Halogenokomplexe von Osmium(III) mit Pyridin, Pyrazin, Pyrimidin und einigen Methylhomologen

Halogeno-Complexes of Osmium(III) with Pyridine, Pyrazine, Pyrimidine and Some Methyl-Homologes

A. Scheffler und W. Preetz

Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. **31 b**, 1099–1105 [1976]; eingegangen am 29. März/30. April 1976)

Mer-trihalogeno-tris(N-donor)osmium(III) Complexes, Chromatographic Separation, UV, IR, Mutual Ligand Influences

The preparation of mer-$[OsX_3B_3]$, X = Cl, Br, I; B = pyridine, 3-resp. 4-picoline, pyrimidine, pyrazine, methylpyrazine, and the chromatographic isolation of four base-mixed stereoisomers mer-$[OsX_3(py)_n(mepyz)_{3-n}]$, $n = 1, 2$, as solid crystalline products is described. Mass spectra and ligand exchange reactions confirm the structure of these complexes. The UV and IR spectra are discussed.

1. Einleitung

Gemischtligandenkomplexe der Platinmetalle mit Halogeniden und einzähnig bindenden Stickstoffheterocyclen vom Typ $[MX_3B_3]$, M = dreiwertiges Platinmetallion; X = Cl, Br, J; B = Pyridin (Py), 3-Picolin (3-Pic), 4-Picolin (4-Pic), Pyrimidin (Pym), Pyrazin (Pyz) und Methylpyrazin (Mepyz) sind nur mit Py mehrfach beschrieben worden[1]. Dagegen kennt man nur von Ir und Rh wenige Pyrazin-[2,3], von Ru und Os einige Picolin-[4,5] und mit Methylpyrazin und Pyrimidin überhaupt keine derartigen Komplexe. Aus theoretischer Sicht ist es interessant, strukturell gleichartige Komplexe mit verschiedenen Stickstoffbasen herzustellen, weil an diesen die wechselseitige Beeinflussung der Liganden untersucht werden kann.

Während für $[OsCl_3(Py)_3]$ und die entsprechende 4-Pic-Verbindung die fac-Form postuliert wurde[4,6], läßt sich für die jetzt dargestellten Os-Komplexe durch systematischen Austausch einer Base (B-1) durch eine andere (B-2) und die Isolierung der gemischten Komplexe $[OsX_3(B\text{-}1)_n(B\text{-}2)_{3-n}]$, $n = 1, 2$ aus der Anzahl der aufgefundenen stereoisomeren Zwischenprodukte eindeutig die mer-Konfiguration nachweisen. Die strukturelle Aufklärung der verschiedenen Stereoisomeren gelingt außer durch chemische Umsetzungen erstmals auch mit Hilfe der Massenspektrometrie. Die sichere Zuordnung von Isomeren ist auf Grund massenspektrometrischer Messungen bisher bei ähnlichen Systemen nicht gelungen[7].

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Preetz, Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel, Olshausenstraße 40–60, *D-2300 Kiel*.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Darstellung und Isolierung von mer-$[OsX_3B_3]$

In Abwandlung der für die Darstellung von Pyridinkomplexen beschriebenen Methoden[1,8,9] werden die Hexahalogenokomplexe mit den durch Isoamylalkohol verdünnten Basen in der Siedehitze gemäß der folgenden Gleichung umgesetzt:

$$K_2[OsX_6] + 3\,B \rightarrow [OsX_3B_3] + 2\,KX + \frac{1}{2}\,X_2.$$

Wegen der geringeren kinetischen Stabilität reagiert $K_2[OsJ_6]$ schnell und praktisch vollständig, während sich $K_2[OsCl_6]$ auch nach längerer Zeit nur zum Teil umsetzt. Das entstehende KX läßt sich im Gegensatz zum freien Halogen nachweisen. Letzteres reagiert vermutlich mit dem Alkohol. Es wird nicht beobachtet, daß das Os(IV) weiter als bis zum Os(III) reduziert wird. Zur Reinheitsprüfung eignet sich die Dünnschichtchromatographie an Kieselgelplatten, auf denen die farbigen neutralen Komplexe als scharfe Zonen wandern. Verunreinigungen lassen sich säulenchromatographisch

Tab. I. Analysen und Eigenschaften von mer-$[OsX_3B_3]$. Dünnschichtchromatographie an Kieselgel 60, R_{St}-Werte bezogen auf mer-$[OsBr_3(Py)_3]$.

