der Lage der CT-Banden und der Elektronegativität der Donoratome (C: 2.50, N: 3.07, O: 3.50). Aus den Analogien werden entsprechend der früher getroffenen Zuordnung die CT-Banden I–III als die erlaubten Übergänge von durch Spin–Bahn-Kopplung aufgespaltenen Ligandenniveaus $(\pi + \sigma)t_{1u}(\text{X}) \rightarrow t_{2g}(\text{Os})$ und IV, V als $\pi t_{2u}(\text{X}) \rightarrow t_{2g}(\text{Os})$ angesehen [1,16].

Bei sorgfältiger Probenherstellung gelingt an der kurzwelligen Flanke der Doppelbande II/III von *trans*-(TEA) $[\text{OsCl}_4(\text{py})\text{CO}]$ der Nachweis einer Schwingungsfineinstruktur, Fig. 3a. Der mittlere Abstand zwischen den Maxima und Schultern ergibt sich zu 276 cm^{-1} . Es dürfte sich daher um eine Kopplung der elektronischen Anregung mit einer Os–Cl-Valenzschwingung handeln. Die Frequenzerniedrigung liegt mit 18% in der Grössenordnung, wie sie an ähnlichen Verbindungen schon mehrfach gefunden wurde [14,17].

Bei der Chloro- und Bromoverbindung ist bei 265 nm ein $\pi-\pi^*$ -Übergang des koordinierten Pyridins sichtbar. Bei *trans*-(TEA) $[\text{OsCl}_4(\text{py})\text{CO}]$ wird auch in diesem Bereich eine Feinstruktur beobachtet, Fig. 3a, für deren Sequenz sich ein mittlerer Wert von 965 cm^{-1} ergibt. Demnach tritt eine Kopplung mit der zentrosymmetrischen Schwingung des Pyridinringes auf, die als intensivitätsstärkste Ramanbande bei 1020 cm^{-1} , Fig. 1, gefunden wird. Die Frequenzabnahme im elektronisch angeregten gegenüber dem Grundzustand liegt, wie früher gemessen [3], bei 5%.

Neben den sehr intensiven CT-Banden beobachtet man im NIR-Bereich (Fig. 3, rechte Seite) wesentlich schwächere Absorptionen. Mit zunehmender Elektronegativität der koordinierten Halogene verschieben sich bei beiden Hauptmaxima kurzwellig, ihr Abstand in cm^{-1} verringert sich, und die Extinktionskoeffizienten nehmen ab. Sie werden als Intrakonfigurationsübergänge innerhalb des durch Spin–Bahn-Kopplung und Symmetrierniedrigung aufgespaltenen Grundzustandes von Osmium(III) (d^5) gedeutet.

