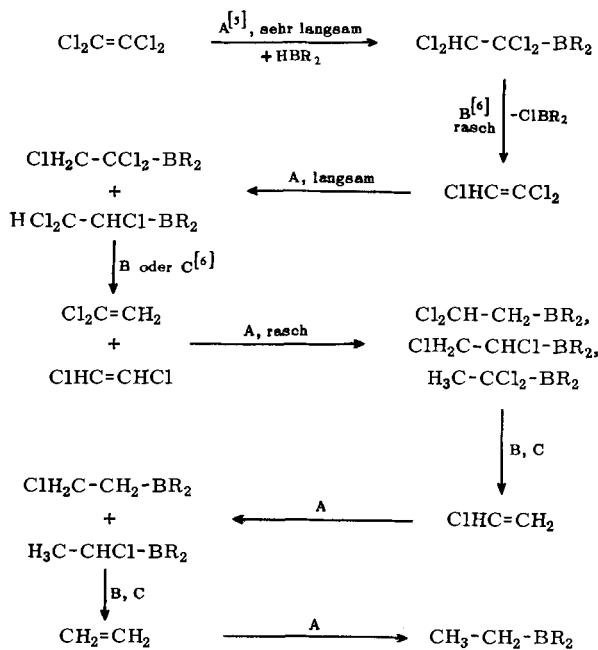


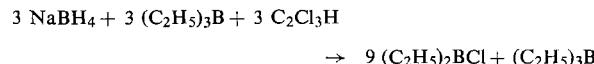
ist die Hydroborierung des perchlorierten Äthylen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Teilweise chlorierte Äthylen treten im Produktgemisch nicht auf. Die während der Reaktion aufeinanderfolgenden Hydroborierungen und Cl-Br₂-Abspaltungen führen zur Bildung von Boranen mit halogenfreien Alkylgruppen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



Arbeitsvorschrift

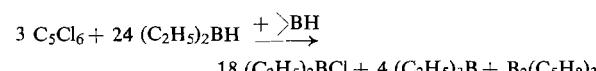
66,4 g (0,4 mol, 55,4 g Cl an C) Tetrachloräthylen und 151,7 g (2,0 val BH) Tetraäthyldiboran (13,29%/₀₀ H⁰) erhitzt man im 500-ml-Autoklaven 18 Std. auf 190–225 °C. Nach Abkühlen werden 15,15 Nl Gas (= 20 g; 93,7% C₂H₆, 4,8% CH₄, 0,9% C₂H₄, 0,6% C₄H₁₀) abblasen. Die Destillation der braunen Flüssigkeit 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-dicarbavovoheptaboran(7) (Molekulargewicht 254) enthalten. Auch Alkene mit Chlor in Allylstellung werden vollständig enthalogeniert. Die aus Perchlorpropylen und Äthyldiboranen 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 Natriumboratan 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.



Arbeitsvorschrift:

52,8 g (0,196 mol) Hexachlorcyclopentadien und 124,9 g (1,56 val BH) Tetraäthyldiboran (12,50%/₀₀ H⁰) werden 2 Std. in einem 500-ml-Autoklaven bei 170 °C geschüttelt. Nach Abkühlen und Abblasen von 660 Nl Äthan (mit wenig CH₄, Spuren H₂ und C₄H₁₀) 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.

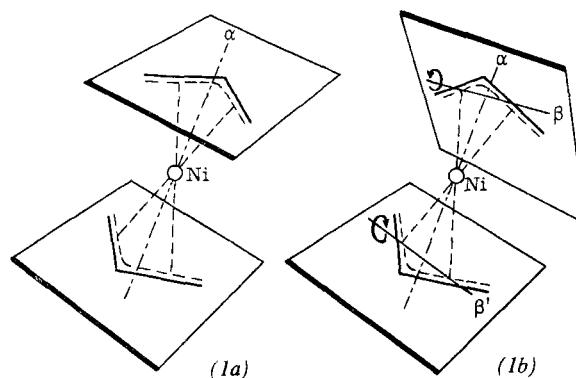
Eingegangen am 12. Juni und 14. Juli 1967 [Z 552]

