

eintritt: Die Seitenkettennitrierung verläuft dann schneller als die Weiterreaktion zu Carbonsäuren. Es entsteht schließlich das $\alpha, \alpha', \alpha''$ -Trinitromesitylen (IV), das den sehr brisanten Verlauf der Explosion verständlich macht.

Eingegangen am 17. Mai 1962 [Z 281]

[1] R. Fittig, Liebigs Ann. Chem. 141, 144 (1867); H. R. Snyder u. a., J. Amer. chem. Soc. 63, 3281 (1941); E. Gryskiewicz-Trochimowski u. a., Bull. Soc. chim. France 1948, 595.

[2] Houben-Weyl: Methoden der organ. Chemie Bd. VIII, 441, 1952.

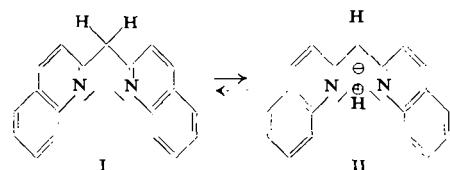
Alkaliverbindungen des Dichinolyl-(2)-methans

Chelatkomplexe mit Dichinolyl-(2)-methan III [1]

Von Dr. H. J. Friedrich und Dipl.-Phys. G. Hohlneicher

Physikalisch-Chemisches Institut der T. H. München

Dichinolyl-(2)-methan tritt farblos als I und als tautomeres rotes Wasserstoffbrückenchelat II auf [2].



An Stelle des Protons in II können Salze von Zn^{2+} , Co^{2+} oder Bc^{2+} eingebaut werden [3].

Sowohl bei der Base, wie bei den Komplexen treten in Lösung prototrope Gleichgewichte auf. Substituiert man das Proton in II durch Alkali-Ionen, so erhält man die II entsprechende reine rote Form. Die Alkaliverbindungen sind äußerst hydrolyseempfindliche, tiefrote Verbindungen mit charakteristischen Absorptionsspektren [3] (vgl. Tabelle 1).

	Ionenradius in Å	$\tilde{\nu}_{\text{max}} (\text{cm}^{-1})$ in Dioxan	$\lambda_{\text{max}} (\text{m}\mu)$ in Dioxan
H^{\oplus}	...	19600	510
Li^{\oplus}	0,60	18900	530
Na^{\oplus}	0,95	18400	543
K^{\oplus}	1,33	17900	558
Cs^{\oplus}	1,69	17500	572

Tabelle 1

Die langwelligen Absorptionsbanden werden mit zunehmender Größe des Alkali-Ions bathochrom verschoben. Also muß das Metallion mit dem Anion in enger Wechselbeziehung stehen und wie das Proton in II zwischen den N-Atomen lokalisiert sein („Metallbrückenbindung“). Die Di-cis-Konfiguration kann auch aus den Oszillatorenstärken der Farbwellen abgeleitet werden [4].

Trägt man die Lage der Absorptionsmaxima gegen die Ionenradien der Alkali-Ionen auf, so erhält man eine Gerade und für den angenommenen Fall, daß man diese Beziehung linear extrapoliieren darf, für das Proton in II einen Radius von nahezu Null. Die Beziehung zwischen Lage der Absorptionsbande und Ionenradius des Zentralions deutet auf einen sterischen Effekt hin. Wir nehmen an, daß die Molekel in der Ebene über den Valenzwinkel am meso-C-Atom gespreizt wird.

Analoge Verhältnisse liegen bei den Azaverbindungen vor, bei welchen die meso-Methingruppe durch ein trigonales N-Atom substituiert ist.

Eingegangen am 14. März 1962 [Z 265]

[1] H. Mitt.: G. Scheibe et al., Angew. Chem. 73, 273 (1961).

[2] G. Scheibe u. W. Riess, Chem. Ber. 92, 2189 (1959).

[3] G. Scheibe u. H. J. Friedrich, Z. Elektrochem. 64, 720 (1960); 65, 851 (1961).

[4] G. Scheibe et al., Angew. Chem. 73, 383 (1961).

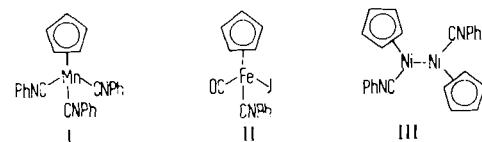
Isonitril-Komplexe des Mangans, Eisens und Nickels

Von Prof. Dr. P. L. Pauson und W. H. Stubbs, B. Sc.

