

Wolfgang Beck, Peter Swoboda, Klaus Feldl und Erich Schuierer

## Neue komplexe Metallfulminate<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 7. Juli 1970)



Die Darstellung und IR-Spektren von nicht explosiven, thermisch recht stabilen Tetraphenylarsonium- oder Tetraalkylammonium-Salzen der Fulminato-Komplexe  $[\text{Ru}(\text{CNO})_6]^{4-}$ ,  $[\text{OsO}_2(\text{CNO})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Rh}(\text{CNO})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Ir}(\text{CNO})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Zn}(\text{CNO})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cd}(\text{CNO})_4]^{2-}$  werden beschrieben. Auch andere Fulminatometallat-Anionen wie  $[\text{M}(\text{CNO})_4]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Pd}^{\text{II}}, \text{Pt}^{\text{II}}$ ),  $[\text{M}(\text{CNO})_2]^{-}$  ( $\text{M} = \text{Ag}^{\text{I}}, \text{Au}^{\text{I}}$ ) lassen sich durch großvolumige Kationen stabilisieren.

Die Verbindungen  $(\text{R}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CNO})_2$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) sowie  $[\text{AsPh}_4][\text{Au}(\text{CNO})_2]$  reagieren mit Brom oder Jod unter oxydativer Addition des Halogens zu den „gemischten“ Komplexen  $(\text{R}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CNO})_2\text{X}_2$  bzw.  $[\text{AsPh}_4][\text{Au}(\text{CNO})_2\text{X}_2]$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{J}$ ). Bei der photochemischen Umsetzung der Hexacarbonyle von Chrom, Molybdän und Wolfram mit dem Fulminat-Ion in THF entstehen die Difulminatotetracarbonylmallat(0), *cis*- $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CNO})_2]^{2-}$ , als erste Vertreter von Fulminato-Komplexen mit niedriger Oxydationszahl des Metalls.

### New Complex Metal Fulminates<sup>1)</sup>

The preparation and infrared spectra of non explosive, thermally stable tetraphenylarsonium or tetraalkylammonium salts of the fulminato complexes  $[\text{Ru}(\text{CNO})_6]^{4-}$ ,  $[\text{OsO}_2(\text{CNO})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Rh}(\text{CNO})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Ir}(\text{CNO})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Zn}(\text{CNO})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cd}(\text{CNO})_4]^{2-}$  are described. Other anions, e. g.  $[\text{M}(\text{CNO})_4]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Pd}^{\text{II}}, \text{Pt}^{\text{II}}$ ),  $[\text{M}(\text{CNO})_2]^{-}$  ( $\text{M} = \text{Ag}^{\text{I}}, \text{Au}^{\text{I}}$ ) are also stabilized by large cations.  $(\text{R}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CNO})_2$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) and  $[\text{AsPh}_4][\text{Au}(\text{CNO})_2]$  react with bromine or iodine to give the „mixed“ complexes  $(\text{R}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CNO})_2\text{X}_2$  and  $[\text{AsPh}_4][\text{Au}(\text{CNO})_2\text{X}_2]$ , respectively ( $\text{X} = \text{Br}, \text{J}$ ). Irradiation of the hexacarbonyls  $\text{M}(\text{CO})_6$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) in the presence of fulminate ion in THF yields difulminatotetracarbonylmallates(0), *cis*- $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CNO})_2]^{2-}$ , which are the first examples of fulminato complexes containing the metal in a low oxidation state.



In Fortführung unserer Arbeiten über Metallfulminate<sup>2)</sup> werden im folgenden neue anionische Fulminato-Komplexe der Edelmetalle sowie von Zink(II) und Cadmium(II) beschrieben. Das System der homogenen Fulminato-Komplexe, deren erste Vertreter von Liebig<sup>3)</sup>, Nef<sup>4)</sup> und L. Wöhler<sup>5)</sup> dargestellt wurden, wird damit erweitert und abgerundet.

1) XXXII. Mitteil. über Pseudohalogeno-Metallverbindungen; XXXI. Mitteil.: W. Beck und S. Tadros, Z. anorg. allg. Chem. 375, 231 (1970).

2) W. Beck, Jahrbuch der Akademie der Wissenschaften in Göttingen, S. 14, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1967.

3) J. v. Liebig, Liebigs Ann. Chem. 24, 315 (1823).

4) I. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. 280, 303 (1894).

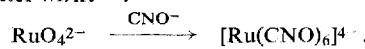
5) L. Wöhler, A. Weber und A. Berthmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2742, 2748 (1929).

Komplexe Fulminate mit niedrigen Oxydationsstufen des Metalls, wie sie mit Cyano<sup>6)</sup>- und Alkinyl<sup>7)</sup>-Liganden schon lange bekannt sind, konnten bisher nicht erhalten werden. Bei Versuchen zur Reduktion von komplexen Fulminaten wurde nicht das Metall, sondern der Fulminat-Ligand zum Cyanid reduziert unter Bildung der entsprechenden Cyano-Komplexe<sup>8)</sup> (z. B.  $[\text{Fe}(\text{CNO})_6]^{4-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ;  $[\text{Ni}(\text{CNO})_4]^{2-} \rightarrow [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ). Es lag nahe, Komplexe wie Metallcarbonyle, die bereits das Metall in niedriger Oxydationsstufe enthalten, mit dem Fulminat-Ion umzusetzen.

### 1. Fulminato-Komplexe von Ruthenium(II), Osmium(VI), Rhodium(III), Iridium(III), Zink(II) und Cadmium(II)

Hexafulminato-Komplexe waren bisher nur von Eisen(II)<sup>4)</sup> und Kobalt(III) bekannt. Der Kobalt-Komplex, der früher als  $\text{K}_5[\text{Co}_2(\text{CNO})_{11}]$  formuliert wurde<sup>5)</sup>, konnte mit großvolumigen Kationen wie  $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ <sup>9)</sup>,  $[\text{Co}(\text{o-phen})_3]^{2+}$ <sup>10)</sup> oder  $[\text{AsPh}_4]^+$  als  $[\text{Co}(\text{CNO})_6]^{3-}$  erkannt werden. Auch die gelben Hexafulminatometallat-Anionen von Rhodium(III) und Iridium(III),  $[\text{M}(\text{CNO})_6]^{3-}$ , die durch Umsetzung von Rhodium- bzw. Iridium(III)-chloridhydrat mit Alkalifulminat in wäßriger Lösung entstehen und als berührungsstabile Tetraphenylammonium-Salze isoliert werden, entsprechen in ihrem Bautyp den analogen Cyano-Verbindungen. Die Anwendung großvolumiger Kationen, die sich bei der Darstellung der komplexen Azide bewährte, führt auch bei den anionischen Fulminato-Komplexen zu nicht explosiven Verbindungen. So lassen sich auch andere Fulminatometallat-Anionen wie  $[\text{M}(\text{CNO})_2]^-$  ( $\text{M} = \text{Ag, Au}$ ),  $[\text{M}(\text{CNO})_4]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Ni, Pd, Pt}$ ) mit  $\text{AsPh}_4^+$ - oder Ammonium-Kationen  $\text{NR}_4^+$  ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_3\text{H}_7$ ) stabilisieren und gefahrlos handhaben (siehe experimentellen Teil), während die entsprechenden Alkali- und Erdalkalisalze dieser Anionen<sup>5)</sup> gegen Berührung und Temperatur recht empfindlich sind.

Der Hexafulminato-Komplex von Ruthenium(II) ist wie der analoge Cyano-Komplex<sup>11)</sup> aus Kaliumfulminat und Kaliumruthenat(VI) zugänglich, wobei Fulminat als Reduktionsmittel wirkt<sup>12)</sup>.



