

molyse^[3] von (8)^[4], (5a) bei Einwirkung von Kohlenmonoxid auf (4a), (4b) beim Erwärmen von (5b) in siedendem Hexan.

Eingegangen am 16. November 1971 [Z 622]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht.

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Ich danke Herrn Dr. Askani, Karlsruhe, für die Vorschrift zur Synthese von Semibullvalen, und der BASF, Ludwigshafen, für Sachbeihilfen.

[2] R. Aumann, Angew. Chem. 83, 175 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 189 (1971).

[3] R. Aumann, Angew. Chem. 83, 177 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 190 (1971).

[4] R. Aumann, Angew. Chem. 83, 176 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 188 (1971).

[5] Die Verbindung schmilzt bei 133–135°C; unter [3] ist versehentlich Fp = 123°C angegeben.

[6] Die Beobachtung, daß Vinylcyclopropan-Systeme bei Bestrahlung mit UV-Licht in Gegenwart von Eisencarbonyl Cyclohexanon-Derivate bilden [7], deuten wir durch primäre Bildung eines zu (5) analogen Vinylcyclopropan-Komplexes, der durch UV-Licht unter Abspaltung des Metalls [8] zu einem Sechsringketon zersetzt wird.

[7] R. Victor, R. Ben-Shoshan u. S. Sarel, Tetrahedron Lett. 49, 4253 (1970).

[8] E. Koerner von Gustorf u. F. W. Grevels, Fortschr. Chem. Forschung 13, 366 (1969).

[9] W. von E. Doering, B. M. Ferrier, E. T. Fossel, J. H. Hartenstein, M. Jones, Jr., G. Klumpp, R. M. Rubin u. M. Saunders, Tetrahedron 23, 3943 (1967).

[10] H. E. Zimmerman u. G. L. Grunewald, J. Amer. Chem. Soc. 88, 183 (1966); J. Meinwald u. D. Schmidt, ibid. 91, 5877 (1969); H. E. Zimmerman, J. D. Robbins u. J. Schantl, ibid. 91, 5878 (1969); R. Askani, Tetrahedron Lett. 1970, 3349; L. A. Paquette, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5765 (1970).

[11] W. Grimme, persönliche Mitteilung; G. E. Petrowski, Dissertation, University of California, Los Angeles 1969; M. Sakai u. S. Winstein, persönliche Mitteilung.

[12] Vgl. z. B. R. B. King, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1918 (1963).

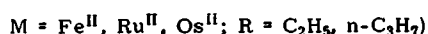
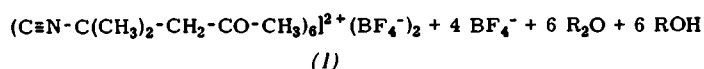
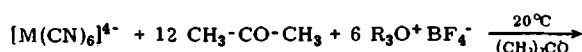
[13] R. Aumann, unveröffentlichte Ergebnisse.

[14] Anmerkung bei der Korrektur: Die Verbindungen (5a) und (7) wurden inzwischen von Prof. J. C. Paul, Urbana, Ill., röntgenographisch vermessen.

Kationische γ -Oxoisocyano-Komplexe von Eisen, Ruthenium und Osmium(II)^[1]

Von Matthias Schaal und Wolfgang Beck^[*]

Die Alkylierung von Cyano-Komplexen, die zu Isocyanid-Verbindungen führt, ist lange bekannt^[2]. Beim Versuch, Isocyano-Komplexe durch Umsetzung von Kalium-hexacyanoferrat(II) mit Oxoniumsalzen in Aceton darzustellen, fanden wir neue hexakoordinierte, kationische Isocyano-Komplexe, die in 3-Stellung zur Isocyanidgruppe eine Ketofunktion besitzen. Analoge Ruthenium- und Osmiumkomplexe entstehen ebenso mit guten Ausbeuten (ca. 80%).



Offenbar bilden sich diese Komplexe durch säurekatalysierte Aldoladdition des Acetons, wobei man annehmen

[*] Prof. Dr. W. Beck und Dipl.-Chem. M. Schaal
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

kann, daß das Carboniumion des dimeren Acetons durch nucleophilen Angriff des koordinierten Cyano-Liganden abgefangen wird. Tatsächlich ist der Eisen(II)-Komplex (1) mit praktisch quantitativer Ausbeute auch aus Diacetonalkohol oder Mesityloxid und $K_4[Fe(CN)_6]$ (oder $K_3[Fe(CN)_6]$) mit 35-proz. wäßriger HBF_4 -Lösung zugänglich.

Die Struktur der Komplexe ergibt sich aus den IR- und 1H -NMR-Daten (Tabellen 1 und 2). Im IR-Spektrum tritt nur eine ν_{CN} -Bande der Isocyanid-Liganden auf; die Keto-Absorption entspricht in ihrer Lage der gesättigten Ketone. Das 1H -NMR-Spektrum der Komplexe zeigt wie im Diacetonalkohol drei Singulets im Intensitätsverhältnis $6[C(CH_3)_2]:2[CH_2]:3[-OC-CH_3]$.