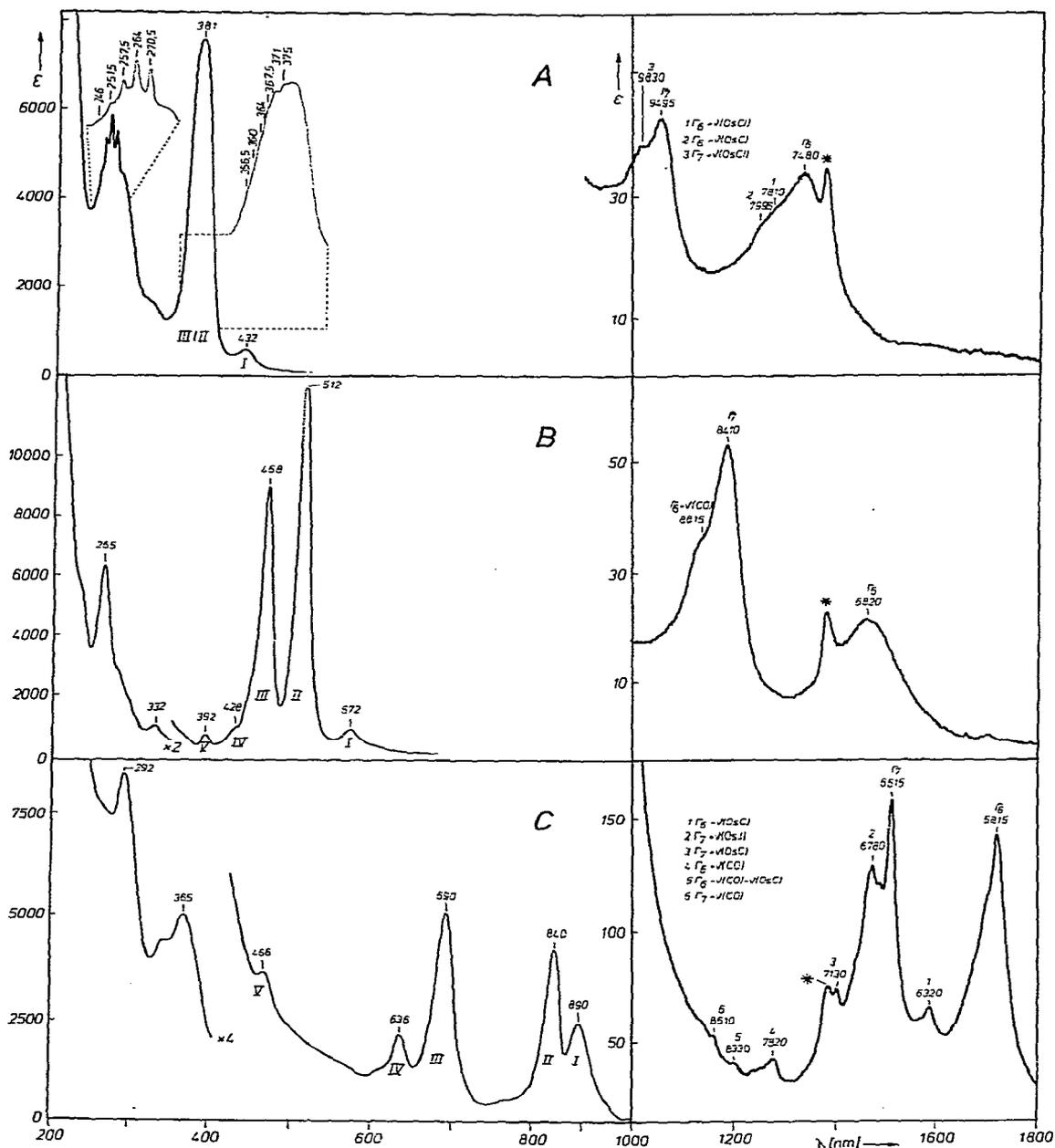


Fig. 3. Absorptionsspektren (links: UV/VIS, Maxima in nm; rechts: NIR, Maxima in cm^{-1} von *trans*-(TEA)- $[\text{OsCl}_4(\text{py})\text{CO}]$ in KBr (A), *trans*-(TBA) $[\text{OsBr}_4(\text{py})\text{CO}]$ in KBr (B) und *trans*-(TBA) $[\text{OsI}_4(\text{py})\text{CO}]$ in RbI (C) bei 10 K. * = Quarzabsorption.

Im starken Ligandenfeld, wie es in den Pyridincarbonylkomplexen vorliegt, ist der aus 2I hervorgehende Zustand 2T_2 Grundterm. Aus dem Tanabe-Sugano-Diagramm [18] für d^5 folgt, dass spinerlaubte Übergänge zu anderen Dublett-Termen und der Übergang $^2T_2 \rightarrow ^4T_2$ wesentlich oberhalb von 10000 cm^{-1} zu erwarten sind.

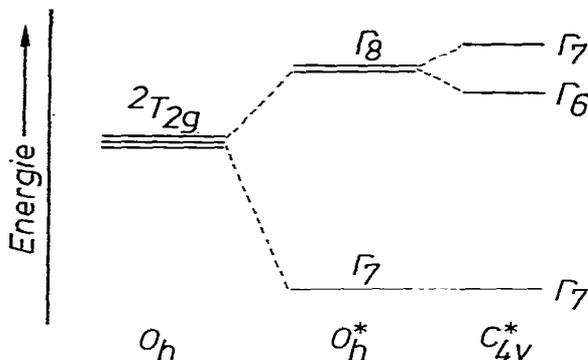


Fig. 4. Aufspaltung des ${}^2T_{2g}(t_{2g}^5)$ Grundterms durch Spin—Bahn-Kopplung und Symmetrierniedrigung.

Der im Oktaederfeld dreifach bahnentartete ${}^2T_{2g}(O_h)$ Grundzustand spaltet durch Spin—Bahn-Wechselwirkung (O_h^*) in einen einfach Γ_7 und einen zweifach entarteten Γ_8 Term auf. Während für d^1 Γ_8 tiefer liegt, kehrt sich nach dem Lochformalismus für d^5 die Termfolge um, so dass Γ_7 neuer Grundzustand ist. Die in den Komplexen $trans-[OsX_4(py)CO]^+$ niedrigere Symmetrie C_{4v} bewirkt die weitere Aufspaltung von Γ_8 in Γ_6 und Γ_7 , so dass aus ${}^2T_{2g}$ drei nicht mehr bahnentartete Zustände Γ_6 und $2 \times \Gamma_7$ hervorgehen, Fig. 4.