- [*] 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-Systeme^[1]

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

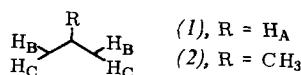
1961 berichteten wir^[2] über das Bis(π -allyl)nickel (1), die erste „reine“^[3] Allylverbindung eines Übergangsmetalls. Anhand des ¹H-NMR-Spektrums konnte gezeigt werden, daß (1) in den cis-trans-isomeren Formen (1a) und (1b) auftritt^[2b]. Eine Röntgenstrukturanalyse^[5] hat ergeben, daß das Bis(π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



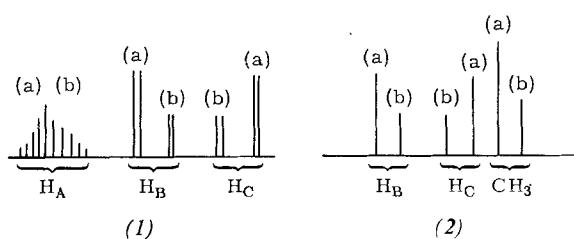
Die ¹H-NMR-Spektren von (1) und (2) sind von –70 bis +30 °C innerhalb der Meßgenauigkeit temperaturunabhängig d.h. das Verhältnis der Isomeren in (1) (3:1) und (2) (2,3:1) bleibt praktisch konstant^[4]. Man findet die gleichen Verhältnisse, wenn man die kristallisierten Komplexe bei –70 °C löst und unmittelbar 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 -Bindungsachse“) die sterisch günstigste Anordnung dann erreicht wird, wenn die Allylgruppen zusätzlich um etwa 10°

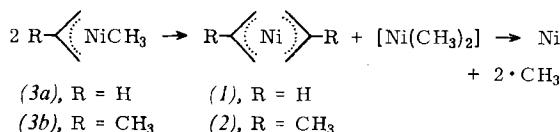
um die Achsen β und β' gekippt werden [siehe Pfeile in (1b)]. Die *anti*-Protonen (H_C) sind in (1b) weiter vom Nickel entfernt als in (1a) (verminderde Abschirmung), während die *syn*-Protonen (H_B) und der Substituent in *meso*-Stellung dem Nickel etwas näher kommen (verstärkte Abschirmung); daraus resultiert die in der Tabelle angegebene Zuordnung.



	τ H _A	τ H _B	τ H _C	τ CH ₃	Intensitätsverh. <i>trans : cis</i>
Ni(C ₃ H ₅) ₂					
(<i>Ia</i>), <i>trans</i>	5,02	6,09	8,25	—	
(<i>Ib</i>), <i>cis</i>	5	6,32	7,81	—	3,0:1
Ni(C ₄ H ₇) ₂					
(<i>2a</i>), <i>trans</i>	—	6,34	8,21	8,36	
(<i>2b</i>), <i>cis</i>	—	6,49	7,81	8,61	2,3:1



Produkte mit anderem Isomerenverhältnis erhielten wir auf folgendem Wege: π -Allylmethylnickel (3a)^[8] und π -Methylallylmethylnickel (3b)^[11] disproportionieren oberhalb -78°C quantitativ gemäß:



$\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$ zerfällt augenblicklich in CH_3 -Radikale und elementares Nickel. Die auf diesem Weg entstandenen Bis(π -allyl)nickel-Verbindungen (1) und (2) konnten bei -100°C in kristallisierter Form isoliert werden. Die Kristalle wurden bei -78°C in Deuteriotoluol gelöst und bei steigenden Temperaturen (die Proben wurden im Verlauf von 5 Stunden aufgetaut) die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gemessen. Aus den Spektren ergaben sich folgende Isomerenverhältnisse:

Temp. (°C)	(1a) : (1b)	(2a) : (2b)
-70	7,8:1	0,5:1
-50	3,1:1	1,2:1
-30	3 : 1	2,3:1
+30	3 : 1	2,3:1
-70	3 : 1	2,3:1