Tabelle 1. 1H -NMR-Spektren der γ -Oxoisocyano-Komplexe (Lösung in CH_2Cl_2 mit TMS als internem Standard).

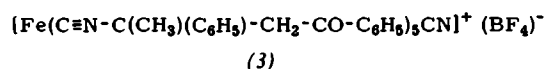
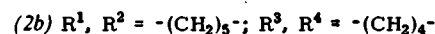
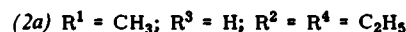
M ^{II}	$\tau_{C(CH_3)_2}$	τ_{CH_2}	τ_{-OC-CH_3}
Fe	8.38	6.97	7.82
Ru	8.42	6.98	7.81
Os	8.40	6.97	7.82

Tabelle 2. IR-Absorptionen (cm^{-1}) der γ -Oxoisocyano-Komplexe (fest in KBr).

M ^{II}	$\nu_{C\equiv N}$	$\nu_{C=O}$	ν_{BF_4}	Fp (°C)
Fe	2215	1725	1058	149
Ru	2214	1720	1055	133
Os	2206	1718	1053	136–137

Die Ketogruppe des Isocyanid-Liganden zeigt typische Carbonylreaktionen; z. B. wird mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin ein Hydrazonderivat erhalten.

Entsprechende Reaktionen von Cyano-Komplexen lassen sich mit anderen organischen Carbonylverbindungen durchführen. So konnten γ -Oxoisocyano-eisen(II)-Komplexe durch Umsetzung von $K_4[Fe(CN)_6]$ mit Methyläthylketon (2a), Cyclohexanon (2b) und Acetophenon (3) in Gegenwart von Oxoniumsalz dargestellt werden. Mit Acetophenon werden nur fünf Cyano-Liganden alkyliert (3).



Arbeitsvorschrift:

Zu einer Suspension von 3 mmol $K_4[M(CN)_6]$ (M = Fe, Ru, Os) in einem Keton werden unter Rühren in kleinen Portionen 5.7 g (30 mmol) Triäthylxoniumtetrafluoroborat gegeben. Man rührt bei Raumtemperatur, bis keine

[1] 37. Mitteilung über Pseudohalogeno-Metallverbindungen. – 36. Mitteilung: B. Kreutzer, P. Kreutzer u. W. Beck, Z. Naturforsch. 1972, im Druck.

[2] L. Malatesta u. F. Bonati: Isocyanide Complexes of Metals. Wiley, London 1969; I. Ugi: Isonitrile Chemistry. Academic Press, New York 1971.

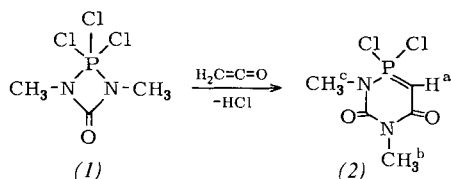
$[M(CN)_6]^{4-}$ -Ionen mehr nachzuweisen sind, filtriert und wäscht den Rückstand (KBF_4) mit viel Methylenchlorid. Aus dem Filtrat wird der Komplex vorsichtig mit Petroläther gefällt. Reinigung durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 oder $CHCl_3$. Farblose Kristalle.

Eingegangen am 6. März 1972 [Z 625]

Synthese von 2,2-Dichlor-1,5-dimethyl-4,6-dioxo-1,4,5,6-tetrahydro-1,5,2 λ^5 -diazaphosphorin

Von N. Singh und H. P. Latscha^[*]

In früheren Arbeiten erweiterten wir den viergliedrigen Ring (1)^[1] mit Isocyanat-Derivaten zu sechsgliedrigen Ringsystemen^[2]. Eine analoge Ringerweiterung gelang uns jetzt mit Keten. Je nach Reaktionstemperatur entstehen verschiedene Produkte^[3]. Bei -20 bis $-25^\circ C$ bildet sich eine Verbindung, der wir aufgrund der Molmasse (228, massenspektr.) und des 1H -NMR-Spektrums [in $CDCl_3$, $\delta = 5.77$ (H^a , $J_{HP} = 7.0$ Hz), 3.55 (H^b), 3.25 ppm (H^c , $J_{HP} = 7.5$ Hz)] die Struktur eines 2,2-Dichlor-1,5-dimethyl-4,6-dioxo-1,4,5,6-tetrahydro-1,5,2 λ^5 -diazaphosphorins (2) zuordnen. (2) ist eine der möglichen Grenzformeln, über deren Anteil keine Aussage gemacht werden kann.



Die neue Verbindung bringt einen interessanten Beitrag zum Ylen-Ylid-Problem, da der Wasserstoff der Methin-Gruppe in diesem Molekül fest gebunden ist, was im 1H -NMR-Spektrum zu einer Aufspaltung des Signals des Methinprotons führt (vgl. ^[4]).

