

In verhältnismäßig kleiner Menge bilden BOH-Verbindungen mit BC_{aryl} - und BC_{alkyl} -Verbindungen auch Kohlenwasserstoffe.

Auch alle BC-Bindungen der Dialkyl-chlorborane und der Dialkyl-fluorborane werden mit Trimethylamin-N-oxid oxidiert. Bei den Dialkyl-dialkylaminoboranen und ähnlichen Verbindungen liefern außer den BC-Bindungen auch die BN-Bindungen quantitativ 1 Mol Trimethylamin. Beispielsweise reagiert Dipropyl-piperidinoboran mit 3 Mol N-Oxid. BH-Gruppen von Bis-dialkylaminoboranen sowie von Borazinen verbrauchen ebenfalls 1 Mol N-Oxid. Die BN-Bindungen von Borazinen (z.B. N,N',N''-Triphenylborazin) werden dagegen in siedendem Toluol nicht angegriffen, während BNB-Bindungen in offenkettigen Verbindungen vollständig oxidiert werden. Das gilt auch für BB-Bindungen in Amino-boranen. Mit Tetrakis-dimethylamino-dibor erhält man aus Trimethylamin-N-oxid 5 Mol Trimethylamin.

Oxydation von Triphenylboran:

Eine Lösung von 10,3 g (42 mMol) Triphenylboran in 150 ml Toluol tropft man in eine zum Sieden erhitzte Suspension von 9,6 g (128 mMol) Trimethylamin-N-oxid in 50 ml Toluol. Das freiwerdende Amin wird im Inertgasstrom in 1 N Schwefelsäure geleitet und durch Titration bestimmt. Nach Beendigung der Reaktion filtriert man von kleinen Mengen unveränderten N-Oxids ab und erhält nach Abdestillieren des Toluols 12 g (97 %) Borsäuretriphenylester ($\text{Fp} = 95^\circ\text{C}$). Nach Zugabe von 10 ml absolutem Methanol und kurzem Aufkochen werden Borsäuretrimethylester und Methanol abdestilliert; der kristallisierende Rückstand (10 g) ist reines Phenol in praktisch quantitativer Ausbeute.

Eingegangen am 1. April 1966 [Z 196]

[1] R. Köster u. Y. Morita, Angew. Chem. 77, 589 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 593 (1965).

[2] R. Köster u. Y. Morita, unveröffentlicht.

[3] P. Binger, Tetrahedron Letters 1966, im Druck.

[4] R. Köster u. G. W. Rothermund, Tetrahedron Letters 1964, 1667; 1965, 777.

[5] N. Kulevsky u. L. Sveum, J. inorg. nuclear Chem. 27, 2111 (1965); Chem. Abstr. 63, 16153e (1965).

Darstellung methyl- und äthylsubstituierter Monocarbahexaborane(9) und Dicarbaclovoheptaborane(7)

Von Dr. R. Köster und Dr. M. A. Grassberger

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Durch Enthalogenierung von Alkyl-halogenboranen mit Alkalimetallen lassen sich Organocarborene präparativ gewinnen^[1]. Geht man bei der Enthalogenierung in Tetrahydrofuran von Verbindungen mit mehr als einem Halogenatom am Boratom aus, so eignen sich Organo-fluorborane wesentlich besser als die chlorierten^[1] Verbindungen. So erhält man aus Äthyl-difluorboran mit Lithium in Tetrahydrofuran bei ca. 0°C zwei Typen von Carboranen, die je fünf Boratome enthalten und am Kohlenstoff sowie am Bor alkyliert sind. Die Gesamtausbeute beträgt 7 bis 8 g/78 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{BF}_2$.

Vom eingesetzten Äthyl-difluorboran werden etwa 25 % aller B-Äthylreste in Organocarborene eingebaut. Über 50 % der B-Äthylgruppen lassen sich in Form von Triäthylboran zurückgewinnen, während die restlichen 20–25 % in Verbindung mit BO-Bindungen (Spaltung von Tetrahydrofuran) oder in nicht destillierbaren hochmolekularen Anteilen wiederzufinden sind.

