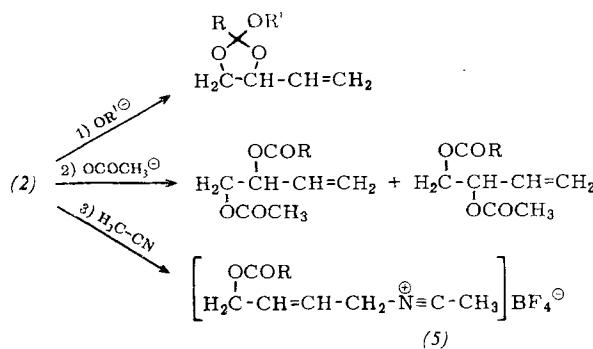
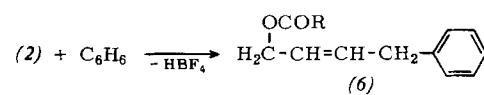


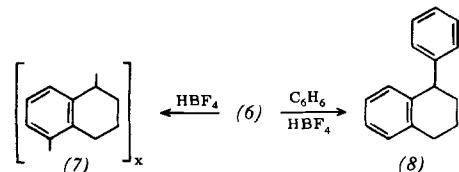
Alkylierung unter Ringöffnung, oder 3) durch Alkylierung unter Allylverschiebung und Ringöffnung reagieren können:



Die Nitrilium-Salze (5) wurden durch die bei der Hydrolyse gebildeten Säureamide identifiziert. Bedingt durch die Reaktionsfähigkeit der allylständigen  $>\text{O}^\oplus\text{-C}$ -Bindung sind Vinylidoxolanylium-Salze noch stärkere Alkylierungsmittel als Dialkoxycarbonium-[4] oder Allylidoxolanylium-Salze-[5]. Sie alkylieren selbst Aromaten wie Benzol, Toluol oder Anisol bei Zimmertemperatur in *exothermer Reaktion*. Der Angriff erfolgt dabei wie bei der Umsetzung mit Nitrilen (siehe Reaktion 3) am endständigen C-Atom der Vinylgruppe unter Allylverschiebung und Ringöffnung-[6] (Umkehrung der Bildungsreaktion für (2)):



Die primär gebildeten Carbonsäure-(4-arylbut-2-enyl)ester, z.B. (6), sind isolierbar, wenn zum Abfangen der gebildeten  $\text{HBF}_4$  Äther zugesetzt werden. Ohne Äther-Zusatz treten



Folgereaktionen ein, die unter Alkylierung, Isomerisierung und Cyclisierung zu Polymeren der Struktur (7) führen. Bei Überschuß des Aromaten erhält man 1-Aryltetraline, z.B. (8).

Eingegangen am 20. April 1965 [Z 299]  
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

[\*] Kationen, die sich formal vom Dioxolan durch Hydrid-Abspaltung ableiten lassen, wurden zuerst von Meerwein et al. [2] hergestellt und als „Dioxolenium“-Salze bezeichnet. Die hier verwendete Bezeichnung entspricht den IUPAC-Nomenklaturregeln (IUPAC Nomenclature of Organic Chemistry, Sect. C, Butterworths London 1965).

[1] Wie orientierende Versuche ergaben, können die Kationen (2) auch als Zwischenprodukte bei Solvolyse-Reaktionen von Verbindungen der Struktur (1) auftreten.

[2] H. Meerwein, K. Bodenbennner, P. Borner, F. Kunert u. K. Wunderlich, Liebigs Ann. Chem. 632, 38 (1960).

[3] S. Hünig, Angew. Chem. 76, 400 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 548 (1964).

[4] S. Kabuß, Angew. Chem. 78, 714 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 675 (1966).

[5] S. Kabuß, unveröffentlichte Versuche.

[6] Ob diese Umsetzungen nach einem  $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Mechanismus verlaufen oder ob eine reversible Valenzisomerisierung des Dioxolanylium-Kations zum offenkettigen Allyl-Kation vorgelagert ist, ließ sich bisher nicht entscheiden.

