

**199. Walter Hieber und Hartmut Stallmann:
Kohlenoxydverbindungen von Osmiumhalogeniden (XLIV. Mitteil.
über Metallcarbonyle*).**

[Aus. d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule München.
(Eingegangen am 23. Oktober 1942.)]

Von den Nachbarelementen des Osmiums, Rhenium und Iridium, sind in letzter Zeit¹⁾ Kohlenoxydverbindungen, sowohl reine Carbonyle als auch Carbonylhalogenide, aufgefunden und eingehend untersucht worden. Das System der Metallcarbonyle konnte damit wesentlich erweitert werden. Die Kohlenoxydverbindungen dieser beiden Metalle zeichnen sich zudem durch äußerst große Beständigkeit aus, ihr Bildungsbestreben ist dementsprechend stark ausgeprägt. Das Osmium bildet so eine recht auffallende Lücke, nachdem von diesem Metall Kohlenoxydverbindungen bisher, von einer einzigen Ausnahme abgesehen, noch nicht bekanntgeworden sind. Es wird nämlich lediglich eine Kohlenoxydverbindung von Osmium-II-chlorid, Os(CO)₃Cl₂, von W. Manchot und J. König²⁾ beschrieben, die aus dem Trichlorid OsCl₃ bei höherer Temperatur unter gewöhnlichem Kohlenoxyd-Druck entsteht. Wie bei den Nachbarelementen des Osmiums und überhaupt auf dem Gebiet der Metallcarbonyle konnte erst durch die Anwendung der von uns systematisch ausgebauten Kohlenoxyd-Hochdruckverfahren auch das Gebiet der Osmiumcarbonyle erschlossen werden. Dabei ergab sich ähnlich wie beim Iridium eine sehr große Mannigfaltigkeit von Verbindungstypen, u. a. auch solcher, in denen das Metall in einem „anomalen Valenzzustand“ auftritt.

Besonders charakteristisch sind die Osmiunitetracarbonyldihalogenide der allgemeinen Formel Os(CO)₄Halg₂. Sie entstehen leicht unter höherem Kohlenoxyd-Druck bei Temperaturen von 90—160° aus Osmiumhalogeniden verschiedenen Typs. Beim Chlorid wird Osmiunitrichlorid als Ausgangsmaterial verwendet; bei 200 Atm. CO muß außerdem eine Temperatur von oberhalb 120° eingehalten werden. Die Substanz, Os(CO)₄Cl₂, fällt dann in farblosen Krystallen an, die in indifferenten Mitteln nur schwer löslich sind.

Das Tetracarbonylbromid erhält man unter ähnlichen Bedingungen — 200 Atm. CO — unter Verwendung von Os₂Br₉·6H₂O³⁾ als Ausgangsmaterial. Bei höherer Temperatur, nämlich bei etwa 160°, fällt die Substanz in farblosen Blättchen an, während bei 90—120° hellgelbe Krystalle derselben Zusammensetzung erhalten werden. Die Verbindung Os(CO)₄Br₂ liegt somit in zwei Formen vor, die sich durch ihre Farbe und Entstehungsbedingungen deutlich unterscheiden, sonst jedoch, so in ihrer Löslichkeit in indifferenten Mitteln, recht ähnlich sind.

Besonders bei mäßigen Temperaturen, zwischen 90° und 100°, entsteht bei 200 Atm. CO neben dem gelben Tetracarbonylbromid eine gleichfalls gelbe Tricarbonylverbindung, Os(CO)₃Br₂, entsprechend dem schon eingangs erwähnten Chlorid. Sie kann infolge ihrer nur sehr geringen

*) XLIII. Mitteil.: W. Hieber u. U. Teller, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **249**, 58 [1942].

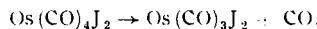
¹⁾ W. Hieber u. Mitarbeiter, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **243**, 164 [1939]; **245**, 321 [1940]; **246**, 138 [1941]; **248**, 243, 256, 269, 276 [1941].

²⁾ B. **58**, 229 [1925].

³⁾ H. Morath u. C. Wischin, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **3**, 172 [1893].

Löslichkeit in organischen Mitteln wie Benzol sowie ihrer viel geringeren Flüchtigkeit leicht vom Tetracarbonylbromid getrennt werden. Die weitere Untersuchung ergab, daß sich diese Verbindung wie das entsprechende Tricarbonylchlorid auch bei gewöhnlichem CO-Druck bildet, und zwar entsteht sie im CO-Strom praktisch quantitativ aus dem Diosmiumenneabromid am besten bei etwa 250°.

