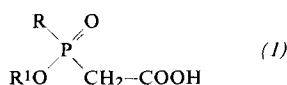


Selektive Abspaltung der tert.-Butylgruppe mit 5-proz. Salzsäure bei 100 °C ergibt die freien Phosphinyllessigsäuren, die durch Extraktion mit Benzol, Verdampfen des Lösungsmittels und Kristallisation rein erhalten wurden.



R	R ¹	Fp (°C)	Ausb. (%)	Lösungsmittel
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	88–91 [3]	80	Aceton
C ₆ H ₅	CH ₃	83–85 [3]	70	Aceton/Äther
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	48–52	73,5	Äther

Die racemischen Phosphinyllessigsäuren wurden über die Chinin- und Cinchonidin-Salze durch fraktionierende Kristallisation aus Aceton oder Aceton/Äther in ihre optischen Antipoden getrennt. Die optisch aktiven Säuren, die aus den Alkaloidsalzen an einer Ionenaustauschersäule (Amberlite IR 120) freigesetzt wurden, sind gelbe, viskose Öle. Ihre Um-

μ -Dicyano-bis(pentacarbonylmetall)-Komplexe

Von J. F. Guttenberger[*]

Dicyan reagiert photochemisch mit Hexacarbonylmetallen unter Bildung von intensiv farbigen, gegen Sauerstoff beständigen Verbindungen der Zusammensetzung [(OC)₅MNC](1).

Die Bestimmung der Molgewichte dieser Produkte ergibt Zahlen, welche den doppelten Molgewichten von (1) entsprechen. Es wird daher angenommen, daß die C–C-Bindung im (CN)₂ erhalten bleibt und dieses als bifunktioneller Donator zwei Pentacarbonylmetall-Bruchstücke bindet und μ -Dicyano-bis(pentacarbonylmetall)-Komplexe



bildet. Dieses Verhalten steht im Einklang mit der hohen Dissoziationsenergie der C–C-Bindung im Dicyan (145 kcal/mol)^[1] und wird durch Berechnungen der Elektronendichteverteilung^[2] gestützt, nach denen die äußeren Bin-

(1)		Fp (°C)	Salz Lösungsmittel	$[\alpha]_{589}^{25}$ in Äthanol; c	Säure $[\alpha]_{589}^{25}$; c
R = C ₆ H ₅ R ¹ = C ₂ H ₅	Cinchonidin	149–150 154–155	Aceton Aceton	–81,5°; 3,777 –59,2°; 2,5124	–8,8°; 5,42 (Benzol) +9,1°; 3,0 (Benzol)
R = C ₆ H ₅ R ¹ = CH ₃	Chinin	124–125 93–95	Aceton Aceton/Äther	–126,6°; 4,578 –87,4°; 4,827	–25,9°; 3,265 (Wasser) +26,6°; 2,081 (Wasser)
R = C ₂ H ₅ R ¹ = C ₂ H ₅	Chinin	134–135 86–88	Aceton Aceton/Äther	–136,3°; 4,724 –124,0°; 4,885	+24,1°; 5,142 (Benzol) –24,5°; 6,088 (Benzol)

setzung mit Diazomethan führt zu den optisch aktiven Methylestern. So erhält man aus den (–)- und (+)-Säuren mit R=C₆H₅ und R¹=CH₃ die Ester mit den Drehwerten $[\alpha]_{589}^{25} = -10,1^\circ$ (Aceton, c = 5,064) bzw. $[\alpha]_{589}^{25} = +10,4^\circ$ (Aceton, c = 5,537).

Alle Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen.

Eingegangen am 19. September 1967 [Z 626]

[*] Prof. Dr. J. Michalski und Dr. St. Musierowicz
Institut für Organische Synthese der
Technischen Hochschule (Politechnika)
Łódź 40, Żwirki 36 (Polen)

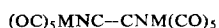
[1] L. Horner, International Symposium on Organophosphorus Compounds, Heidelberg 1964. Butterworth, London 1964, S. 237; G. Wittig, *ibid.* S. 252; W. S. Wadsworth u. W. D. Emmons, J. Amer. chem. Soc. 83, 1733 (1961).

dungen in (CN)₂ durch Konjugation kaum verändert werden. Auch die in der Tabelle angegebenen spektroskopischen Daten stimmen mit der Struktur (2) überein.

Herstellung der Komplexe:

Zur Bestrahlung der Substanzen wurde eine von Strohmeier^[3] beschriebene Anordnung benutzt. Dicyan wurde nach der in^[4] angegebenen Vorschrift hergestellt und gereinigt. Es wurde durch einen schwachen N₂-Strom, der während der Bestrahlung (CN)₂-Entwicklungsapparatur und Küvette durchstrich, in die Bestrahlungsküvette übergeführt.

1. μ -Dicyano-bis(pentacarbonylchrom): 2 mmol (440 mg) Cr(CO)₆ wurden in 25 ml Tetrahydrofuran unter Durchleiten von N₂ und (CN)₂ 2 Stunden bestrahlt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer bei 40 °C/40 Torr entfernt und der Rückstand im Vakuum bei 40 °C/10^{–2} Torr



	M = Cr	M = Mo	M = W
IR [a] $\nu_{\text{CN}}(\text{cm}^{-1})$	2263 sschw, 2118 sschw	2267 sschw	2267 sschw, 2107 sschw
$\nu_{\text{CO}}(\text{cm}^{-1})$	2067 schw, 2038 m, 1980 st, 1959 m	2075 schw, 2043 m, 1985 st, 1960 m	2069 schw, 2027 m, 1975 st, 1955 m
Molgewicht [b]	425 (436)	ca. 600 (524)	ca. 900 (700)
Farbe:	rotviolett	dunkelbraun	violett
Stabilität:	Die benzolischen Lösungen sind einige Stunden, die festen Substanzen mehrere Tage an der Luft stabil.		
Löslichkeit:	Die Verbindungen sind unlöslich in H ₂ O, schwer löslich in CH ₃ OH, wenig löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und mäßig löslich in Benzol und Aceton.		
Schmelzpunkt:	Die Komplexverbindungen besitzen keinen Schmelzpunkt.		

[a] In CCl₄, Genauigkeit: $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$.

[b] Osmometrisch in Benzol. Die geringe Löslichkeit der Verbindungen des Molybdäns und Wolframs gestattete keine genaueren Messungen. Die theoretischen Werte sind in Klammern angegeben.

[2] J. Michalski u. S. Musierowicz, Tetrahedron Letters 1964, 1187.

[3] Kabatschnik et al. [Ž. obšč. Chim. 37, 695 (1967)] berichteten kürzlich über eine andere Methode zur Darstellung dieser racemischen Säuren.

getrocknet. Durch Lösen in 25 ml Benzol, Filtrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde die Substanz von Zersetzungsprodukten befreit. Nach erneutem Trocknen im Vakuum konnten 139 mg [32 % bezogen auf Cr(CO)₆] des rotvioletten Komplexes isoliert werden.