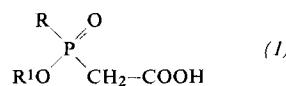


Selektive Abspaltung der tert.-Butylgruppe mit 5-proz. Salzsäure bei 100 °C ergibt die freien Phosphinylessigsäuren, die durch Extraktion mit Benzol, Verdampfen des Lösungsmittels und Kristallisation rein erhalten wurden.



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

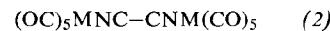
Die racemischen Phosphinylessigsäuren wurden über die Chinin- und Cinchonidin-Salze durch fraktionierende Kristallisation aus Aceton oder Aceton/Äther in ihre optischen Antipoden getrennt. Die optisch aktiven Säuren, die aus den Alkaloidsalzen an einer Ionenaustauschersäule (Amberlite IR 120) freigesetzt 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 Elektronendichtevertteilung^[2] gestützt, nach denen die äußeren Bin-

(1)		Salz			Säure [α] ₅₈₉ ²⁵ ; c
		Fp (°C)	Lösungsmittel	[α] ₅₈₉ ²⁵ in Äthanol; c	
R = C ₆ H ₅ R ¹ = C ₂ H ₅	Cinchonidin	149–150	Aceton	–81,5 °; 3,777	–8,8 °; 5,42 (Benzol)
		154–155	Aceton	–59,2 °; 2,5124	+9,1 °; 3,0 (Benzol)
R = C ₆ H ₅ R ¹ = CH ₃	Chinin	124–125	Aceton	–126,6 °; 4,578	–25,9 °; 3,265 (Wasser)
		93–95	Aceton/Äther	–87,4 °; 4,827	+26,6 °; 2,081 (Wasser)
R = C ₂ H ₅ R ¹ = C ₂ H ₅	Chinin	134–135	Aceton	–136,3 °; 4,724	+24,1 °; 5,142 (Benzol)
		86–88	Aceton/Äther	–124,0 °; 4,885	–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 [α]₅₈₉²⁵ = –10,1 ° (Aceton, c = 5,064) bzw. [α]₅₈₉²⁵ = +10,4 ° (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, Źwirki 36 (Polen)

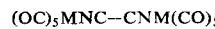
[1] L. Horner, International Symposium on Organophosphorus Compounds, Heidelberg 1964. Butterworth, London 1964, S. 237; G. Wittig, ibid. S. 252; W. S. Wadsworth u. W. D. Emmons, J. Amer. chem. Soc. 83, 1733 (1961).

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] $\nu_{\text{CN}}(\text{cm}^{-1})$ $\nu_{\text{CO}}(\text{cm}^{-1})$	2263 sschw, 2118 sschw 2067 schw, 2038 m, 1980 st, 1959 m 425 (436)	2267 sschw 2075 schw, 2043 m, 1985 st, 1960 m ca. 600 (524)	2267 sschw, 2107 sschw 2069 schw, 2027 m, 1975 st, 1955 m 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: ± 3 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 Zersetzungprodukten befreit. Nach erneutem Trocknen im Vakuum konnten 139 mg [32 % bezogen auf Cr(CO)₆] des rotvioletten Komplexes isoliert werden.

2. μ -Dicyano-bis(pentacarbonylmolybdän): wie 1., nur wurde Benzol als Lösungsmittel bei der Bestrahlung verwendet. Ausbeute: 115 mg (22%).

3. μ -Dicyano-bis(pentacarbonylwolfram): wie 1. Ausbeute: 252 mg (36%).

Eingegangen am 25. September 1967 [Z 629]

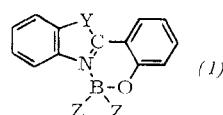
[*] Dr. J. F. Guttenberger
Institut für Physikalische Chemie der Universität
87 Würzburg, Marcusstraße 9/11

- [1] H. T. Knight u. J. P. Rink, J. chem. Physics 35, 199 (1961).
[2] L. Burnelle, Theoret. chim. Acta 2, 177 (1964).
[3] W. Strohmeier u. K. Gerlach, Chem. Ber. 94, 398 (1961).
[4] G. Brauer: Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie. Enke-Verlag, Stuttgart 1954, S. 502.

Borchelate mit Verbindungen der α -Hydroxyphenyl-benzazol-Reihe

Von F. Umland und E. Hohaus [*]

Uns gelang die Synthese kondensierter sechsgliedriger O-B-N-haltiger Heterocyclen des Typs (1) mit $Y = S, O, NH, CH_2$ und $Z = C_6H_5, F, Cl$.