Zur Darstellung der Osmiumcarbonyljodide verwendet man als Ausgangsmaterial ein Präparat, das aus Osmiumtetroxyd und konz. Jodwasserstoffsäure erhalten wird und sich als ein Oxydjjodid nicht genau definierter Zusammensetzung erweist. Wieder entstehen, stets bei 200 Atm. CO, zwei Formen von Tetracarbonyljodid, Os(CO)₄J₂: bei etwa 100° eine dunkelgelbe gewöhnlich nur mikrokristalline Substanz und oberhalb 120° eine heller gelbe Verbindung, die stets in gut ausgebildeten Täfelchen anfällt. Die erstere ist labil und wandelt sich sehr langsam in die heller gelbe Form um. Beide Substanzen sind gut löslich in organischen Mitteln, deutlich mehr als das entspr. Chlorid und die Bromide. Abweichend von den anderen Halogeniden bildet sich bei gewöhnlichem CO-Druck, und zwar bei Temperaturen um 200°, nicht die Tricarbonylverbindung, sondern ebenfalls Tetracarbonyljodid. Ein Tricarbonyljodid wird auch bei den Hochdruckversuchen nicht beobachtet; dagegen kann dieses aus Tetracarbonyljodid durch thermischen Abbau bei 140° erhalten werden:



Es sind somit bereits zwei Reihen von Osmiumcarbonylhalogeniden festgestellt, die Tetra- und die Tricarbonylhalogenide, jeweils von allen drei Halogenen. Es war nun außerdem möglich, durch thermischen Abbau dieser Verbindungen Dicarbonylhalogenide zu erhalten, und zwar vom Bromid und Jodid. Das Dicarbonyldibromid Os(CO)₂Br₂ entsteht bereits oberhalb 120° aus der Tetra- oder Trikohlenoxydverbindung als mikrokristallines gelbes Pulver. Beim Jodid gelangt man zur Dicarbonylstufe erst oberhalb 290°; die gelbe Substanz gleicht ganz dem Bromid. Bereits bei etwa 300° tritt vollständige Zersetzung dieser Carbonylhalogenide ein, beim Jodid unter Freiwerden von Jod und Abscheidung von Osmiummetall, beim Bromid hinterbleibt nach vollständiger CO-Abgabe ein undefiniertes graues, noch bromhaltiges Produkt. Die obenerwähnten Carbonylchloride mit 4 und 3 Mol. Kohlenoxyd je Osmium zersetzen sich oberhalb 250° sofort unter vollständiger CO-Abgabe zunächst unter Dunkelfärbung, weiterhin unter Schwärzung und Spiegelbildung, ohne daß es möglich wäre, definierte Verbindungen niedrigerer CO-Stufe zu fassen.

Schließlich konnte den bisher beschriebenen Os-Carbonylhalogeniden noch ein weiterer Typ zur Seite gestellt werden, nämlich wenn man bei der Darstellung der Verbindungen aus dem halogenidhaltigen Ausgangsmaterial unter schärferen Bedingungen arbeitet. So entsteht bei 200° — stets unter 200 Atm. CO-Anfangsdruck — aus dem Bromid eine kanariengelbe krystalline Monobrom-Verbindung der Zusammensetzung Os(CO)₄Br. Ein entsprechendes Chlorid konnte nicht nachgewiesen werden. Dagegen erhält man eine Tetracarbonylmonoiod-Verbindung, wenn man das schon erwähnte oxyjodidhaltige Ausgangsmaterial bei nur 150°, jedoch unter Verwendung von Silber als jodbindendem Beimetall, unter denselben CO-Druck behandelt. Das Produkt fällt hierbei gewöhnlich

als orangegelbe, zähe Substanz an, aus der oft erst nach Wochen schöne, bis 1 mm lange Nadeln herauswachsen.

Die folgende Tafel gibt einen Überblick über die nunmehr bekannten Carbonylhalogenide des Osmiums.

Carbonylhalogenide des Osmiums.

