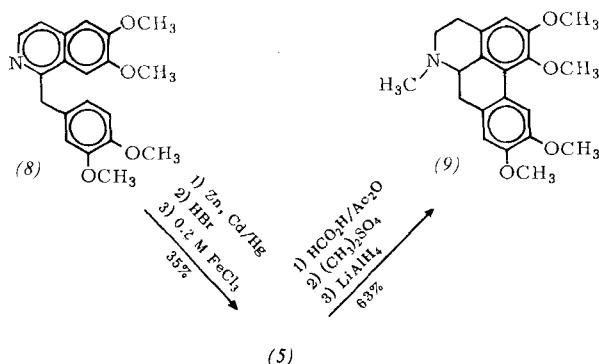


bar. Dagegen trat bei Oxidation von (2) mit derselben Menge FeCl_3 in sehr verdünnter Lösung ($0,015 \text{ M}$), oder mit $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ^[3] keine ausreichende Komplexierung ein, und es entstand über die *o*-Chinon-Zwischenstufe (6) mit mehr als 70% Ausbeute das Chlorid von (1), $\text{Fp} = 305^\circ\text{C}$ ^[3].

Das Hydrochlorid von (4), $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl}$ ($\text{Fp} = 243^\circ\text{C}$), zeigt in Methanol das typische UV-Spektrum mit $\lambda_{\text{max}} = 281$ ($\epsilon = 13800$) und 306 ($\epsilon = 13970$) nm der Aporphin-Alkaloide vom Glaucintyp (9). Sein NMR-Spektrum enthält drei 1-Protonen-Singulets bei $\delta = 6,23, 6,44$ und 766 ($\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$, DSS^[**] = 0). Im Massenspektrum tritt das charakteristische Hauptfragment tertären Aporphine ($\text{M} - \text{CH}_2 = \text{N} - \text{CH}_3$) bei $m/e = 256$ auf^[9]. Analog ließ sich das Hydrochlorid von (5), $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl}$, $\text{Fp} = 280^\circ\text{C}$, identifizieren. Außerdem wurde daraus durch *N*-Formylierung, Methylierung und Reduktion der Formylgruppe das weit verbreitete Alkaloid Glaucin (9) erhalten. Somit ermöglicht (5), das nun in drei Schritten aus Papaverin (8) zugänglich ist, die bisher einfachste Glaucinsynthese.



Eingegangen am 5. Juni 1967 [Z 524]

[*] Prof. Dr. B. Franck, Dipl.-Chem. L.-F. Tietze
Institut für Organische Chemie der Universität
23 Kiel, Neue Universität

[1] 8. Mitteilung über Biogenesähnliche Alkaloidsynthesen durch oxidative Kondensation. — 7. Mitteilung: [7].

[2] R. Robinson: The Structural Relations of Natural Products. Clarendon Press, Oxford 1955; E. E. van Tamelen, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe (Wien) 19, 242 (1961).

[3] C. Schöpf u. K. Thierfelder, Liebigs Ann. Chem. 497, 22 (1932).

[4] R. Robinson u. S. Sugasawa, J. chem. Soc. (London) 1932, 789.

[5] J. Harley-Mason, J. chem. Soc. (London) 1953, 1465.

[6] B. Franck u. G. Schlingloff, Liebigs Ann. Chem. 659, 123 (1962); B. Franck, G. Blaschke u. G. Schlingloff, Angew. Chem. 75, 957 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 192 (1964).

[7] B. Franck u. G. Blaschke, Liebigs Ann. Chem. 695, 144 (1966).

[8] S. M. Albonico, A. M. Kuck u. V. Deulofeu, Liebigs Ann. Chem. 685, 200 (1965); A. H. Jackson u. J. A. Martin, J. chem. Soc. (London) 1966, 2061.

[9] M. Ohashi, J. M. Wilson, H. Budzikiewicz, M. Shamma, W. A. Slusarchyk u. C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. 85, 2807 (1963).

[**] DSS bedeutet Natrium-2,2-dimethyl-2-silapantan-5-sulfonat.