Darstellung: Eine Lösung von 62,4 g (0,8 Mol) Äthyl-difluorboran in 150 ml THF tropft man bei 0 bis 5°C in eine gut gerührte Suspension von 11,2 g (1,6 g-Atom) feinverteiltem Lithium in 300 ml THF. Nach ca. 9 Std. ist das Metall vollständig verbraucht. LiF (42,6 g mit 1,9 % Bor) wird abzen-

trifugiert und mit Hexan gewaschen. Die Tetrahydrofuran-Lösung wird bei 12 Torr durch Abdestillieren von 340 g (mit etwa 14 g Triäthylboran) eingeengt; die verbliebenen 70 ml werden zusammen mit dem Waschhexan ca. 1 Std. bei Raumtemperatur mit Äthylen unter 50 atm behandelt. Die anschließende Destillation liefert zunächst 54 g einer Fraktion vom $\text{Kp} = 68\text{--}72^\circ\text{C}$ mit 5 % Triäthylboran und $18,7\text{ g}$ einer Fraktion vom $\text{Kp} = 41\text{--}91^\circ\text{C}/20\text{ Torr}$, die hauptsächlich Verbindungen mit BO-Bindungen (Äthylboroxol, cyclische Borsäureester^[2]) und nur wenig Organocarborene (Molekulargewichte 174, 198) enthält. Anschließend destillieren $10,5\text{ g}$ einer farblosen Flüssigkeit ($\text{Kp} = 65\text{--}106^\circ\text{C}/10\text{--}2\text{ Torr}$), die zu 60 bis 70 % aus den in der Tabelle angeführten alkylierten $\text{B}_5\text{-Carboranen}$ besteht.

Tabelle 1. Aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{BF}_2 + \text{Li}$ in THF erhaltene Carborane.

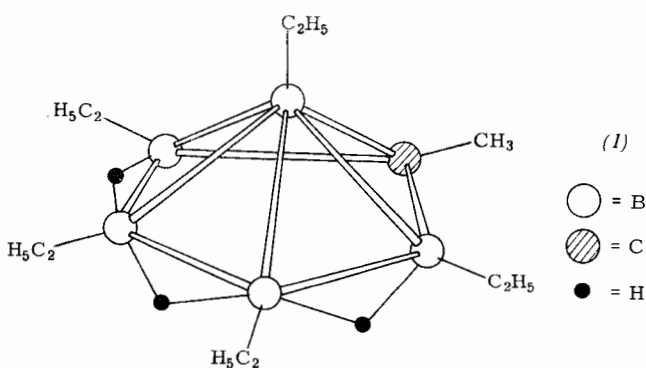
Verbindung	Mol.-Gew. [a]	Kp [$^\circ\text{C}/\text{Torr}$]	Ausbeute	
			[g]	[%] bez. auf verbrauchtes $\text{B}_{1/3}\text{C}_2\text{H}_5$
$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{B}_5$	198	—	wenig	1
$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{B}_5$	226	—	1,23	8,2
$\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{B}_5$	254	$82/10^{-3}$	2,48	17,0
$\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{B}_5$	202	—	0,52	3,2
$\text{C}_{12}\text{H}_{31}\text{B}_5$	230	$84/10^{-3}$	2,68	17,5

[a] Massenspektrometrisch bestimmt [3].

Die einzelnen Carborane lassen sich durch fraktionierende Destillation anreichern und mit Hilfe der Gaschromatographie^[4] in reiner Form isolieren. Der nicht destillierbare Rückstand ($17,2\text{ g}$) enthält ebenfalls Borverbindungen ($12,15\%$ B).

Die Verbindung mit dem Molekulargewicht 254 ist auf Grund spektroskopischer Untersuchung (^1H - und ^{11}B -NMR-Spektrum^[5], IR-Spektrum^[3], Massenspektrum^[3]) das 2,4-Dimethyl-1,3,5,6,7-pentaäthyl-2,4-dicarbaclovoheptaboran(7) mit der Struktur einer pentagonalen Bipyramide^[6]. Der Carborankern der Verbindungen mit den Molekulargewichten 226 (drei Isomere) und 198 hat die gleiche Struktur.

Nach den ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren^[5] ist die Verbindung mit dem Molekulargewicht 230 als Alkylderivat eines bisher unbekannten Monocarbahexaborans(9), CB_5H_9 , anzusehen. Unter Berücksichtigung des IR-Spektrums sowie in Analogie zum Hexaboran(10)^[7] und zum Dicarbahexaboran(8)^[8] ergibt sich die Struktur (1) einer pentagonalen Pyramide mit einem Boratom in der Spitze. (1) ist identisch mit der bei der



Hydroborierung von Acetylen mit Äthylidiboranen^[9] gefundenen Verbindung vom Molekulargewicht 230, die auf Grund ihrer Bildungsweise ursprünglich als Derivat eines $\text{C}_2\text{B}_5\text{H}_{11}$ -Carborans bezeichnet wurde.