Verbindungstyp	$\text{Os}(\text{CO})_4\text{Hal}_2$	$\text{Os}(\text{CO})_3\text{Hal}_2$	$\text{Os}(\text{CO})_2\text{Hal}_2$	$\text{Os}(\text{CO})_4\text{Hal}$
Chlorid	↑ farblos	farblos	→	—
Bromid	farblos und hellgelb	gelb	schwachgelb	kanariengelb
Jodid	gelb und dunkelgelb	dunkelgelb	hellgelb	orangegegelb

Die ausgezogenen Pfeile führen zu Maxima der Stabilität; gleichzeitig nimmt in derselben Richtung die Farbintensität ab. Die Flüchtigkeit dagegen ist bei den Tetra- und Trikohlenoxydverbindungen bei den Jodiden, bei den Dicarbonylverbindungen beim Bromid am größten.

Bemerkenswert ist das Auftreten von je zwei Formen der Verbindungen $\text{Os}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ und $\text{Os}(\text{CO})_4\text{J}_2$, die bei den entsprechenden Eisen-tetracarbonylhalogeniden nicht beobachtet werden. Möglicherweise liegt eine Stereoisomerie vor, wie bei den bekannten Palladium- und Platin-verbindungen der Tetracobidiammingruppe, wobei es sich jedoch im vorliegenden Fall um Substanzen vom Nichtelektrolyttyp der Diacidogruppe handelt.

Tetracarbonylhalogenide sind nur von den Metallen Osmium und Eisen bekannt; das Ruthenium, das in diese homologe Reihe gehört, bildet als CO-reichsten Typ nur Dicarbonylhalogenide $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Hal}_2$ ⁴⁾. Tatsächlich sind nun auch die Tetracarbonylverbindungen vom Osmium und Eisen nicht in jeder Hinsicht vergleichbar. In beiden Fällen sind zwar, wie übrigens auch bei den Halogenopentacarbonylen des Rheniums, die Jodide am flüchtigsten, was auf den ausgesprochen unpolaren Bau derselben, entsprechend der beim Jod am meisten ausgeprägten Deformierbarkeit, zurückzuführen ist. Dagegen liegt das Maximum der Stabilität, d. h. der thermischen wie auch chemischen Beständigkeit, bei den Eisentetracarbonylhalogeniden ganz entschieden beim Jodid⁵⁾, eine für diese Anlagerungsverbindungen charakteristische, schon oft hervorgehobene Anomalie, während bei den Maximaltypen der Osmium-, wie übrigens auch Rheniumcarbonylhalogenide, jeweils die Chloride am beständigsten sind. Diese fügen sich also durchaus in den bei Molekülammoniakaten und anderen Anlagerungskomplexen bekannten Rahmen ein. Dem Nichtelektrolytcharakter entspricht zudem auch die Farbabstufung: die Jodide zeigen jeweils das größte Absorptionsvermögen, das ihrer schon

⁴⁾ W. Manchot u. J. König, B. 57, 2130 [1924].

⁵⁾ W. Hieber u. H. Lagally, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 245, 305 [1940].

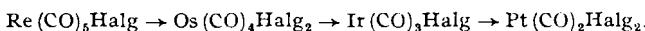
typisch gelben Farbe entsprechend bereits in das sichtbare Gebiet reicht⁶⁾. Schließlich geht auch die Löslichkeitsabstufung in indifferenten Mitteln der Flüchtigkeit parallel, sie ist also wiederum bei den Jodiden am größten. Bei den Dicarbonylhalogeniden ist eine Inversion eingetreten: dort liegen diese Verhältnisse gerade umgekehrt. Das Jodid ist weniger bzw. überhaupt nicht flüchtig und auch praktisch unlöslich in indifferenten Mitteln, während das Bromid noch eine geringe Flüchtigkeit und Löslichkeit besitzt.

Von besonderem Interesse sind nun die beiden Monohalogenotetracarbonyl-Verbindungen, weil in ihnen das Metall zudem noch in „anomaler Valenzstufe“ erscheint, ähnlich wie das Rhenium in den Halogenpentacarbonylen. Es liegt nahe, für diese Verbindungen dimere Struktur anzunehmen, weil sich nur so eine Konstitution mit der Koordinationszahl 6 für Osmium ergibt (Form. I).



Dies haben Molekulargewichtsbestimmungen in Cyclopentadecanon tatsächlich bestätigt. Die Verbindungen stellen so förmlich einen Übergangstyp von den Carbonyldihalogeniden zum reinen Osmium-pentacarbonyl dar, wie es auch ihrer Bildungsweise unter schärferen Bedingungen entspricht. Es liegt vielleicht nahe, auch den Tricarbonyldihalogeniden in ähnlicher Weise eine mehrkernige Struktur mit der Koordinationszahl 6 zuzuschreiben, wobei hier jedoch CO-Brücken die Bindung zwischen den beiden Zentralatomen bewerkstelligen (Form. II). So erklärt sich auch die deutlich geringere Flüchtigkeit dieser Substanzen.