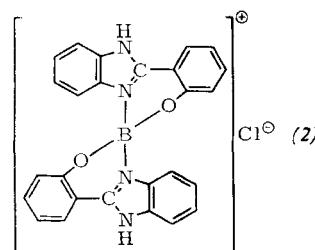
Y	Z	Fp (°C)	Farbe	Fluoreszenz in festem Zustand	Bemerkung
S	C_6H_5 [1]	220	intensiv gelb	stark gelb-grün	hydrolyseempfindlich
	F	280	hellgelb	schwach	
	Cl	330–340 (Zers.)	gelb	hellblau	
O	C_6H_5	195	farblos bis schwach	blau bis hellblau	hydrolyseempfindlich
	F	218–219	grünlich	blauviolett	
	Cl	240–245 (Zers.)	farblos bis schwach	schwach	
NH	C_6H_5	400–440 (Zers.)	farblos	dunkelblau	
	F	356–357	farblos	blau	
CH_2	C_6H_5	227–229 (Zers.)	stark gelbgrün	stark	hydrolyseempfindlich
	F	280 (Zers.)	gelblich	gelbgrün	
	Cl	200–205 (Zers.)	gelb	hellblau	

Die Verbindungen verhalten sich wie Metallchelate, wobei die BZ_2^+ -Gruppe die Stelle eines koordinativ zweibindigen Metallkations einnimmt.

Als „Chelatbildner“ wurden die 2-(2-Hydroxyphenyl)-Derivate des Benzthiazols, Benzoxazols, Benzimidazols und des Indols verwendet. Im letzten Fall wird durch die Chelatbildung das Indol-Indolenin-Tautomeriegleichgewicht ganz zur Seite des Indolenins verschoben. Die C=N-Valenzschwingung bei ca. 1610 cm^{-1} tritt im freien Indol nur geschwächt auf, in Indolenin- BZ_2 -Chelaten jedoch in gleicher Stärke wie bei den übrigen Chelaten.

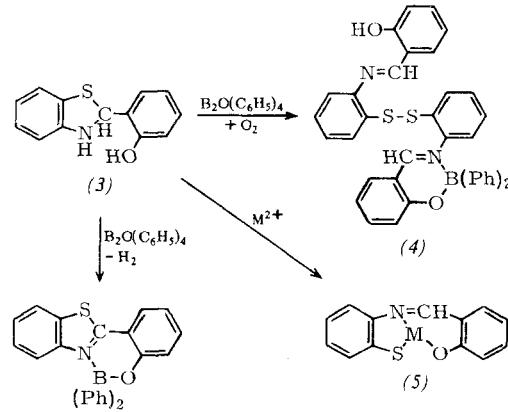
Darstellung: Die Chelatbildner wurden in Benzol, Dioxan oder Äther gelöst, mit einer Lösung der Bor-Verbindung (Tetraphenyldiboroxid, BF_3 , BCl_3) in geringem Überschuss versetzt und 1–2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen und Abdampfen des Lösungsmittels kristallisierten die Borchelate aus. Sie wurden umkristallisiert oder durch Zugabe von Toluol und Einengen (für $Y = NH$) umgefällt. Verbindungen mit $Z = Cl$ konnten nur durch Waschen mit Äther oder Dioxan gereinigt werden. Die Verbindung mit $Y = CH_2$ und $Z = Cl$ wurde bei -40°C hergestellt.

Bei der Umsetzung des 2-(2-Hydroxyphenyl)-benzimidazols mit BCl_3 in Dioxan konnte die Verbindung des Typs (1) nicht isoliert werden. Es entstand unmittelbar die salzartige Verbindung (2). Die farblose Substanz schmilzt oder zersetzt



sich nicht bis 370°C , ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln sowie in Wasser schwer löslich, wird aber beim Stehen mit Wasser langsam hydrolysiert, wie die Zunahme der Leitfähigkeit zeigt.

Diphenyl- und Difluorborchelate des 2-(2-Hydroxyphenyl)-benzthiazols entstehen auch aus dem 2-(2-Hydroxyphenyl)-benzthiazolin (3) und Tetraphenyldiboroxid oder BF_3 unter H_2 -Entwicklung. Bei Gegenwart von Sauerstoff verläuft die Reaktion zu ca. 25% unter Bildung eines Disulfids, in dem mit Tetraphenyldiboroxid nur eine, (4) (Fp 130–135 °C, gelbocker), mit BF_3 dagegen beide Chelatgruppierungen (Fp 276–277 °C, gelb, blaugrüne Fluoreszenz) umgesetzt werden können.



Die Reaktion des Thiazolins (3) mit Borverbindungen steht im Gegensatz zu der mit Metallkationen (Cu, Zn, Cd), mit denen es unter Aufspaltung der C–S-Bindung als dreizähniger Chelatbildner zu einem Azomethinchelat (5) reagiert [2]. Da bei der Reaktion von Borverbindungen mit dreizähnigen Chelatbildnern, die nur O und N als Ligandgruppen enthalten, eine den Metallchelaten analoge Umsetzung unter Abspaltung einer zweiten Z-Gruppe durchaus möglich ist [3], dürfte die Ursache für das abweichende Verhalten beim Thiazolin in der geringen Stabilität der B–S-Bindung zu suchen sein. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß auch aus Phenylboronsäure und 2-(2-Hydroxyphenyl)benzthiazolin (3) kein der Verbindung (5) analoges Phenylborazonmethinchelat $[B(C_6H_5)_2^+]$ anstelle des M erhalten werden kann.

Eingegangen am 27. September 1967 [Z 630]

[*] Prof. Dr. F. Umland und Dipl.-Chem. E. Hohaus
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Hindenburgplatz 55