Aus diesen Befunden folgt:

1. Bis(π -allyl)nickel (1) und Bis(π -methallyl)nickel (2) treten als Gemische von *cis-trans*-Isomeren auf.
 2. Bevorzugt ist die *trans*-Form.
 3. π -Allylmethylnickel (3a) zerfällt bei -75°C weitgehend stereospezifisch zum *trans*-Isomer ($trans:cis = 7,8:1$ statt $3:1$), während π -Methallylmethylnickel unter analogen Bedingungen bevorzugt die *cis*-Form ($trans:cis = 0,5:1$ statt $2,3:1$) liefert.
 4. Bei tiefen Temperaturen stellt sich ausgehend von diesen Mischungen das energetisch begünstigte Gleichgewicht zwischen den *cis*- und *trans*-Formen nur langsam ein und zwar bei (2) langsamer als bei (1).

Den endgültigen Beweis für die Konfiguration von (2b) soll eine in Arbeit befindliche Röntgenstrukturanalyse des durch Disproportionierung gewonnenen, kristallinen Bis(π -methylallyl)nickels bringen.

Eingegangen am 26. Juni 1967 [Z 553]

[*] Dr. H.Bönnemann, Dr. B.Bogdanović und Prof. Dr. G.Wilke
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[1] H. Bönnemann, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1967.

[2] [a] G. Wilke u. B. Bogdanović, Angew. Chem. 73, 756 (1961).
 [b] B. Bogdanović, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1962.

[3] Kürzlich haben neu hinzugekommene Bearbeiter [4] dieses Gebietes den Ausdruck „isolectic“ eingeführt. Diese Wortschöpfung erläutert den Sachverhalt keineswegs besser und ist zudem vom philologischen Standpunkt aus unsinnig.

[4] J. K. Becconsall, B. E. Job u. S. O'Brien, J. chem. Soc. (London) 1967 (A), 423, geben an, daß das Isomerenverhältnis zwischen -40°C [3:1 in CDCl_3] und $+60^{\circ}\text{C}$ [2,2:1 in Benzol] temperaturabhängig ist.

[5] H. Dietrich u. R. Uttech, Z. Krist. 122, 112 (1965).

[6] [a] G. Wilke, Angew. Chem. 75, 10 (1963), dort S. 19; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 105 (1963), dort S. 114.

[b] W. Keim, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1963.

[7] Die Spektren wurden bei 30 °C in Deuteriotoluol mit Tetramethylsilan als innerem Standard mit einem Varian A 60 Spektrometer gemessen. — Herrn Dr. E. G. Hoffmann und seinen Mitarbeitern danken wir für die Aufnahme und Diskussion der Spektren.

[8] B. Bogdanović, H. Bönnemann u. G. Wilke, Angew. Chem. 78, 591 (1966); Angew. Chem. 5, 582 (1966).

Allylidенимин und 2-Methylallylidенимин

Von *B. Bogdanović* und *M. Velić* [*]

Wie früher berichtet^[1] reagieren die durch Addition von Di-alkylaluminiumhydriden an Nitrile zugänglichen *N*-Alkyliden-di-alkylaluminium-amide, mit äquimolaren Mengen Acetylaceton unter Spaltung der Al-N-Bindung. Dabei entstehen Aldimine und Dialkylaluminium-acetylacetone. Für die Darstellung der Aldimine im präparativen Maßstab eignet sich diese Reaktion unter der Voraussetzung, daß eine Trennung der wenig stabilen Aldimine von der aluminiumorganischen Verbindung möglich ist.

Aus Diisobutylaluminiumhydrid und Acrylnitril (Molverhältnis 1:1, in Pentan bei 20 °C) erhielten wir *N*-Allylidendiisobutylaluminium-amid (*1a*) als blaßgelbe Flüssigkeit ($K_p = 105\text{--}110\text{ }^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr; Ausbeute 58 %). Die Verbindung ist in Benzol dimer. Mit Acetylaceton im Molverhältnis