Das Osmium nimmt nun eine typische Mittelstellung im System der Metallcarbonyle, speziell der Halogenocarbonyle, zwischen seinen Nachbarelementen ein. Zunächst läßt sich feststellen, daß die Maximalzahl gebundener CO-Moleküle in den Carbonylhalogeniden abgestuft ist, und daß die Elemente ungerader Kernladungszahl dabei nur 1 Atom Halogen je Metallatom enthalten:



Diese sämtlichen Typen sind monomer; nur beim Osmium und Platin⁷⁾, zu dem sich die Reihe fortsetzt, treten daneben noch mehrkernige Halogenocarbonyle auf, die entweder weniger CO-Moleküle — wie auch

die zweikernigen Verbindungen $\text{Pt}(\text{CO})\text{X}_2$ ⁷⁾ entsprechend $\text{X}_2\text{Pt}-\text{PtX}_2-$
 CO

oder auch weniger Halogenatome je Metallatom enthalten. Sämtliche Verbindungen sind verhältnismäßig recht stabil und dementsprechend durch

⁶⁾ Vergl. hierzu R. Schuh, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **248**, 276 [1941].

⁷⁾ P. Schützenberger, Compt. rend. Acad. Sciences **70**, 1287 [1870]; F. Mylius u. F. Förster, B. **24**, 2426 [1891]; W. Pullinger, B. **24**, 2291 [1891].

eine große Bildungstendenz ausgezeichnet, so daß sie, zumindest teilweise, sogar schon bei gewöhnlichem CO-Druck, also unter milden Bedingungen, entstehen.

Beschreibung der Versuche.

1) Osmiumcarbonylchloride.

Als Ausgangsmaterial verwendet man OsmiumIII-chlorid (Präparat W. C. Heraus). Die Darstellung von $\text{Os}(\text{CO})_3\text{Cl}_2$ im CO-Strom bei 270° wurde bereits von W. Manchot und J. König²⁾ beschrieben.

Darstellung von Osmiumcarbonylchloriden unter Druck.

Osmium-tetracarbonyl-dichlorid: Zur Darstellung von $\text{Os}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ wird wasserfreies OsCl_3 unter 200 Atm. CO-Druck bei 120° im Autoklaven 15—20 Stdn. rotiert. Bei Temperaturen über 160° erhält man eine quantitative Ausbeute. Durch Extraktion des Autoklaveninhalts mit Chloroform wird die Substanz in Form von farblosen Mikrokristallen erhalten. Zur Reindarstellung wird bei 220° umsublimiert. In indifferenten organischen Mitteln ist die Verbindung nur schwer löslich.

Mit konz. Salzsäure reagiert sie nicht. Hierin, wie im ausgeprägt hydrophoben Verhalten, zeigt sich deutlich ihr Carbonylcharakter.

Mit Wasser zersetzt sich die Substanz wie alle beschriebenen Osmiumcarbonylhalogenide nicht.

Verd. Natronlauge wirkt nur äußerst langsam auf die Verbindung ein, erst beim Erhitzen bis zum Siedepunkt erfolgt die Zersetzung schneller, nämlich etwa nach 30 Sek. unter Schwarzfärbung.

Mit Pyridin tritt beim Erhitzen unter Rückfluß Auflösung zu einem noch nicht näher untersuchten ebenfalls farblosen Pyridinkomplex ein. Eine Gasentwicklung, die hierbei zu erwarten wäre, läßt sich im siedenden Pyridin nicht sicher feststellen.

In konz. währ. Ammoniak löst sich die Verbindung völlig unter geringer Gasentwicklung. Das entstandene farblose Ammoniakat wurde nicht näher untersucht.

Die Analyse dieser und aller anderen festen Kohlenoxydverbindungen des Osmiums wird nach dem Verfahren von H. Lagally⁸⁾ durch thermische Zersetzung durchgeführt. Für die Halogenbestimmungen hat sich die Methode von K. Bürger⁹⁾ bestens bewährt.

22.77 mg Sbst.: 11.65 mg Os, 5.373 ccm CO (red.). — 2.392 mg Sbst.: 1.27 ccm $n/100 \text{ AgNO}_3$.