(2), ein gelbes Pulver oder gelbbraune Kristalle, ist mäßig hydrolyseempfindlich und zersetzt sich zwischen 98 und $106^\circ C$. Es löst sich z. B. in Chloroform, Methylenchlorid, 1,2-Dichloräthan, Tetrachloräthan; unlöslich ist es z. B. in Äther, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff. Die Daten der Elementaranalyse und das IR-Spektrum stehen mit der vorgeschlagenen Struktur im Einklang.

Arbeitsvorschrift:

Man leitet in eine ätherische Lösung von (1)^[1] bei einer Innentemperatur von -20 bis $-25^\circ C$ solange völlig acetoneis Keten ein, bis die Lösung gelb und viskos wird. Im ^{31}P -NMR-Spektrum läßt sich die Reaktion am Verschwinden des Signals von (1) verfolgen. Reaktionszeit und Ausbeute hängen von der Ketengmenge ab, die mit (1) umgesetzt werden kann. Der von uns benutzte Ketengenerator lieferte ca. 40 g Keten pro Stunde (aus Aceton). Das Keten wurde durch die Rührerplatte eines Vibromischers in die Lösung eingegast. Mit dieser Anordnung betrug die durchschnittliche Reaktionszeit 5 Std. und die Ausbeute an (2) bei einem 0.2 molaren Ansatz ca. 5 g.

[*] N. Singh, M. Sc. und Doz. Dr. H. P. Latscha
Institut für Anorganische Chemie der Universität
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7

(2) kann von Nebenprodukten durch Digerieren des zähflüssigen Reaktionsgemisches mit warmem Benzol abgetrennt werden. Hierbei geht etwa die Hälfte in Lösung. Engt man das Filtrat auf etwa ein Drittel ein, so scheidet sich (2) beim Stehenlassen bei Raumtemperatur im Verlauf einiger Tage in analysenreinen gelbbraunen Kristallen aus. Löst man sie z. B. in Chloroform und fällt mit Äther, so erhält man ein in trockenem Zustand gelbes Pulver.

Eingegangen am 16. März 1972 [Z 626]

[1] H. Ulrich u. A. A. R. Sayigh, Angew. Chem. 76, 647 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 585 (1964).

[2] H. P. Latscha, Z. Anorg. Allg. Chem. 346, 166 (1966); P. B. Hornmuth u. H. P. Latscha, ibid. 365, 26 (1969); 369, 59 (1969); H. P. Latscha u. W. Klein, Angew. Chem. 81, 291 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 278 (1969).

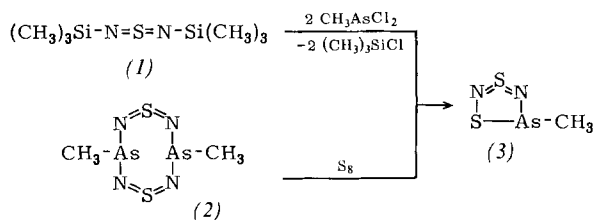
[3] N. Singh, Dissertation, Universität Heidelberg 1972.

[4] L. Siekmann, H. O. Hoppen u. R. Appel, Z. Naturforsch. 23b, 1156 (1968).

$CH_3AsS_2N_2$ – ein fünfgliedriger Arsen-Schwefel-Stickstoff-Ring

Von Otto J. Scherer und Reinhard Wies^[*]

Setzt man N,N' -Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid (1) mit Methylchlorarsan nicht wie beschrieben^[1] im Molverhältnis 1:1, sondern im Molverhältnis 1:2 um, so erhält man mit geringer Ausbeute 3-Methyl-1,4-dithia-2,5-diazaarsol (3). Die gleiche Verbindung entsteht mit minimaler Ausbeute bei lösungsmittelfreier Umsetzung von (2) mit S_8 .



Das Produkt kann als Arsen-Analoges des S_3N_2 , dem bislang noch fehlenden Glied in der Reihe der Schwefelnitride S_4N_4 ^[2a], S_4N_2 ^[2a, 2b] und S_2N_2 ^[2a], angesehen werden. Es ist eine leicht hydrolysierende, außerordentlich flüchtige, in Äther, Benzol gut, in Tetrachlorkohlenstoff mäßig und in Pentan unvollständig lösliche, weinrote Flüssigkeit, die bei $33-35^\circ C/0.05$ Torr unzersetzt destilliert werden kann und bei tiefer Temperatur glasartig erstarrt. Einstündiges Erwärmen auf $100^\circ C$ führt zu reversibler Dunkelfärbung, nicht aber zur Zersetzung.

Die Verbindung (3) wurde durch vollständige Elementaranalyse, kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung (in Benzol: gef. 187, ber. 182) sowie 1H -NMR-, Massen-, IR- und UV-Spektren charakterisiert. 1H -NMR (60 MHz; 10-proz. CCl_4 -Lösung; TMS ext.): $\delta(CH_3As) = -72.0$ Hz (s). Massen-Spektrum (70 eV)^[3]: $m/e = 182$, Molekül-Ion (43); 167, AsN_2S_2 (100), 136 (22), 121 (21), 107 (16), 104 (2),

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer und Dr. R. Wies
Universität Trier-Kaiserslautern, z. Z.
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwehr