

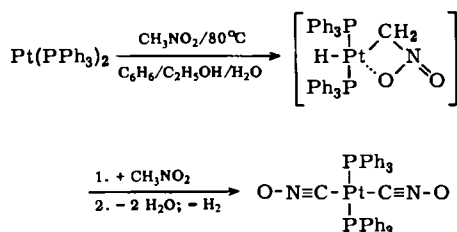
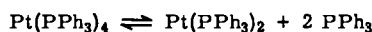
Oxidative Addition von Nitroalkanen an Tetrakis(triphenylphosphan)platin(0): Ein einfacher Weg zu komplexen Metallfulminaten

Von Wolfgang Beck, Karl Schorpp und Franz Kern^[*]

Herrn Professor Walter Hieber zum 75. Geburtstag gewidmet

Komplexe Metallfulminate wurden bisher durch Umsetzung von Alkalimetallfulminaten (aus $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ und Alkalimetall-amalgam zugänglich) mit Metallsalzen dargestellt^[1,2]. Zwar sind Fulminato-metallat-Anionen mit großvolumigen Kationen sowie phosphanhaltige Komplexe nicht explosiv und thermisch relativ stabil^[2], doch erfordert das Arbeiten mit den Ausgangs-substanzen (NaCNO , $\text{Hg}(\text{CNO})_2$) besondere Vorsicht.

Wir fanden nun bei der Reaktion von Tetra-kis(triphenylphosphan)platin(0) mit Nitromethan eine be-queme und völlig gefahrlose Methode zur Darstellung von Difulminato-bis(triphenylphosphan)platin(II)^[3].



Wir nehmen an, daß Nitromethan dabei primär als CH-acide Verbindung unter oxidativer Addition analog der Umsetzung von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit anderen Protonensäuren reagiert^[4]. Dementsprechend ist das Reaktionsmedium für die Bildung von Fulminat entscheidend: Während in Benzol/Nitromethan auch nach 70-stündigem Erhitzen unter Rückfluß kein Fulminat nachgewiesen werden konnte, entsteht der Fulminato-Komplex in Äthanol/Wasser/Benzol/Nitromethan (1 : 1 : 1 : 3) in 80-proz. Ausbeute^[7]. [Vgl. Acidität von Nitromethan: $\text{pK}(\text{in H}_2\text{O}) = 10.21$ ^[5]; pK (in aprotischem Medium) = 15.96^[6].]

Bei großem Triphenylphosphan-Überschuß entsteht der Cyano-Komplex $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{CN})_2$ als Hauptprodukt, d. h. Fulminat wird durch das Phosphan zum Cyanid reduziert, entsprechend der Reaktion organischer Nitriloxide^[8].

[*] Prof. Dr. W. Beck, Dipl.-Chem. K. Schorpp und cand. rer. nat. F. Kern
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München, Meiserstraße 1

[1] L. Wöhler u. A. Berthmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2742, 2748 (1929).

[2] W. Beck, P. Swoboda, K. Feldl u. E. Schuierer, Chem. Ber. 103, 3591 (1970).

[3] W. Beck u. E. Schuierer, Chem. Ber. 98, 298 (1965).

[4] F. Carati, R. Ugo u. F. Bonati, Inorg. Chem. 5, 1128 (1966); J. McAvoy u. D. W. A. Sharp, J. Chem. Soc. 1965, 1376; H. Singer u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A. 1968, 2516.

[5] D. Turnbull u. S. H. Maron, J. Amer. Chem. Soc. 65, 212 (1943).

[6] C. D. Ritchie u. R. E. Uschold, J. Amer. Chem. Soc. 90, 2821 (1968).

[7] Auch bei der „Säure-Base“-Reaktion von HgO bzw. PhHgOH mit CH_3NO_2 oder CH_3NO wurden die Fulminate $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ bzw. PhHgCNO erhalten; I. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. 280, 276 (1894); M. V. Kashutina u. O. Okhlobystin, J. Organometal. Chem. 9, 5 (1967).

[8] Ch. Grundmann, J. Org. Chem. 30, 2077 (1965).

Die Reaktionen von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit Nitroäthan und 2-Nitropropan führen nicht unter Abspaltung von Methanol bzw. Dimethyläther zum Fulminat, vielmehr ließ sich dabei der Di-nitro-Komplex $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ isolieren.