$\text{Os}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$. Ber. Os 51.14, CO 29.91, Cl 18.94. Gef. Os 51.16, CO 29.49, Cl 18.83.

2) Osmiumcarbonylbromide.

Zur Darstellung des Ausgangsmaterials wird Osmiumsäure H_2OsO_4 ¹⁰⁾ mit überschüss. Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Alkohol 48 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die klare, dunkelrotbraune Lösung wird im Vak. über konz. H_2SO_4 und KOH, zuletzt über P_2O_5 , eingedunstet. Es resultieren schwarzbraun glänzende, sehr hygrokopische Krystalle, nämlich das Hexahydrat des Diostiumeniumbromids $\text{Os}_2\text{Br}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ¹¹⁾. Das Krystallwasser wird durch Trocknen bei 120° im CO_2 -Strom ent-

⁸⁾ W. Hieber u. H. Lagally, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **245**, 321 [1940].

⁹⁾ Chem. Fabrik **13**, 218 [1940].

¹⁰⁾ H. Moraht u. C. Wischin, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **3**, 153 [1893].

¹¹⁾ H. Moraht u. C. Wischin, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **3**, 172 [1893].

fernt. — Bei allen Hochdrucksynthesen von Bromocarbonylen ist streng darauf zu achten, daß das Ausgangsmaterial absolut trocken ist, schon Spuren Wasser komplizieren die Vorgänge im Autoklaven außerordentlich und führen zu Gemischen von Carbonylen, die nur schwer voneinander zu trennen sind.

a) Darstellung von Osmiumcarbonylbromiden unter Druck.

Osmium-tetracarbonyl-dibromid: Im Hochdruckverfahren entsteht das Tetracarbonylbromid bei einer Temperatur von 160° unter sonst gleichen Bedingungen wie beim Chlorid. Der Autoklaveninhalt wird mit Benzol extrahiert. Man erhält farblose Krystalle von der Zusammensetzung $\text{Os}(\text{CO})_4\text{Br}_2$. Bei Anwendung tieferer Reaktionstemperaturen, zwischen 90° und 120°, resultiert dieselbe Verbindung in Form blaßgelber Krystalle. Löslichkeit und Reaktionsfreudigkeit sind bei beiden Formen etwas größer als bei der entsprechenden Chlorverbindung.

36.67 mg Sbst.: 15.30 mg Os, 6.924 ccm CO (red.). -- 3.751 mg Sbst.: 1.62 ccm $n_{100}\text{-AgNO}_3$.

$\text{Os}(\text{CO})_4\text{Br}_2$. Ber. Os 41.34, CO 24.17, Br 34.49. Gef. Os 41.72, CO 23.61, Br 34.52.

Bei den Temperaturen von 90—100° entsteht — besonders, wenn das Ausgangsmaterial nicht frei von Spuren Feuchtigkeit war — als Nebenprodukt das weiter unten beschriebene Osmiumtricarbonyldibromid. Wegen seiner geringeren Löslichkeit ist es durch fraktionierte Krystallisation leicht von der Tetracarbonylverbindung zu trennen.

Osmium-tetracarbonyl-monobromid: Arbeitet man im selben Autoklavenansatz bei höheren Temperaturen, etwa 200°, so erhält man die Monobrom-Verbindung in schönen kanariengelben Krystallen, die sich zum Unterschied von den übrigen Carbonylbromiden in indifferenten organischen Mitteln äußerst leicht lösen. Sie beginnen im CO-Strom bei 100° merklich zu sublimieren. — Bei der Darstellung des Monobromids ist besonders peinlich auf absolute Wasserfreiheit des Ausgangsmaterials zu achten, da es anderenfalls als gelbe Schniere anfällt, die manchmal erst nach Tagen feinkristallin wird.

30.11 mg Sbst.: 14.65 mg Os, 7.215 ccm CO (red.). -- 3.608 mg Sbst.: 0.92 ccm $n_{100}\text{-AgNO}_3$.

$\text{Os}(\text{CO})_4\text{Br}$. Ber. Os 48.92, CO 30.65, Br 20.43. Gef. Os 48.66, CO 29.96, Br 20.38.

