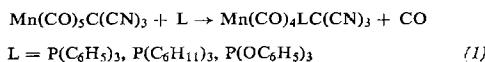


Über kohlenoxyd- und stickoxyd-haltige Tricyanomethanido-Metallkomplexe

Von Priv.-Doz. Dr. W. Beck, Dipl.-Chem. R. E. Nitzschmann
und Dipl.-Chem. G. Neumair

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

Kaliumtricyanomethanid, $K[C(CN)_3]$, wurde durch eine neue Darstellungsmethode [1] leicht zugänglich. – Durch doppelte Umsetzung von Manganpentacarbonylhalogeniden [2], $Mn(CO)_5X$ ($X = Cl, Br, J$), mit Kalium- oder Silbertricyanomethanid in Tetrahydrofuran werden gelbe, an der Luft längere Zeit stabile Nadeln von Tricyanomethanido-penta-carbonylmangan, $Mn(CO)_5C(CN)_3$, erhalten, das in Tetrahydrofuran wenig löslich, in Petroläther unlöslich ist. Zur präparativen Darstellung wird $Mn(CO)_5J$ in Tetrahydrofuran mit einem geringen Überschuß von Silbertricyanomethanid 10 Std. bei 20 °C unter Licht- und Luftausschluß geschüttelt. Mit Phosphinen oder Phosphit reagiert $Mn(CO)_5C(CN)_3$ in Tetrahydrofuran beim Erwärmen unter Substitution von einem Mol CO gemäß:

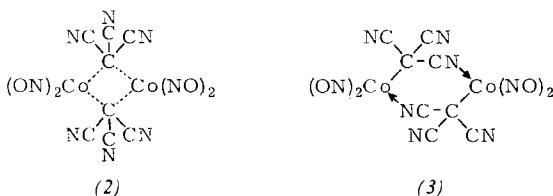


Die IR-Spektren dieser gelben Verbindungen (1) zeigen neben der CN-Bande bei 2200 cm^{-1} zwei CO-Valenzschwingungen im Bereich von $1850 - 2000\text{ cm}^{-1}$. Aus dem Auftreten von nur zwei CO-Frequenzen kann auf Transstellung der $\text{C}(\text{CN})_3$ - und Phosphin-Liganden geschlossen werden.

Während die Eisentetracarbonylhalogenide mit Kalium- oder Silbertricyanomethanid keine Tricyanomethanido-Komplexe ergeben, wird bei der Umsetzung von $C_5H_5Fe(CO)_2J$ [3] mit $Ag[C(CN)_3]$ in Methanol das hellbraune kristalline $C_5H_5Fe(CO)_2C(CN)_3$ (Zerspkt. $110^{\circ}C$) erhalten.

Analoge Umsetzungen von Nitrosylmetallhalogeniden wie $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ [4] und $[\text{Ni}(\text{NO})\text{J}]_n$ [5] mit $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ in Methanol führen zu den Tricyanomethanid-Verbindungen $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{C}(\text{CN})_3]_n$ bzw. $[\text{Ni}(\text{NO})\text{C}(\text{CN})_3]_n$.

Das hellbraune, kristalline $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{C}(\text{CN})_3]_n$ reagiert mit Phosphinen zu $\text{Co}(\text{NO})_2\text{PR}_3\text{C}(\text{CN})_3$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_{11}$); bei der Umsetzung des blauen $[\text{Ni}(\text{NO})\text{C}(\text{CN})_3]_n$ mit Phosphinen können $[\text{Ni}(\text{NO})\text{PR}_3\text{C}(\text{CN})_3]_2$ und $\text{Ni}(\text{NO})(\text{PR}_3)_2\text{C}(\text{CN})_3$ isoliert werden. Diese phosphinhaltigen Nitrosyltricyanomethanide von Kobalt und Nickel besitzen den gleichen Baustein wie die entsprechenden Nitrosylhalogenidkomplexe [6]. Bei $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{C}(\text{CN})_3]_n$ und $[\text{Ni}(\text{NO})\text{PR}_3\text{C}(\text{CN})_3]_2$ sind in Analogie zu den Nitrosylhalogenidkomplexen [6] Tricyanomethanido-„Brücken“ anzunehmen. Hierbei sind die Strukturen (2) und (3) denkbar, z. B. für den Co-Komplex mit $n = 2$.