Eine insgesamt sehr starke Spin—Bahn-Wechselwirkung folgt aus der hohen Lage der beiden Spaltterme aus Γ_8 . Die Spin—Bahn-Kopplung nimmt in Komplexen umso niedrigere Werte an, je stärker die Elektronenwolken durch die Liganden ausgedehnt werden. Dieser nephelauxetische Effekt verstärkt sich von Cl über Br zu I hin, was die bathochrome Verschiebung des Bandenpaares in dieser Reihenfolge erklärt.

Dass es sich um Intrakonfigurationsübergänge handelt, und die Lage des O—O—Überganges ergibt sich aus dem elektronischen Ramanspektrum, das für $trans-(TBA)[OsI_4(py)CO]$ mit den kurzwelligsten Erregerlinien eines Argonlasers gerade noch messbar ist [19]. Neben zwei schwachen und breiten Fluoreszenzbanden, die unabhängig von der Anregung bei den festen Wellenzahlen 15265 und 14120 cm^{-1} auftreten, werden zwei ebenfalls schwache Maxima beobachtet, deren Frequenzen mit den beiden Hauptbanden des NIR-Spektrums übereinstimmen. Durch diese elektronischen Ramanbanden kann die Lage von Γ_6 und Γ_7 als gesichert angesehen werden. Für die Bromo- und die Chloro-Verbindung scheitert die Messung der elektronischen Ramanspektren an apparativen Schwierigkeiten (langwellige Grenze der Empfindlichkeit von Monochromator und Empfänger).

Die insbesondere im NIR-Spektrum von $trans-(TBA)[OsI_4(py)CO]$ ausserdem erkennbaren Nebenmaxima lassen sich als Kombinationsbanden der beiden elektronischen Übergänge mit Valenzschwingungen mühelos interpretieren.

Experimentelles

Über die Darstellung der Ausgangssubstanzen ist früher berichtet worden [1,5]. Die Elektronenspektren wurden an glasartigen Presslingen der entspre-

chenden Alkalihalogenide mit einem Acta M 7 (Beckman) bei 10 K [20], die IR-Spektren an KBr-Presslingen bei Raumtemperatur registriert. Die Aufnahme der Ramanspektren erfolgte bei Anregung mit den Linien eines Argonlasers mit einem Cary 82 an rotierenden Proben der reinen Substanzen bei 80 K [21].

trans-[OsX₄(py)CO]⁻, X = Cl, Br

3 g Bentonit, 3 g Molekularsieb (4 Å), 20 ml Pyridin und 70 ml Acetonitril werden 1 Stunde bei 100°C erhitzt. In dieser Suspension lässt man für eine weitere Stunde jeweils 500 mg Cs₂[OsCl₅CO] bei 80°C bzw. *trans*-(TBA)[OsBr₄(CO)₂] oder (TBA)₂[OsBr₅CO] bei 60°C reagieren. Nach dem Erhalten und Zentrifugieren liegen klare Lösungen der Komplexe vor.

Zur Isolierung von *trans*-Cs[OsCl₄(py)CO] wird die entsprechende Lösung mit 50 mg CsCl eine halbe Stunde bei 60°C gerührt, zentrifugiert und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit CH₂Cl₂, dem wenige Tropfen Acetonitril zugesetzt sind, extrahiert. Bei Zugabe von n-Hexan fällt das Komplexsalz als voluminöser Niederschlag aus. Aus einer konz. CH₂Cl₂/Acetonitril-Lösung, zu der die gleiche Menge CHCl₃ gegeben wird, kristallisiert *trans*-Cs[OsCl₄(py)CO] in orangefarbenen Nadeln aus.

Zur Darstellung des Tetraethylammonium(TEA)-Salzes werden 250 mg *trans*-Cs[OsCl₄(py)CO] in 30 ml kaltem Wasser gelöst und mit einer wässrigen (TEA)Cl-Lösung gefällt. Durch Umfällung aus CH₂Cl₂ unter Zugabe von CCl₄ oder CHCl₃ erhält man *trans*-(TEA)[OsCl₄(py)CO] in dünnen, gelben Nadeln.