Die Bestimmung des Molekulargewichts dieser Monobromverbindung mußte wegen der geringen Menge der zur Verfügung stehenden Substanz mit Hilfe einer Mikromethode durchgeführt werden. Das Verfahren nach Pirsch¹²⁾ erwies sich hierbei als gut brauchbar. Als Lösungsmittel wurde Cyclopentadecanon (Schmp. 65.5°, K = 21.3) (Präparat von Kahlbaum) verwendet.

1.393 mg Sbst. in 15.411 mg Cyclopentadecanon: t = 2.45°; 2.5°.

$[\text{Os}(\text{CO})_4\text{Br}]_2$. Ber. Mol.-Gew. 766.8. Gef. Mol.-Gew. 770, 785.7.

b) Darstellung von Osmium-tricarbonyl-dibromid im CO-Strom.

Zur Darstellung von Osmium-tricarbonyl-dibromid leitet man Kohlenoxyd über das feinverteilte scharf getrocknete Osmiumbromid. Die günstigste Reaktionstemperatur liegt bei 250°. Die Reaktion erfolgt fast quantitativ, es hinterbleibt lediglich eine Spur eines lockren schwarzen Rückstandes, der noch etwas CO, vielleicht nur adsorbiert, enthält. Hinter der erhitzen

¹²⁾ J. Pirsch, Angew. Chem. 51, 73 [1938].

Zone sublimiert das Carbonylbromid in Form gelber verfilzter Nadeln. Es ist in den meisten organischen Mitteln nur sehr schwer löslich.

34.1 mg Sbst.: 15.1 mg Os, 5.357 ccm CO (red.). — 2.415 mg Sbst.: 1.1 ccm $n/_{100}$ -AgNO₃.

Os(CO)₃Br₂. Ber. Os 43.99, CO 19.30, Br 36.71. Gef. Os 44.28, CO 19.64, Br 36.40.

c) Darstellung von Osmium-dicarbonyl-bromid durch thermischen Abbau¹³⁾.

Werden die beschriebenen Carbonyldibromide im indifferenten Gasstrom auf Temperaturen über 120° erhitzt, so zerfallen die Krystalle zu einem schwachgelben mikrokristallinen Pulver von der Zusammensetzung Os(CO)₂Br₂. Bei weiterem Erhitzen auf etwa 300° zersetzt sich dieses völlig unter Schwärzung und Brom-Abgabe. Die Dicarbonylverbindung ist nur noch äußerst schwer flüchtig und in organischen Mitteln fast unlöslich.

28.2 mg Sbst.: 13.0 mg Os, 3.095 ccm CO (red.). — 2.998 mg Sbst.: 1.46 ccm $n/_{100}$ -AgNO₃.

Os(CO)₂Br₂. Ber. Os 47.01, CO 13.75, Br 39.24. Gef. Os 46.10, CO 13.72, Br 38.92.

3) Osmiumcarbonyljodide.

Das als Ausgangsmaterial dienende „Osmiumoxyjodid“ wird aus OsO₄ und konz. Jodwasserstoffsäure dargestellt. Da das Oxyjodid nicht hygroskopisch ist und kein Krystallwasser besitzt, erübrigt sich die scharfe Trocknung bei 120°. Die letzten Reste des elementaren Jods, das sich bei der Reduktion von OsO₄ bildet, sind durch Extraktion mit Benzol oder Petroläther zu entfernen.

a) Darstellung von Osmiumcarbonyljodiden unter Druck.

Osmium-tetracarbonyl-dijodid: Im Hochdruckverfahren (200 Atm. CO Anfangsdruck) entstehen zwei Substanzen der Zusammensetzung Os(CO)₄J₂, die sich durch ihre Farbe und Krystallform unterscheiden. Bei einer Reaktionstemperatur von 100° erhält man eine tiefgelbe, gewöhnlich nur mikrokristalline Substanz, bei 120° heller gelbe rhombenförmige Täfelchen, mit einem Kantenwinkel von 69—70° (wahrscheinlich im rhombischen System). Letztere sind auch stabiler: die dunkelgelbe Form wandelt sich allmählich, bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe von Monaten, in das heller gelbe Isomere um. Beide Isomere zeichnen sich durch gute Löslichkeit in indifferenten Mitteln aus; man kann eine allgemeine Löslichkeitszunahme der Tetracarbonylhalogenide vom Chlorid zum Jodid beobachten. Mit Natronlauge erfolgt die Zersetzung wesentlich schneller als beim Chlorid, in konz. währ. Ammoniak entfärben sich die Krystalle völlig unter Gasentwicklung. In Pyridin-Lösung entweicht ebenfalls CO; die entstehende schwachgelbe Pyridinverbindung wurde nicht näher untersucht.

