

keine Peroxydspuren enthielt. Für eine Messung wurde 0.1 Mol Kohlenwasserstoff eingesetzt. Die Temperaturen im Kolben wurden in einer gesonderten Meßreihe durch Fixierung der jeweilig notwendigen Thermostatentemperatur eingestellt. Die Genauigkeit betrug  $\pm 0.05^\circ$ , die der Burette  $\pm 0.025$  ccm. Als Sperrflüssigkeit, die nach Druckausgleich dem Sauerstoffverbrauch entsprechend in die Burette nachtropfte, diente Dimethylphthalat. Die Frequenz der Schüttelmaschine, die auf die langsame Oxydationsgeschwindigkeit des untersuchten Kohlenwasserstoffes innerhalb der gemessenen Grenzen ohne Einfluß war, betrug 120–130 Schwingungen/Min. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse war gut. Die erhaltenen Werte wurden auf Normalbedingungen reduziert.

REINHARD NAST und HERMANN GRIESSHAMMER

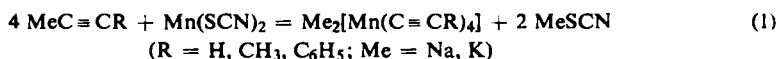
Alkinyloverbindungen von Übergangsmetallen, IX<sup>1)</sup>

ALKINYLOKOMPLEXE VON MANGAN(II)<sup>2)</sup>

Aus der II. Anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg  
(Eingegangen am 25. März 1957)

Durch Umsetzung der Alkalisalze von Acetylen, Propin und Phenylacetylen mit  $\text{Mn}(\text{SCN})_2$  in flüssigem Ammoniak unter anaeroben Bedingungen werden Alkali-tetraalkinylo-manganate(II),  $\text{Me}_2[\text{Mn}(\text{C}\equiv\text{CR})_4]$ , gebildet. Diese sind nicht explosiv, jedoch pyrophor und werden von protonenaktiven Lösungsmitteln quantitativ unter Bildung der entsprechenden Alkine protolysiert. Magnetische Messungen ergaben, daß die Tetraalkinylo-manganate(II) 5 ungepaarte Elektronen besitzen und somit Anlagerungs- oder  $\text{sp}^3$ -Durchdringungskomplexe darstellen. In flüssigem Ammoniak reagieren die Tetraalkinylo-manganate(II) mit Sauerstoff wahrscheinlich unter Bildung sehr instabiler Hexaalkinylo-manganate(III).

In Fortführung früherer Untersuchungen über Bildung und Eigenschaften der Alkinylokomplexe von Übergangsmetallen wurde die Darstellung entsprechender Verbindungen von Mangan(II) versucht. Nachdem sich das Mangan(II)-rhodanid als ammoniaklöslich erwiesen hatte, wurde eine Lösung dieser Verbindung in verflüssigtem Ammoniak unter peinlichem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß mit Lösungen der Alkalisalze von Acetylen, Propin und Phenylacetylen im gleichen Solvens umgesetzt. Hierbei zeigte sich, daß eine Reaktion entsprechend der allgemeinen Formulierung

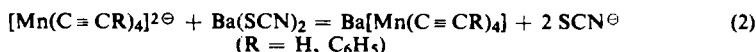


erfolgt. Bei der Umsetzung mit Propinylkalium fällt bei  $-78^\circ$  ein rosafarbenes *Kalium-tetrapropinyl-manganat(II)* aus. Die entsprechende Äthinylo- und Phenyl-

<sup>1)</sup> VIII. Mitteil.: R. NAST und W. PFAB, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

<sup>2)</sup> Über Teilergebnisse dieser Untersuchungen wurde schon kurz berichtet: R. NAST, Angew. Chem. 69, 100 [1957].

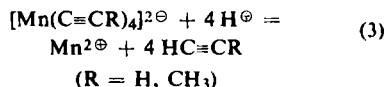
äthinyloverbindung ist in flüssigem Ammoniak, selbst bei tiefen Temperaturen, leicht löslich. Die Existenz dieser Anionen in der Lösung läßt sich jedoch durch Fällung mit einer Lösung von Bariumrhodanid in flüssigem Ammoniak leicht nachweisen. Hierbei fallen gemäß



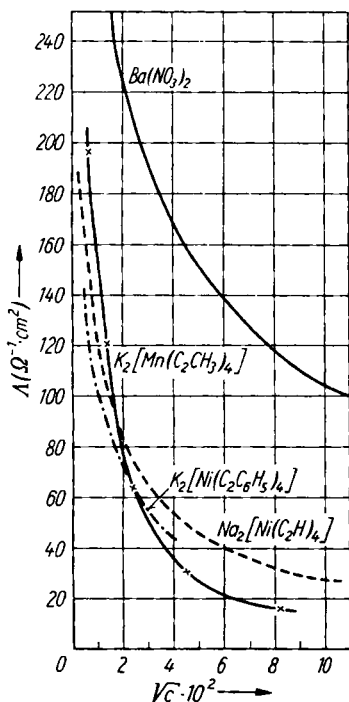
das rosafarbene *Barium-tetraäthinylo-manganat(II)* bzw. das *Barium-tetrakis-[phenyl-äthinylo]-manganat(II)* kristallin aus. Später ergab sich dann, daß analog Gl. (1) auch das bei  $-78^\circ$  schwer lösliche  $\text{Na}_2[\text{Mn}(\text{C}\equiv\text{CH})_4]$  in reinem Zustand fällbar ist.

Alle vier Verbindungen sind unempfindlich gegen Schlag und Stoß, entzünden sich jedoch sofort an der Luft und werden bereits durch Spuren von Sauerstoff augenblicklich braun gefärbt. Sie reagieren sehr rasch mit protonenaktiven Lösungsmitteln

wie Wasser, Methanol, Äthanol oder Aceton unter Zersetzung. Die Protolyse durch verdünnte Säuren verläuft quantitativ entsprechend der Gleichung



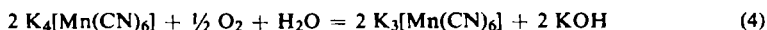
und erlaubt die gasanalytische Bestimmung des Alkin gehaltes in den Äthinylo- und Propinylokomplexen. Bei der Zersetzung mit Wasser unter Luftausschluß fällt  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , bei Luftzutritt  $\text{MnO}_2 \cdot \text{aq}$  aus.



Äquivalentleitfähigkeit von Kalium-tetrapropinylo-manganat(II) in flüss. Ammoniak bei  $-34^\circ$

Die Elektrolytnatur dieser Komplexe konnte durch Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem Ammoniak am Kalium-tetrapropinylo-manganat(II) nachgewiesen werden, dessen Löslichkeit bei  $-34^\circ$  hinreichend groß ist. Die in der Abbildung gegen die Quadratwurzel der Konzentrationen  $c$  aufgetragenen Äquivalentleitfähigkeiten dieses Komplexes sind von der gleichen Größenordnung wie die schon früher gemessenen<sup>3)</sup> der analogen Tetraalkinylo-niccolate(II). Sie sind jedoch bei mäßigen Verdünnungen etwa fünfmal kleiner als die des starken 3-ionigen Elektrolyten  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .

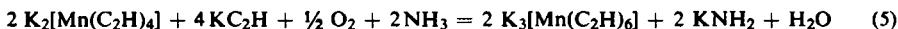
Bekanntlich läßt sich eine wäßrige Lösung von  $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$  durch Luftsauerstoff gemäß



leicht zu Kalium-hexacyano-manganat(III) oxydieren. Behandelt man analog eine Lösung von Kalium-tetraäthinylo-manganat(II) in flüssigem Ammoniak bei Gegenwart von über-

<sup>3)</sup> R. NAST und K. L. VESTER, Z. anorg. allg. Chem. **279**, 146 [1955].

schüssigem  $\text{KC}_2\text{H}$  mit gasförmigem Sauerstoff, so fällt augenblicklich ein braunschwarzer Niederschlag aus, der oberhalb von  $-40^\circ$  im Hochvakuum verpufft und bei Berührung unter Rußabscheidung und Bildung eines pyrophoren Metallspiegels explodiert. Es konnte daher nur bei einer einzigen Substanzprobe eine Verhältnisanalyse durchgeführt werden, die das Atomverhältnis  $\text{K}:\text{Mn} = 3:1$  ergab. Demnach verläuft die Reaktion wahrscheinlich nach der Gleichung



unter Bildung von sehr *instabilem* hochexplosivem *Kalium-hexaäthinylo-manganat(III)*. Lösungen des Propinylokomplexes  $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{C}_2\text{CH}_3)_4]$  verhalten sich gegenüber Sauerstoff unter den gleichen Bedingungen ganz analog.