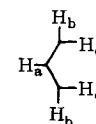
## $\pi$ -Allyl-nickelbromid unter dem Einfluß von Phosphinen und Phosphiten

Von Dr. D. Walter und Professor Dr. G. Wilke

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

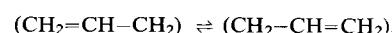
$\pi$ -Allylnickelhalogenide katalysieren im Zusammenwirken mit Lewis-Säuren die Dimerisation von Propylen. Der Prozeß kann durch Zusatz verschiedenartiger Phosphine zum Katalysator so gesteuert werden, daß wahlweise Dimere unterschiedlicher Struktur entstehen<sup>[1]</sup>. In diesem Zusammenhang wurde der Einfluß phosphorhaltiger Liganden auf  $\pi$ -Allylnickelbromid an Hand der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 1:1- und 1:2-Addukten untersucht. Die Additionsprodukte erhält man in kristallisierter Form, indem man  $\pi$ -Allylnickelbromid, z.B. in Äther gelöst, mit Phosphinen oder Phosphiten im gewünschten Molverhältnis umsetzt.

Die Tabelle enthält die  $\tau$ -Werte (TMS als innerer Standard, Varian A 60) von  $\text{H}_a$ (meso)-,  $\text{H}_b$ (syn)- und  $\text{H}_c$ (anti)-Protonen der Allylgruppe, sowie die Kopplungskonstanten und die Differenzen der  $\tau$ -Werte von  $\text{H}_c$  und  $\text{H}_b$ . Die Spektren wurden bei etwa 30 °C in Chlorbenzol gemessen<sup>[\*]</sup>.



Verbindung	$\text{H}_a$	$\text{H}_b$	$\text{H}_c$	$\text{J}_{\text{H}_a\text{H}_b}$	$\text{J}_{\text{H}_a\text{H}_c}$	$\text{H}_c-\text{H}_b$
$\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr}\cdot\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	5,4	6,4	7,8	7	14	1,4
$\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr}\cdot2[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]$	5,7	6,42	7,46	7	14	1,04
$\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr}\cdot\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	4,9	6,62	7,55	6,5	14,5	0,93
$\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr}\cdot2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$	5,1	6,62	7,04	6,5	13,5	0,42
$\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr}\cdot\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	5,1	6,7	7,8	—	—	1,1
$\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}\cdot2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$	5,04	6,76	—	—	10	0,0

Die Signale von  $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_b$  und  $\text{H}_c$  stehen im Verhältnis von 1:2:2. Wie aus den Spektren hervorgeht, enthalten die 1:1- und 1:2-Addukte von Triphenylphosphit und Triphenylphosphin eine  $\pi$ -Allylgruppe ( $\text{H}_b$  und  $\text{H}_c$  sind zu unterscheiden). Die Differenz der  $\tau$ -Werte von  $\text{H}_c$  und  $\text{H}_b$  ist bei den 1:2-Addukten kleiner als bei den 1:1-Addukten. Während das Spektrum des  $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr}\cdot\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  eine Aufspaltung der Signale von  $\text{H}_b$  und  $\text{H}_c$  zeigt, ergeben  $\text{H}_b$  und  $\text{H}_c$  im Spektrum des  $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}\cdot2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$  nur noch ein Signal. Dies ist typisch für ein nach Roberts<sup>[2]</sup> im dynamischen Gleichgewicht stehendes Allylsystem



Analog verhält sich  $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCN}$ , das aus  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}$  und HCN in Äther oder aus  $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr}$  und KCN in Methanol erhalten wird.  $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiCN}\cdot2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$  zeigt das Spektrum des dynamischen Typs ( $\text{H}_a:\tau = 5,26$ ;  $\text{H}_{b/c}:\tau = 7,36$ ;  $J = 9,8$  Hz, in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , Verhältnis 1:4).

Der Übergang des  $\pi$ -Allylsystems in ein dynamisches Allylsystem wird offensichtlich durch den starken Elektronen-Druck, der von zwei Molekülen des stark basischen Triäthylphosphins auf das Nickelatom ausgeübt wird, bewirkt. Beim  $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl}$  wird der gleiche Effekt bereits durch Triphenylphosphin erzielt<sup>[3]</sup>. Wie wir fanden, wird ein derartiger Übergang bei  $\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$  und  $\text{Th}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$  thermisch ausgelöst<sup>[4]</sup>.

Eingegangen am 8. August 1966 [Z 308]

[\*] Dr. E. G. Hoffmann danken wir für die Aufnahme der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

[1] G. Wilke u. B. Bogdanović, zit. in G. Wilke et al., Angew. Chem. 78, 157 (1966) auf S. 170; Angew. Chem. internat. Edit. 5, 151 (1966), S. 163.

[2] I. E. Nordlander u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 81, 1769 (1959).

[3] J. Powell, S. D. Robinson u. B. L. Shaw, Chem. Commun. 1965, 78.

[4] E. Steinrücke, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1966; G. Wilke u. E. Steinrücke, zit. in G. Wilke et al., Angew. Chem. 78, 157 (1966) auf S. 162; Angew. Chem. internat. Edit. 5, 151 (1966), S. 156.