Chemistry Department, The Royal College of Science and Technology, Glasgow

Trotz des Interesses an Kohlenwasserstoff- [1] sowie an Isonitril-Derivaten [2] der Übergangsmetalle, sind bisher keine Komplexverbindungen bekannt, welche beide Gruppen gleichzeitig enthalten. Als erste Vertreter seien hier Cyclopentadienylmetall-isonitrile des Mangans, Eisens und Nickels beschrieben, welche mit analogen Kohlenwasserstoffmetallcarbynen vergleichbar sind.

Tri(phenylisocyanato)cyclopentadienyl-mangan (I) erhielten wir in 20% Ausbeute durch Addition von Hexaphenyl-isocyanomangan-jodid (in Dimethylformamid) zu einer Lösung von Cyclopentadienylnatrium in Tetrahydrofuran. Es bildet gelbe Kristalle (aus Pentan); Fp 97 °C.



Direkter Ersatz von einem Molekül Kohlenoxyd durch Phenylisocyanid ergab, von in Tetrahydrofuran gelöstem Di-carbonyl-cyclopentadienyl-eisen-jodid ausgehend, II. Bemerkenswert ist hier das unterschiedliche Verhalten des entspr. Chlorids bei der Reaktion mit Triphenylphosphin. Hier spaltet sich das Halogen ab [3]. II wurde chromatographisch isoliert und aus einer Mischung von Methylenchlorid und Petroläther in schwarzen Kristallen (Fp 89 °C) erhalten; sie zeigt die für CNR und CO charakteristischen Banden im IR-Spektrum bei 2137, 2058 und 2000 cm⁻¹.

Wie Kohlenoxyd, so spaltet auch Phenylisocyanid beide Cyclopentadienyl-Reste vom Dicyclopentadienyl-nickel ab. Die gemischte Komplexverbindung wurde daher (entspr. Arbeiten am Carbonylkomplex [4]) durch Umsetzung des Di-cyclopentadienyl-nickels mit Tetraphenylisocyano-nickel in siedendem Benzol erhalten. Das Produkt (III) (Fp 91 °C, aus Pentan), zeigt bei 2174 cm⁻¹ eine Bande in der normalen Lage [1,5] für solche Isonitril-Gruppen, welche an einzelne Metallatome gebunden sind. Wir schlagen für den Nickelkomplex die Struktur III mit endständigen Isonitrilgruppen vor, wo hingegen die entsprechende Carbonyl-Verbindung zwei Brücken-CO-Gruppen enthält.

Eingegangen am 16. April 1962 [Z 277]

[1] H. Zeiss: Organometallic Chemistry; Reinhold, New York 1960.

[2] L. Malatesta: Progress in Inorganic Chemistry (Herausgeber: F. A. Cotton); Interscience Publ., New York 1959, Bd. I, S. 283.

[3] A. Davison, M. L. H. Green u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1961, 3172.

[4] E. O. Fischer u. C. Palm, Chem. Ber. 91, 1725 (1958).

[5] F. A. Cotton u. R. V. Parish, J. chem. Soc. (London) 1960, 1440; F. A. Cotton u. F. Zingales, J. Amer. chem. Soc. 83, 351 (1961).

Darstellung von Komplexsalzen durch doppelte Umsetzung mit Kationenaustauschern

Von cand. chem. H. Axt, cand. chem. H.-J. Hansen und Dr. B. Sansoni

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Die präparative Darstellung von Salzen mit komplexen Anionen gelingt in einem Schritt durch doppelte Umsetzung mit dem Kationenaustauschersalz des Metallkations nach



Das gebundene Metallion (Ni^{2+}) wird durch die Ligandenlösung (KCN) quantitativ als Anion eluiert und dafür die dem Donnan-Guggenheim'schen Membrangleichgewicht [1] entsprechende Menge Kationen (2 K^+) am Harz festgehalten. Im Durchlauf befindet sich nur $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, das mit Alkohol/Äther gefällt oder durch Eindampfen ohne weitere Reinigung rein erhalten werden kann. Voraussetzung ist, daß die Kapazität des Harzes für K^+ nicht kleiner ist als für das Metallkation (Ni^{2+}). Die Alkalikapazitäten liegen jedoch meist etwas höher.

