

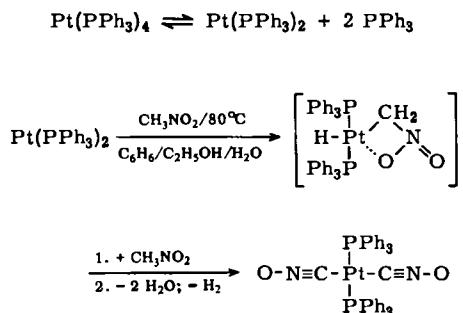
Oxidative Addition von Nitroalkanen an Tetrakis(triphenylphosphoran)platin(0): Ein einfacher Weg zu komplexen Metallfulminaten

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 Alkalimetallamalgam 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 Ausgangssubstanzen ($\text{NaCNO}, \text{Hg}(\text{CNO})_2$) 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 aprotonischem Medium = 15.96^[6].)]

Bei großem Triphenylphosphan-Überschuß entsteht der Cyanato-Komplex $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{CN})_2$ 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. Schwierer, Chem. Ber. 98, 298 (1965).

[4] *F. Cariati, 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 $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{Na}$ oder CH_3NO_2 wurden die Fulminate $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ bzw.

$\text{CH}_3\text{NO}_2\text{Na}$ oder CH_3NO_2 wurden die Fällumlate $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ 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).

[8] Ch. Grandmann, 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 Dinitro-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 Lichtauschluß 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%), $2\text{v}_s\text{CNO} = 2325\text{ cm}^{-1}$; $\text{v}_{as}\text{CNO} = 2190\text{ cm}^{-1}$; $\text{v}_s\text{CNO} = 1153\text{ cm}^{-1}$.

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 mitgeteilt¹¹, tritt bei Einwirkung von Kalium-tert.-butanolat auf Phthaloylperoxid in Dimethylsulfoxid bei Anwesenheit von Fluorescein eine schwache Chemilumineszenz auf. Wir fanden jetzt, daß Phthaloylperoxid (1.5×10^{-2} mol/l) beim Erwärmen auf 50–70°C mit 9,10-Diphenylanthracen (10^{-5} – 10^{-3} mol/l) in Phthalsäure-dimethyl oder -diäthylester ca. 10 min lang eine relativ starke blaue ($\lambda_{\text{max}} = 435$ 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 löscheinend. 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-tetraoxan (Dibenzal-diperoxid) auch in Gegenwart von Diphenylanthracen haben kürzlich *Hercules et al.*^[3] studiert. Die hierbei