Auch bei der Umsetzung von Alkalifulminat mit  $\text{AuCl}_3$ <sup>5)</sup> oder  $\text{K}[\text{AuCl}_4]$  (siehe experimentellen Teil) in wäßriger Lösung wirkt Fulminat reduzierend<sup>12)</sup> unter Bildung von Difulminatoaurat(I),  $[\text{Au}(\text{CNO})_2]^-$ . Ein stabiles Fulminatoaurat(III),  $[\text{Au}(\text{CNO})_4]^-$  konnte nicht nachgewiesen werden; hingegen existiert ein Cyanokomplex vom Gold(III),  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ . Tatsächlich ist die optische Elektronegativität des Fulminats nach Jörgensen<sup>13)</sup> mit  $\chi_{\text{opt}}(\text{CNO}) = 2.6$  kleiner als die des Cyanidliganden (2.8). Die optische Elektronegativität des Fulminatliganden wurde aus der Wellenzahl der ersten Elektronenübergangssbande von

6) Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Vol. 8, S. 84, Academic Press, New York 1966.

7) R. Nast, Angew. Chem. 72, 26 (1960).

8) W. Beck und F. Lux, Chem. Ber. 95, 1683 (1962).

9) W. Beck, Z. Naturforsch. 17b, 130 (1962).

10) W. Beck und E. Schuierer, Chem. Ber. 95, 3051 (1962).

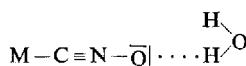
11) W. P. Griffith, The Chemistry of the Rarer Platinum Metals, Interscience Publishers, London 1967.

12) Vermutlich gemäß  $\text{CNO}^- \rightarrow \text{CO} + \frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{e}^-$  analog  
 $\text{N}_3^- \rightarrow \text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{e}^-$ .

13) C. K. Jörgensen, Orbitals in Atoms and Molecules and Inorganic Complexes, Academic Press, London 1963. Herrn Dr. C. K. Jörgensen danken wir herzlich für wertvolle Diskussionen.

$[N(n-C_3H_7)_4]_2[Zn(CNO)_4]$  ermittelt; dieser Komplex zeigt im Reflexionsspektrum eine Bande bei 32000/cm. Der gleiche Wert  $\chi_{opt}(CNO) = 2.6$  ergibt sich auch aus der ersten CT-Bande (38300/cm) von  $[Co(CNO)_6]^{3-}$ <sup>14)</sup> nach Korrektur um die Spinpaarungsenergie.

Aus einer wäßrigen Lösung von KCNO und  $K_2RuO_4$  erhält man durch Ausschütteln mit Methanol/Äther eine gelbe Lösung, aus der beim Einengen im Vakuum das gelbe  $K_4[Ru(CNO)_6] \cdot xH_2O$  auskristallisiert. Diese sehr explosive Verbindung zersetzt sich an der Luft langsam unter Dunkelfärbung. Der Komplex ist wie die analoge Eisen(II)-Verbindung<sup>4)</sup> längere Zeit nur in alkalisch-wäßriger Lösung beständig. Beim vorsichtigen Ansäuern verfärbt sich die wäßrige Lösung ebenso wie eine Lösung von  $[Fe(CNO)_6]^{4-}$ <sup>14)</sup> prächtig rot-violett; die Farbe verschwindet bei weiterem Zusatz von Säure. Die Natur dieser in schwach saurer Lösung tief rot-violetten Komplexe ist nicht völlig geklärt; doch handelt es sich hier wohl um Ruthenium(III)- bzw. Eisen(III)-Komplexe mit Liganden, die  $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ -Gruppierungen enthalten<sup>15)</sup>. Hexafulminatoruthenat(II) wurde als Tris(*o*-phenanthrolin)-nickel(II)-Salz  $[Ni\text{phen}_3]_2[Ru(CNO)_6]$  analysiert. Bemerkenswert ist, daß dieser Komplex wie auch andere komplexe Fulminate (z. B.  $Na_4[Fe(CNO)_6] \cdot 18H_2O$ <sup>4)</sup>;  $N_4[Fe(CN)_5CNO] \cdot xH_2O$ <sup>15)</sup>) nur als Hydrat stabil ist. Beim scharfen Trocknen tritt Zersetzung unter Bildung von Cyanat auf, das IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde ( $\nu_{as}NCO \sim 2200$ ;  $\nu_sNCO \sim 1300$ ;  $\delta NCO \sim 630/\text{cm}$ ). Wir nehmen an, daß die Fulminato-Komplexe durch Wasserstoffbrückenbindungen im Sinne von



stabilisiert werden.

Das Fulminat-Ion verhält sich auch gegenüber Osmiumtetrakid analog zum Cyanid; aus der tiefroten, wäßrigen Lösung von  $OsO_4$  und KCNO wird durch Fällen mit  $[AsPh_4]Cl$  die braune „Osmyl“-Verbindung  $[AsPh_4]_2[OsO_2(CNO)_4]$  erhalten. Das Dioxotetrafulminatoosmat(VI) zeigt im IR-Spektrum nur eine  $\nu_{Os-O}$ -Valenzschwingung; demnach liegen in dem Anion wie in den übrigen oktaedrischen „Osmyl“-Komplexen<sup>11)</sup>  $[OsO_2X_4]^{2-}$  ( $X = CN^-$ , Halogenid) die Oxogruppen *trans*-ständig.

Von den Metallen der Zinkgruppe wurde als anionischer Komplex bisher nur Tetrafulminatomercurat(II)<sup>16)</sup> beschrieben, das auch als Zwischenprodukt bei der Darstellung von Alkalifulminat aus  $Hg(CNO)_2$  und Alkalihamalgam auftritt. Die Tetrafulminate von Zink(II) und Cadmium(II) entstehen durch Umsetzung von Zink- bzw. Cadmiumsulfat in wäßriger Lösung und lassen sich als farblose, kristalline Verbindungen  $[AsPh_4]_2[M(CNO)_4]$  ( $M = Zn, Cd$ ) isolieren. Wegen der starken Absorptionen des Tetraphenylarsonium-Kations im nahen UV-Gebiet wurden auch die Tetrapropylammonium-Verbindungen dargestellt; sie wurden durch Extraktion der wäßrigen Lösungen mit Methylenechlorid und Fällen mit Äther als farblose Nadeln erhalten.

Die nunmehr bekannten anionischen Fulminato-Komplexe sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Alle bisher beschriebenen Fulminato-Verbindungen entsprechen in ihrem Bautyp den analogen Cyano- oder Alkinyl-Komplexen<sup>7)</sup>.

<sup>14)</sup> W. Beck und K. Feldl, Z. anorg. allg. Chem. 341, 113 (1965).

<sup>15)</sup> W. Beck, Z. anorg. allg. Chem. 333, 115 (1964).

<sup>16)</sup> W. Beck und E. Schuierer, Z. anorg. allg. Chem. 347, 304 (1966).

Tab. 1. Überblick über die bisher bekannten homogenen Fulminatometallat-Anionen

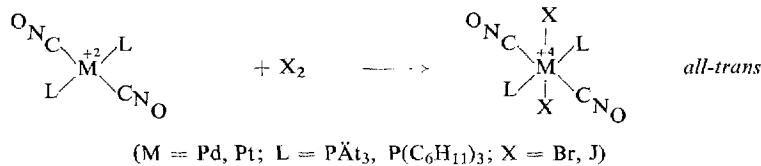
[Fe(CNO) <sub>6</sub> ] <sup>4- 4a)</sup>	[Co(CNO) <sub>6</sub> ] <sup>3- 9a)</sup>	[Ni(CNO) <sub>6</sub> ] <sup>2- 5a)</sup>	[Cu(CNO) <sub>2</sub> ] <sup>- 5)</sup> [Cu(CNO) <sub>3</sub> ] <sup>2- 5)</sup>	[Zn(CNO) <sub>4</sub> ] <sup>2- a)</sup>
[Ru(CNO) <sub>6</sub> ] <sup>4- a)</sup>	[Rh(CNO) <sub>6</sub> ] <sup>3- a)</sup>	[Pd(CNO) <sub>4</sub> ] <sup>2- 5a)</sup>	[Ag(CNO) <sub>2</sub> ] <sup>- 3,5a)</sup>	[Cd(CNO) <sub>4</sub> ] <sup>2- a)</sup>
[OsO <sub>2</sub> (CNO) <sub>4</sub> ] <sup>2- a)</sup>	[Ir(CNO) <sub>6</sub> ] <sup>3- a)</sup>	[Pt(CNO) <sub>4</sub> ] <sup>2- 5a)</sup>	[Au(CNO) <sub>2</sub> ] <sup>- 5a)</sup>	[Hg(CNO) <sub>4</sub> ] <sup>2- 16)</sup>

a) Diese Arbeit.