#### STRUKTURFRAGEN

Bekanntlich zeigt das Mangan(II)-Ion infolge der besonderen Stabilität seiner halbbesetzten d-Orbitals ( $3d^5$ ) nur geringe Neigung zur Ausbildung von Durchdringungskomplexen. Lediglich die Hexacyanokomplexe, beispielsweise das  $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , zeigten den für einen sechsfach koordinierten Durchdringungskomplex zu erwartenden Paramagnetismus von *einem* ungepaarten Elektron<sup>4,5)</sup>.

Zur Klärung der Bindungsverhältnisse in den oben beschriebenen Tetraalkinylo-manganaten(II) wurden die Komplexe  $\text{Na}_2[\text{Mn}(\text{C}_2\text{H})_4]$ ,  $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{C}_2\text{CH}_3)_4]$  und  $\text{Ba}[\text{Mn}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  magnetisch untersucht. Sie besitzen alle einen starken Paramagnetismus, entsprechend dem Spinmoment von 5 ungepaarten Elektronen. Somit zeigen diese Koordinationsverbindungen nicht nur die Farbe, sondern auch den Magnetismus des Mangan(II)-Ions. Es handelt sich also um tetraedrisch gebaute Anlagerungs- oder  $\text{sp}^3$ -Durchdringungskomplexe, in denen entsprechend dem Elektronenverteilungsschema



die halbbesetzten d-Orbitals des Mangans(II) unbeansprucht geblieben sind, da bei quadratisch gerichteten  $\text{dsp}^2$ -Bindungen ein magnetisches Moment von 3 ungepaarten Elektronen resultieren müßte.

Dieser Befund bestätigt erneut die besondere Stabilität der  $3d^5$ -Konfiguration des Mangans(II) und dessen dadurch verursachte Tendenz, einer Komplexbildung auszuweichen, bei der diese energetisch begünstigte Elektronenverteilung verändert werden würde. Aus diesem Grunde ist die sonst stets beobachtete Analogie zwischen Alkinylo- und Cyanokomplexen hinsichtlich Bindungsmechanismus und Bautyp beim Mangan(II) nicht mehr verwirklicht.

Für die Unterstützung dieser Arbeiten sind wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE („FONDS DER CHEMIE“) sowie der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen, zu großem Dank verpflichtet.

4) L. SZEGÖ und M. OSTINELLI, Gazz. chim. ital. **60**, 946 [1930].

5) P. RAY und H. BHAR, J. Indian chem. Soc. **5**, 497 [1928].

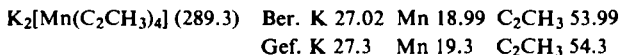
## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Bezüglich der Versuchstechnik zur *Darstellung* und Probeentnahme der sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen sei auf frühere Mitteilungen dieser Publikationsreihe verwiesen. Das als Ausgangsmaterial verwendete  $\text{Mn}(\text{SCN})_2$  wurde in analysenreiner Form nach den Literaturangaben<sup>6)</sup> erhalten.

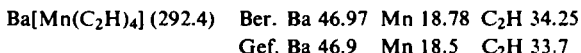
Zur *Analyse* wurden die unter Stickstoff eingewogenen Proben zunächst mit Wasser zersetzt, dann mit  $\text{HCl}$  unter Zusatz einiger Tropfen  $\text{H}_2\text{O}_2$  angesäuert. Der Barium-tetraäthynylkomplex, der unmittelbar mit Wasser zu heftig reagiert, muß zunächst mit Benzol angefeuchtet und anschließend in analoger Weise zersetzt werden. In den erhaltenen klaren Lösungen läßt sich Kalium bei  $p_{\text{H}}$  4–5 mit Natrium-tetraphenylborat ohne vorherige Abtrennung des Mangans fällen<sup>7)</sup> und im Filtrat Mangan gegen Eriochromschwarz T mit Komplexon titrieren<sup>8)</sup>. Barium wird als Sulfat gefällt; zur gasanalytischen Bestimmung von Acetylen und Propin werden die Komplexe nach Gleichung (3) in einem evakuierten Gefäß mit luftfreier  $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$  zersetzt und die mit einer Töpler-Pumpe abgepumpten Gase über Quecksilber gemessen und zur Kontrolle mit einer  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Lösung absorbiert. Hierbei muß die Barium-tetraäthynylverbindung infolge ihrer besonders großen Reaktionsfähigkeit in einem geeigneten Gefäß in die *vorgelegte* Säure langsam eingetragen werden.