Struktur der tert.-Butylate der Alkalimetalle

Von E. Weiss, H. Alsdorf und H. Kühr^[*]

Die tert.-Butylate des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums sind nach röntgenographischen Untersuchungen der Kri-
stallpulver tetramer. Es liegen kubische Gitter vor mit jeweils einer tetrameren Einheit in der Elementarzelle [Raumgruppe $\text{P} 43 \text{ m}$, $a_0 = 8,475 \text{ \AA}$ (K); $8,610 \text{ \AA}$ (Rb); $8,902 \text{ \AA}$ (Cs)]. Die tetra-
meren Struktureinheiten besitzen T_d -Symmetrie, wobei die Metall- und O-Atome alternierend die Ecken eines nur wenig verzernten Würfels besetzen, der von den vier tert.-Butyl-

gruppen in Richtung der verlängerten Raumdiagonalen um-
geben ist (Abb. 1).

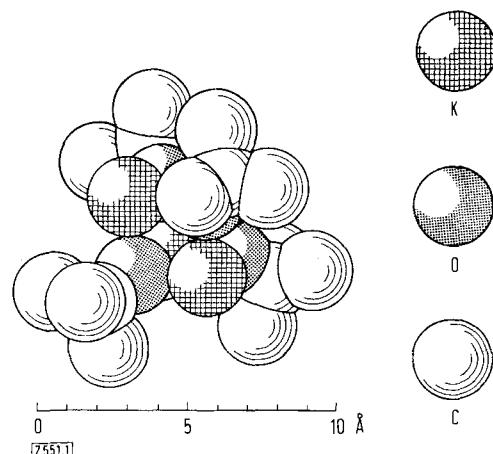


Abb. 1. Struktur von Kalium-tert.-butylat

Für die K-Verbindung ergaben sich folgende Atomabstände: K—O: 2,56; C—O: 1,39; C—CH₃: 1,56 Å und als Bindungswinkel O—C—CH₃: 112,1°; in den Rb- und Cs-Verbindungen ließen sich die Nichtmetallatome nicht genau lokalisieren. Na-tert.-butylat kristallisiert in einem niedrigsymmetrischen Gitter mit noch unbekannter Struktur.

Aus den ¹H-NMR-Spektren (Breitlinienresonanz) der K-Verbindung sind folgende Informationen über innere Rotationen zu entnehmen: das 2. Moment (S_2)^[1] ist zwischen +20 und -20°C nahezu konstant ($2,4 \pm 0,3 \text{ G}^2$), steigt zwischen -20 und -50°C rasch an und erreicht bei -80°C den Wert $8,0 \pm 0,5 \text{ G}^2$, was wir durch Einfrieren der Rotation aller tert.-Butylgruppen um ihre dreizähligen Achsen im Temperaturbereich von -20 bis -50°C deuten. Bei weiter fallender Temperatur werden auch die Rotationen der einzelnen Methylgruppen immer mehr behindert, was durch den weiteren Anstieg von S_2 , besonders im Gebiet von -130 bis -160°C , angezeigt wird. Bei -190°C findet man einen Endwert von etwa 40 G^2 .

Eingegangen am 11. Juli 1967 [Z 551]

[*] Prof. Dr. E. Weiss, Dipl.-Chem. H. Alsdorf und
Dipl.-Chem. H. Kühr
Institut für Anorganische Chemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

[1] Das 2. Moment ist definiert als

$$S_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} f(H) \Delta H^2 dH / \int_{-\infty}^{+\infty} f(H) dH [G]^2$$
. Die Maßeinheit G bedeutet
Gauß.

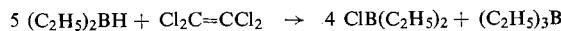
Organoborhalogenide aus Halogenalkenen und Organoborhydriden

Von R. Köster und W. Fenzl^[*]

In Vinyl- oder Allylstellung chlorierte oder bromierte Alkene und Cycloalkene lassen sich mit Borhydriden vollständig enthalogenieren. Während Vinylmonochloride^[1-4] und Vinylidenchloride bereits bei Raumtemperatur reagieren, tauschen Trichloräthylen oder Tetrachloräthylen sowie analoge Verbindungen (z.B. Perchlorpropylen) erst oberhalb 150°C einigermaßen rasch Chlor gegen Wasserstoff aus.