Komplex		Gehalt [%] Os	Cl, Br, J	C	H	N	Farbe	Elutionsmittel	R_f-Wert	R_{St}-Wert
$[OsJ_3(Py)_3]$	gef.	22,8	46,5	22,2	2,2	5,3	rotviolett	CH_2Cl_2	0,49	2,74
	ber.	23,4	47,0	22,20	1,85	5,15				
$[OsBr_3(Py)_3]$	gef.	25,2	34,2				gelb	,,	0,18	1,00
	ber.	28,5	36,0							
$[OsCl_3(Py)_3]$	gef.	32,7	20,7				hellgelb	,,	0,07	0,39
	ber.	35,8	19,2							
$[OsJ_3(Mepyz)_3]$	gef.	22,2	45,0	21,3	2,0	9,8	grün	CH_2Cl_2 + 6% Aceton	0,24	0,28
	ber.	22,3	44,7	21,10	2,11	9,85				
$[OsBr_3(Mepyz)_3]$	gef.	24,8	33,9				orange	,,	0,16	0,21
	ber.	26,7	33,7							
$[OsCl_3(Mepyz)_3]$	gef.	30,8	17,7				gelb	,,	0,11	0,14
	ber.	32,9	18,5							
$[OsJ_3(3\text{-}Pic)_3]$	gef.	20,9	46,8				violett	CH_2Cl_2	0,55	3,06
	ber.	22,4	44,8							
$[OsJ_3(4\text{-}Pic)_3]$	gef.	20,3	46,5				blaurot	,,	0,54	3,00
	ber.	22,4	44,8							
$[OsJ_3(Pym)_3]$	gef.	22,5	44,1				blaugrün	,,	0,05	0,31
	ber.	23,4	47,0							
$[OsJ_3(Pyz)_3]$							grün	,,	0,04	0,22

abtrennen. Die Analysendaten, Farben, R_f- und R_{St}-Werte bei der Chromatographie an Kieselgel 60 sind in Tab. I zusammengestellt.

2.2. Komplexe mit verschiedenen Basen

Die Verbindungen $[OsX_3B_3]$ lassen sich entsprechend ihrem chromatographischen Verhalten in 2 Gruppen aufteilen. So findet man für die Jodokomplexe mit den Basen Py und 3- bzw. 4-Pic an Kieselgel mit reinem Methylenchlorid sehr ähnliche R_f-Werte von *ca.* 0,5, während die zweite Gruppe mit Pym, Pyz und Mepyz unter gleichen Bedingungen nur R_f-Werte von etwa 0,05 zeigt. Gemischte Komplexe mit Basen aus beiden Gruppen sollten daher mittlere Werte aufweisen und leicht trennbar sein. Die Reaktionsmöglichkeiten werden exemplarisch am System $[OsJ_3(Py)_n(Mepyz)_{3-n}]$ aufgezeigt. Bei der Umsetzung von $K_2[OsJ_6]$ in siedendem Isoamylalkohol, der je etwa 1% Py und Mepyz enthält, entsteht ein Substanzgemisch, bei dessen chromatographischer Auftrennung 6 Zonen gefunden werden, Abb. 1a. Erhitzt man in Isoamylalkohol reines $[OsJ_3(Py)_3]$ mit wenig Mepyz bzw. $[OsJ_3(Mepyz)_3]$ mit wenig Py *ca.* 3 Minuten zum Sieden, so beobachtet man deutliche Farbveränderungen und erhält die in Abb. 1b bzw. 1c dargestellten Chromatogramme. Die Breite der Zonen gibt qualitativ die Mengenverhältnisse wieder. Diese verschieben sich in systematischer Weise bei Änderung der Base-Konzentrationen. Die Zonen A und F werden durch chromatographischen Vergleich als $[OsJ_3(Py)_3]$ bzw. $[OsJ_3(Mepyz)_3]$ identifiziert. Die übrigen rühren von gemischten Komplexen mit beiden Basen her.

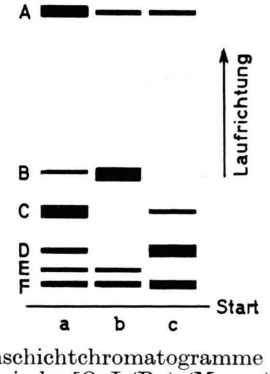


Abb. 1. Dünnschichtchromatogramme der Reaktionsgemische $[OsJ_3(Py)_n(Mepyz)_{3-n}]$.
a) $K_2[OsJ_6]$ + Py + Mepyz,
b) $[OsJ_3(Py)_3]$ + Mepyz,
c) $[OsJ_3(Mepyz)_3]$ + Py;
A = $[OsJ_3(Py)_3]$,
F = $[OsJ_3(Mepyz)_3]$,
B, C, D, E = basegemischte Komplexe, Abb. 2.

