

Organische Osmiumverbindungen*)

Von Prof. Dr. RUDOLF CRIEGEE. Chemisches Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe

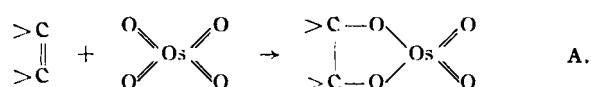
Eingeg. 4. Juli 1938

Während Osmium und seine anorganischen Verbindungen schon seit der grundlegenden Arbeit von K. A. Hofmann¹⁾ als Oxydationskatalysatoren in der organischen Chemie angewendet werden, waren eigentliche organische Osmiumverbindungen — von einigen Komplexsalzen abgesehen — bis vor kurzem unbekannt. Wir stießen auf solche Körper, als wir versuchten, den Mechanismus der katalytischen Wirkung, vor allem des Osmiumtetroxyds, aufzuklären²⁾. Die leichte Zugänglichkeit und die vielseitigen Umsetzungen legten es nahe, sich mit dieser neuen Stoffklasse näher zu beschäftigen.

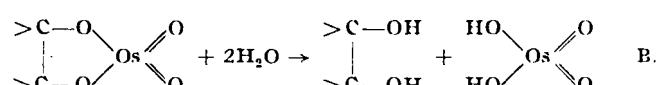
Als Ausgangsstoffe dienten das Osmiumtetroxyd mit achtwertigem und das Kaliumosmiat, $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$, mit sechswertigem Osmium. Ersteres ist eine typisch homöopolare Verbindung, die einen hohen Dampfdruck besitzt, sich in organischen Lösungsmitteln löst und durch Reduktion ihrer alkalischen Lösung mit Alkohol in das Osmiat übergeht³⁾. Als organische Reaktionspartner wurden Olefine und α -Glykole angewandt, doch konnten neuerdings auch einfache Derivate des Methanols und der Essigsäure gewonnen werden.

Alle Reaktionsprodukte enthalten das Osmium in sechswertiger Form, sind also Abkömmlinge des Osmiumtrioxyds. Von dem hypothetischen Anhydrid Os_3O_8 leiten sich drei ebenfalls in freier Form nicht bekannte Säuren ab, nämlich H_4OsO_4 (I), H_4OsO_5 (II) und H_6OsO_6 (III). Derivate von allen drei Säuren — und zwar meist Ester — konnten isoliert werden.

Die einfachsten Vertreter der Osmiumsäureester bilden sich durch Addition von OsO_4 an ein Olefin in schneller und quantitativer Reaktion:



Die entstehenden Stoffe sind von hell- bis dunkelbrauner Farbe, vielfach schön kristallisiert und in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Entsprechend ihrem Charakter als Ester lassen sie sich unter bestimmten Bedingungen hydrolytisch spalten und liefern dabei als Verseifungsprodukt das Glykol, das aus dem angewandten Olefin durch Addition zweier OH-Gruppen entsteht:



Da sie ein Mol Diol auf ein Os-Atom enthalten, haben wir sie als Mono-ester bezeichnet. Die Monoester sind

*) Vortrag auf dem 10. Internationalen Chemiekongress in Rom am 16. Mai 1938.

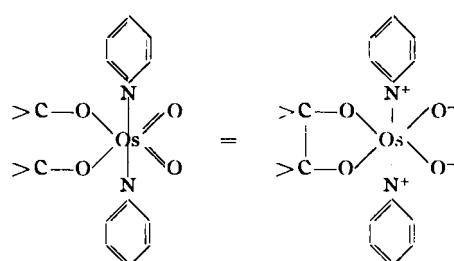
¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 3329 [1912]; 46, 1657 [1913].

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 522, 75 [1936].

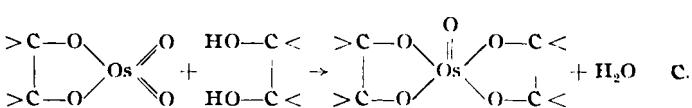
³⁾ Ruff u. Bornemann, Z. anorg. allg. Chem. 65, 429 [1910].

auch die Zwischenprodukte der K. A. Hofmannschen Oxydation von Olefinen zu Diolen, da beim Kochen mit wäßriger Kaliumchloratlösung nicht nur Verseifung eintritt, sondern die entstehende Osmiumsäure sofort zu OsO_4 oxydiert wird, das sich erneut an ungesättigten Kohlenwasserstoff anlagern kann. Für die präparative Verseifung der Monoester hat sich besser ihre Umsetzung mit heißer wäßrig-alkoholischer Natriumsulfitlösung bewährt; dabei fällt das Osmium als schwer löslicher Sulfitkomplex aus. Da sich die Addition von OsO_4 sterisch einheitlich als cis-Addition vollzieht, erhält man nach diesen Verfahren aus cyclischen Olefinen die reinen cis-Diole.