Die Fulminatometallat-Anionen sind im allgemeinen in wäßriger Lösung merklich instabiler als die entsprechenden Cyano-Verbindungen. So gelang es nicht, einen Chrom(III)-Komplex in wäßriger Lösung darzustellen. In ihrer Beständigkeit gegenüber Protopolyse nehmen sie etwa eine Mittelstellung zwischen den komplexen Cyano- und Acetyliden ein. Versuche zur Darstellung von Kobalt(II)- oder Mangan(II)-Komplexen aus  $[\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_4]_2[\text{MBr}_4]$  mit  $\text{AgCNO}$  in Aceton (Vorsicht!) führten zur Bildung von  $[\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_4][\text{Ag}(\text{CNO})_2]$ , die Reaktion von  $[\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_4][\text{MnBr}_4]$  mit  $\text{KCNO}$  in Aceton oder von  $\text{Mn}(\text{SCN})_2$  mit  $\text{NaCNO}$  in flüssigem Ammoniak unter Oxydation von  $\text{Mn}^{II}$  zu Verbindungen, die kein Fulminat mehr enthalten.

## 2. Umsetzungen von Fulminato-Komplexen mit Halogenen; oxidative Additionsreaktionen

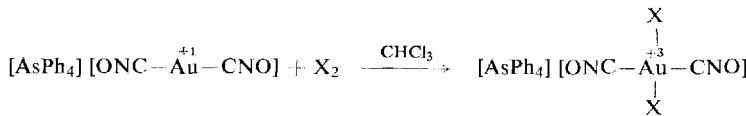
Zur Prüfung des reaktiven Verhaltens der Metall-Fulminat-Bindung wurden Palladium(II)-, Platin(II)- und Gold(I)-Komplexe mit Halogenen umgesetzt. Difulminato-bis(triorganylphosphin)palladium- und -platin-Verbindungen<sup>17)</sup> reagieren mit Brom und Jod in Chloroformlösung unter Addition von Halogen und Oxydation des Metalls:



Im Gegensatz zum Knallquecksilber, das bereits mit Jod unter Spaltung der Quecksilber-fulminat-Bindung und Bildung von  $\text{HgJ}_2$  und Dijodfuroxan reagiert<sup>18)</sup>, bleibt hier die Metall-CNO-Bindung erhalten. Wie sich aus dem Dipolmoment von  $(\text{Ät}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2\text{Br}_2$  ( $\mu_D = 1.50 \pm 0.05$  D, in Benzol) ergibt, das praktisch übereinstimmt mit dem von *trans*-( $\text{Ät}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$  ( $\mu_D = 1.31$  D), treten die beiden Halogenliganden erwartungsgemäß in *trans*-Stellung ein. Die *trans*-Stellung der Triäthylphosphinliganden ist auch aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu erkennen, das für die Methylprotonen ein Fünf-Linienspektrum<sup>19)</sup> zeigt. Bei den diamagnetischen Verbindungen mit einzähligen Phosphinliganden sind somit die gleichartigen Liganden jeweils in *trans*-Stellung, während bei den Komplexen mit zweizähligen Diphosphinen  $\text{Ph}_2\text{P}[\text{CH}_2]_2\text{PPh}_2\text{M}(\text{CNO})_2\text{Br}_2$  (M = Pd, Pt), die die stabilsten Vertreter darstellen, die beiden Fulminatgruppen notwendigerweise in *cis*-Stellung zueinander stehen.

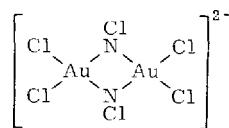
17) W. Beck und E. Schuierer, Chem. Ber. **98**, 298 (1965).18) L. Birckenbach und K. Sennewold, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 550 (1932).19) Vgl. R. V. Lindsey jr., G. W. Parshall und U. G. Stollberg, J. Amer. chem. Soc. **87**, 658 (1965).

Eine oxydative Additionsreaktion erfolgt auch bei der Umsetzung von Difulminatoaurat(I) mit Brom und Jod, wobei die „gemischten“ gelb-orangefarbenen planaren Gold(III)-Komplexe entstehen:



Analog verläuft die Reaktion von  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  mit Halogenen unter Bildung von  $\text{trans-K}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{X}_2]^{20)}$ .

Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von  $[\text{AsPh}_4] [\text{Au}(\text{CNO})_2]$  in  $\text{CHCl}_3$  wird eine hellgelbe Verbindung der Zusammensetzung  $[\text{AsPh}_4]_2 [\text{Au}_2\text{N}_2\text{Cl}_6]$  erhalten, die nach dem IR-Spektrum keine Fulminatgruppen mehr enthält. Neben den  $[\text{AsPh}_4]^+$ -Banden treten bei  $920$  ( $\nu\text{N}-\text{Cl}$ ?) und  $350/\text{cm}$  ( $\nu\text{Au}-\text{Cl}$ ) neue IR-Absorptionen auf. Folgende Struktur ist mit den experimentellen Daten vereinbar:



Komplexe mit  $\text{N}-\text{Cl}$ -Brücken sind bisher nicht bekannt, jedoch wurden Platin(IV)-Komplexe mit Dichloroamid-Liganden beschrieben<sup>21)</sup>.

### 3. Umsetzungen von Metallcarbonylen mit dem Fulminat-Ion

Kürzlich berichtete Ruff<sup>22)</sup> über die photochemische Reaktion der Hexacarbonyle von Chrom, Molybdän und Wolfram mit dem Cyanid-Ion, wobei neben  $[\text{M}(\text{CO})_5\text{CN}]^-$  auch Dicyano-Komplexe  $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]^{2-}$  und zweikernige Anionen  $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}\text{CN}]^-$  ( $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$ ) entstehen. Zur Darstellung entsprechender Fulminato-Komplexe wurde das Metallhexacarbonyl in THF bestrahlt und anschließend das gebildete  $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}^{23)}$  mit einer methanolischen Lösung von Natriumfulminat versetzt. Nach weiteren 2 Stdn. UV-Bestrahlung bei Raumtemperatur wurde bis fast zur Trockne eingeengt und eine wässrige  $\text{AsPh}_4\text{Cl}$ -Lösung zugegeben, wobei die tiefgelben Verbindungen  $[\text{AsPh}_4]_2[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CNO})_2]$  ausgefällt werden. Unter den angewandten Reaktionsbedingungen (Überschuß des Donators  $\text{CNO}^-$ ,  $\text{N}_2$ -Strom) bilden sich überwiegend Difulminatetracarbonylmetallate(0), als erste Vertreter von Fulminato-Komplexen mit niedriger Oxydationsstufe des Metalls. Bei kürzerer Bestrahlungszeit konnte vom Chrom auch das Pentacarbonylderivat  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNO}]^-$  IR-spektroskopisch nachgewiesen werden:



<sup>20)</sup> J. M. Smith, L. H. Jones, I. K. Kressin und R. A. Pennemann, Inorg. Chem. **4**, 369 (1965); L. H. Jones, Coordinat. Chem. Rev. [Amsterdam] **1**, 351 (1966).

<sup>21)</sup> Y. N. Kukushkin, Russ. J. inorg. Chem., English Transl. **4**, 1131 (1959); **6**, 899 (1961); **10**, 846 (1965).

<sup>22)</sup> J. K. Ruff, Inorg. Chem. **8**, 86 (1969).

<sup>23)</sup> W. Strohmeier, Angew. Chem. **76**, 873 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 730 (1964).

Die in Aceton und Methylchlorid leicht löslichen Tetraphenylarsonium-Salze sind thermisch recht stabil und verpuffen nur schwach in der Flamme. Das IR-Spektrum der  $[M(CO)_4(CNO)_2]^{2-}$ -Anionen zeigt 4 CO-Valenzschwingungen; demnach liegen wie bei den analogen Cyano-Verbindungen die *cis*-Isomeren vor. Bei *trans*-Struktur ist nur eine CO-Schwingung IR-aktiv. Das Auftreten der *cis*-Isomeren zeigt, daß dem CO-Liganden ein größerer *trans*-Effekt als den CN<sup>-</sup> oder CNO<sup>-</sup>-Liganden zukommt.

Die Umsetzung von Cyclopentadienyltricarbonylmangan,  $C_5H_5Mn(CO)_3$ , mit einer methanolischen Natriumfulminatlösung verläuft nicht unter Substitution von CO durch Fulminat, sondern es bildet sich neben Mangandioxid Cyanocyclopentadienyldicarbonylmanganat  $[C_5H_5Mn(CO)_2CN]^-$ . Dieser Komplex ist identisch mit der von *E. O. Fischer* und *Schneider*<sup>24)</sup> direkt aus  $C_5H_5Mn(CO)_3$  und Cyanid dargestellten Verbindung. Bei der Reaktion wird somit Fulminat zum Cyanid reduziert unter Oxydation eines Teils des eingesetzten  $C_5H_5Mn(CO)_3$  zu Mangandioxid. Das Fulminat kann somit als Oxydations- und Reduktionsmittel auftreten (vgl. Abschnitt 1).

#### 4. IR-Spektren

Die IR-Spektren der Metallfulminate sind sehr typisch und erweisen sich bei der Untersuchung dieser Verbindungen als außerordentlich wertvoll. Mit Hilfe der charakteristischen Schwingungen können die Fulminato-Komplexe leicht als solche erkannt werden (vgl. Abbild. 1). Die antisymmetrischen CNO-Valenzschwingungen  $\nu_{as}CNO$  liegen im Bereich von 2100–2200/cm; die IR-Absorptionen im Gebiet von 1050–1200/cm werden den symmetrischen CNO-Valenzschwingungen ( $\nu_sCNO$ ) zugeordnet (vgl. Tab. 2). Wie bei allen Metallfulminaten<sup>9, 10, 16, 17, 25, 26)</sup> treten auch bei den hier beschriebenen Komplexen die Ober- bzw. Kombinationsschwingungen  $2\nu_sCNO$  infolge *Fermi*-Resonanz mit der gleichrassigen  $\nu_{as}CNO$ -Schwingung sehr intensiv auf. Bei den Kobalt- und Rhodium-Komplexen besitzen die beiden Banden bei 2200/cm sogar gleiche Intensität.

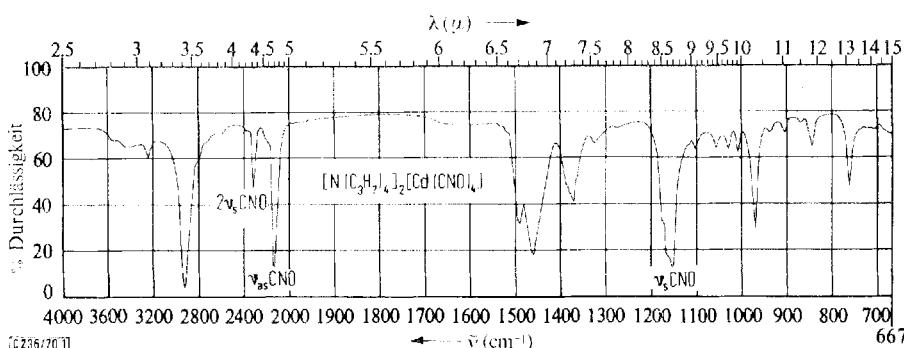


Abbildung 1. Typisches IR-Spektrum eines Fulminatometall-Komplexes  $[N(C_3H_7)_4]_2[Cd(CNO)_4]$

<sup>24)</sup> *E. O. Fischer* und *R. J. J. Schneider*, J. organomet. Chem. **12**, P 27 (1968).

<sup>25)</sup> *W. Beck*, Chem. Ber. **95**, 341 (1962).

<sup>26)</sup> *Z. Iqbal* und *A. D. Yoffee*, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **302**, 35 (1967).

Tab. 2. IR-Absorptionen [ $\text{cm}^{-1}$ ] von Fulminato-Metallkomplexen

Verbindung	Zustand <sup>a)</sup>	$2\nu_{\text{s}}\text{CNO}$	$\nu_{\text{as}}\text{CNO}$	$\nu_{\text{s}}\text{CNO}$	$\delta\text{CNO(A)}$	$\nu\text{M-C}$	$\delta\text{MCN(B)}$	$\delta\text{CMC}$
$\text{Ba}_2[\text{Fe}(\text{CNO})_6] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	in Nujol	2041 s	2187 m	1040 sst	514 st 466 m	445 m 396 m (b)		
$\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CNO})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	in KBr	2051 ss	2163 m	1067 sst				
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{OsO}_2(\text{CNO})_4]$	in Nujol	2297 s	2181 st	1147 sst		824 st ( $\nu\text{Os-O}$ )		
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_3[\text{Co}(\text{CNO})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	in Nujol	2244 m	2167 m	1114 sst			280 m	
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_3[\text{Rh}(\text{CNO})_6]$	in Nujol	2236 m	2157 m-s	1112 sst 1108 st			276 m	151 s (b)
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_3[\text{Ir}(\text{CNO})_6] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	in Nujol	2242 s	2110 m	1136 1100 st			243 m	149 s (b)
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Zn}(\text{CNO})_4]$	in Nujol	2286 s	2126 st	1146 sst		287 m	222 s	
$[\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_4]_2[\text{Zn}(\text{CNO})_4]$	in KBr	2299 s	2130 st	1156 st 475 s	498 st 282 st		220 m	99 s (b)
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Cd}(\text{CNO})_4]$	in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	2303 s	2130 st	1156 st				
$[\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_4]_2[\text{Cd}(\text{CNO})_4]$	in Nujol	2283 s	2117 st	1146 st		244 st		
$[\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_4]_2[\text{Cd}(\text{CNO})_4]$	in KBr	2314 s	2123 st	1160 st	478 s	242 m		142 st
$[\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_4]_2[\text{Ni}(\text{CNO})_4]$	in Nujol	2293 m 2268 m	2161 st	1131 sst	483 m	425 m	270 s	122 (b)
$[\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_4]_2[\text{Pd}(\text{CNO})_4]$	in Nujol	2305 m 2277 m	2169 st	1135 sst	480 m	368 m	259 m	110 (b)
$[\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_4]_2[\text{Pt}(\text{CNO})_4]$	in Nujol	2305 m 2275 m	2183 st	1128 sst	479 m	349 m	288 m	120 (b)
$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2[\text{Ag}(\text{CNO})_2]$	in Nujol	2294 m	2119 st	1144 sst				
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Au}(\text{CNO})_2]$	in Nujol	2368 m	2173 st	1180 sst			276 s	155 (b)
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Au}(\text{CNO})_2\text{Br}_2]$	in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	2177 st		1161 st				
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Au}(\text{CNO})_2\text{Br}_2]$	in KBr	2428 m	2216 st	1214 sst		422 m	264 s ( $\nu\text{Au-Br}$ )	
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Au}(\text{CNO})_2\text{J}_2]$	in Nujol	2412 s	2200 st	1206 sst			202 m ( $\nu\text{Au-J}$ )	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{Pt}(\text{CNO})_2\text{Br}_2$	in Nujol	2352 m	2203 st	1192, 1179, 1160 st				

s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, (b) = breit, sch = Schulter

a) Unterhalb 600/cm wurde stets in Nujol gemessen.

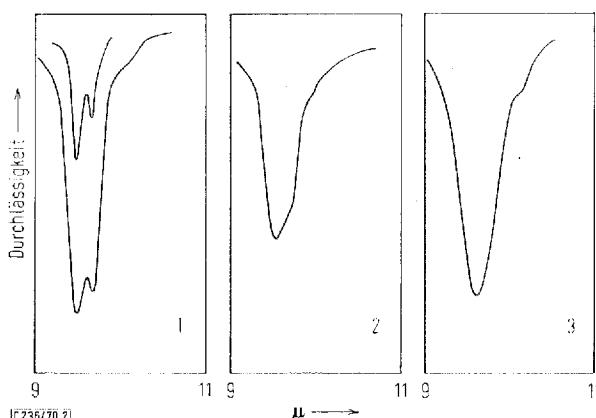


Abbildung 2. Aufspaltung der  $\nu_{\text{s}}\text{CNO}$ -Bande von  $\text{Ba}_2[\text{Fe}(\text{CNO})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$   
(1 = frisch dargestellt und nur kurz getrocknet; 2 und 3 im Hochvakuum getrocknet)

In Übereinstimmung mit linearen  $\text{M-C}\equiv\text{N-O}$ -Bindungen wird bei den oktaedrischen (Fe, Co, Rh, Ir), teträdrischen (Zn, Cd), planaren (Ni, Pd, Pt) und linearen

( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ) Komplexen jeweils nur eine  $\nu_{\text{as}}$ - und  $\nu_s$ CNO-Schwingung festgestellt. Eine Aufspaltung der  $\nu_s$ CNO-Schwingung ist auf den festen Zustand beschränkt („site-symmetry“).

Beim festen Bariumhexafulminatoferrat(II),  $\text{Ba}_2[\text{Fe}(\text{CNO})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , tritt z. B. eine Aufspaltung der  $\nu_s$ CNO-Bande auf. Diese Aufspaltung ist vom Wassergehalt abhängig und konnte nur bei der frisch dargestellten, wasserreichen Verbindung beobachtet werden. Nach Trocknen im Hochvakuum zeigt  $\text{Ba}_2[\text{Fe}(\text{CNO})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  nur mehr eine  $\nu_s$ CNO-Absorption (vgl. Abbild. 2). Die Aufspaltung weist darauf hin, daß es sich hier um eine entartete Schwingung ( $T_{1u}$ ) handelt, wie dies bei oktaedrischer Struktur des  $[\text{Fe}(\text{CNO})_6]^{4-}$ -Jons mit linearer  $\text{Fe} - \text{CNO}$ -Bindung zu erwarten ist.

Die Absorptionen von  $[\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_4]_2 [\text{M}(\text{CNO})_4]$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ) um 350 bzw. 250/cm werden den Metall-C-Valenzschwingungen zugeordnet. Cyano-, Isocyanato-<sup>27)</sup> sowie Azido-Komplexe<sup>28)</sup> zeigen in diesem Bereich die Metall-Ligand-Valenzschwingungen. Die Banden bei kleineren Wellenzahlen sind vermutlich die Deformationsschwingung  $\text{B}(\delta\text{MCN})$  (vgl. 2 und l. c.<sup>27)</sup>) und die  $\delta\text{CMC}$ -Schwingungen. Die  $\delta\text{CNO}$ -Schwingungen (A) (1) werden wie im Fulminat-Ion<sup>25)</sup> bei 480 - 500/cm gefunden.



Bei den Komplexen mit  $\text{AsPh}_4^+$ -Kationen werden die Banden der Fulminatometallat-Anionen im längerwelligen IR-Bereich durch die intensiven Absorptionen des Kations verdeckt.

Die IR-Spektren der wasserhaltigen Komplexe  $[\text{AsPh}_4]_3[\text{Co}(\text{CNO})_6]$  und  $[\text{AsPh}_4]_3[\text{Ir}(\text{CNO})_6]$  zeigen nur sehr breite  $\nu\text{OH}$ -Banden, die auf  $\text{M} - \text{CNO} \cdots \text{HOH}$ -Wasserstoffbrückenbindungen hinweisen. Bei den Dihalogenodifulminatoaurat(III)-Anionen werden die  $\nu\text{Au}$ -Halogenschwingungen bei 264 ( $\nu\text{Au-Br}$ ) bzw. 202/cm ( $\nu\text{Au-J}$ ) gefunden<sup>20)</sup>.

Die  $\nu\text{CO}$ -Banden der Difulminatotetracarbonylmetallat-Anionen  $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CNO})_2]^{2-}$  (Tab. 3) entsprechen denen der analogen Cyano-Komplexe<sup>22)</sup> und beweisen die *cis*-Struktur (Punktgruppe  $C_{2v}$ ;  $4\nu\text{CO}$  der Rassen  $2\text{A}_1 + \text{B}_1 + \text{B}_2$ ). Sie stimmen in ihren Frequenzen weitgehend mit den CO-Schwingungen der Cyano-Verbindungen  $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]^{2-}$  überein; man kann daraus auf ähnliche Bindungsverhältnisse in diesen Cyano-<sup>29)</sup> und Fulminato-Komplexen schließen. Die  $\nu_s\text{CNO}$ - und  $\nu_{\text{as}}\text{CNO}$ -Valenzschwingungen sind gegenüber anderen komplexen Metallfulminaten nach kleineren Wellenzahlen verschoben, was auf eine  $\text{M} - \text{C} = \text{N} - \text{O} - \pi$ -Rückbindung, die mit Metallen in niedriger Oxydationsstufe wirksam werden sollte, zurückgeführt werden kann<sup>30)</sup>.

<sup>27)</sup> Vgl. D. M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, Edward Arnold Ltd., London 1967; D. Forster und D. M. L. Goodgame, J. chem. Soc. [London] **1965**, 262, 1286.

<sup>28)</sup> W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer und K. Feldl, Chem. Ber. **100**, 2335 (1967).

<sup>29)</sup> E. Lindner und H. Behrens, Spectrochim. Acta **23 A**, 3025 (1967).

<sup>30)</sup> Über die IR- und Ra-Spektren einer größeren Zahl von komplexen Metallfulminaten (auch mit  $\text{C}^{15}\text{NO}$ -Liganden) wird demnächst zusammenfassend berichtet.

Tab. 3. IR-Absorptionen [ $\text{cm}^{-1}$ ] von Fulminatocarbonylmettallaten von Cr, Mo, W

Verbindung	Zustand	$\nu_{\text{CO}}$	$2\nu_{\text{sCNO}}$	$\nu_{\text{asCNO}}$	$\nu_{\text{sCNO}}$
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{W}(\text{CO})_4(\text{CNO})_2]$	in Nujol	1993 m, 1859 sst 1839 sst, 1786 sst	2194 s	2101 m	1094 st
	in Aceton	1989 s, 1859 st 1848 sch, 1800 m	2198 s	2105 m	
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CNO})_2]$	in KBr	1998 m, 1878 sst 1852 sst, 1795 sst	2187 s	2094 m	1088 st
	in Aceton	1994 m, 1871 st, 1855 sch, 1806 m			
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CNO})_2]$	in KBr	1993 m, 1866 sst, 1849 sst, 1794 sst	2173 s	2090 m	1082 st
	in Aceton	1988 s, 1867 st, 1854 sch, 1802 m			
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNO}]$	in Nujol	2065 m, 1982 sch, 1925 sst, 1883 st	2225 m	2128 m	1112 st

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir herzlich für die Förderung unserer Arbeiten.

### Beschreibung der Versuche

Obwohl die isolierten neuen Verbindungen meist berührungsstabil sind und in der Flamme nur verpuffen, ist allgemein beim Arbeiten mit Metallfulminaten besondere Vorsicht geboten. Erste Versuche wurden stets zunächst mit sehr kleinen Mengen durchgeführt. Als Ausgangsverbindungen für sämtliche Umsetzungen dienten Quecksilber- und Silberfulminat<sup>31)</sup>, die durch Lösen in gesättigter Ammoniak-Lösung und Ausfällen mit kalter Essigsäure gereinigt wurden. Die wäßrigen Lösungen von Natriumfulminat werden durch Schütteln von feuchtem  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$  unter Wasser und in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre mit der zehnfachen Menge an 3 proz. Natriumamalgam in einem 250-ccm-Rundkolben mit Hahn erhalten<sup>5)</sup>. Bei der Darstellung dieser Lösungen ist es unbedingt erforderlich, das Alkaliamalgam vorher mit Wasser auszuwaschen, um freies Alkalimetall zu entfernen; ferner muß während des Schüttelns mit Eiswasser gekühlt werden (vor allem zu Beginn der Umsetzung). Methanolische Lösungen von Natriumfulminat sind entsprechend durch Schütteln von  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$  mit Na-Amalgam unter Methanol zugänglich<sup>5,32)</sup>. Der Fulminat-Gehalt wurde nach Philip bestimmt<sup>5)</sup>.