*Darstellung der Tetraalkinylo-manganate(II)*

*Kalium-tetrapropinylo-manganat(II)*: In einer geschlossenen Apparatur wird zu einer filtrierten Lösung von 0.7 g  $\text{KC}_2\text{CH}_3$  (9 mMol) in etwa 90 ccm flüss. Ammoniak eine Lösung von 0.35 g  $\text{Mn}(\text{SCN})_2$  (2 mMol) in ca. 10 ccm Ammoniak gegeben. Hierbei fällt aus der schwach gelblich gefärbten Lösung des  $\text{Mn}(\text{SCN})_2$  sofort ein hellrosafarbener Niederschlag aus, der nach kurzem Kochen bei  $-33^\circ$  kristallin wird. Nach Kühlen auf  $-78^\circ$  setzt sich die Fällung im Verlauf von 10 Min. in feinen Nadeln ab. Bei dieser Temperatur wird sie unter Stickstoffdruck filtriert, zweimal mit je 30 ccm Ammoniak gewaschen, wobei vor der Filtration zunächst wieder auf  $-78^\circ$  abgekühlt wird. Die Substanz wird schließlich etwa 30 Min. bei Zimmertemperatur i. Hochvak. getrocknet, d. h. von anhaftendem und eingeschlossenem Ammoniak befreit. Ausb. etwa 60% d. Th.



*Barium-tetraäthynyl-manganat(II)*: Zu einer filtrierten Lösung von 0.75 g  $\text{KC}_2\text{H}$  (12 mMol) in 50 ccm flüss. Ammoniak wird eine filtrierte Lösung von 0.51 g  $\text{Mn}(\text{SCN})_2$  (3 mMol) in 30 ccm Ammoniak gefügt. Die hierbei gebildete, nunmehr schwach rosafarbene Lösung wird nochmals filtriert und mit einer Lösung von 0.8 g  $\text{Ba}(\text{SCN})_2$  (3.1 mMol) in 80 ccm Ammoniak versetzt. Von der gebildeten Lösung werden innerhalb von 20–30 Min. i. Vak. etwa 10 ccm Lösungsmittel abdestilliert, wobei sich allmählich das feinkristalline rosafarbene  $\text{Ba}[\text{Mn}(\text{C}_2\text{H})_4]$  abscheidet. Durch 1 stdg. Kühlen auf  $-78^\circ$  läßt sich die Menge des Niederschlags noch etwas vergrößern. Dieser wird in der oben beschriebenen Weise bei  $-78^\circ$  filtriert und bei der gleichen Temperatur zweimal mit je 20 ccm Ammoniak gewaschen. Nach  $\frac{1}{2}$  stdg. Trocknen bei Zimmertemperatur i. Hochvak. beträgt die Ausbeute etwa 20% d. Th.



<sup>6)</sup> H. GROSSMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 563 [1904].

<sup>7)</sup> W. GEILMANN und W. GEBAUHR, Z. analyt. Chem. **139**, 169 [1953].

<sup>8)</sup> G. SCHWARZENBACH, Die komplexometrische Titration, Enke Verlag, Stuttgart 1955.