21.86 mg Sbst.: 7.4 mg Os, 3.558 ccm CO (red.). — 2.432 mg Sbst.: 0.87 ccm $n/_{100}$ -AgNO₃.

Os(CO)₄J₂. Ber. Os 34.35, CO 20.10, J 45.55. Gef. Os 33.85, CO 20.35, J 45.57.

Osmium-tetracarbonyl-monojodid: Die Monojod-Verbindung entsteht, wenn man Silber als halogenbindendes Beimetal anwendet. Hierzu wird das „Osmiumoxyjodid“ mit der gleichen Menge Silberpulver

¹³⁾ Nach unveröffentlichten Versuchen von K. Kelting †.

vermengt. Bei Einhaltung einer Reaktionstemperatur von 150° unter sonst gleichen Bedingungen wie bei den übrigen Hochdruckversuchen wird diese Verbindung in Form einer orangegelben Schmiere neben kanariengelben Krystallen von Os₂(CO)₉ erhalten. Über letzteres, sowie über das bei allen Hochdruckversuchen spurenhaft entstehende höchst flüchtige Os(CO)₅, wird demnächst berichtet werden. Auf Grund der bedeutend größeren Löslichkeit des Monojodocarbonyls in Benzol ist eine Trennung vom Enneacarbonyl leicht zu bewerkstelligen. Läßt man die zähe Masse, deren Analyse übrigens bereits mit guter Genauigkeit zur Formel Os(CO)₄J führt, einige Wochen stehen, so wachsen aus ihr schöne orangegelbe bis zu 1 mm lange Krystalle heraus, die im übrigen ganz denen der entsprechenden Bromverbindung gleichen.

Die Substanz ist wahrscheinlich monoklin, nach vorläufigen Messungen wohl deutbar als Kombination von einem Prisma {110} mit zwei Pinakoiden {001} und {101}. (110):(110) = ~60° (H. Steinmetz).

34.8 mg Sbst.: 5.4 mg Os, 7.076 ccm CO (red.). -- 2.900 mg Sbst.: 0.69 ccm n_{100} -AgNO₃. -- 0.797 mg Sbst. in 11.769 mg Cyclopentadekanon: Δt = 1.80°; 1.75°.

[Os(CO)₄J]₂. Ber. Os 44.54, CO 25.45, J 29.49. Mol.-Gew. 859.66.
Gef. „ 44.21, „ 25.43, „ 30.22, „ 791.3, 813.8.

b) Darstellung von Osmium-tetracarbonyl-dijodid im CO-Strom.

Zum Unterschied von den Erfahrungen beim Chlorid und Bromid entsteht das Tetra-carbonyldijodid aus dem Osmiumoxydijodid als Ausgangsmaterial auch im CO-Strom, also bei gewöhnlichem Druck, am besten bei 200°.

c) Darstellung von Osmiumcarbonyljodiden durch thermischen Abbau.

Osmium-tricarbonyl-dijodid: Der thermische Abbau des Tetra-carbonyljodids führt bei 140° zur Tricarbonylverbindung, die weit weniger flüchtig ist und nur noch eine sehr geringe Löslichkeit in organischen Mitteln besitzt. In der Farbe unterscheidet sie sich nicht wesentlich von den Tetra-carbonylverbindungen, die beobachtete geringe Aufhellung ist wohl nur durch den Zerfall zu Mikrokristallen hervorgerufen.

20.2 mg Sbst.: 7.45 mg Os, 2.60 ccm CO (red.). -- 3.081 mg Sbst.: 1.16 ccm n_{100} -AgNO₃.

Os(CO)₃J₂. Ber. Os 36.17, CO 15.87, J 47.96. Gef. Os 36.80, CO 16.10, J 47.79.

Osmium-dicarbonyl-dijodid: Wird die vorige Substanz kurz auf Temperaturen unterhalb 300° erhitzt, so entsteht unter Freiwerden von einem weiteren Mol. CO die Dicarbonylverbindung. Das Erhitzen muß äußerst vorsichtig durchgeführt werden, denn bereits bei 300° tritt völliger Zerfall ein unter Freiwerden des restlichen CO und von Jod. Das Osmium-dijododicarbonyl ist in indifferenten organischen Mitteln, ja sogar in Aceton und Methylalkohol, unlöslich. Gegen Natronlauge ist es wesentlich resisterenter als die höheren Carbonyle. Mit Pyridin reagiert es nicht, auch beim Kochen ist keine Veränderung zu beobachten.