Nicht aus allen Olefinen entstehen schön kristallisierte Monoester, sondern in vielen Fällen bilden sich dunkle, oft schwarze Niederschläge mit großer Neigung zu Autoxydation. Zur Abscheidung solcher Olefine ist daher die Beobachtung von großem Wert, daß die Monoester die Fähigkeit besitzen, zwei Mol Pyridin oder ein Mol Dipyridyl zu addieren. Diese Pyridinaddukte entstehen auch direkt aus den drei Komponenten Olefin, OsO_4 und Pyridin in einem geeigneten Lösungsmittel und sind nun auch in den Fällen beständig und schön kristallisiert, wo die Monoester zur Zersetzung neigen. Sie können genau wie diese mit Sulfit in die freien Diole verwandelt werden. Unter ihren Eigenschaften ist hervorzuheben, daß sie sich im Gegensatz zu den Monoestern vielfach nicht nur in organischen Lösungsmitteln, sondern auch in Wasser lösen. Diesem Verhalten trägt wohl am besten eine zwitterionartige Struktur Rechnung:

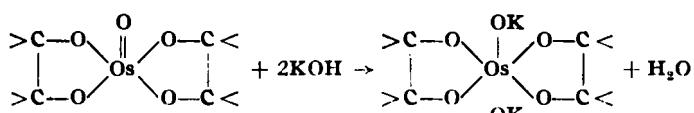


Versucht man, die Monoester oder ihre Pyridinaddukte unter milden Bedingungen, z. B. mit verd. Säuren oder Alkalien oder mit Wasser allein, zu verseifen, dann erhält man statt der Verseifungsprodukte neue osmiumhaltige Verbindungen. Diese entstehen so, daß das nach der Gleichung B zunächst entstehende Diol mit noch unverändertem Monoester unter Wasseraustritt reagiert:

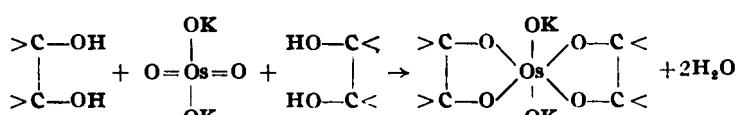


Die neuen Verbindungen sind also Ester der Osmiumsäure II mit zwei Mol Diol und werden daher Di-ester

genannt. Sie sind durchweg schön kristallisierte Körper von hellgrüner, olivgrüner oder weinroter Farbe und beträchtlicher Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Bei der Hydrolyse mit Natriumsulfit liefern sie zwei Mol Diol. Bei der Behandlung mit wässriger oder alkoholischer Kalilauge gehen sie dagegen in Kaliumsalze über, die sich von der Osmiumsäure III ableiten:

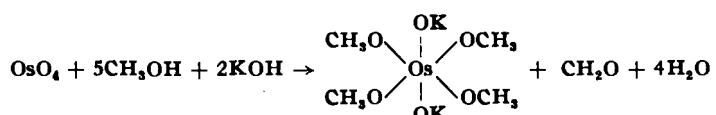


Dieselben Kaliumsalze bilden sich auch, wenn man eine Lösung von Kaliumosmiat mit zwei Molen eines α -Glykols zusammenbringt. Da die Salze beim Ansäuern glatt die Diester zurückliefern, so ist damit der einfachste Weg zu deren Gewinnung gegeben:

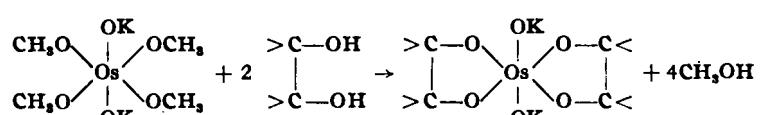


Genau so, wie Osmiumtetroxyd sich an Olefine nur in *cis*-Stellung anlagert, so bilden sich Diester bei der eben genannten Reaktion nur, wenn man von Diolen mit *cis*-ständigen OH-Gruppen ausgeht oder von aliphatischen Diolen, bei denen die OH-Gruppen infolge der freien Drehbarkeit eine zum Ringschluß günstige *cis*-Konstellation einnehmen können. Nur in einem einzigen Fall konnte auch aus einem cyclischen *trans*-Diol ein Diester, allerdings nur auf einem Umweg, gewonnen werden.