Die Darstellung der entsprechenden Bromo- und Chloro-Verbindungen verläuft grundsätzlich ähnlich, aber langsamer und meist mit schlechteren Ausbeuten. Man erhält sie dagegen fast quantitativ, indem in den Jodokomplexen das J durch Oxydation mit Br_2 bzw. Cl_2 ersetzt wird. Die Anordnung der Basen bleibt davon unberührt. Bei der Dünn-

Tab. II. Farben, R_f- und R_{St}-Werte von mer-$[OsX_3(Py)_n(Mepyz)_{3-n}]$, $n = 1, 2$. Formeln und Struktur von B–E in Abb. 2, Elutionsmittel für X = J: Methylenchlorid, X = Br: Methylenchlorid + 2% Aceton, X = Cl: Methylenchlorid + 4% Aceton, R_{St}-Werte bezogen auf mer-$[OsBr_3(Py)_3]$.

Komplex	X = J			X = Br			X = Cl		
	R_f	R_{St}	Farbe	R_f	R_{St}	Farbe	R_f	R_{St}	Farbe
B	0,22	1,22	blaugrün	0,28	0,61	orange	0,28	0,45	orange
C	0,16	0,89	blaugrün	0,24	0,52	goldgelb	0,235	0,38	gelb
D	0,095	0,53	dunkelgrün	0,155	0,34	goldgelb	0,155	0,25	gelb
E	0,065	0,36	dunkelgrün	0,11	0,24	orange	0,115	0,185	orange

schichtchromatographie ergibt sich eine völlig analoge Zonenfolge. Allerdings benötigt man ein zunehmend stärker eluierendes Laufmittel. Die Farben und R_f-Werte der gemischten Komplexe B–E sind in Tab. II zusammengestellt.

2.3. *Verlauf der Basensubstitution*

Die drei Halogen- und drei Baseliganden können im Oktaeder facial oder meridional angeordnet sein. Im ersten Fall sind wegen der sterischen Gleichwertigkeit innerhalb jeder Ligandengruppe nur zwei Komplexe mit verschiedenen Basen möglich. Die tatsächlich aufgefundenen vier gemischten Spezies sind nur mit der meridionalen Anordnung vereinbar, weil nur dann zwei Isomerenpaare denkbar sind, Abb. 2.

Die chromatographische Verfolgung des schrittweisen Ablaufs des Austausches der Basen zeigt, daß je nach Ausgangsprodukt entweder das eine oder das andere Isomere gebildet wird. Zur Ermittlung des vollständigen Reaktionsschemas werden die säulenchromatographisch in reiner Form isolierten gemischten Komplexe sowohl mit Py als auch mit Mepyz umgesetzt. Bei der Reaktion von C mit Mepyz findet man kein D, sondern fast quantitativ E, das nur langsam zu F abreagiert. Aus E bildet sich mit Py nicht B, sondern zunächst C und dann A.

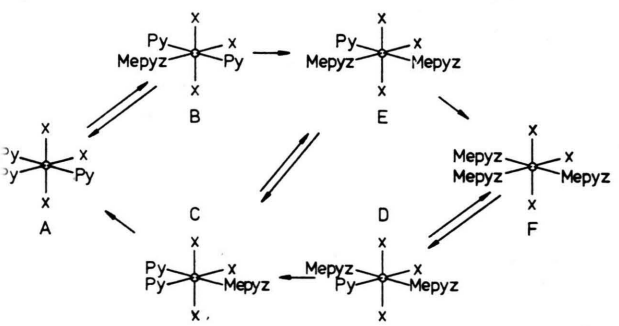


Abb. 2. Vollständiges Reaktionsschema für die gegenseitige Substitution der Base-Liganden in den Komplexen mer-$[OsX_3(Py)_n(Mepyz)_{3-n}]$, n = 0–3.

Das führt zu dem in Abb. 2 gezeigten Reaktionsschema. Die eindeutige Strukturaufklärung für die geometrischen Isomeren B bis E gelingt mit Hilfe der Massenspektrometrie.

2.4. *Massenspektrometrische Untersuchungen*

Die in Abb. 2 mit A–F bezeichneten Komplexe für das System $[OsCl_3(Py)_n(Mepyz)_{3-n}]$ sind im Hochvakuum sublimierbar und daher für die Massenspektrometrie geeignet. Der in allen Fällen gefundene Molekülpeak P und die Komplexbruchstücke [P–nB], n = 1–3, mit m/e-Werten über 290 zeigen eine durch die Os- und Cl-Isotopen bedingte charakteristische Kontur. Die Intensitäten bis etwa zur Massenzahl 100 mit den Molekülpeaks und Fragmenten der Liganden sind infolge der thermischen Zersetzung der Verbindungen um den Faktor 100 größer als von den schwereren Bruchstücken. Zwischen 100 und 290 liegen keine Signale.