Die IR-Spektren wurden im Bereich von 2--15  $\mu$  mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer Mod. 21 mit NaCl-Optik registriert. Im langwelligen Bereich wurde ein Beckman-Gerät IR 11 verwendet.

**Barium-hexafulminatosferrat(II):** Zu einer wäßrigen, alkalischen  $\text{NaCNO}$ -Lösung (aus 5 g feuchtem  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$  erhalten) wird vorsichtig in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre eine frisch bereitete  $\text{FeSO}_4$ -Lösung getropft, bis sich Eisen(II)-hydroxid nicht mehr auflöst. Dann versetzt man die klare gelbe Lösung mit konz.  $\text{BaCl}_2$ -Lösung, filtriert vom  $\text{BaSO}_4$  ab und fällt mit Äthanol. Zur Reinigung wird die sehr explosive, gelbe Substanz aus Wasser/Äthanol umkristallisiert und i. Hochvak. kurz getrocknet (Tab. 4, Nr. 1).

**Kalium- und [Tris-(*o*-phenanthrolin)-nickel(II)]-hexafulminatoruthenat(II):** Durch Schmelzen von 0.5 g (4.9 mMol) Ruthenium mit 0.5 g (4.9 mMol)  $\text{KNO}_3$  und 4.1 g (73.1 mMol)  $\text{KOH}$  in einem Silbertiegel und Lösen in möglichst wenig destilliertem, stickstoffgesättigtem

<sup>31)</sup> Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. VIII, S. 355, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952.

<sup>32)</sup> L. Wöhler, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1351 (1905).

Tab. 4. Analysen und Eigenschaften der dargestellten Fulminato-Metallkomplexe

Nr.	Verbindung	Mol.-Gew.	Farbe	Schmp. (Zers.)	Metal	C	H	N
				Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber. Gef.
1	$\text{Ba}_2[\text{Fe}(\text{CNO})_6] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	654.7	gelb	explosiv	41.96	41.2 (Ba)		
2	$[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]_2[\text{Ru}(\text{CNO})_6] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}^a$	1731.4	hellgelb		8.53	8.5 (Fe)		
3	$[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]_2[\text{Ru}(\text{CNO})_6] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}^b$	1587.3	hellgelb		6.78	6.8 (Ni)		
4	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{OsO}_4(\text{CNO})_4]$	1156.9	hellbraun	121°	7.40	7.5 (Ni)	58.80	58.51 3.28 3.76
5	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_3[\text{Co}(\text{CNO})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	1515.1	gelb	245°	3.88	3.0	53.98	53.1 3.48 4.16
6	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_3[\text{Rh}(\text{CNO})_6]$	1505.0	hellgelb	245°	6.84	6.7	61.82	62.24 4.39 4.44
7	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_3[\text{Ir}(\text{CNO})_6] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}^c$	1702.4	gelb	202° - 204°			62.24	61.74 4.02 4.10
8	$[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]_2[\text{Ni}(\text{CNO})_4]$	598.7	gelb	187°			55.03	54.88 4.26 4.43
9	$[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]_2[\text{Pd}(\text{CNO})_4]$	646.5	farblos	188°			56.09	54.44 9.42 9.58
10	$[\text{Ni}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_4]_2[\text{Pf}(\text{CNO})_4]$	735.1	farblos	190°			51.96	51.99 8.72 8.51
11	$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_4[\text{Ag}(\text{CNO})_2]$	322.2	farblos				45.70	45.94 7.67 7.36
12	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_4[\text{Au}(\text{CNO})_2]^d$	664.3	farblos	210°	29.65	28.8	37.28	37.91 6.26 6.37
13	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Zn}(\text{CNO})_4]$	1000.1	farblos	225°	6.54	6.5	47.00	47.47 3.03 3.17
14	$[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]_2[\text{Zn}(\text{CNO})_4]$	606.2	farblos	140°			62.45	62.13 4.03 4.10
15	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Cd}(\text{CNO})_4]^e$	1047.1	farblos	231°	10.73	10.7	55.48	55.73 9.31 9.17
16	$[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]_2[\text{Cd}(\text{CNO})_4]$	653.2	farblos	118°			59.64	59.48 3.85 3.97
17	$[\text{Pf}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2[\text{Pd}(\text{CNO})_2\text{Br}_2]$	911.2	gelbbraun	257°	11.67	11.7	51.48	51.56 8.64 8.64
18	$[\text{Pf}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2[\text{Pd}(\text{CNO})_2\text{J}_2]$	1005.1	eingelb		10.58	10.2	50.08	49.71 7.30 7.99
19	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}[\text{CH}_2]_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pd}(\text{CNO})_2\text{Br}_2$	748.7	gelb	180°	14.21	14.8	45.40	47.48 6.62 7.13
20	$[\text{Pf}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2[\text{P}(\text{CNO})_2\text{Br}_2\text{Br}_2]$	675.3 <sup>f</sup>	tiefgelb	147° - 148°			44.91	43.58 3.23 3.31
21	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pf}[\text{CH}_2]_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pf}(\text{CNO})_2\text{Br}_2$	837.4	goldgelb	201° - 202°	23.31	22.2	24.90	24.50 4.47 4.42
22	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_4[\text{Au}(\text{CNO})_2\text{Br}_2]$	824.2		153°	23.84	23.9	40.16	39.62 2.88 2.96
23	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_4[\text{Au}(\text{CNO})_2\text{J}_2]$	918.1	orangefarben				37.89	38.48 2.45 2.42
24	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Au}(\text{N}_2\text{Cl}_6)]^g$	1401.3	hellgelb	220°	28.11	30.2	34.01	33.30 2.20 2.20
25	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{W}(\text{CO}_4(\text{CNO})_2)]$	1146.3	gelb	184°	16.04	16.3	41.14	40.98 2.88 2.86 <sup>h</sup>
26	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{M}_0(\text{CO}_4(\text{CNO})_2)]$	1058.4	gelb	162°			56.58	56.57 3.49 3.53 <sup>i</sup>
27	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{G}(\text{CO}_4(\text{CNO})_2)]$	1014.4	gelb	180°			61.28	59.85 3.78 3.95
28	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_4[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO}_2\text{CN}]$	585.4	gelb	153°	9.38	9.4	63.93	62.60 3.95 4.03

<sup>a</sup> Nach 1std. Trocknen. — <sup>b</sup> Nach längeren Trocknen. — <sup>c</sup> Leitfähigkeit  $\mu = 373 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{Mol}^{-1}$  (19.0 mg Substanz in 20 ccm Aceton). — <sup>d</sup> Leitfähigkeit  $\mu = 254 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{Mol}^{-1}$  (31.9 mg Substanz in 20 ccm Aceton). — <sup>e</sup> Gef. 684 (osmometr. in  $\text{CHCl}_3$ ). — <sup>f</sup> Gef. 845. — <sup>g</sup> Leitfähigkeit  $\mu = 248 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{Mol}^{-1}$  (12.9 mg Substanz in 20 ccm Aceton). — <sup>h</sup> Ber. Cl 15.18, gef. 15.63. — <sup>i</sup> Ber. O 8.38, gef. 8.45.

