

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

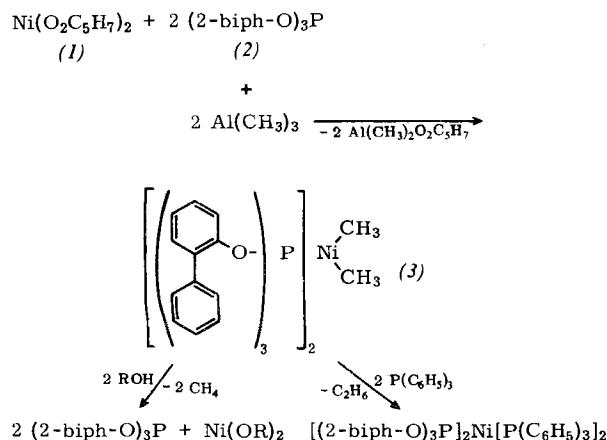
Von Prof. Dr. G. Wilke und Dr. G. Herrmann^[1]

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

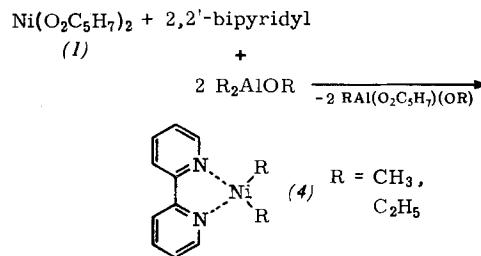
Die Methode^[2] zur Herstellung von Übergangsmetallkomplexen, die auf der Reduktion von Übergangsmetallsalzen mit Hilfe metallorganischer (z. B. aluminiumorganischer) Verbindungen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Elektronendonatoren beruht, versagt, wenn die im allgemeinen als instabile Zwischenprodukte 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