Difulminato-bis(triphenylphosphan)platin(II):

1.25 g (1 mmol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ werden in 60 ml Benzol/Äthanol/Wasser/Nitromethan (1 : 1 : 1 : 3) unter N_2 und bei Lichtaus-schluß unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittelgemisch bildet oberhalb 60°C eine Phase, in der sich der Platin(0)-Komplex innerhalb einiger Stunden völlig löst. Nach 50 Std. fällt der Fulminato-Komplex bereits in der Hitze teilweise aus; er wird aus dem erkalteten Reaktionsgemisch abfiltriert und aus Chloroform/Petroläther umkristallisiert: Farblose Kristalle, die 1 mol Chloroform pro Formeleinheit des Komplexes enthalten, Ausbeute 0.75 g (80%), $2 \nu_{\text{CNO}} = 2325 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{as CNO}} = 2190 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{s CNO}} = 1153 \text{ cm}^{-1}$.

Eingegangen am 19. Oktober 1970 [Z 302]

Sensibilisierte Chemilumineszenz durch Thermolyse von Phthaloylperoxid in Gegenwart von 9,10-Diphenylanthracen

Von Karl-Dietrich Gundermann, Manfred Steinfatt und Helmut Fiege^[*]

Wie kürzlich mitgeteilt^[1], tritt bei Einwirkung von Kalium-tert.-butanolat auf Phthaloylperoxid in Dimethylsulfoxid bei Anwesenheit von Fluorescein eine schwache Chemilumineszenz auf. Wir fanden jetzt, daß Phthaloylperoxid ($1.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$) beim Erwärmen auf $50\text{--}70^\circ\text{C}$ mit 9,10-Diphenylanthracen ($10^{-5}\text{--}10^{-3} \text{ mol/l}$) in Phthalsäure-dimethyl- oder -diäthylester ca. 10 min lang eine relativ starke blaue ($\lambda_{\text{max}} = 435 \text{ nm}$) Chemilumineszenz ergibt, die ca. 5% der Maximalintensität und 6–7% der Quantenausbeute des im gleichen Spektralbereich emittierenden Luminols erreicht.

Das Emissionsspektrum ist identisch mit dem Fluoreszenzspektrum von 9,10-Diphenylanthracen: es handelt sich also um eine sensibilisierte Chemilumineszenz durch Übertragung der beim Zerfall des Phthaloylperoxids freiwerdenden Anregungsenergie auf das Diphenylanthracen. Dieses wird bei der Reaktion teilweise in gelbe, nicht-fluoreszierende Produkte umgewandelt. Bei geringeren als den oben angegebenen Diphenylanthracen-Konzentrationen hört die Chemilumineszenz vorzeitig auf, kann jedoch durch Zusatz von Diphenylanthracen erneut in Gang gebracht werden. Die Untersuchung des offenbar komplizierten Gemisches an Reaktionsprodukten ist im Gange (zur Thermolyse von Phthaloylperoxid in Benzol s.^[2]).

In anderen organischen Lösungsmitteln beobachteten wir keine Chemilumineszenz der beiden Komponenten. In den Phthalsäureestern wird sie durch Zusatz von wenig Wasser merklich katalysiert: die Lichtemission, die bereits bei 25°C begann, erreichte zwar nur etwa 1/3 der Intensität, aber im Laufe von 20 min die gleiche Quantenausbeute wie bei der Reaktion ohne Wasserzusatz. Eisessig wirkt stark löschend. Eine inhibierende Wirkung von Sauerstoff^[2] wurde nicht festgestellt, jedoch auch keine merkliche Verstärkung der Lichtemission.

Unter gleichen Bedingungen wie oben liefert Dibenzoylperoxid keine Chemilumineszenz.

Die Rolle von Energie-Übertragungsprozessen bei der Chemilumineszenz von Verbindungen wie 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetroxan (Dibenzal-diperoxid) auch in Gegenwart von Diphenylanthracen haben kürzlich Hercules et al.^[3] studiert. Die hierbei

auftretenden sensibilisierten Chemilumineszenzen werden auf Triplett-Benzaldehyd und/oder Singulett-Sauerstoff als primär angeregte Teilchen zurückgeführt (Spezies, die bei Phthaloylperoxid nicht oder nur bedingt in Betracht kommen) und sind um Größenordnungen schwächer als die hier erstmals mitgeteilte.