Die reine Verbindung (1) wird bei Raumtemperatur von 30-proz. H_2O_2 in saurer Lösung und von Luftsauerstoff nur langsam oxidiert. Beim Erhitzen auf 200°C wandelt sie sich unter Abspaltung von H_2 , CH_4 , C_2H_6 und wenig Triäthylboran sowie von unbekannten niedermolekularen Borverbindungen in andere Carborane um, unter denen neben drei

isomeren C-Dimethyl-B-tetraäthyl-dicarbaclovoheptaboranen(7) (massenspektrometrisch bestimmte Molekulargewichte = 226^[3]) vor allem das 1,5-Dimethyl-2,3,4-triäthyl-1,5-dicarbaclovopentaboran(5)^[10] nachgewiesen werden konnte.

Eingegangen am 22. März 1966 [Z 184]

- [1] R. Köster u. G. Benedikt, *Angew. Chem.* 76, 650 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 515 (1964).
 [2] G. Benedikt, unveröffentlichte Versuche.
 [3] D. Henneberg, Messungen mit einem hochauflösenden Massenspektrometer Modell CEC 21-110.
 [4] G. Schomburg, gaschromatographische Trennungen.
 [5] E. G. Hoffmann, ¹H- und ¹¹B-NMR-Messungen.
 [6] R. Köster, M. A. Grassberger, E. G. Hoffmann u. G. W. Rotermund, *Tetrahedron Letters* 1966, 905.
 [7] F. L. Hirschfeld, K. Eriks, R. E. Dickerson, E. L. Lippert jr. u. W. N. Lipscomb, *J. chem. Physics* 28, 56 (1958); K. Eriks, W. N. Lipscomb u. R. Schaeffer, *ibid.* 22, 754 (1954).
 [8] T. P. Onak, R. E. Williams u. A. G. Weiss, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 2830 (1962).
 [9] R. Köster u. G. W. Rotermund, *Tetrahedron Letters* 1965, 777.
 [10] R. Köster u. G. W. Rotermund, *Tetrahedron Letters* 1964, 1667.

Stabilisierte Nickeldialkyle

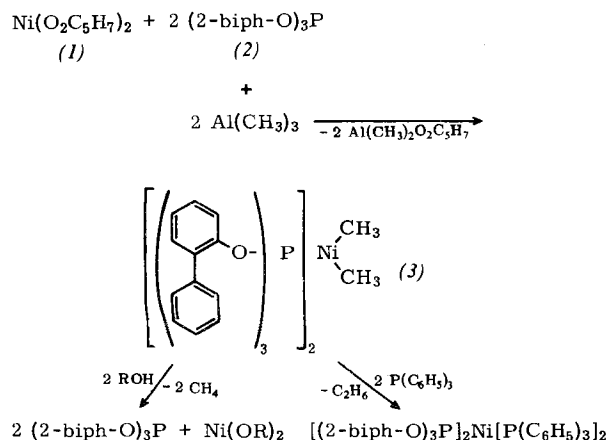
Von Prof. Dr. G. Wilke und Dr. G. Herrmann^[1]

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

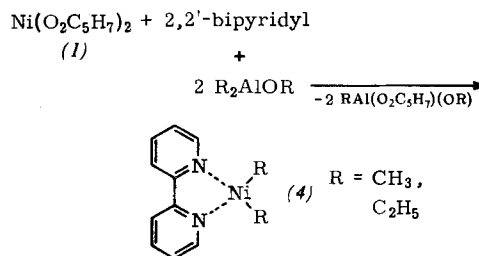
Die Methode^[2] zur Herstellung von Übergangsmetall-Komplexen, die auf der Reduktion von Übergangsmetallsalzen mit Hilfe metallorganischer (z. B. aluminiumorganischer) Verbindungen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Elektronendonatoren beruht, versagt, wenn die im allgemeinen als instabile Zwischenprodukte auftretenden Metallalkyle durch die Elektronendonatoren stabilisiert werden. Eine solche Stabilisierung war bisher nur bei Metallarylen wie z. B. beim Bis(triäthylphosphin)-diphenylnickel beobachtet worden^[3]. Nickelalkyle lassen sich dagegen nicht mit Triphenylphosphin stabilisieren; sie zerfallen, und es entsteht Ni[P(C₆H₅)₃]₄^[4].

Setzt man Nickel-acetylacetonat (1) in Gegenwart von Tri-(2-biphenyl)phosphit (2) bei -45 °C in Toluol mit Trimethylaluminium im Molverhältnis 1:2:2 um und erwärmt die Mischung im Verlauf von 8–12 Std. auf 20 °C, so kann man mit Äther ein farbloses Produkt fällen, das, nochmals in Benzol gelöst und wieder mit Äther gefällt, nach dem Trocknen die Zusammensetzung eines Bis[tri(2-biphenyl)phosphit]-dimethylnickels hat: C₇₄H₆₀O₆P₂Ni. (Ausb. mindestens 30 %). Die Alkoholyse des bei 20 °C stabilen Produktes liefert die berechnete Menge Methan. Erhitzt man den Stoff zusammen mit überschüssigem Triphenylphosphin, so erhält man 1 Mol Äthan/g-Atom Ni.