Bei diesen Verbindungen wird neben der intensiven CN-Frequenz bei ca. 2200 cm^{-1} eine weitere CN-Bande beobachtet, die rund 50 cm^{-1} kurzwelliger liegt. Diese CN-Bande spricht für das Vorliegen von $\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ -Brücken [Strukturtyp (3)].

Eingegangen am 9. März 1964 [Z 690]

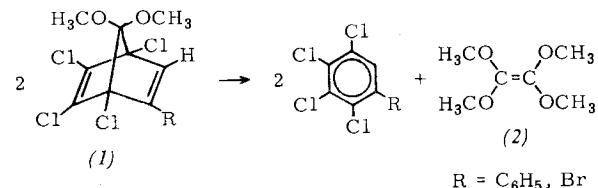
- [3] *T. S. Piper u. G. Wilkinson, J. inorg. nuclear Chem. 2, 38 (1956).*
 - [4] *W. Hieber u. R. Marin, Z. anorg. allg. Chem. 240, 241 (1939); W. Hieber u. W. Beck, Z. Naturforsch. 13b, 194 (1958).*
 - [5] *W. Hieber u. R. Nast, Z. anorg. allg. Chem. 244, 23 (1940).*
 - [6] *W. Hieber u. K. Heinicke, Z. anorg. allg. Chem. 316, 305 (1962); W. Hieber u. J. Bauer, ibid. 321, 107 (1963).*

Carbocyclische und heterocyclische Vierringe durch Cyclo-Addition an Tetramethoxy-äthylen

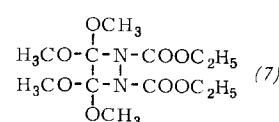
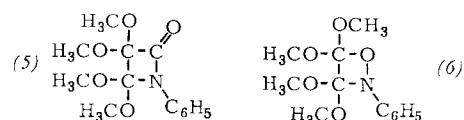
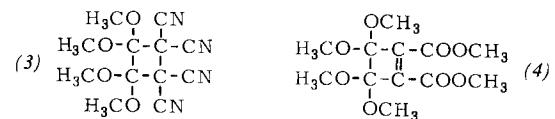
Von Dr. R. W. Hoffmann und cand. chem. H. Häuser

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Durch die thermische Spaltung der 7,7-Dimethoxy-bicyclo-[2.2.1]heptadien-Derivate (1) ist Tetramethoxy-äthylen (2) leicht zugänglich [1].



Als doppeltes Keten-acetal zeigt (2) eine hohe Reaktivität, so addiert es z. B. spontan Äthanol oder Wasser. Es läßt sich leicht alkylieren, sogar von CCl_4 . Bei $40\text{--}80^\circ\text{C}$ treten Cycloadditionen auf: Mit Tetracyano-äthylen entsteht in 63-proz. Ausbeute das Cyclobutan-Derivat (3), $\text{Fp} = 179^\circ\text{C}$ [2] und mit Acetylen-dicarbonester das Addukt (4), $\text{Kp} = 150^\circ\text{C}/0,01$ Torr, Ausbeute 97 %, das in Form der zugrundeliegenden Dicarbonsäure charakterisiert wurde, $\text{Fp} = 134^\circ\text{C}$.



Die Addition von Tetramethoxy-äthylen (2) an Doppelbindungen zwischen Elementen der ersten Periode führte glatt zu heterocyclischen Vierringen. So lieferte Phenylisocyanat in 76-proz. Ausbeute die Verbindung (5), $K_p = 132^\circ\text{C}/0,01 \text{ Torr}$, während (2) mit Nitrosobenzol oder Azodicarbonester quantitativ die Addukte (6), $F_p = 83^\circ\text{C}$, bzw. (7), $F_p = 111^\circ\text{C}$, ergab. Dagegen gelang die Addition an intermediär auftretendes Sulfen [3] nicht.

Eintrag am 6. März 1964 [Z 691]

- [1] *R. W. Hoffmann u. H. Häuser*, Tetrahedron Letters 1964, 197.
 Anmerkung bei der Korrektur: siehe auch *D. M. Lemal, E. P. Gosselink u. A. Ault*, Tetrahedron Letters 1964, 579.

[2] Die Struktur der Addukte wird durch Analyse, Molekulargewicht sowie IR- und NMR-Spektren gestützt.

[3] Literatur über Sulfene s. *J. F. King u. T. Durst*, J. Amer. chem. Soc. 86, 287 (1964).