Die identischen Molmassen der Komplexpaare B und C sowie D und E weisen diese als geometrische Isomere aus. In allen Spektren finden sich intensive Peaks, die der Abspaltung von ein, zwei oder drei Baseliganden entsprechen. Für die Isomerenpaare ergeben sich charakteristische Unterschiede, die es ermöglichen, Reihenfolgen für die Abspaltung aufzustellen. In B fehlt z.B. das Bruchstück [P–Py] völlig, dagegen ist [P–Mepyz) der stärkste Peak, d.h. Mepyz wird als 1. Ligand abgespalten. Entsprechend verliert D zuerst das Py. Bei C und E beobachtet man zwar die Abspaltung beider Basen nebeneinander. Die deutlichen Intensitätsunterschiede lassen jedoch die Festlegung von Reihenfolgen zu, die für die Verbindungen A–F in Tab. III zusammengestellt sind. Unter den isotopenbereinigten Massenzahlen sind in Klammern die Intensitäten bezogen auf das häufigste, schwere Komplexfragment = 100 Rel.% angegeben.

Die beobachteten Abspaltungsfolgen lassen sich nur sinnvoll kombinieren[10], wenn gilt:

Tab. III. Massenzahlen m/e und Intensitäten (Rel.%) der Molekülpeaks und wichtigsten Brüchstücke sowie Reihenfolge der Abspaltung der Base-Liganden aus mer-$[OsCl_3(Py)_n(Mepyz)_{3-n}]$, $n = 0$–3, bei der Massenspektrometrie.

Komplex		P	P–Py	P–Mepyz	P–2Py	P–Py–Mepyz	P–2Mepyz	$OsCl_3^+$	Abspaltung 1.	2.	3.
A	*m/e*	533	454		375			296	Py	Py	Py
	Rel.%	(6)	(100)		(78)			(8)			
B	*m/e*	548		454		375		296	Mepyz	Py	Py
	Rel.%	(7)		(100)		(98)		(16)			
C	*m/e*	548	469	454		375		296	Py	Mepyz	Py
	Rel.%	(3)	(37)	(26)		(100)		(12)			
D	*m/e*	563	484	469		390	375	296	Py	Mepyz	Mepyz
	Rel.%	(13)	(68)	(8)		(100)	(36)	(15)			
E	*m/e*	563	484	469		390	375	296	Mepyz	Mepyz	Py
	Rel.%	(37)	(56)	(84)		(35)	(100)	(16)			
F	*m/e*	578		484			390	296	Mepyz	Mepyz	Mepyz
	Rel.%	(18)		(100)			(27)	(5)			

1. Zuerst wird stets der dem Cl gegenüberstehende Base-Ligand abgespalten.
2. Aus einer Py–Os–Mepyz-Achse wird zuerst das Mepyz abgespalten.

Bei Befolgung dieser Regeln ergeben sich für die Isomerenpaare die in Abb. 2 eingezeichneten Strukturformeln. Die leichtere Abspaltbarkeit von Mepyz steht im Einklang mit der geringeren thermischen Stabilität von $[OsCl_3(Mepyz)_3]$ gegenüber $[OsCl_3(Py)_3]$.

2.5. Absorptionsspektren

Die von allen in Methylenchlorid gelösten Verbindungen aufgenommenen Absorptionsspektren ähneln einander und zeigen mehrere charakteristische, meist breite Banden. In Abb. 3 sind beispielhaft die Absorptionsspektren für $[OsCl_3(Mepyz)_3]$ und $[OsJ_3(Mepyz)_3]$ dargestellt. Durch die Messung der Spektren an transparenten KBr-Preßlingen bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs verbessert sich die Auflösung nur unwesentlich[11]. Bei der Protonierung der freien N-Atome im Pym, Pyz und Mepyz in konz. HBr-Lösung tritt eine signifikante Verschiebung einer Bande von 350–380 nm nach 480–520 nm auf. Sie wird einem Os–N-charge-transfer-Übergang zugeordnet[12].

In allen Spektren lassen sich mehr oder weniger deutlich drei Bereiche unterscheiden:

1. π–π^*-Übergänge. Im Bereich von 230–300 nm findet man mindestens eine, häufig auch zwei Banden, die nach Lage und Intensität Übergängen innerhalb der Base-Liganden entsprechen. Die bei vergleichbaren Pyridinkomplexen häufig zu beobachtende Feinstruktur[13, 20] findet sich nur andeutungsweise in wenigen Verbindungen.
2. Os–N-charge-transfer-Banden. Im Bereich von 300–400 nm liegt ein ebenfalls sehr