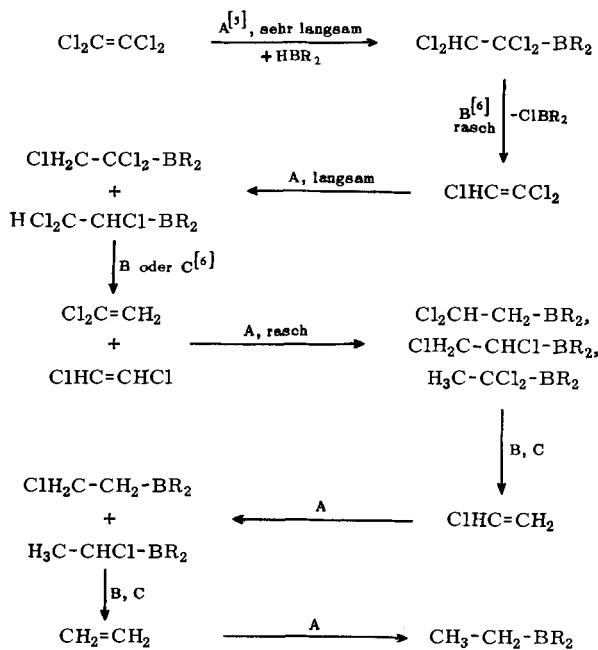
Mit hoher Ausbeute erhält man Organoborchloride auch aus perchlorierten Cycloalkenen (z.B. Perchlorcyclopentadien) oder Dienen (Perchlorbutadien) und Organoborhydriden.

Wie Organoborhydride (z.B. Tetraalkylborane, die stets im Gleichgewicht mit Dialkylborhydrid stehen) reagiert auch Natriumboranat in Gegenwart von Trialkylboranen. Für die Reaktion



Arbeitsvorschrift:

ist die Hydroborierung des perchlorierten Äthylens der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Teilweise chlorierte Äthylenen treten im Produktgemisch nicht auf. Die während der Reaktion aufeinanderfolgenden Hydroborierungen und Cl-Br₂-Abspaltungen führen zur Bildung von Boranen mit halogenfreien Alkylgruppen (siehe Formelschema). Sie werden durch Organoborchloride oder Aluminiumchlorid nicht katalysiert.

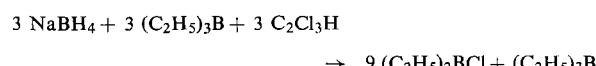


Arbeitsvorschrift

66,4 g (0,4 mol, 55,4 g Cl an C) Tetrachloräthylen und 151,7 g (2,0 mol BH) Tetraäthyldiboran ($13,290/_{100}$ H $^{\ominus}$) erhitzt man im 500-ml-Autoklaven 18 Std. auf 190–225 °C. Nach Abkühlen werden 15,15 NL Gas (= 20 g; 93,7 % C₂H₆, 4,8 % CH₄, 0,9 % C₂H₄, 0,6 % C₄H₁₀) abgeblasen. Die Destillation der braunen Flüssigkeit liefert 146 g Äthylborchloride (K_p = 73–92 °C). Ausbeute: 37,7 g Cl an B (68,1 %). Die Aufarbeitung des Rückstands (52 g) ergibt neben höheren chlorhaltigen Boranen und unverbrauchtem Tetrachloräthylen 6 g Organocarborane (K_p = 41–47 °C/10⁻³ Torr), die hauptsächlich 1,3,5,6,7-Pentaäthyl-2,4-dimethyl-2,4-dicarbaclyoheptaboran(7) (Molekulargewicht 254) enthalten.

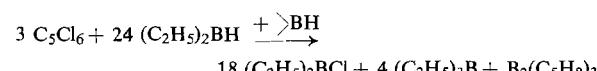
Auch Alkene mit Chlor in Allylstellung werden vollständig enthalogeniert. Die aus Perchlorpropylen und Äthyldiboronen entstehenden Organoborchloride enthalten daher auch Propylgruppen am Bor.

Die Reaktionen verlaufen übersichtlich, solange keine höher chlorierten Borane als Diorganobormonochloride entstehen. Man fügt dem Reaktionsgemisch daher vorteilhaft einen Überschuß an Trialkylboran zu, besonders bei Verwendung von Natriumboranat als (B-H)-Quelle.



Bei zu hoher Konzentration an Borhydriden bilden sich oberhalb 180 °C infolge Kondensation (Abspaltung von Alkan, H₂) Organocarborane^[7].

Da Hexachlorcyclopentadien von Tetraäthyldiboran verhältnismäßig leicht hydroboriert wird, ist dessen Enthalogenierung schon bei 170 °C rasch möglich.