Eingegangen am 2. November 1970 [Z 303]

[*] Prof. Dr. K.-D. Gundermann, cand. chem. M. Steinfatt und Dr. H. Fiege
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Clausthal
3392 Clausthal-Zellerfeld, Leibnizstraße 6

[1] K.-D. Gundermann, H. Fiege u. G. Klockenbring, Liebigs Ann. Chem. 738, 140 (1970).

[2] F. D. Greene, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2246 (1956).

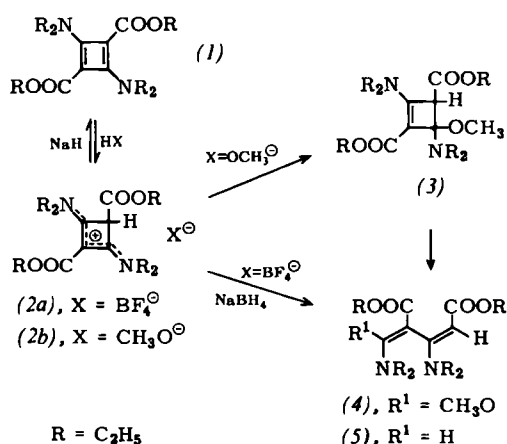
[3] S. R. Abbott, S. Ness u. D. M. Hercules, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1128 (1970).

Addition von Elektrophilen an 2,4-Bis(diäthylamino)cyclobutadien- 1,3-dicarbonsäure-diäthylester^[*]

Von Rudolf Gompper und Günther Seybold^[*]

Das „push-pull“-substituierte Cyclobutadien (1)^[1] sollte aufgrund der bekannten Stabilität von Cyclobutencyanin-Salzen ein starkes Nucleophil sein. Es bietet somit die Möglichkeit, die bisher unbekannten Umsetzungen von Elektrophilen mit Cyclobutadienen zu studieren.

(1) liefert mit starken Säure wie HBF₄ in Äther quantitativ Protonierungsprodukte, z. B. (2a), aus denen es sich mit Natriumhydrid zurückgewinnen läßt^[1].



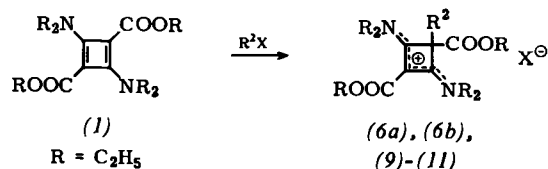
Schwache Säuren wie Methanol addieren sich momentan an (1). Aus dem primär gebildeten Cyclobutencyanin-Kation entsteht hier jedoch durch Vereinigung mit dem Methoxid-Ion sofort das Cyclobuten-Derivat (3), das sich der Isolierung durch Umlagerung in das stabile Butadien-Derivat (4) [farbloses Öl, $n_D^{25} = 1.5282$] entzieht^[2]. Der Strukturvorschlag (4) stützt sich auf das ¹H-NMR-Spektrum [in CDCl₃: $\tau = 5.25$ (1H/S); $\tau = 5.9$ u. 6.6 (15H/M); $\tau = 8.8$ (18H/M)] und das IR-Spektrum [1680, 1550 cm⁻¹]; (4) liegt laut ¹H-NMR-Spektrum vermutlich als Gemisch geometrischer Isomere vor. Daß (2b) tatsächlich durchlaufen wird, ergibt sich aus dem Befund, daß (2a) mit Natriummethanolat in Methanol quantitativ das Butadien (4) liefert.

Mit NaBH₄ in Acetonitril bei Raumtemperatur reagiert (2a) unter Bildung des Butadiens (5) [farblose Kristalle, Fp = 53–55° C], dessen Struktur durch das ¹H-NMR-Spektrum [in

CDCl₃: $\tau = 2.5$ (1H(N-CH=)/S; $\tau = 5.25$ (1H(-CO-CH=)/S); $\tau = 5.9$ (4H(O-CH₂)/aufgesp. Q); $\tau = 6.75$ (8H(N-CH₂)/M); $\tau = 8.8$ (18H(CH₃)/M)] und das IR-Spektrum [1700, 1605, 1560 cm⁻¹] gesichert wird^[3].