Zur Isolierung der Bromoverbindung wird die oben erwähnte klare Lösung eingedampft. Die Reinigung des Rückstandes erfolgt durch dreimaliges Umfällen aus CH₂Cl₂ durch Zugabe von n-Hexan. Aus einer konz. Lösung in CH₂Cl₂ kristallisiert (TBA)[OsBr₄(py)CO] bei Zugabe der gleichen Menge CHCl₃ in rubinroten Würfeln aus. Die Ausbeute liegt für alle Komplexsalze bei 95%. Die Analysenergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

trans-(TBA)[OsI₄(py)CO]

In 100 ml Aceton werden 500 mg *trans*-(TBA)[OsBr₄(py)CO] und 4 g NaI gelöst und für 5 Stunden auf 60°C erwärmt. Mit fortschreitender Reaktion färbt sich die zunächst rotbraune Lösung grün, gleichzeitig fällt NaBr aus. Nach dem Eindampfen behandelt man den Rückstand mit CH₂Cl₂. Der Extrakt wird mehrmals mit eiskaltem Wasser geschüttelt und dann über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Einengen ergibt sich bei Zusatz der dreifachen Menge Äther/n-Hexan (1/1) ein voluminöser Niederschlag. Nach Auflösen in wenig CH₂Cl₂

TABELLE 2

ANALYSENERGEBNISSE (Gef. (ber.) (%))

	Os	Halogen	C	H	N	O
<i>tr</i> -(TEA)[OsCl ₄ (py)CO]	33.2 (33.40)	24.9 (24.91)	29.5 (29.53)	4.1 (4.43)	4.8 (4.92)	3.0 (2.81)
<i>tr</i> -(TBA)[OsBr ₄ (py)CO]	22.1 (22.13)	37.5 (37.19)	31.0 (30.75)		3.33 (3.27)	
<i>tr</i> -(TBA)[OsI ₄ (py)CO]	17.7 (18.16)	49.1 (48.47)	25.1 (25.23)	3.7 (3.95)	2.7 (2.67)	1.6 (1.53)

kristallisiert beim Versetzen mit der zehnfachen Menge CHCl_3 innerhalb einiger Tage *trans*-(TBA)[OsI₄(py)CO] in glänzenden dunkelgrünen Plättchen aus. Die Ausbeute liegt bei 95%. Die Analysenergebnisse enthält Tab. 2.

Dank

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie.

Literatur

- 1 W. Preetz und F.H. Johannsen, *J. Organometal. Chem.*, **86** (1975) 397.
- 2 H.-Chr. Frickenschmidt und W. Preetz, *J. Organometal. Chem.*, **146** (1978) 285.
- 3 W. Preetz, H.-G. Greulich und F.H. Johannsen, *J. Organometal. Chem.*, **165** (1979) 365.
- 4 H.-G. Greulich und W. Preetz, *J. Organometal. Chem.*, **218** (1981) 211.
- 5 F.H. Johannsen und W. Preetz, *J. Organometal. Chem.*, **135** (1977) 221.
- 6 H.-G. Greulich und W. Preetz, *J. Organometal. Chem.*, **220** (1981) 211.
- 7 G. Lagaly, persönliche Mitteilung.
- 8 H. van Olphen, *Colloid. Interf. Sci.*, **28** (1968) 370.
- 9 W. Preetz und H.-H. Fricke, *Z. Anal. Chem.*, **306** (1981) 115.
- 10 G. Barka und W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **433** (1977) 147.
- 11 M.J. Cleare, H.P. Fritz und W.P. Griffith, *Spectrochim. Acta, A*, **28** (1972) 2019.
- 12 W. Preetz und G. Peters, *Z. Naturforsch. B*, **35** (1980) 1355.
- 13 D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold Publishers, London, 1967.
- 14 F.H. Johannsen und W. Preetz, *Z. Naturforsch. B*, **32** (1977) 625.
- 15 F.H. Johannsen und W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **436** (1977) 143.
- 16 S.B. Piepho, W.H. Inskeep, P.N. Schatz, W. Preetz und H. Homborg, *Mol. Phys.*, **30** (1975) 1569.
- 17 L. Rudzik und W. Preetz, *A. Anorg. Allg. Chem.*, **443** (1978) 118.
- 18 J.S. Griffith, *The Theory of Transition-Metal Ions*, Univ. Press, Cambridge, 1971.
- 19 H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **460** (1980) 27.
- 20 H.-Chr. Frickenschmidt und W. Preetz, *J. Organometal. Chem.*, **155** (1978) 299.
- 21 H. Homborg und W. Preetz, *Spectrochim. Acta A*, **32** (1976) 709.