*Natrium-tetraäthinylo-manganat(II)*: Zu einer filtrierten Lösung von 0.9 g  $\text{NaC}_2\text{H}$  (19 mMol) in 60 ccm flüss. Ammoniak wird eine Lösung von 0.7 g  $\text{Mn}(\text{SCN})_2$  (4.1 mMol) in 30 ccm flüss. Ammoniak gegeben. Nach Vermischen der Lösungen und Kühlen auf  $-78^\circ$  fällt der rosafarbene Komplex aus, der bei  $-33^\circ$  jedoch leicht löslich ist. Die Filtration und das Waschen der Fällung muß daher in der gleichen Weise durchgeführt werden, wie dies beim Propinylkomplex beschrieben wurde. Zur Analyse wird aus der schwach salzsaurer Lösung des Komplexes mit  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$   $\text{MnO}_2 \cdot \text{aq}$  ausgefällt, filtriert und nach Auflösen in  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$  das Mangan komplexometrisch titriert. Im Filtrat der  $\text{MnO}_2$ -Fällung wird Natrium als Sulfat bestimmt. Die gasanalytische Bestimmung des Acetylgehaltes erfolgt analog wie beim Propinkomplex. Ausb. ca. 35 % d. Th.

$\text{Na}_2[\text{Mn}(\text{C}_2\text{H})_4]$  (201.0) Ber. Na 22.87 Mn 27.33  $\text{C}_2\text{H}$  49.80  
Gef. Na 22.4 Mn 27.2  $\text{C}_2\text{H}$  49.0

*Barium-tetrakis-[phenyläthinylo]-manganat(II)*: Zu einer filtrierten Lösung von 0.62 g  $\text{KC}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (4.4 mMol) und 0.17 g  $\text{Mn}(\text{SCN})_2$  (1 mMol) in 70 ccm flüss. Ammoniak wird eine filtrierte Lösung von 0.31 g  $\text{Ba}(\text{SCN})_2$  (1.2 mMol) in 30 ccm Ammoniak gegeben. Hierbei bildet sich zunächst eine schwache Trübung, und nach etwa  $\frac{1}{2}$  stdg. Kühlen auf  $-78^\circ$  setzt sich die rosafarbene Verbindung in feinen Nadeln ab. Die Fällung wird bei  $-78^\circ$  von der Mutterlauge abfiltriert und durch zweimaliges Waschen mit je 20 ccm Ammoniak bei  $-34^\circ$  gereinigt. Nach  $\frac{1}{2}$  stdg. Trocknen bei Zimmertemperatur i. Hochvak. beträgt die Ausbeute ca. 55 % d. Th. Zur Barium- und Manganbestimmung wird die pyrophore Substanz unter Stickstoff zunächst mit Wasser zersetzt und anschließend mit  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  abgeraucht.

$\text{Ba}[\text{Mn}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  (596.8) Ber. Ba 23.02 Mn 9.20 Gef. Ba 23.3 Mn 9.2

*Bildung von  $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{C}_2\text{H})_6]$* : Durch eine Lösung von 0.7 g  $\text{KC}_2\text{H}$  (11 mMol) und 0.3 g  $\text{Mn}(\text{SCN})_2$  (1.8 mMol) in 80 ccm Ammoniak wird trockener Sauerstoff geleitet. Hierbei entsteht sehr rasch ein schwarzbrauner Niederschlag, der bei  $-33^\circ$  filtriert, zweimal mit je 20 ccm Ammoniak gewaschen und bei  $-50^\circ$  i. Hochvak. getrocknet wird. Zur Analyse wird die Substanz unter Stickstoff mit Benzol angefeuchtet und anschließend mit Wasser unter starker Gasentwicklung zersetzt. In der alkalischen Suspension läßt sich nach Verkochen des Benzols das durch die Hydrolyse als KOH vorliegende Kalium mit HCl titrieren. In der aus-titrierten Lösung wird das Mangan nach Abrauchen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  komplexometrisch titriert. Gef. K : Mn = 2.96 : 1.

*Leitfähigkeitsmessungen*: Die Bestimmung der Äquivalentleitfähigkeiten von  $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{C}_2\text{CH}_3)_4]$  in flüss. Ammoniak bei  $-34^\circ$  unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit wurde in der früher beschriebenen Weise vorgenommen<sup>3)</sup>. Zur Einhaltung der Temperaturkonstanz auf  $\pm 0.02^\circ$  wurde ein Ultrathermostat mit Kältespeicher der Firma Gebr. HAAKE, Berlin, verwendet. Die Widerstandsmessung wurde mit einem Leitfähigkeitsmesser Typ LBR der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten Weilheim (Obb.) durchgeführt. Die Menge des zur Leitfähigkeitsmessung verwendeten Komplexes wurde nach Beendigung der Meßreihe durch Analyse ermittelt.