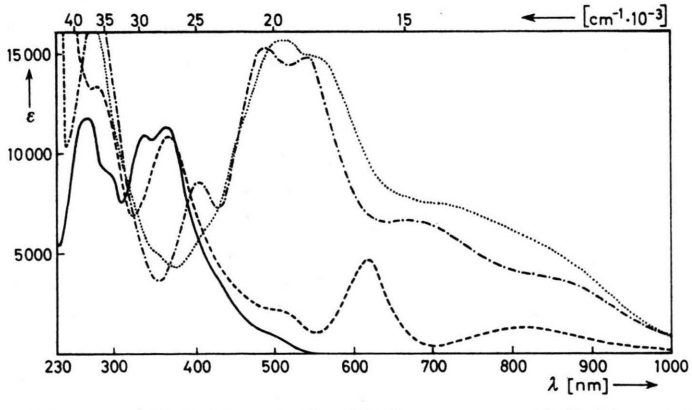


Abb. 3. Absorptionsspektren von $[OsJ_3(Mepyz)_3]$ in CH_2Cl_2 ------, $[OsJ_3(Mepyz)_3]$ in konz. HBr ....., $[OsCl_3(Mepyz)_3]$ in CH_2Cl_2 ———, $[OsCl_3(Mepyz)_3]$ in konz. HBr –·–·–.

intensiver Charge-transfer-Übergang. Bei den Trijodoverbindungen mit den verschiedenen Basen beobachtet man eine systematische langwellige Verschiebung in der Reihe
4-Pic < 3-Pic < Py < Pym < Mepyz < Pyz
zwischen 350 und 380 nm. Die Banden der Bromo- sind etwas, der entsprechenden Chloro-Komplexe stärker kurzwellig verschoben.

3. Os-Halogen-charge-transfer-Banden. In allen Jodokomplexen beobachtet man zwei breite Banden, nämlich in den Py- und Pic-Komplexen bei 550 und 720 nm, beim Pym-Komplex bei 580 und 760 nm, bei den Pyz- und Mepyz-Komplexen bei 625 und 825 nm. Diese Übergänge zeigen starke Thermochromie. Die Maxima verschieben sich bei Abkühlung auf die Temperatur des flüss. Stickstoffs um bis zu 80 nm. Wie von den Hexahalogenokomplexen bekannt, liegen die entsprechenden Übergänge der Bromo- bzw. Chloro-Verbindungen kurzwelliger, nämlich zwischen 380 und 550 nm, bzw. teilweise verdeckt durch den Os–N-charge-transfer-Übergang zwischen 300 und 500 nm.

2.6. *IR-Spektren*

Die IR-Spektren zeigen oberhalb 400 cm^{-1} die Banden der Basen und unterhalb davon die Metall-Halogen-Schwingungen. Die Banden der koordinierten Heterocyclen sind gegenüber denen der freien Basen in der Regel nur geringfügig verschoben und lassen sich in Übereinstimmung mit Literaturdaten[2,14,15] gut zuordnen[10].

Im Spektrum von $[OsJ_3(Pyz)_3]$ beobachtet man gegenüber dem des freien Pyz mehrere zusätzliche Banden, was beweist, daß die Pyz-Gruppen einzähnig gebunden sind. Würden sie als zweizähnige verbrückende Liganden vorliegen, so bliebe die D_{2h}-Symmetrie erhalten und viele Schwingungen wären IR-inaktiv[10,16].

Im fernen IR-Bereich findet man erwartungsgemäß drei Os–X-Valenzschwingungen, nämlich $\nu_s(A_1)$ und $\nu_{as}(B_1)$ für die X–Os–X-Achse sowie eine weitere A_1-Schwingung aus der Gruppierung N–Os–X, Tab. IV. Für $\nu_{as}(B_1)$ beobachtet man im IR- die größte, im Raman-Spektrum die geringste Intensität. Nach CLARK und WILLIAMS[17] wird die langwelligste Bande $\nu_s(A_1)$ aus der X–Os–X-Achse zugeordnet.

2.7. *Wechselseitige Ligandeneinflüsse*

Der stereospezifische Verlauf des Austausches der Base-Liganden gegeneinander, der gemäß Abb. 1b und 1c je nach dem gewählten Reaktionsweg die gezielte Darstellung der isomeren Komplexe B und E bzw. C und D ermöglicht, hat seine Ursache in der wechselseitigen Beeinflussung der Liganden. Der Angriff erfolgt zuerst an der unsymmetrischen Achse X–Os–B. Die Halogenliganden besitzen zwar gegenüber den N-Heterocyclen den größeren *trans*-Effekt[18], im vorliegenden Fall dürfte dieser aber nicht die entscheidende Rolle spielen. Aus einer Röntgenstrukturuntersuchung der analogen Verbindung mer-$[TiCl_3(Py)_3]$ ist nämlich bekannt, daß an der unsymmetrisch koordinierten Achse nicht nur der Os–N-Abstand um etwa 0,1 Å, sondern auch der Os–Cl-Abstand um 0,05 Å größer ist als für gleichartige zueinander trans-ständige Liganden[19]. Das ist auf sterische Einflüsse zurückzuführen, die sich mit der Orientierung der Py-Ringe in Bezug zu den Oktaeder-Ebenen näher erklären lassen. Die starke Labilisierung der zum Halogen *trans*-ständigen Base ist eine Folge der Wechselwirkung mit den beiden anderen zu ihr in *cis*-Position befindlichen Heterocyclen.