24.35 mg Sbst.: 9.43 mg Os, 2.24 ccm CO (red.). -- 3.206 mg Sbst.: 1.27 ccm n_{100} -AgNO₃.

Os(CO)₂J₂. Ber. Os 38.20, CO 11.43, J 50.37. Gef. Os 38.73, CO 11.25, J 50.27.

Zusammenfassung.

Durch Anwendung des Kohlenoxyd-Hochdruckverfahrens auf Osmiumhalogenide konnten mehrere homologe Reihen von Carbonylhalogeniden dieses Metalls aufgedeckt werden. Den Tetracarbonylhalogenide $\text{Os}(\text{CO})_4\text{Hal}_2$ ($\text{Hal}_2 = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$), die sich formal den entsprechenden Eisenverbindungen an die Seite stellen lassen und von denen beim Bromid und Jodid je zwei vermutlich stereoisomere Formen existieren, schließen sich die Tri- und Dicarbonylhalogenide $\text{Os}(\text{CO})_3\text{Hal}_2$ und $\text{Os}(\text{CO})_2\text{Hal}_2$ an, die z. Tl. auch thermisch aus den CO-reicheren Substanzen entstehen. Einige der Verbindungen bilden sich aus den entsprechenden Osmiumhalogeniden auch schon im CO-Strom bei gewöhnlichem Druck; die Bildungsbedingungen werden in jedem einzelnen Fall genau festgestellt.

Unter besonderen, etwas extremen Bedingungen gelingt es außerdem, die Tetracarbonylmonohalogenide $\text{Os}(\text{CO})_4\text{Hal}$ ($\text{Hal} = \text{Br}, \text{J}$) zu isolieren, für die auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen dimere Struktur entsprechend

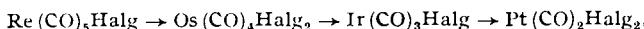
J

$(\text{OC})_4\text{Os} \cdots \text{Os}(\text{CO})_4$ anzunehmen ist. Sämtliche Verbindungen gehören dem Nicht-

J

elektrolyttyp an, und es lassen sich, ähnlich wie bei den Carbonylhalogeniden anderer Metalle, Regelmäßigkeiten bezüglich der Farbe, der Flüchtigkeit, Löslichkeit u. dergl. feststellen.

Die Osmiumcarbonylhalogenide schließen somit eine bisher noch auffallende Lücke im System der Metallcarbonyle. Für die Maximaltypen lässt sich nunmehr die Reihe aufführen



die die gesetzmäßige Abstufung der je Metallatom gebundenen Zahl von CO-Molekülen und Halogenatomen erkennen lässt. Von den geradzahligen Elementen Osmium und Platin existieren außerdem noch mehrkernige Halogenocarbonyle, die weniger CO-Moleküle oder Halogenatome je Metallatom enthalten. Charakteristisch für sämtliche Verbindungen sind ihre große Stabilität und Bildungstendenz.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Mitteln, ebenso ganz besonders der Firma W. C. Heraeus, Platin-Schmelze, Hanau a. M., für die leihweise Überlassung wertvollen Ausgangsmaterials.

200. Carl Mannich: Eine Synthese des Arecaidinaldehyds und des Arecolins.

(Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.)

(Eingegangen am 26. Oktober 1942.)

Das Arecolin, das Alkaloid der Arecauß, spielt als Arzneimittel keine größere Rolle, da es fast nur in der Veterinärmedizin — hier allerdings häufig — gebraucht wird. Als Genußmittel hingegen ist es von großer Bedeutung und dürfte hier — nach Alkohol, Coffein, Nicotin — an vierter Stelle stehen; denn in Indien und in Ostasien huldigt eine Bevölkerung von mehreren hundert Millionen dem Betelkauen, wobei die Arecauß wohl der wesentliche und wirksame Bestandteil¹⁾ ist.

Für das Arecolin (I) sind bereits zwei Synthesen bekannt. Die erste²⁾ geht aus von der Pyridin-β-carbonsäure (Nicotinsäure). Die zweite

¹⁾ Tschirch, Handbuch d. Pharmakognosie, Bd. I, S. 1033; Bd. III, S. 229.

²⁾ Jahns, Arch. Pharmaz. 229, 669 [1891].