Die einfache Methode ist allgemein anwendbar auf Salze anionischer Komplexe hoher mittlerer Stabilitätskonstante [2] und niedriger Aktivierungsenergie. Es wurden bisher erhalten $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $\text{K}_6[\text{Co}_2(\text{CN})_{10}]$, $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$, $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$, $\text{K}[\text{BiJ}_4]$, $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_2)_3]$, $\text{H}_2[\text{Zn}(\text{ÄDTE})]$, $\text{H}_2[\text{Mg}(\text{ÄDTE})]$, $\text{H}_2[\text{Ni}(\text{ÄDTE})]$ u. a. Der halbautomatische Säulenbetrieb ist für Komplexe mit radioaktiv indiziertem Metallkation wertvoll [3], erlaubt einfachen Luftausschluß und mit vorgesetzter Redoxaustauschersäule [4] auch vollständigen Sauerstoff-Ausschluß aus der Ausgangslösung. Das batch-Verfahren kann bei starken Komplexen mit ausgeprägter charakteristischer Koordinationszahl angewendet werden und ergibt etwas höhere Ausbeuten. Die Titration des Ni^{2+} -Harzes mit KCN-Lösung gelingt in 20 bis 30 min Arbeitszeit. Hier können bei erhöhter Temperatur auch robustere Komplexe erhalten werden.

Eingegangen am 24. April 1962 [Z 285]

[1] F. Helfferich: Ionenaustauscher, Band 1, Weinheim/Bergstr., 1958.

[2] J. Bjerrum, G. Schwarzenbach u. L. G. Sillen: Stability Constants, The Chemical Society, London 1958.

[3] B. Sansoni, unveröffentlicht.

[4] B. Sansoni, Dissert. München 1956; Angew. Chem., in Vorbereitung.

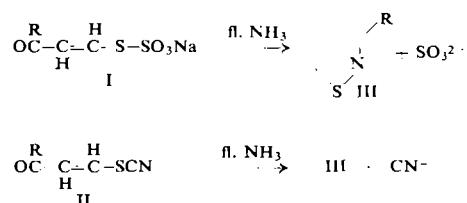
Darstellung von Isothiazol und 3-Methylisothiazol

Ein neuer Weg in die Isothiazol-Reihe

Von Prof. Dr. F. Wille, L. Capeller und A. Steiner

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Setzt man 3-Thiosulfat-acrolein-natrium (I, R = H) oder 3-Rhodan-acrolein (II, R = H) mit flüssigem Ammoniak um, so bildet sich Isothiazol (III, R = H) in etwa 55-proz. bzw. 25-proz. Ausbeute. Die beiden Reaktionen verlaufen unter Abspaltung von schwefliger Säure bzw. Cyanwasserstoff.



Entsprechend läßt sich 3-Methylisothiazol (III, R = CH_3) aus 3-Thiosulfat-butenon (I, R = CH_3) oder aus 3-Rhodan-butenon (II, R = CH_3) erhalten (Ausb. etwa 25%). Die Ausgangsprodukte I und II für diese Reaktionen lassen sich durch Addition von Natriumthiosulfat oder Rhodanwasserstoffsäure an Propinal bzw. Butinon in guter Ausbeute darstellen.

A. Adams und R. Slack [1] haben vor einigen Jahren Isothiazol und 3-Methylisothiazol beschrieben. Durch die angegebenen Reaktionen sind die beiden Heterocyclen leicht zugänglich geworden.

Eingegangen am 24. April 1962 [Z 273]

[1] Chem. a. Ind. 1956, 1232; J. chem. Soc. (London) 1959, 3061.

Bis-(trifluormethyl)-phosphor-Derivate von Übergangsmetallcarbonylen

Von Prof. Dr. H. J. Emeléus und Dr. J. Grobe

Department of Inorganic Chemistry, University Chemical Laboratory, Cambridge/England

Perfluoralkylphosphor-Derivate von Übergangsmetallen wurden bisher nur vom Nickel-tetracarbonyl beschrieben [1], z. B. $(\text{CF}_3)_3\text{PNi}(\text{CO})_3$, $[(\text{CF}_3)_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ und $(\text{CO})_3\text{NiP}(\text{CF}_3)_2$. In ihnen wird analog zur Bindung der Carbonylgruppe eine Phosphor-Nickel- σ -Bindung durch das 3s-Elektronenpaar des Phosphors und zusätzlich eine Rückkopplung zwischen dem 3d-Niveau des Nickels und der leeren 3d-Schale des Phosphors angenommen ($d\pi - d\pi$ -Anteil) [2].

