

Das gebundene Metallion (Ni^{2+}) wird durch die Ligandenlösung (KCN) quantitativ als Anion eluiert und dafür die dem *Donnan-Guggenheimschen* Membrangleichgewicht [1] entsprechende Menge Kationen (2K^+) 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 vorgeschalteter 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.

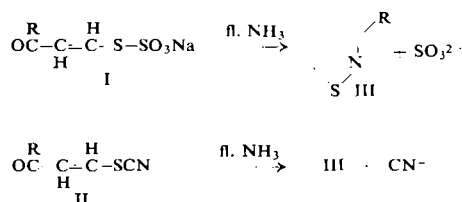
Darstellung von Isothiazol und 3-Methylisothiazol

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, $\text{R} = \text{H}$) oder 3-Rhodan-acrolein (II, $\text{R} = \text{H}$) mit flüssigem Ammoniak um, so bildet sich Isothiazol (III, $\text{R} = \text{H}$) 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, $\text{R} = \text{CH}_3$) aus 3-Thiosulfat-butenon (I, $\text{R} = \text{CH}_3$) oder aus 3-Rhodan-butenon (II, $\text{R} = \text{CH}_3$) 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 Heterocyklen 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 Nickeltriacarbonyl 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-Donor- σ -Bindung durch das 3s-Elektronenpaar des Phosphors und zusätzlich eine Rückkoppelung 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 °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 Brückenatome des zweikernigen Komplexes anzusehen. Das UV-Spektrum enthält ein Maximum bei 417 m μ ($\epsilon = 950$), ein Minimum bei 382 m μ ($\epsilon = 670$) und einen Wendepunkt bei 310 m μ ($\epsilon = 2940$).

Eisenpentacarbonyl reagiert schon bei Raumtemperatur, in ca. 12 h bei 60–70 °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 schwarzroten Kristallmasse. Sublimation im Hochvakuum bei 80–90 °C gab eine feinkristalline ziegelrote Verbindung der Formel $[(\text{CF}_3)_2\text{PFe}(\text{CO})_3\text{J}]_2$, 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 m μ ($\epsilon = 3800$) und 264 m μ ($\epsilon = 21550$) und Minima bei 338 m μ ($\epsilon = 3560$) und 244 m μ ($\epsilon = 18600$).

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. I. 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.