Die zueinander *trans*-ständigen Basen sind begünstigt, weil sie nur einen Heterocyclus als Nachbarn haben. Die starke sterische Behinderung nachbarständiger Basen (*cis*-Effekt) erklärt die Benachteiligung facialer gegenüber meridionaler Anordnungen. Bisher ließen sich die fac-Isomeren beim Osmium nicht nachweisen. Im Falle der entspre-

Tab. IV. Os–X-Valenzschwingungen (cm^{-1}) von mer-$[OsX_3B_3]$, X = Cl, J; B = Py, Mepyz; sst = sehr stark, st = stark, m = mittelstark, sh = Schulter.

Komplex	Zuordnung A_1 (X–Os–X)	Zuordnung A_1 (N–Os–X)	Zuordnung B_1 (X–Os–X)
$[OsJ_3(Py)_3]$	148 st	157 sst	160 sst
$[OsCl_3(Py)_3]$	300 m	316 st, sh	324 sst
$[OsJ_3(Mepyz)_3]$	150 m	166 st, sh	161 sst
$[OsCl_3(Mepyz)_3]$	304 m	329 st, sh	324 sst

chenden Rh(III)-Verbindungen sind sie auch nur in sehr geringen Ausbeuten erhalten worden[8, 20].

Die kinetische Bevorzugung des Ligandenaustausches in zu X *trans*-ständiger Position ermöglicht die Anreicherung der Isomeren vom Typ B bzw. D zu mehr als 90%. Die weitergehende Substitution erfolgt wesentlich langsamer.

Bei der Umsetzung von $[OsJ_6]^{2-}$ mit Py und Mepyz im 1:1-Verhältnis liegen im Gleichgewicht A, C und D, d.h. die Komplexe mit Py *trans*-ständig zu J, in deutlich höherer Konzentration vor, Abb. 1a. Py wird also fester als Mepyz gebunden. Das ist im Einklang mit den massenspektrometrischen Beobachtungen, daß Mepyz vor Py abgespalten wird. Charakteristische Verschiebungen werden auch in den IR-Spektren der basengemischten Komplexe $[OsCl_3(Py)_n(Mepyz)_{3-n}]$ beobachtet. Die ν(Os–Cl)-Schwingung aus der Gruppierung N–Os–Cl liegt bei höheren Wellenzahlen als die B-Schwingung aus der Cl–Os–Cl-Achse, wenn die Base Mepyz ist. In den Komplexen mit Py *trans*-ständig zu Cl liegt sie dagegen unter der B-Schwingung[10]. Aufgrund dieser Befunde ist der *trans*-Effekt des Pyridins etwas größer als von Mepyz.

Die unterschiedlichen Polaritätsverhältnisse in den Komplexen kommen in dem verschiedenen chromatographischen Verhalten zum Ausdruck. Die Einführung der stärker polarisierbaren Mepyz-Liganden in die Komplexe bewirkt eine Abnahme der Wanderungsgeschwindigkeit. Die kleineren R_f-Werte von C und E gegenüber B und D erklären sich aus den höheren resultierenden Dipolmomenten, wenn gleichartige Basen in *cis*-Konfiguration vorliegen. Durch die chromatographische Trennung einer ganzen Reihe anderer Komplexe ist bekannt, daß die *trans*-Isomeren stets besser als die *cis*-Verbindungen eluiert werden[21].

3. Experimentelles

3.1. Darstellung und Isolierung

Mer-[OsJ_3B_3]. Eine Suspension von 100 mg feingepulvertem $K_2[OsJ_6]$ in 50 ml Isoamylalkohol wird mit 0,5 ml bzw. 0,5 g einer der Basen B = Py, 3-Pic, 4-Pic, Pym, Pyz, Mepyz versetzt und 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Die zunächst schwachgrüne, flüssige Phase färbt sich dabei im Falle der Pyridinbasen intensiv rotviolett, im Falle der Pyrazinbasen und des Pyrimidins blaugrün. Nach Eindampfen im Vakuum verbleibt eine klebrige Masse, die mit Benzin mehrfach gewaschen wird. Anschließend wird mit Methylenchlorid der gesuchte Komplex herausgelöst, wobei KJ und wenig $K_2[OsJ_6]$ zurückbleiben. Zur Reinigung wird die Methylenchlorid-Lösung über eine Säule mit Kieselgel 60 der Korngröße 0,040–0,063 mm mit Methylenchlorid als Elutionsmittel chromatographiert. Die Komplexe, die Pym, Pyz oder Mepyz enthalten, müssen mit Methylenchlorid und 2–3% Aceton eluiert werden. Nach dem Eindampfen werden die Verbindungen aus CH_2Cl_2/Benzin umkristallisiert. Die Ausbeuten betragen für