α,α'-Bipyridyl vermag ebenfalls die Ni-C-Bindung zu stabilisieren. Für die Darstellung von (α,α'-Bipyridyl)-nickeldialkylen eignen sich die Aluminiumtrialkyle weniger, da sie



mit α,α'-Bipyridyl Addukte bilden, so daß kein α,α'-Bipyridyl mehr zur Komplexbildung mit dem Nickel zur Verfügung steht. Die Folge ist, daß leicht elementares Nickel abgeschieden wird. Verwendet man dagegen zur Übertragung der Alkylgruppen Alkoxyaluminium-dialkyle^[2], die mit α,α'-Bipyridyl keine stabilen Addukte bilden, so erhält man in guten Ausbeuten (70–80 %) (α,α'-Bipyridyl)-nickeldialkyle (4).



Die grünen Verbindungen (4) sind gut kristallisiert und können aus siedendem Benzol umkristallisiert werden; die Löslichkeit steigt mit wachsendem R^[5]. Mit 5 N HCl oder mit primären Alkoholen werden die Alkylgruppen quantitativ als RH abgespalten. (α,α'-Bipyridyl)-diäthylnickel reagiert mit Phenol nur unter Abspaltung einer Äthylgruppe, und es entsteht (α,α'-Bipyridyl)Ni(OC₆H₅)(C₂H₅) in Form tiefvioletter Kristalle. Bei der Einwirkung von Aluminiumtrialkylen zerfallen die Komplexe (4) sofort unter Abscheidung von elementarem Nickel.

Eingegangen am 21. März 1966 [Z 185a]

- [1] G. Herrmann, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1963.
 [2] G. Wilke, *Angew. Chem.* 72, 581 (1960); DBP 1191375, Studiengesellschaft Kohle.
 [3] J. Chatt u. B. L. Shaw, *J. chem. Soc. (London)* 1960, 1718.
 [4] G. Wilke, E. W. Müller u. M. Kröner, *Angew. Chem.* 73, 33 (1961).
 [5] Das (α,α'-Bipyridyl)Ni(C₂H₅)₂ wurde kürzlich von A. Yamamoto [*], K. Morifuji, S. Ikeda, T. Saito, Y. Uchida u. A. Misono, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 4652 (1965), beschrieben.
 [*] Stipendiat der Alexander-von-Humboldt-Stiftung am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung 1962/63.

π-Allyl-methylnickel

Von Dr. B. Bogdanović^[1], Dipl.-Chem. H. Bönemann^[2] und Prof. Dr. G. Wilke

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Im Rahmen von Untersuchungen über π-Allylverbindungen der Übergangsmetalle^[3] interessierte der stabilisierende Einfluß einer π-Allylgruppe auf eine am gleichen Zentralatom angreifende M-C-Bindung.

π-Allyl-nickelbromid reagiert in Äther mit Methylmagnesiumchlorid (Molverhältnis 1:1) bei -78 °C. Die tiefviolette Lösung wird durch Filtration bei -78 °C von MgBrCl befreit. Bei -78 °C und 10⁻⁴ Torr destilliert man das Lösungsmittel ab und erhält als Rückstand tiefviolette Kristalle der Zusammensetzung C₄H₈Ni (96-proz. Ausb.). π-Allyl-methylnickel (1) zersetzt sich auch unter Schutzgas bereits bei -40 bis -35 °C, wobei ein Gemisch von Butenen, Propen, Äthan und Methan sowie elementares Nickel entstehen. (1) ist selbst bei -78 °C etwas flüchtig, was dafür spricht, daß es monomer vorliegt; das Molekulargewicht konnte wegen der Zersetzlichkeit massenspektrometrisch nicht gemessen werden.

Folgende Reaktionen, die zugleich die Konstitution beweisen, charakterisieren das π-Allyl-methylnickel (1):

Die Hydrierung von (1) bei -40 °C liefert neben metallischem Nickel Methan und Propan sowie geringe Mengen Äthan und Butan. In Lösung bei -60 bis -50 °C disproportioniert (1) innerhalb von Stunden quantitativ zu Bis(π-allyl)-nickel (2) und Dimethylnickel, das sofort in metallisches