52,8 g (0,196 mol) Hexachlorcyclopentadien und 124,9 g (1,56 mol BH) Tetraäthyldiboran ($12,50\% \text{ H}^{\ominus}$) werden 2 Std. in einem 500-ml-Autoklaven bei 170°C geschüttelt. Nach Abkühlen und Abblasen von 660 $\text{ml} \text{ Äthan}$ (mit wenig CH_4 , Spuren H_2 und C_4H_{10}) werden aus 169 g Rohprodukt (21,6 % Cl an B, entspr. 89 % des eingesetzten Cl am C) 135,6 g Diäthylborchlorid und Triäthylboran ($K_p = 79$ bis 83°C ; 26,7 % Cl) abdestilliert. Es hinterbleiben 33 g einer bräunlichen, viscosen Flüssigkeit (9,6 % B), die u.a. bisboryliertes Cyclopentan enthält.

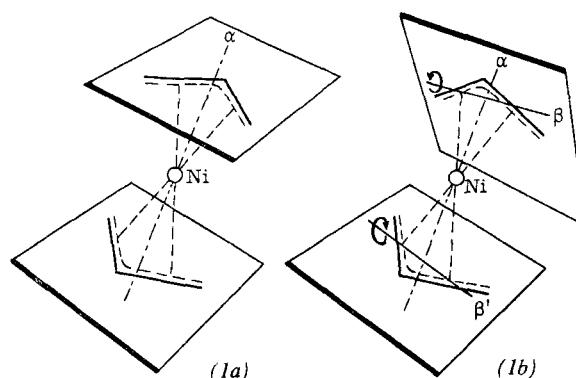
Eingegangen am 12. Juni und 14. Juli 1967 [Z 552]

- [*] Dr. R. Köster und Dr. W. Fenzl
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1
- [1] *M. F. Hawthorne u. J. A. Dupont*, J. Amer. chem. Soc. 80, 5830 (1958).
- [2] *M. F. Hawthorne*, J. Amer. chem. Soc. 82, 1886 (1960);
D. J. Pasto u. S. R. Snyder, J. org. Chemistry 31, 2773, 2777 (1966).
- [3] *T. Wartik u. R. K. Pearson*, J. inorg. nucl. Chem. 1958, 250.
- [4] *R. Köster, G. Griasnow, W. Larbig u. P. Binger*, Liebigs Ann. Chem. 672, 1 (1964); *P. Binger u. R. Köster*, Tetrahedron Letters 1961, 156.
- [5] A: Hydroborierung.
- [6] B: *cis*-1,2-Eliminierung [1, 2, 4]; C: Übertragungsreaktion [2].
- [7] *R. Köster, W. Larbig u. G. Rotermund*, Liebigs Ann. Chem. 682, 21 (1965).

Cis- und trans-Bis(π -allyl)nickel-Systeme¹¹

Von *H. Bönnemann, B. Bogdanović und G. Wilke* [**]

1961 berichteten wir^[2] über das Bis(π-allyl)nickel (1), die erste „reine“^[3] Allylverbindung eines Übergangsmetalls. Anhand des ¹H-NMR-Spektrums konnte gezeigt werden, daß (1) in den *cis-trans*-isomeren Formen (1a) und (1b) auftritt^[2b]. Eine Röntgenstrukturanalyse^[5] hat ergeben, daß das Bis(π-methylallyl)nickel (2)^[6] im untersuchten Einkristall als *trans*-Isomer gemäß (1a) vorliegt.



Die ^1H -NMR-Spektren von (1) und (2) sind von -70 bis $+30^\circ\text{C}$ innerhalb der Meßgenauigkeit temperaturunabhängig d.h. das Verhältnis der Isomeren in (1) (3:1) und (2) (2,3:1) bleibt praktisch konstant^[4]. Man findet die gleichen Verhältnisse, wenn man die kristallisierten Komplexe bei -70°C löst und unmittelbar bei dieser Temperatur das NMR-Spektrum aufnimmt. Vorläufig ist eine Zuordnung der Signalgruppen in den ^1H -NMR-Spektren^[7] zu den *cis*- und *trans*-Formen nur aufgrund folgender Modellbetrachtungen möglich:

Abstandsmessungen an einem maßstabgerechten Modell haben ergeben, daß beim Übergang von der *trans*- (1a) in die *cis*-Form (1b) (180°-Drehung der Allylgruppen um die „ σ -Bindungssachse“) die sterisch günstigste Anordnung dann erreicht wird, wenn die Allylgruppen zusätzlich um etwa 10°