

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. Hirschfield, 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

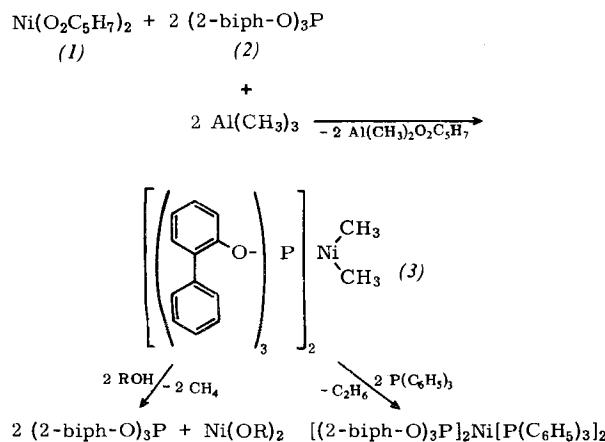
Von Prof. Dr. G. Wilke und Dr. G. Herrmann^[1]

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

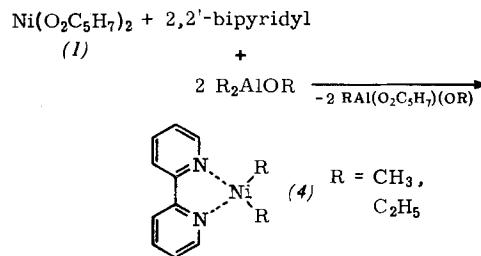
Die Methode^[2] zur Herstellung von Übergangsmetallkomplexen, die auf der Reduktion von Übergangsmetallsalzen mit Hilfe metallorganischer (z. B. aluminiumorganischer) Verbindungen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Elektronendonatoren beruht, versagt, wenn die im allgemeinen als instabile Zwischenprodukte 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)-diäthynickel reagiert mit Phenol nur unter Abspaltung einer Äthylgruppe, und es entsteht (α,α'-Bipyridyl)Ni(O₂C₆H₅)(C₂H₅) in Form tiefvioletter Kristalle. Bei der Einwirkung von Aluminiumtrialkyl en 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. Show, 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. Misano, 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. Bönnemann^[2] und Prof. Dr. G. Wilke

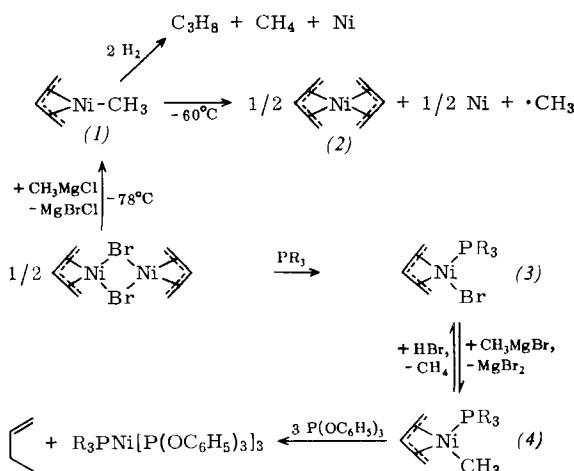
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

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 tiefblaue Kristalle der Zusammensetzung C₄H₈Ni (96-proz. Ausb.). π-Allylmethylnickel (1) zerstetzt 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 Zersetzung 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



Nickel und Methylradikale zerfällt. Das koordinativ ungesättigte (1) reagiert mit Phosphinen und Phosphiten zu definierten, kristallisierten 1:1-Addukten (4). Es konnten Addukte mit R = Äthyl, Cyclohexyl, Phenyl, Phenoxy und o-Phenyl-phenoxy isoliert werden; mit Ausnahme des $(C_6H_5)_3O$ -Addukts sind sie bei Zimmertemperatur stabil. Zu den gleichen Verbindungen gelangt man durch Umsetzung der 1:1-Addukte (3) von Phosphinen bzw. Phosphiten an π -Allyl-nickelbromid mit Methylmagnesiumchlorid. Mit HBr entsteht unter Methanabspaltung aus (4) wiederum π -Allyl-nickelbromid- \cdot PR₃ (3). Überschüssiges Triphenylphosphin führt durch Verknüpfung der π -Allyl- und Methylreste in (4) zu Butenen und z. B. Ni[P(OC₆H₅)₃]₄.

Das ¹H-NMR-Spektrum des π -Allyl-methylnickels (bei -60 °C in Tetramethylsilan als Lösungsmittel) zeigt vier Signale (Intensitätsverhältnis 1:2:2:3). Die im Intensitätsverhältnis 1:2:2 stehenden Signale bei τ = 4,67, 7,24 und 7,75 sind typisch für die π -Allylgruppe. Das Singulett bei τ = 12,1 stammt von den Methyl-Protonen. Deren ungewöhnlich hohe Abschirmung ist sehr wahrscheinlich auf eine Wechselwirkung mit nichtbindenden d-Elektronen des Nickels zurückzuführen. Damit hängt offensichtlich auch die geringe Stabilität der Verbindung (1) zusammen [4]. Durch den Einfluß von Phosphinen wird diese Wechselwirkung vermindert. Die Signale der CH₃-Protonen in den stabilen Phosphin-Addukten (4) liegen tatsächlich bei niedrigeren Feldstärken (τ = 9,7).

Im Spektrum des Triphenylphosphin-Adduktes erkennt man, daß die syn- und anti-Protonen der π -Allylgruppe nicht mehr paarweise äquivalent sind [5]: vier Signale [τ = 6,39 und 7,12 (syn), sowie τ = 7,29 und 8,09 (anti)]. Die π -Allylgruppe ist demnach nicht symmetrisch an das Zentralatom gebunden. Das Signal des mittleren Allyl-Protons liegt bei τ = 5,00 [*].

