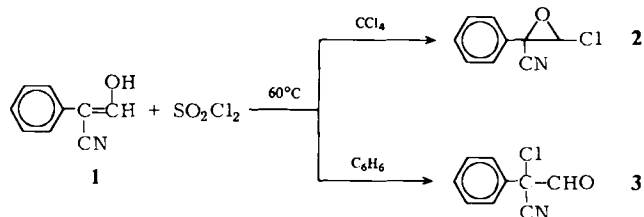


Umsetzung von α -Cyan-phenylacetaldehyd mit Sulfonylchlorid

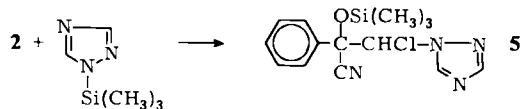
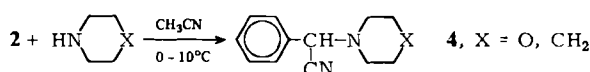
Von Ulrich Hertenstein*

Professor Klaus Weissmerl zum 60. Geburtstag gewidmet

α -Cyan-phenylacetaldehyd **1** reagiert^[1] mit Sulfonylchlorid in CCl_4 zu dem neuen 3-Chlor-2-cyan-2-phenyloxiran **2** (85%)^[2a], in Benzol hingegen zum α -Cyan- α -chlor-phenylacetaldehyd **3** (88%)^[2b]; **2** und **3** sind stark tränenreizend und allergen.



2 setzt sich mit sekundären Aminen wie Morpholin oder Piperidin unter Spaltung zu den Cyaniden **4**^[3] (Ausb. 74% bzw. 68%) um.



Mit Trimethylsilyl-1,2,4-triazol erhält man das Addukt **5** (71%)^[4].

Eingegangen am 16. März 1982 [Z 137]

[1] **1** wird bei 60°C im Lösungsmittel suspendiert und mit Sulfonylchlorid versetzt. Die Lösung wird bei 60°C gehalten, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Dann wird 15 min mit Stickstoff entgast, am Rotationsverdampfer eingengt und destilliert.

[2] a) **2**: $K_p = 115-116^\circ\text{C}/10$ Torr; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.9$ (s, 1 H), 7.5 (s, 5 H); IR: keine Absorption zwischen 2000 und 1610 cm^{-1} ; b) **3**: $K_p = 91-93^\circ\text{C}/0.3$ Torr; IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1740\text{ cm}^{-1}$.

[3] D. B. Luten, *J. Org. Chem.* **3** (1939) 588; H. M. Taylor, C. R. Hauser, *Org. Synth.*, Coll. Vol. V (1973) 437.

[4] Zu reinem **2** wird unter Feuchtigkeitsausschluß und Eiskühlung die äquivalente Menge Trimethylsilyl-1,2,4-triazol getropft. Nach 20 min wird destilliert. $K_p = 132-134^\circ\text{C}/0.005$ Torr; $F_p = 98^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.25$ (s, 9 H), 5.55 (s, 1 H), 7.45 (m, 5 H), 8.05 (s, 1 H), 8.20 (s, 1 H).

[*] Dr. U. Hertenstein
Hoechst Aktiengesellschaft
Postfach 101567, D-8906 Gersthofen

(Oxamidoximato)(oxamidoxim)platin(II)-7,7,8,8-Tetracyaninodimethanid: Eine Kristallstruktur mit getrennten parallelen Stapeln**

Von Helmut Endres*

Der organische Acceptor 7,7,8,8-Tetracyaninodimethan („tcnq“, 2,2'-(2,5-Cyclohexadien-1,4-diyliden)bispropandinitril) ist als Komponente „organischer Metalle“ bekannt, die getrennte parallele Stapel aus tcnq und planaren organischen Donormolekülen enthalten^[1]. Versuche, in

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Endres
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Degussa, Hanau, durch eine Chemikalienspende unterstützt.

diesem Typ kristallisierende Verbindungen zu erhalten, in denen eine der beiden organischen Komponenten durch einen planaren Metallkomplex ersetzt ist, waren bisher ergebnislos. Lediglich von einigen Bis(aren)metall-tcnq-Salzen sind Kristallstrukturen mit getrennten Stapeln der beiden Komponenten bekannt^[2]. Ein solcher Strukturtyp mit einem planaren Übergangsmetallkomplex sollte durch Wasserstoffbrücken zwischen den beiden Komponenten begünstigt sein. Als Metallkomplex schien Bis(oxamidoximato)platin(II) geeignet, da die α,β -Diondioximato-komplexe der Ni-Triade in Stapelstrukturen kristallisieren^[4] und da Oxamidoxim („Diaminoglyoxim“, oaoH_2) mit seinen Aminogruppen besonders leicht H-Brücken bildet.

