

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.

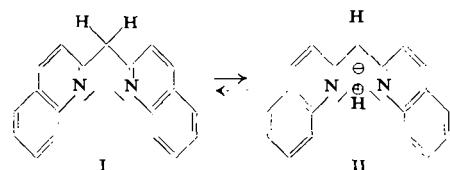
Alkaliverbindungen des Dichinolyl-(2)-methans

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).

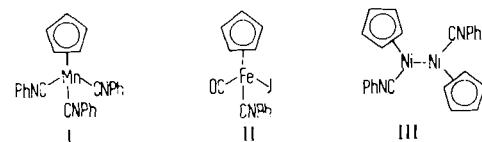
Isonitril-Komplexe des Mangans, Eisens und Nickels

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

