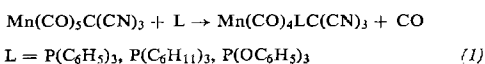


# Über kohlenoxyd- und stickoxyd-haltige Tricyanomethanido-Metallkomplexe

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-pentacarbonylmangan,  $Mn(CO)_5C(CN)_3$ , 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:

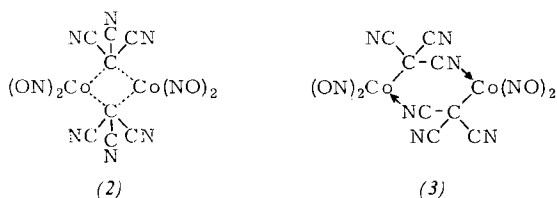


Die IR-Spektren dieser gelben Verbindungen (1) zeigen neben der CN-Bande bei 2200  $cm^{-1}$  zwei CO-Valenzschwingungen im Bereich von 1850 – 2000  $cm^{-1}$ . Aus dem Auftreten von nur zwei CO-Frequenzen kann auf Transstellung der  $C(CN)_3$ - und Phosphin-Liganden geschlossen werden.

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 °C) erhalten.

Analoge Umsetzungen von Nitrosylmetallhalogeniden wie  $[Co(NO)_2Cl]_2$  [4] und  $[Ni(NO)J]_n$  [5] mit  $K[C(CN)_3]$  in Methanol führen zu den Tricyanomethanid-Verbindungen  $[Co(NO)_2C(CN)_3]_n$  bzw.  $[Ni(NO)C(CN)_3]_n$ .

Das hellbraune, kristalline  $[Co(NO)_2C(CN)_3]_n$  reagiert mit Phosphinen zu  $Co(NO)_2PR_3C(CN)_3$  ( $R = C_6H_5, C_6H_{11}$ ); bei der Umsetzung des blauen  $[Ni(NO)C(CN)_3]_n$  mit Phosphinen können  $[Ni(NO)PR_3C(CN)_3]_2$  und  $Ni(NO)(PR_3)_2C(CN)_3$  isoliert werden. Diese phosphinhaltigen Nitrosyltricyanomethanide von Kobalt und Nickel besitzen den gleichen Bautyp wie die entsprechenden Nitrosylhalogenidkomplexe [6]. Bei  $[Co(NO)_2C(CN)_3]_n$  und  $[Ni(NO)PR_3C(CN)_3]_2$  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  $C-C \equiv N$ -Brücken [Strukturtyp (3)].

Eingegangen am 9. März 1964 [Z 690]

[1] S. Trofimenko, E. L. Little Jr. u. H. F. Mower, J. org. Chemistry 27, 433 (1962).

[2] Darstellung: G. Wagner, Dissertation, TH München 1958.

[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).

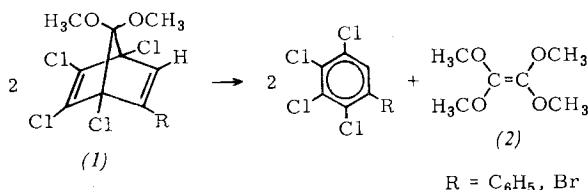
[6] W. Hieber u. K. Heinicke, Z. anorg. allg. Chem. 316, 305 (1962); W. Hieber u. J. Bauer, ibid. 321, 107 (1963).

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

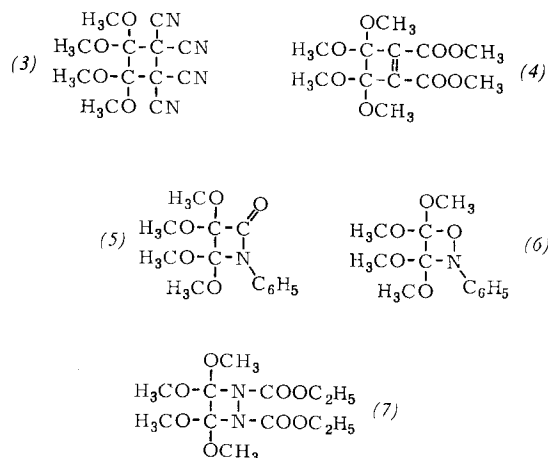
Von Dr. R. W. Hoffmann und cand. chem. H. Häuser

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 40–80 °C treten Cycloadditionen auf: Mit Tetracyano-äthylen entsteht in 63-proz. Ausbeute das Cyclobutan-Derivat (3), Fp = 179 °C [2] und mit Acetylen-dicarbonester das Addukt (4), Kp = 150 °C/0,01 Torr, Ausbeute 97 %, das in Form der zugrundeliegenden Dicarbonsäure charakterisiert wurde, Fp = 134 °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), Kp = 132 °C/0,01 Torr, während (2) mit Nitrosobenzol oder Azodicarbonester quantitativ die Addukte (6), Fp = 83 °C, bzw. (7), Fp = 111 °C, ergab. Dagegen gelang die Addition an intermediär auftretendes Sulfen [3] nicht.

Eingegangen 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).