$[OsJ_3(Py)_3]$, $[OsJ_3(3\text{-Pic})_3]$, $[OsJ_3(4\text{-Pic})_3]$, $[OsJ_3(Pym)_3]$ und $[OsJ_3(Mepyz)_3]$

ca. 80%, für

$[OsJ_3(Pyz)_3]$

jedoch nur 5%.

Mer-$[OsJ_3(Py)_n(Mepyz)_{3-n}]$. Zur Darstellung der basegemischten Komplexe des Typs mer–$[OsJ_3(Py)_n(Mepyz)_{3-n}]$ werden 200 mg $K_2[OsJ_6]$ in 50 ml Isoamylalkohol mit je 0,5 ml Py und Mepyz 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Eindampfen im Vakuum und mehrmaligem Waschen des Rückstandes mit Benzin lassen sich aus diesem mit Methylenchlorid *ca.* 180 mg eines Komplexgemisches extrahieren. Es hat, wie die Dünnschichtchromatographie an 5 × 10 cm Platten mit Kieselgel 60 der Schichtdicke 0,25 mm zeigt, die folgende Zusammensetzung: A: 20%, B: 5%, C: 35%, D: 15%, E: 10%, F: 15%. An Säulen mit Kieselgel 60 (Länge *ca.* 20 cm, Durchmesser *ca.* 4 cm) lassen sich jeweils etwa 60 mg des Gemisches in die Komponenten auftrennen.

Nach dem Abdampfen des Laufmittels (Methylenchlorid + 1% Aceton) werden die basegemischten Komplexe aus Methylenchlorid/Benzin umkristallisiert. Die geringe Ausbeute an B läßt sich auf etwa 90% steigern, wenn A in Isoamylalkohol, der 1% Mepyz enthält, für 5 Minuten zum Sieden erhitzt wird. In entsprechender Weise erhält man durch Umsetzung von C mit Mepyz hauptsächlich E und von F mit Py vor allem D.

Mer–$[OsCl_3B_3]$ und mer–$[OsBr_3B_3]$. Lösungen von je *ca.* 50 mg $[OsJ_3B_3]$ in 50 ml Methylenchlorid werden bei Zimmertemperatur mit einigen Tropfen einer frisch hergestellten gesättigten Lösung von Cl_2 bzw. Br_2 in CH_2Cl_2 versetzt, bis die Farbe nach gelborange umschlägt. Nach dem Abdampfen wird aus CH_2Cl_2/Benzin umkristallisiert. Die Ausbeuten an $[OsCl_3B_3]$ bzw. $[OsBr_3B_3]$ sind fast quantitativ. Auf diesem oxydativen Weg läßt sich auch in den basegemischten Komplexen ohne Konfigurationsänderung J durch Cl bzw. Br ersetzen.

3.2. Löslichkeit und Stabilität

Alle Komplexe sind in Wasser und, soweit sie keine protonierbaren Liganden enthalten, auch in Mineralsäuren unlöslich. Die Verbindungen mit methylierten Heterocyclen sind in polaren organischen Solventien wie Alkoholen, Aceton und Essigester etwas, in CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ dagegen sehr gut löslich. Mit abnehmender Polarität verringert sich die Löslichkeit, so daß die Verbindungen in Benzin praktisch unlöslich sind. Die Komplexe mit den

nichtmethylierten Basen zeigen in allen organischen Solventien deutlich geringere Löslichkeit. Sie nimmt von den Jodo- zu den Chlorokomplexen hin ab. Die Komplexe mit Liganden, die zwei N-Atome enthalten, lösen sich in konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren durch Protonierung und Solvatisierung des nichtkoordinierten N-Atoms auf. Im Vergleich mit den Lösungen in Methylenchlorid ergeben sich deutliche Farbänderungen, z. B. für $[OsCl_3(Mepyz)_3]$ von gelb nach braunviolett. Die Lösefähigkeit der Säuren nimmt in der Reihe $HCl < HBr < HJ$ zu. Entsprechend der größeren Polarität sind die Chloroverbindungen besser löslich als die Jodokomplexe.