Wasser wird eine Lösung von *Kaliumruthenat*<sup>33)</sup> dargestellt. Sie wird bei 60--70° mit einer Lösung von *Kaliumfulminat* (aus 7 g feuchtem *Quecksilberfulminat* und 85 g 3 proz. *Kaliumamalgam*) umgesetzt (Vorsicht!). Die dunkelbraune Lösung färbt sich nach mehrstündigem Stehenlassen schwarzviolett. Durch mehrmaliges Ausschütteln mit Methanol/Äther (1:1) wird daraus eine gelbe Lösung gewonnen, die vorsichtig i. Vak. bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt wird. Beim mehrtägigen Stehenlassen im Eisschrank scheidet sich die gelbe kristalline, explosive Substanz ab. Eine wäßrige Lösung der Verbindung gibt mit *Tris(o-phenanthrolin)-nickel(II)-sulfat* einen hellgelben Niederschlag, der unter Stickstoff abfiltriert und mehrmals mit Äther gewaschen wird (Tab. 4, Nr. 2 und 3). Die Verbindung zersetzt sich beim Trocknen unter Braunfärbung. Das zersetzte Produkt entwickelt mit Säure CO<sub>2</sub>; ferner zeigt es im IR-Spektrum neue Banden bei 2209 und 646/cm (Cyanat).

**Tetraphenylarsonium-dioxotetrafulminatoosmat(VI):** In einem Schlenk-Rohr werden 100 mg (4 mMol) *Osmiumtetroxid* in 70 ccm warmem Wasser gelöst; diese Lösung wird mit einer wäßrigen alkalischen *Kaliumfulminat*-Lösung (aus 5 g = 18 mMol feuchtem *Hg(CNO)<sub>2</sub>* und 3 proz. *Kaliumamalgam*) versetzt, wobei die Lösung tiefrot wird. Bei Zugabe einer wäßrigen Lösung von *As(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>/Cl* fällt eine hellbraune Verbindung aus, die mit Wasser gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird (Tab. 4, Nr. 4).

**Tetraphenylarsonium-hexafulminatokobaltat(III):** Eine gelbe wäßrige Lösung von *Co(CNO)<sub>6</sub>/<sup>3-</sup>*, die durch Versetzen einer wäßrigen alkalischen *Alkalifulminat*-Lösung mit *CoSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O* und 30 Min. langes Durchleiten von *Luft* entsteht<sup>9)</sup>, wird mit einer wäßrigen Lösung von *As(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>/Cl* versetzt. Der tiefgelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. In der Flamme verpufft der in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwerlösliche Komplex heftig (Tab. 4, Nr. 5).

**Tetraphenylarsonium-hexafulminatorhodat(III):** Die rote Lösung von 630 mg (3.0 mMol) *Rhodiumchloridhydrat* (*RhCl<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O*) in 70 ccm stickstoffgesättigtem Wasser wird mit *Natriumfulminat* (aus 7.5 g = 27 mMol feuchtem *Hg(CNO)<sub>2</sub>*) versetzt. Aus der karminroten Lösung fällt nach Zugabe von 0.5 g (1.2 mMol) *Tetraphenylarsoniumchlorid* in 30 ccm absol. Äthanol ein hellgelber Niederschlag aus. Die in Wasser wenig, in Aceton leicht lösliche Verbindung wird einige Std. i. Hochvak. getrocknet (Tab. 4, Nr. 6).

**Tetraphenylarsonium-hexafulminatoiridat(III):** In einem Schlenk-Rohr werden 600 mg (2.1 mMol) *Iridiumchloridhydrat* (*IrCl<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O*) in etwa 50 ccm Wasser gelöst. Zu der filtrierten Lösung wird in kleinen Portionen eine wäßrige *Natriumfulminat*-Lösung (aus 6 g = 21 mMol feuchtem *Hg(CNO)<sub>2</sub>*) gegeben. Die Lösung ist nun gelbgrün gefärbt. Mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von *Tetraphenylarsoniumchlorid* (0.5 g, 1.2 mMol) fällt nach und nach eine gelbgrüne Substanz aus. Die Lösung wird zur Hälfte eingeengt, der Niederschlag abfiltriert und aus Methylenchlorid/Petroläther umkristallisiert. Die Verbindung löst sich merklich in Wasser, gut in Methylenchlorid, nicht dagegen in Äther und Petroläther (Tab. 4, Nr. 7).

**Tetraphenylarsonium-tetrafulminatozinkat(II):** Eine gesättigte wäßrige Lösung von 0.5 g (1.75 mMol) *ZnSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O* wird mit einer wäßrigen *Natriumfulminat*-Lösung (aus 5 g = 18 mMol feuchtem, umkristallisiertem *Hg(CNO)<sub>2</sub>*) versetzt. Die Lösung wird filtriert, in eine wäßrige Lösung (etwa 20 ccm) von *Tetraphenylarsoniumchlorid* (0.5 g, 1.2 mMol) getropft, der feinkristalline Niederschlag abfiltriert, mit wenig Wasser/Äthanol (1:1) und anschließend mit Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Die in der Flamme heftig verpuffende Verbindung löst sich etwas in Wasser, sie ist unlöslich in Äther und Petroläther (Tab. 4, Nr. 13).

<sup>33)</sup> F. Krauss, Z. anorg. allg. Chem. 132, 301 (1924).

**Tetraphenylarsonium-tetrafulminatocadmum(II):** Zu einer wäßrigen Lösung von 0.75 g (1.0 mMol)  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  wird eine Lösung von *Natriumfulminat* (aus 7 g = 25 mMol feuchtem  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ ) gegeben. Die Lösung wird filtriert und mit einer wäßrigen Lösung von **Tetraphenylarsoniumchlorid** (0.8 g, 2.1 mMol) vereinigt. Der farblose kristalline Niederschlag wird mit wenig Wasser und Äthanol (1 : 1), anschließend mit Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet (Tab. 4, Nr. 15).

**Tetrapropylammonium-tetrafulminatozinkat(II) und -cadmat(II):** Zu einer Lösung von 580 mg  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  bzw. 600 mg  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  in wenig Wasser wird eine wäßrige *NaCNO*-Lösung gegeben, bis sich der anfangs ausfallende Niederschlag wieder aufgelöst hat. Nach Zugabe einer wäßrigen Lösung von  $[(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]\text{NO}_3$  entsteht eine wasserklare ölige Phase. Die überstehende wäßrige Phase wird dekantiert, der Rest in Methylchlorid gelöst, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und filtriert. Nach dem Fällen mit Äther und Umkristallisieren aus Äthanol/Äther erhält man farblose Nadeln, die in Aceton, Methylchlorid, Äthanol und Wasser löslich, in Äther und Petroläther unlöslich sind (Tab. 4, Nr. 14 und 16).

**Tetrapropylammonium-tetrafulminatoniccolat(II), -palladat(II) und -platinat(II):** Zu einer wäßrigen Lösung von 350 mg  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  bzw. 290 mg  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  bzw. 520 mg  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (1.25 mMol) wird jeweils in der Kälte eine wäßrige *Natriumfulminat*-Lösung getropft, bis sich die anfangs gebildeten Niederschläge wieder auflösen. Die aus diesen Lösungen mit einer gesättigten Lösung von  $[(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]\text{J}$  in Wasser gefällten Verbindungen werden mit wenig Wasser gewaschen und aus Methylchlorid/Äther umkristallisiert. Sie sind wenig in Wasser, gut in Methanol, Aceton und Methylchlorid löslich (Tab. 4, Nr. 8—10).

**Tetraäthylammonium-difulminatoargentat(I):** 0.5 g  $\text{AgCNO}$  werden mit soviel  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{Br}$  in Aceton geschüttelt, daß eine fast klare Lösung entsteht. Die nach Ausfällen mit Äther und Umkristallisieren aus Aceton/Äther erhältene farblose, feinkristalline Verbindung ist im Gegensatz zu  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CNO})_2]^5$  berührungsstabil und bequem zu handhaben. Löslich in Wasser und Aceton (Tab. 4, Nr. 11).

**Tetraphenylarsonium-difulminatoaurat(I):** Eine wäßrige Lösung von 0.77 g (2 mMol)  $\text{K}[\text{AuCl}_4]$  wird mit einer Lösung von *NaCNO* (aus 5 g = 18 mMol  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ ) in Wasser versetzt. Die entstehende braunrotc, trübe Lösung wird unter Lichtausschluß filtriert; zur nunmehr gelben Lösung werden 2 g (4.8 mMol)  $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Cl}$  in 10 ccm Wasser gegeben. Die anfallende orangegelbe Substanz enthält vermutlich instabiles Fulminatoaurat(III), das sich in Aceton mit zunächst tief gelber Farbe löst. Nach etwa 30 Min. wird die Lösung farblos. Durch Zugabe von Wasser wird der *Gold(1)-Komplex* ausgefällt (Tab. 4, Nr. 12).