Durch Umsetzung von Bis-(trifluormethyl)-jodphosphin mit Übergangsmetallcarbonylen gelang es nun, Perfluormethylphosphor-Derivate herzustellen, die eine echte Phosphor-Metall- σ -Bindung enthalten (Alkyl- und Arylphosphin-Komplexe des Palladiums, Nickels und Kobalts vgl. [3]).

Die Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit Bis-(trifluormethyl)-jodphosphin, $(\text{CF}_3)_2\text{PJ}$, im Molverhältnis 1:1 bei 120°C ohne Lösungsmittel im Bombenrohr führt nach 18 h unter Freisetzung von 1,8 Mol Kohlenmonoxyd je Mol Mangancarbonyl zu einer gelbroten Kristallmasse, aus der sich durch fraktionierte Sublimation im Hochvakuum bei $40-50^\circ\text{C}$ neben wenig $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ orangefarbene Kristalle der Formel $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{J}$ als einziges Reaktionsprodukt isolieren lassen.

Das IR-Spektrum zeigt Carbonyl-Valenzschwingungen bei 2101 (s) [*], 2045 (ss), 2009 (s) und 1985 (sh) und CF-Absorptionen bei 1175 (s), 1138 (s), 1127 (s) und 1102 (m)/cm, die gegenüber denen des Bis-(trifluormethyl)-jodphosphins zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind. Da das Spektrum Carbonylbrücken ausschließt, sind Phosphor und Jod als Brückennatome des zweikernigen Komplexes anzusehen. Das UV-Spektrum enthält ein Maximum bei $417 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 950$), ein Minimum bei $382 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 670$) und einen Wendepunkt bei $310 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 2940$).

Eisenpentacarbonyl reagiert schon bei Raumtemperatur, in ca. 12 h bei $60-70^\circ\text{C}$, mit Bis-(trifluormethyl)-jodphosphin im Bombenrohr ohne Lösungsmittel unter Freisetzung von 2 Molen Kohlenmonoxyd je Mol $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und Bildung einer schwarzen Kristallmasse. Sublimation im Hochvakuum bei $80-90^\circ\text{C}$ gab eine feinkristalline ziegelrote Verbindung der Formel $[(\text{CF}_3)_2\text{PF}(\text{CO})_3\text{J}]_2$, die in fast allen organischen Lösungsmitteln löslich und gegen Luft und Licht relativ beständig ist. Bei längerer Einwirkung von Luft, Licht und vor allem Wasser wird sie jedoch zerstört. Das IR-Spektrum zeigt Carbonyl-Valenzschwingungen bei 2127 (m) und 2088 (s)/cm und spricht für eine symmetrische Anordnung der Liganden. Die CF-Absorptionen bei 1187 (ss), 1157 (ss), 1137 (s) und 1122 (ss)/cm sind gegenüber denen des Bis-(trifluormethyl)-jodphosphins zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Als Brücken des Zweikernkomplexes kommen die Jodatome oder die $(\text{CF}_3)_2\text{P}$ -Gruppen in Frage. Eine nähere Untersuchung der möglichen Strukturisomeren durch Dipol- und ^{19}F -Kernresonanzmessung sowie durch geeignete Spaltungsreaktionen ist geplant. Das UV-Spektrum zeigt Maxima bei $353 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 3800$) und $264 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 21550$) und Minima bei $338 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 3560$) und $244 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 18600$).

Eingegangen am 3. Mai 1962 [Z 267]

[1] H. J. Emeléus u. J. D. Smith, J. chem. Soc. (London) 1958, 527; A. B. Burg u. W. Mahler, J. Amer. chem. Soc. 80, 2334 (1958).

[2] L. S. Meriwether u. M. L. Fiene, J. Amer. chem. Soc. 81, 4200 (1959).

[3] R. G. Hayter, Nature (London) 193, 872 (1962); K. Issleib et al., Z. anorg. allg. Chem. 305, 15 (1960); 312, 287 (1961).

[*] s = stark, ss = sehr stark, m = mittel, sh = Schulter.