Zur Herstellung der schwarzblauen Titelverbindung werden methanolische Lösungen von $\text{Li}(\text{tcnq})$ und $\text{Pt}(\text{oaoH}_2)_2\text{Cl}_2$ vereinigt. Die Röntgen-Strukturanalyse^[11] (Fig. 3) zeigt, daß das Salz in dem gewünschten Strukturtyp kristallisiert. Da die Verbindung paramagnetisch ist und nicht erhalten wird, wenn anstelle von $\text{Li}(\text{tcnq})$ neutrales tcnq verwendet wird, ist anzunehmen, daß tcnq als Monoanion vorliegt. Hiermit stimmt auch die Lage der CN-Valenzschwingung überein, die als Dublett bei 2165 und 2200 cm^{-1} beobachtet wird (zum Vergleich: $\text{Li}(\text{tcnq})$: 2180 und 2210 cm^{-1} , tcnq: 2225 cm^{-1}). Der Metallkomplex muß ein Monokation sein, da das Verhältnis Metallkomplex:tcnq = $1:1$ beträgt; es hat also nur einer der beiden Oximliganden ein Proton abgegeben. Obwohl die Positionen der H-Atome nicht bestimmt werden konnten, gibt die Strukturanalyse einen Hinweis auf die Lage des „überzähligen“ H-Atoms: Der intermolekulare O-O-Abstand (255 pm) zwischen Oxim-Sauerstoffatomen von in y -Richtung benachbarten Metallkomplexen weist auf eine intermolekulare H-Brücke zwischen diesen hin; daneben liegen die für Bis(dioximato)komplexe üblichen intramolekularen H-Brücken vor. Das „zusätzliche“ Proton verbindet also benachbarte Metallkomplexe; Derartiges wurde z. B. auch beim Komplex $\text{Ni}(\text{oaoH})_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ beobachtet, für den die Lage dieses H-Atoms bestimmt werden konnte.

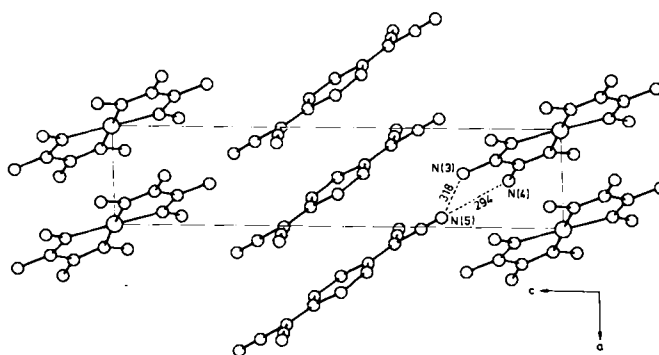


Fig. 3. Projektion der Struktur der Titelverbindung auf die ac -Ebene. Einige der H-Brücken zwischen Metallkomplex und tcnq sind angedeutet. Pt befindet sich im Ursprung der zentrischen Elementarzelle, der Mittelpunkt von tcnq im Inversionszentrum bei $1/2, 1/2, 1/2$.

Kationen und Anionen bilden regelmäßige parallele Stapel in x -Richtung; die Abstände zwischen den Ebenen betragen 341 pm im Metallkomplex- und 320 pm im tcnq⁻-Stapel. Diese Struktur, bei der jedes tcnq-Molekül eine ganze negative Ladung trägt, läßt für die Verbindung Halbleiterverhalten erwarten^[10]. In Übereinstimmung hiermit ist die Leitfähigkeit der Verbindung etwa um den Faktor 50 höher als die von $\text{Li}(\text{tcnq})$. Es konnte somit erstmals eine Verbindung mit getrennten parallelen Stapeln eines