**Tetraphenylarsonium-dibromodifulminatoaurat(III):** Zu einer Lösung von 400 mg (0.62 mMol)  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Au}(\text{CNO})_2]$  in absol. Chloroform werden unter Röhren 190 mg (1.2 mMol) *Brom* gegeben, wobei sich die Lösung allmählich tief gelb färbt. Nach etwa 15 Min. wird das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. abgezogen, der gelbe Rückstand in absol. Aceton gelöst, mit stickstoffgesättigtem Wasser wieder ausgefällt, abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet (Tab. 4, Nr. 22).

**Tetraphenylarsonium-dijododifulminatoaurat(III):** Eine Lösung von 400 mg (0.62 mMol)  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Au}(\text{CNO})_2]$  in 30 ccm absol. Chloroform wird mit einer Lösung von 150 mg (1.2 mMol) *Jod* in Chloroform versetzt, wobei sich die Lösung allmählich orange färbt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt ein orangegelber Rückstand, der aus Äthanol/Wasser umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet wird. Beim Umkristallisieren zersetzt sich ein Teil der lichtempfindlichen Substanz (Tab. 4, Nr. 23).

**Umsetzung von Tetraphenylarsonium-difulminatoaurat(I) mit Chlor:** In eine Lösung von 400 mg (0.62 mMol)  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Au}(\text{CNO})_2]$  in absol. Chloroform wird bei Raumtemp.

gereinigtes *Chlor* eingeleitet. Die anfangs farblose Lösung verfärbt sich allmählich gelb. Nach etwa 20 Min. wird das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. abgezogen, wobei sich hellgelbe Kristalle abscheiden, die abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet werden. Im IR-Spektrum der in Chloroform und Aceton löslichen Substanz fehlen die charakteristischen Fulminat-Absorptionen; auch verpufft die Substanz nicht beim Verbrennen (Tab. 4, Nr. 24).

*Dibromodifulminato-bis(triäthylphosphin)-platin(IV):* Eine Lösung von 400 mg (0.77 mMol)  $\{C_2H_5\}_3P\}_2Pt(CNO)_2^{17}$  in absol. Chloroform wird vorsichtig unter Schütteln mit 0.05 ccm (1.2 mMol) *Brom* versetzt, wobei sich die Lösung allmählich tief gelb färbt. Nach etwa 15 Min. wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus Aceton/Wasser umkristallisiert (Tab. 4, Nr. 20).

*Dibromo- und Dijododifulminato-bis(tricyclohexylphosphin)-palladium(IV):* Wie oben beschrieben, werden jeweils 300 mg (0.4 mMol)  $\{C_6H_{11}\}_3P\}_2Pd(CNO)_2^{17}$  mit 0.2 ccm (1.6 mMol) *Br*<sub>2</sub> bzw. 125 mg (1 mMol) *J*<sub>2</sub> in absol. Chloroform umgesetzt. Reinigung durch Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser (Tab. 4, Nr. 17 und 18). Als Nebenprodukt treten Iso-cyanato-Komplexe auf.

*Dibromodifulminato-(1,2-bis-diphenylphosphino-äthan)-palladium(IV) und -platin(IV):* 350 mg (0.52 mMol)  $Pt(CNO)_2(C_6H_5)_2P(CH_2)_2P(C_6H_5)_2^{17}$  in CHCl<sub>3</sub> werden langsam mit *Br*<sub>2</sub> versetzt, wobei eine goldgelbe Verbindung ausfällt, die mit einer G<sub>4</sub>-Fritte abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet wird. Die entsprechende Pd-Verbindung wird in analoger Weise erhalten (Tab. 4, Nr. 19 und 21).

*Tetraphenylarsonium-difulminatotetracarbonylwolframat(0):* 528 mg (1.5 mMol) *Wolframhexacarbonyl* werden in 50 ccm Tetrahydrofuran 30 Min. unter Stickstoffatmosphäre bei 18° mit UV-Licht (Quecksilberhochdruckbrenner TQ 81 der Fa. Hanau) bestrahlt. Die gelbe Lösung wird mit etwa 30 ccm einer methanolischen *Natriumfulminat*-Lösung (etwa 10 mMol, dargestellt aus 3 g *Hg(CNO)<sub>2</sub>*) versetzt und noch etwa 3 Stdn. bestrahlt. Während der Reaktion wird durch die Lösung ein N<sub>2</sub>-Strom geleitet. Ein anfangs sich bildender farbloser Niederschlag löst sich schließlich ganz auf. Die gelbgrüne Lösung wird auf die Hälfte eingengt und tropfenweise mit einer wäßrigen *Tetraphenylarsoniumchlorid*-Lösung versetzt. Die Zugabe wird unterbrochen, sobald an der Eintropfstelle keine Trübung mehr zu beobachten ist. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert, viermal mit 20 ccm Wasser und mehrmals mit Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Die gelbe, luftstabile, in der Flamme schwach verpuffende Verbindung ist in Aceton und Methylenechlorid löslich, in Äther unlöslich (Tab. 4, Nr. 25).

*Tetraphenylarsonium-disulminatotetracarbonylmolybdat und -chromat(0):* 330 mg (1.5 mMol) *Chromhexacarbonyl* und 396 mg (1.5 mMol) *Molybdänhexacarbonyl* werden in je 50 ccm THF gelöst und unter Stickstoffatmosphäre 30 Min. mit UV-Licht bestrahlt. Bei Zugabe einer methanolischen *Natriumfulminat*-Lösung (dargestellt aus 6 g *Hg(CNO)<sub>2</sub>*) verfärbt sich die Lösung nach etwa 3 Stdn. im UV-Licht (N<sub>2</sub>-Strom) beim Cr(CO)<sub>6</sub> nach gelbbraun, beim Mo(CO)<sub>6</sub> nach dunkelbraun. Nach Einengen bis zur Hälfte entsteht bei Zugabe einer wäßrigen *Tetraphenylarsoniumchlorid*-Lösung in beiden Fällen zuerst ein geringfügiger farbloser Niederschlag, der abfiltriert wird. Die Lösungen sind jetzt gelb gefärbt. Bei weiterer Zugabe von *Tetraphenylarsoniumchlorid*-Lösung im Überschuß entstehen gelbe Niederschläge, die abfiltriert, einige Male mit Wasser, dann mit Petroläther (40–80°) gründlich gewaschen, schließlich aus Methylenechlorid/Äther umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet werden. Die kristallinen, im Vergleich zur analogen W-Verbindung weniger luftstabilen Verbindungen sind in Aceton und Methylenechlorid gut löslich, in Äther unlöslich (Tab. 4, Nr. 26 und 27).

*Umsetzung von Cyclopentadienyltricarbonylmangan mit Natriumfulminat:* 1 g (4.9 mMol)  $C_5H_5Mn(CO)_3$  in 90 ccm absol. Methanol werden mit einer methanolischen *Natriumfulminat*-Lösung (aus 5 g = 18 mMol *Quecksilberfulminat*) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stdn. bei 18° mit UV-Licht bestrahlt, anschließend das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. abgezogen. Der braune Rückstand wird mit 50 ccm  $N_2$ -gesättigtem Wasser aufgeschlämmt, über Filterwatte filtriert, das tiefgelbe Filtrat sodann auf einer Säule von in Wasser gequollenem Sephadex G 10 (Länge 40 cm, Durchmesser 1 cm) chromatographiert<sup>24)</sup>. Voraus läuft eine hellgelbe, dann folgt eine tiefgelbe, sodann eine hellbraune Zone. Das tiefgelbe Eluat gibt mit einer wäßrigen Lösung von *Tetraphenylarsoniumchlorid* eine Fällung, die abfiltriert, mit Wasser, anschließend mit Petroläther (40–80°) gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. ~15% (Tab. 4, Nr. 28).

[236/70]