Eingegangen am 21. März 1966 [Z 185b]

[1] Vorgetragen auf der Hauptversammlung der Chemischen Gesellschaft in Leipzig, Dezember 1965.

[2] H. Bönnemann Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen, 1965.

[3] G. Wilke u. B. Bogdanović, Angew. Chem. 73, 756 (1961).

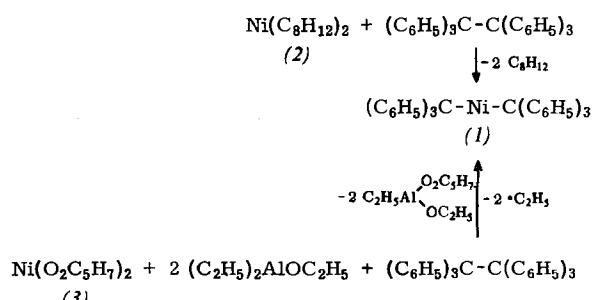
[4] I. Chatt u. B. L. Shaw, J. chem. Soc. (London) 1959, 705.

[5] J. Powell, S. D. Robinson u. B. L. Shaw, Chem. Commun. 1965, 79; R. Mason u. D. R. Russell, ibid. 1966, 26.

[*] Herrn Dr. E. G. Hoffmann danken wir für die Aufnahme und Diskussion der ¹H-NMR-Spektren.

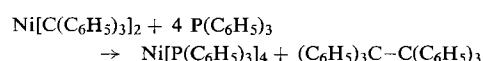
-78 °C um, so entsteht intermedier Diäthylnickel, das rasch unter Bildung von atomarem Nickel zerfällt. Die Nickelatome können z. B. mit 1,5-Cyclooctadien als Bis(1,5-cyclooctadien)-nickel(0) [3] abgefangen werden.

Wir haben gefunden, daß z. B. Bis(1,5-cyclooctadien)-nickel(0) (2) bei 20 bis 70 °C mit Hexaphenyläthan reagiert und unter Abspaltung von 1,5-Cyclooctadien stabiles Bis(trityl)nickel (1) in Form tiefvioletter Kristalle liefert, die aus Benzol umkristallisiert werden können (Löslichkeit ≈ 1 g/l bei 20 °C). Das Bis(trityl)nickel (1) erhält man in Ausbeuten von über 90 %, wenn Nickel-acetylacetonat in Benzol in Gegenwart von überschüssigem Hexaphenyläthan mit

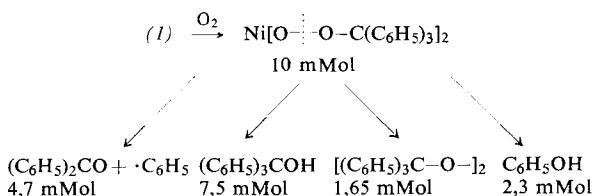


$(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$ bei etwa 0 °C reduziert wird. (1) erhält man ebenfalls durch Reaktion von $NiBr_2$ mit Tritynatrium bei -78 °C in Äther (Ausb. ≥ 40 %).

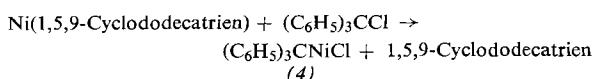
Reines (1) zersetzt sich unter Argon bei etwa 120 °C. Trägt man es bei 80 °C in eine Schmelze von Triphenylphosphin ein, so färbt sich diese nach wenigen Minuten tiefrot; bei Zugabe von Benzol fällt $Ni[P(C_6H_5)_3]_4$ aus (Ausb. 89 %):



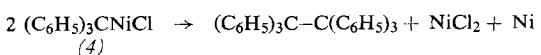
An der Luft verändert sich Bis(trityl)nickel (1) bei 20 °C selbst im Verlauf von mehreren Tagen nicht sichtbar, in Lösung dagegen tritt langsam Oxidation ein. Bei der Umsetzung mit reinem Sauerstoff werden pro Mol (1) genau 2 Mol O₂ aufgenommen. Der Zerfall des Oxidationsproduktes ist etwa nach dem folgenden Schema zu beschreiben:



Unter Argon reagiert Bis(trityl)nickel mit nicht oxidierenden Säuren sogar in Lösung nur sehr langsam; selbst in konz. HCl entsteht erst nach ca. 20 Std. Trityl-nickelchlorid als blaues, unlösliches Produkt. Reines Trityl-nickelchlorid (4) erhält man bei der Umsetzung von 1,5,9-Cyclododecatrien-nickel(0) mit Tritylchlorid in Äther bei -78 °C:



(4) ist wesentlich weniger stabil als (1); Suspensionen in Benzol zerfallen in wenigen Stunden:



Eingegangen am 21. März 1966 [Z 185c]

[1] H. Schott, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1965.

[2] G. Wilke u. G. Herrmann, Angew. Chem. 78, 591 (1966), Angew. Chem. internat. Edit. 5, Juniheft (1966).

[3] G. Wilke, Angew. Chem. 72, 581 (1960); M. Kröner, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1961.

Bis(trityl)nickel und Trityl-nickelchlorid

Von Prof. Dr. G. Wilke und Dr. H. Schott [1]

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Nickelalkyle oder -aryle sind nach allem bisher Bekannten nur stabil, sofern sie durch weitere an das Metallatom gebundene Liganden stabilisiert werden [2]. Setzt man z.B. Nickel-acetylacetonat mit Triäthylaluminium in Toluol bei