(1) addiert Brom außerordentlich rasch unter Bildung des 1 : 1-Adduktes (6a), das allerdings sehr schlecht kristallisiert. Nach Austausch des Bromid-Ions gegen das Perchlorat-Ion mit Silberperchlorat in Wasser/Äthanol erhält man ein vorzüglich kristallisierendes Perchlorat [farblose Nadeln, Fp = 111° C]; dessen IR-Spektrum [$\nu_{\text{CO}} = 1750, 1700, \nu_{\text{C}=\text{C}} = 1605$ cm⁻¹], UV-Spektrum [in HCCl₃: $\lambda_{\text{max}} = 289$ nm, lg $\epsilon = 4.49$] und ¹H-NMR-Spektrum (s. Tabelle) sich nur mit der Struktur (6b) vereinbaren lassen.

Schon beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen wird Brom aus (6a) abgespalten. Sein Massenspektrum^[4] entspricht dem des Cyclobutadiens (1).



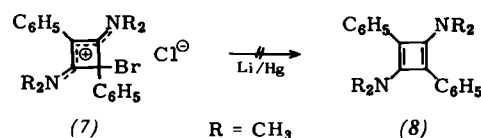
Verb.	R ²	X	OCH ₂ (8H)	NCH ₂ (8H)	CH ₃ (18H)	R ²
(6a)	Br	Br	5.32	5.96, 5.28	8.68	
(6b)	Br	ClO ₄	(Q) [a]	(Q)	(M)	
(9)	COCH ₃	ClO ₄	5.6, 5.7	5.95, 6.40	8.65	7.45
			(Q)	(Q)	(M)	(3H/S)
(10)	CH ₃	J	5.6, 5.7	6.2	8.6	8.1
			(Q)	(Q) [a]	(T)	(3H/S)
(11)	2, 4, 6-Cycloheptatrien-1-yl	ClO ₄	5.6	6.1, 6.5	8.7	3.5 (4H)
			(Q) [a]	(Q)	(M)	4.85 (2H/T)
						7.15 (1H/T)

[a] Aufgespalten.

[b] Intern TMS. τ -Werte in ppm, CDCl₃ als Lösungsmittel.

Mit Natriumhydrid in Toluol reagiert (6b) bei etwa 70° C unter Bildung einer gelben Lösung, in der sich (1) mit dem Diphenylcyclopropenon-Test^[5] nachweisen läßt. Lithiumamalgam in Toluol setzt aus (6b) schon bei Raumtemperatur das Cyclobutadien (1) in Freiheit, das durch Acetylendicarbonsäure-dimethylester abgefangen werden kann^[6].

Versuche, unter ähnlichen Bedingungen aus (7)^[7] Halogen abzuspalten und das Cyclobutadien (8) nachzuweisen, schlugen bis jetzt fehl.



(1) addiert bereits bei -40° C äquivalente Mengen von Acetylbromid unter Bildung eines farblosen Öls, das nach Austausch von Br⁻ gegen ClO₄⁻ kristallisiert. Die Eigenschaften des Salzes (9) [Fp = 71–72° C; IR-Spektrum (1740, 1720, 1595, 1090 cm⁻¹); ¹H-NMR-Spektrum s. Tabelle] stehen im Einklang mit der vorgeschlagenen Cyclobutencyanin-Struktur (9). Analoge Verbindungen bilden sich aus (1) und Methyljodid [(10), Fp = 110–112° C; IR-Spektrum (1738, 1698, 1603 cm⁻¹); ¹H-NMR-Spektrum s. Tabelle] sowie Tropylium-perchlorat [(11), Fp = 125–126° C; IR-Spektrum (1735, 1710, 1585, 1090 cm⁻¹); ¹H-NMR-Spektrum s. Tabelle].

Tetracyanäthylen und (1), gelöst in Toluol bei -80° C, ergeben eine tiefviolette Lösung, deren Farbe vermutlich einem Charge-Transfer-Komplex zuzuschreiben ist. Bei -40° C bildet sich dann ein fast farbloser kristalliner Niederschlag, der – rasch abgesaugt – auch bei Raumtemperatur einige Tage stabil ist [farb-