*Magnetische Messungen*: Sämtliche magnetische Messungen an den frisch dargestellten analysenreinen Komplexen wurden i. Hochvak. nach der Zylindermethode durchgeführt. Die Molsuszeptibilitäten wurden bei drei verschiedenen Temperaturen (295° K, 195° K, 90° K) unter Variierung der Feldstärken von 1500 bis 4500 Gauß gemessen und unter Berücksichtigung der diamagnetischen Komponenten der Verbindung. Alle Verbindungen gehorchen dem Gesetz von Curie-Weiß mit negativen  $\Theta$ -Werten. Die aus den Meßwerten der Tabelle errechneten magnetischen Momente stimmen mit dem für das magnetische Spinmoment von 5 ungepaarten Elektronen zu erwartenden Wert von 5.91 BM gut überein.

## Übersicht über die magnetischen Messungen

		$\text{Na}_2[\text{Mn}(\text{C}_2\text{H})_4]$	$\text{K}_2[\text{Mn}(\text{C}_2\text{CH}_3)_4]$	$\text{Ba}[\text{Mn}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4]$
$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$	295° K	12100	14250	12650
	195° K	18100	21150	17560
	90° K	32700	44150	30740
	$\Theta$	-40	-7.5	-33
	$\mu$ (BM)	$5.89 \pm 0.14$	$5.89 \pm 0.09$	$5.88 \pm 0.12$

HEINZ A. STAAB

Transacylierungen, III<sup>1)</sup>

## ÜBER DIE REAKTIONSFÄHIGKEIT DER N-ACYL-DERIVATE IN DER REIHE INDOL/BENZIMIDAZOL/BENZTRIAZOL

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,  
Institut für Chemie, Heidelberg

(Eingegangen am 27. März 1957)

Zur Ergänzung früherer Arbeiten<sup>1,2)</sup> über reaktionsfähige Säureamide stickstoffhaltiger ungesättigter Fünfringe wurde die Hydrolyse der *N*-Acetyl-Derivate von Indol, Benzimidazol und Benztriazol kinetisch untersucht. Wie in der monocyclischen Reihe nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der Neutralhydrolyse auch bei den benzolhomologen Verbindungen mit der Zahl der Ring-Stickstoffatome zu; sie ist jedoch jeweils geringer als bei den entsprechenden monocyclischen Verbindungen mit gleicher Zahl von Ring-Stickstoffatomen. Diese Befunde stimmen mit theoretischen Überlegungen überein. Die früher aufgefundene Beziehung zwischen der Reaktionsfähigkeit der Acylgruppen bei nucleophilen Reaktionen an der Carbonylgruppe und der Lage der Carbonyl-Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum gilt auch für die hier untersuchte Verbindungsreihe.

Die kinetische Untersuchung der Hydrolyse und Aminolyse der *N*-Acyl-Derivate von Pyrrol, Imidazol, 1,2,4-Triazol und Tetrazol ergab, daß die Reaktionsfähigkeit mit der Zahl der Ring-Stickstoffatome zunimmt<sup>2)</sup>. Während *N*-Acetyl-pyrrol selbst bei mehrstündigem Erhitzen in wäßriger Lösung keine nachweisbare Zersetzung erfährt, wird *N*-Acetyl-imidazol schon bei Zimmertemperatur durch Leitfähigkeitswasser mit einer Halbwertszeit von 40 Min. gespalten. Unter den gleichen Bedingungen ist die Halbwertszeit des *N*-Acetyl-triazols 6.5 Min. und die des *N*-Acetyl-tetrazols < 5 Sek. Diese ungewöhnliche Reaktionsfähigkeit der heterocyclischen *N*-Acyl-Derivate und die beobachtete Reaktivitätsabstufung wurde darauf zurückgeführt, daß mit wachsender Zahl der Ring-Stickstoffatome das einsame Elektronenpaar am Amid-Stickstoff durch die cyclische Konjugation im ungesättigten heterocyclischen

<sup>1)</sup> II. Mitteil.: H. A. STAAB, Chem. Ber. **89**, 2089 [1956].

<sup>2)</sup> H. A. STAAB, Chem. Ber. **89**, 1927 [1956].