Dahin führte die Beobachtung, daß Kaliumosmiat sich in absolutem Methylalkohol mit grüner Farbe auflöst. *Marchand* gelang es, den dieser Lösung zugrunde liegenden Stoff, nämlich das Kaliumsalz eines Osmiumsäuremethylesters, zu isolieren. Dieses Salz entsteht am leichtesten, wenn man eine methylalkoholische Lösung von OsO_4 mit etwas überschüssiger methylalkoholischer Kalilauge versetzt; es scheidet sich dann in kurzer Zeit in blaugrünen Blättchen ab:



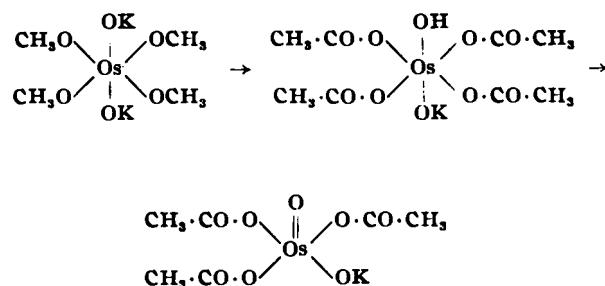
Dem Aufbau nach entspricht das Methylestersalz durchaus den Kaliumsalzen der Diester, und die nahe Verwandtschaft mit diesen zeigt es darin, daß es auf Zusatz von α -Diolen in deren Diester übergeht, und zwar entweder in die freien Diester oder in deren Kaliumsalze:



Da diese Umesterung, die in der Kälte entweder momentan oder sehr rasch erfolgt, von einer deutlichen Farbänderung der erst blaugrünen Lösung begleitet ist, so hat

man in ihr ein einfaches Mittel, um zu erkennen, ob ein Stoff zwei zu einem Ringschluß günstig gelegene Hydroxylgruppen enthält oder nicht. Denn die *trans*-Diole, die ja keine Diester bilden können, werden auch unter diesen Bedingungen nicht umgesetzt. Nur das *trans*-Diol des Cyclohexans macht eine Ausnahme, offenbar, weil wegen der großen Beweglichkeit des Cyclohexanrings die OH-Gruppen auch aus der *trans*-Lage heraus noch einen Ring mit dem Osmium schließen können. Daß diese *trans*-Verknüpfung der Cyclohexanringe mit den beiden osmiumhaltigen Fünfringen allerdings nur mit einer gewissen Verzerrung der beteiligten Valenzen möglich ist, zeigt das Verhalten der Verbindung: Durch Wasser wird der Diester im Gegensatz zu fast allen anderen Diestern sofort vollständig hydrolysiert.

Das Kaliumsalz des Osmiumsäuremethylesters zeigt noch andere bemerkenswerte Umsetzungen. So löst es sich in Eisessig mit tiefblauer Farbe, und aus dieser Lösung kristallisiert nach kurzer Zeit eine leuchtend blaue Verbindung aus. Dieser neue Körper bildet sich so, daß zunächst die vier Methoxylreste durch vier Essigsäurereste ersetzt werden; gleichzeitig wird aus dem neutralen Salz unter der Einwirkung des Eisessigs ein saures Salz, und unter Abspaltung von 1 Mol Essigsäure entsteht das Kaliumsalz eines Osmiumsäure-Essigsäure-anhydrids, das sich von der Osmiumsäure II ableitet:



Praktische Bedeutung.

Die praktische Bedeutung der geschilderten organischen Osmiumverbindungen liegt auf drei Gebieten.

Erstens kann man mit ihnen für analytische Zwecke kleinste Mengen eines Olefins als Monoester, Pyridin- oder Dipyridyladdukt zur Abscheidung bringen und identifizieren. Auch eine gewichts- oder maßanalytische Bestimmung ist über diese Verbindungen hinweg möglich. Das gleiche gilt für die α -Glykole in bezug auf ihre Diester.

Zweitens kann man präparativ auch solche ungesättigten Verbindungen in die entsprechenden Diole verwandeln, bei denen die *K. A. Hofmannsche* Reaktion in ihrer ursprünglichen Ausführungsform wegen der Wasserunlöslichkeit der verwendeten Stoffe versagt. Gerade auf dem Gebiet der Sterine und Sexualhormone hat diese Methode sich schon in manchen Fällen bewährt⁴⁾.

Schließlich kann man auf Grund des Entstehens oder Nichtentstehens von Diestern aus α -Glykolen und Kaliumosmiat oder besser Kaliummethylosmiat Aussagen über die räumliche Lage von Hydroxylgruppen machen.

Vor allem aber bietet die Kenntnis der organischen Osmiumverbindungen die Grundlage für Versuche, die katalytische Anwendung des Osmiums bei organischen Oxydationsreaktionen zu verbessern und zu erweitern. [A. 44.]

⁴⁾ Serini u. Logemann, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 186, 1362 [1938]; Bütendahl, Schmidt-Thome u. Paul, ebenda 71, 1313 [1938].