Im direkten Sonnenlicht zersetzen sich die Substanzen, was an Farbänderungen auf Dünnschichtplatten gut erkennbar ist. Die Lichtempfindlichkeit der jodhaltigen Verbindungen ist deutlich größer als die der anderen. Lichtgeschützt sind die Komplexe unbegrenzt haltbar.

Schmelzpunkte lassen sich nicht bestimmen, da bei 230 °C rasche Zersetzung eintritt. $[OsCl_3(Mepyz)_3]$ ist im Vakuum von 10^{-4} Torr bei 190 °C sublimierbar. Während das Sublimationsprodukt von hoher Reinheit und feinkristallin entsteht, ist der Rückstand nach 48 Stunden weitgehend zersetzt.

3.3. Analysen

Osmium wird nach der oxidativen Abtrennung als OsO_4 und Umsetzung zu $[OsBr_6]^{2-}$ spektrophotometrisch bestimmt[22]. Die quantitative Zersetzung der Komplexe ist wegen der außerordentlich stabilen Bindung der N-Basen schwierig, wodurch die Os-Gehalte häufig zu niedrig ausfallen. Die Halogenide werden durch Behandeln mit N_2H_4 freigesetzt und argentometrisch titriert. C und H werden nach einer Mikroverbrennungsmethode bestimmt.

3.4. Spektroskopische Untersuchungen

Die spektrophotometrischen Untersuchungen werden mit den Beckman-Geräten DK-2A, IR-9 bzw. IR-11 durchgeführt. Für die Messungen im sichtbaren und UV-Bereich dienen etwa 10^{-4} m Lösungen in Methylenchlorid bzw. konz. HBr. Die IR-Spektren werden im Bereich von 400–4000 cm^{-1} in einer VLT-2-Küvette der Fa. RIIC bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs an KBr-Preßlingen aufgenommen. Im längerwelligen Gebiet wird an Nujolverreibungen gemessen.

Die Massenspektren werden mit einem Massenspektrometer CH-5 der Fa. Varian registriert. Je 2 mg Substanz werden in 6 mm langen Quarztiegeln direkt eingeführt. Die Messung erfolgt bei 10^{-6} Torr, 180–200 °C und 70 eV.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit Sachmitteln.

[1] W. P. Griffith, The Chemistry of the Rarer Platinum Metals, Interscience Publishers, London, New York, Sydney 1967.
[2] L. Sebagh und J. Zarembowitch, J. Chim. Phys. **66,** 1974 [1969].
[3] F. Larèze und L. Sebagh, C. R. Acad. Sci. Paris (C) **271,** 545 [1970].
[4] J. Lewis, F. E. Mabbs und R. A. Walton, J. Chem. Soc. (A) **1967,** 1366.
[5] J. Souček, Coll. Czech. Chem. Commun. **27,** 960 [1962].
[6] D. A. Buckingham, F. P. Dwyer, H. A. Goodman und A. M. Sargeson, Aust. J. Chem. **17,** 315, 325 [1964].
[7] P. Haake und S. H. Mastin, J. Amer. Chem. Soc. **93,** 6823 [1971].
[8] R. D. Gillard und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1964,** 1224.
[9] W. Hasenpusch, Dissertation, Kiel 1976.
[10] A. Scheffler, Dissertation, Kiel 1975.
[11] W. Preetz und H. Homborg, Z. Anorg. Allg. Chem. **415,** 8 [1975].
[12] P. Ford, F. P. Rudd, R. Gaunder und H. Taube, J. Amer. Chem. Soc. **90,** 1187 [1968].
[13] C. K. Jørgensen, Acta Chem. Scand. **11,** 151, 166 [1957].
[14] A. Langseth und R. C. Lord, Kgl. Danske Vidensk. Selsk., Mat.-fys. Medd. **16,** 85 [1938].
[15] R. Fogglizzo und A. Novak, Spectry Lett. **2,** 165 [1969].
[16] M. Goldstein und D. W. Unsworth, Spectrochim. Acta **27A,** 1055 [1971].
[17] R. H. J. Clark und C. S. Williams, Inorg. Chem. **4,** 350 [1965].
[18] F. Basolo, J. Chatt, H. B. Gray, R. G. Pearson und B. L. Shaw, J. Chem. Soc. **1961,** 2207.
[19] R. K. Collins und M. G. B. Drew, Inorg. Nucl. Chem. Letters **8,** 975 [1972].
[20] H. H. Schmidtke, Z. Phys. Chem. (Frankfurt) **34,** 295 [1962].
[21] G. B. Kauffman, G. L. Anderson und L. A. Teter, J. Chromatogr. **114,** 465 [1975].
[22] W. Preetz und H. L. Pfeifer, Z. Anal. Chem. **247,** 37 [1969].