## Bis-cyclooctatetraen-titan und Tris-cyclooctatetraen-dititan<sup>[1]</sup>

Von Dr. H. Breil und Prof. Dr. G. Wilke

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

### Zur Existenz ternärer Verbindungen zwischen Phosphor, Schwefel und Wasserstoff

Von Prof. Dr. P. W. Schenk und Dipl.-Chem. B. Leutner

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin

Uns gelang erstmals eine Synthese flüchtiger ternärer Verbindungen des Phosphors, Schwefels und Wasserstoffs.

Dazu wurden die Gase  $H_2S + PH_3$  oder  $D_2S + PD_3$  oder  $CH_3SH + PH_3$  im Molverhältnis 1:1 gemischt und bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,5 mmol/min und ca. 0,1 Torr einer elektrodenlosen Glimmentladung (900 V bei 90 mA und 27 MHz)<sup>[1]</sup> ausgesetzt und die Produkte bei  $-196^{\circ}C$  ausgefroren; der Umsatz betrug 0,5–1,0 %. Die unmittelbar hinter der Entladungszone entnommenen Gase wurden entweder direkt in ein Kleinmassenspektrometer<sup>[2]</sup> geleitet oder bei  $-180^{\circ}C$  in einer IR-Tieftemperaturküvette kondensiert. Es wurden nachgewiesen:

aus  $H_2S + PH_3$  :  $H_2PSH$  neben  $H_2S_2$  und  $P_2H_4$ ,

aus  $D_2S + PD_3$  :  $D_2PSD$  neben  $D_2S_2$  und  $P_2D_4$ ,

aus  $CH_3SH + PH_3$ :  $H_2PSCH_3$  neben  $P_2H_4$  und  $CH_3SSCH_3$ .

Der massenspektrometrische Nachweis einer Partikel der Summenformel „ $H_3PS$ “ wurde durch die Anwesenheit der massengleichen ( $M = 66$ ) Teilchen  $H_2S_2$  und  $P_2H_4$  erschwert. Beweisend für eine Verbindung  $H_3PS$  sind:

1. das häufigere Auftreten des Bruchstücks 63, wenn man nicht reines  $P_2H_4$ , sondern ein  $H_2S-PH_3$ -Gemisch einer Entladung aussetzt; daher muß auf die Anwesenheit von  $PS^+$  neben  $P_2H^+$  geschlossen werden,
2. das Auftreten der Masse 63 in den Entladungsgasen von  $PD_3 + D_2S$ , wofür nur  $PS^+$  verantwortlich sein kann,
3. die Bildung einer analogen Verbindung  $H_2PSCH_3$  aus  $CH_3SH + PH_3$ , deren starker Hauptpeak der Masse 80 mit dem keiner anderen Verbindung zusammenfällt.

Für die Struktur  $H_2PSH$  spricht eine starke und scharfe IR-Bande bei  $477\text{ cm}^{-1}$  des bei  $-180^{\circ}C$  ausgefrorenen Gasgemisches, die einer P–S-Einfachbindung<sup>[3]</sup> zuzuordnen ist. Wie aus der Abnahme dieser Bande folgt, zerfällt sich die farblose Verbindung schon oberhalb  $-130^{\circ}C$  unter Bildung eines amorphen, nicht flüchtigen, unlöslichen<sup>[4]</sup> gelben Rückstandes, dessen Atomverhältnis P:S von 2:1 bis 6:1 schwankt, da je nach Darstellungsart wechselnde Mengen an ebenfalls leicht zersetzbaren  $P_2H_4$  und  $H_2S_2$  beigegeben sind.

$H_2PSCH_3$  ist etwas stabiler und liefert noch bei  $-78^{\circ}C$  ein IR-Spektrum mit einer P–S-Frequenz bei  $480\text{ cm}^{-1}$ ; bei dieser Temperatur ist jedoch IR-spektroskopisch schon eine langsame Zersetzung zu registrieren. Auch hier bleibt ein gelber nicht flüchtiger Rückstand.

Eingegangen am 18. Juli 1966,  
ergänzt am 4. August 1966 [Z 305]

[1] Telefunken-Hochfrequenzgenerator HFG 120.

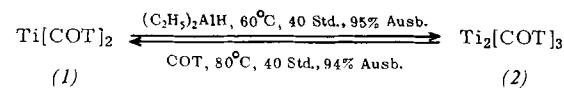
[2] Quadrupol-Massenspektrometer AMP 3 der Firma Fried. Krupp, Meß- und Analysentechnik, Bremen.

[3] Eine derartige IR-Bande beobachtet man z.B. bei dem in seiner Struktur gesicherten  $P_4S_3$  sowie phosphororganischen Verbindungen. (Vgl. R. A. Chittenden u. L. C. Thomas, Spectrochim. Acta 20, 1690 (1964)).

[4] Es wurden die Lösungsmittel  $CS_2$ ,  $C_6H_6$  und  $H_2O$  eingesetzt; mit Basen in wässriger Lösung wie  $NaOH$  tritt Zersetzung ein.

Bis-cyclooctatetraen-titan,  $Ti[COT]_2$  (1), entsteht in Form tief violetroter Kristalle in Ausbeuten über 80 %, wenn man  $Ti(OCC_4H_9)_4$  in Gegenwart von überschüssigem Cyclooctatetraen (COT) bei  $80^{\circ}C$  mit  $Al(C_2H_5)_3$  im Molverhältnis 0,2:2:2 erhitzt. Die Verbindung ist schwer löslich, dennoch erhält man tiefrote Lösungen in aromatischen Kohlenwasserstoffen. Sie kann aus heißem Toluol umkristallisiert werden. Analog erhält man Tris-cyclooctatetraen-dititan,  $Ti_2[COT]_3$  (2), in Form gelber Kristalle, wenn man bei einem Molverhältnis von 0,2:0,4:2 arbeitet (Ausbeute 80 %). Auch dieser Komplex ist in aromatischen Kohlenwasserstoffen schwer löslich.

Beide Verbindungen sind extrem lufempfindlich. Sie lassen sich gemäß folgender Gleichung ineinander überführen:



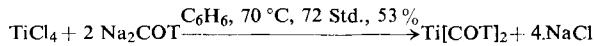
Läßt man auf eine Suspension von (2) in Cyclohexan Äthanol einwirken, so tritt spontane Reaktion ein, und man erhält neben Titanalkoholat in 90-proz. Ausbeute 1,3,5- und 1,3,6-Cyclooctatrien (88:12). Unter gleichen Bedingungen liefert (1) 1,3,5- und 1,3,6-Cyclooctatrien sowie Cyclooctatetraen (15:37:12) in einer Gesamtausbeute von 70 %.

(1) und (2) reagieren mit Formaldehyd oder  $CO_2$  unter Druck ( $\approx 50$  atm) zu Hydroxymethyl- bzw. Carbonsäure-derivaten ungesättigter Cyclooctane, die über mehrere Stufen in Methylcyclooctane umgewandelt wurden. In allen Fällen erhielt man Mono-, Di- und Trimethylcyclooctane, die wir analog auch aus Methyljodid und Dinatrium-cyclooctatetraen gewinnen konnten. Aus dem Auftreten von mono-, di- und trisubstituierten Derivaten des Cyclooctans muß man schließen, daß sowohl bei den Titankomplexen als auch beim Dinatriumcyclooctatetraen während der Umsetzungen Ummetallierungen eintreten, und daß nicht, wie von Reppe et al.<sup>[2]</sup> beim  $Na_2COT$  beschrieben, ausschließlich eine Reaktion in 1,4-Stellung eintritt.

Das chemische Verhalten der Cyclooctatetraen-Titan-Komplexe wies darauf hin, daß die Cyclooctatetraenmoleküle zumindest teilweise als quasiaromatische, planare  $10\pi$ -Elektronensysteme, d.h. also als Dianionen<sup>[3]</sup> an  $Ti^{2+}$ -Atome gebunden sein sollten.

Die Röntgenstrukturanalyse hat die von uns vorgeschlagene Tripeldecker-Struktur von (2) im Prinzip bestätigt<sup>[4]</sup>. Die Struktur von (1) ist noch nicht bekannt.

Für das Vorliegen von Dianionen spricht auch folgender Syntheseweg:



Nach dieser Methode konnten wir folgende Komplexe herstellen:  $V[COT]_2$ ,  $Cr_2[COT]_3$ ,  $Mo_2[COT]_3$ ,  $W_2[COT]_3$ ,  $Co[COT]$ ,  $Ni[COT]$ .

Eingegangen am 8. August 1966 [Z 309]

[1] DBP 1191375 (28. April 1960/16. Dez. 1965), Studiengesellschaft Kohle, Mülheim/Ruhr.

[2] W. Reppe et al., Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948).

[3] Th. Katz, J. Amer. chem. Soc. 82, 3784 (1960).

[4] H. Dietrich u. H. Dierks, Angew. Chem. 78, 943 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, Nr. 10 (1966).