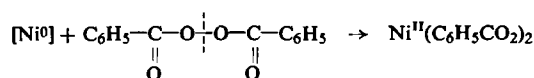


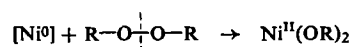
Reduktive Spaltung von Bindungen mit Komplexen nullwertiger Übergangsmetalle

Von H. Schott und G. Wilke^[*]

An Komplexen von Nickel(0) — im folgenden als $[\text{Ni}^0]$ symbolisiert — haben wir beobachtet, daß die Nickelatome bestimmte Bindungen sehr leicht zu spalten vermögen. So reagieren z. B. Äthylenbis(triphenylphosphin)nickel und Benzoylperoxid in benzolischer Lösung spontan nach:



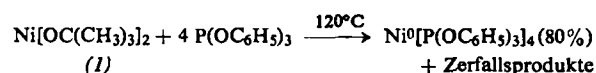
Ebenfalls unter O—O-Spaltung reagieren Dialkylperoxide, z. B. Di-tert.-butylperoxid oder Ascaridol.



Aus Di-tert.-butylperoxid und Bis(cycloocta-1,5-dien)nickel konnte so erstmalig ein einfaches, reines Nickelalkoholat dargestellt werden. (Die durch Umsetzung von Nickelhalogeniden mit Alkalimetallalkoholaten erhaltenen Präparate sind stets durch basische Produkte verunreinigt^[1].)

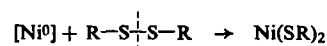
Das blaue Di-tert.-butoxonickel (1) ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln völlig unlöslich. Es zersetzt sich oberhalb ca. 100°C unter Abscheidung von Nickel, wie das auch beim komplexen Nickel-aluminium-äthanolat beobachtet wurde^[2]. Aus 75% der tert.-Butoxy-Gruppen entsteht dabei tert.-Butanol, während der Rest in Verbindungen mit überwiegend niedrigerer C-Zahl, u. a. Butan, Buten, Propan, Propen, Aceton, Methan und CO_2 zerfällt.

Zersetzt man (1) in Gegenwart geeigneter Elektronendonoren, so entstehen wiederum Komplexe des nullwertigen Nickels, z. B.



Unter ähnlichen Bedingungen erhält man bei gleichzeitiger Anwesenheit von Butadien Katalysatoren, die die Bildung von Cycloocta-1,5-dien oder Cyclododeca-1,5,9-trien vermitteln.

Analog zur O—O-Spaltung verläuft die Reaktion von Nickel(0)-Komplexen mit organischen Disulfiden, z. B. Di-benzyldisulfan oder Di-β-naphthylidisulfan.



Möglicherweise geht auch die Synthese des Bis(trityl)nickel^[3] auf eine solche Bindungsspaltung zurück, jedoch ist zu berücksichtigen, daß in diesem Fall auch die in der Lösung bereits vorliegenden Tritylradikale mit dem Nickel(0) reagieren können.



Bei den beschriebenen reduktiven Spaltungen zeigen die verschiedenen Ni^0 -Verbindungen recht unterschiedliche Reaktionsfähigkeit. Während die O—O-Spaltung mit allen bekannten Ni^0 -Verbindungen — einschließlich $\text{Ni}(\text{CO})_4$ — möglich ist, sind für die Darstellung des Bis(trityl)nickels nur solche geeignet, die olefinische Liganden — z. B. Cycloocta-1,5-dien — enthalten. Weitere Beispiele für die Spaltung von Bindungen durch Nickel(0) sind die von Fischer und Bürger^[4] gefundene Bildung von π-Allylnickelbromid aus Tetracarbonyl-

nickel und Allylbromid (Spaltung einer C—Br-Bindung) sowie die von Herrmann^[5] beschriebene Darstellung eines Nickel(II)-phosphids aus einem Nickel(0)-Komplex und Triphenylphosphin (Spaltung einer P—C-Bindung), die über ein nicht isolierbares Phenylnickeldiphenylphosphid verläuft.

Mit Di-tert.-butylperoxid reagieren auch andere Übergangsmetall(0)-Komplexe. Hagihara und Yamazaki^[6] erhielten aus Di-tert.-butylperoxid und Dibenzolchrom Tetra-tert.-butoxochrom. Wir fanden, daß sowohl $\text{Fe}(\text{CO})_5$ als auch $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Di-tert.-butylperoxid Alkoholate, Tri-tert.-butoxoisen bzw. -kobalt, ergeben.

Typische Arbeitsvorschrift: 8 ml Di-tert.-butylperoxid werden in 120 ml Toluol bei 110°C mit einer äthylenesättigten Lösung von 8 g Äthylenbis(triphenylphosphin)nickel in 250 ml Toluol umgesetzt (5 Std.). Danach wird filtriert und der Rückstand mit Toluol und Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 2.3 g (87%) $\text{Ni}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_2$. Im Filtrat findet man 7 g (98%) Triphenylphosphinoxid.

Eingegangen am 24. Oktober 1966 [Z 79]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

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

[1] W. L. German u. Th. W. Brandon, J. chem. Soc. (London) 1942, 526.

[2] H. Meerwein u. E. Geschke, J. prakt. Chem. (2) 147, 206 (1936).

[3] G. Wilke u. H. Schott, Angew. Chem. 78, 592 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 581 (1966).

[4] E. O. Fischer u. G. Bürger, Z. Naturforsch. 16b, 77 (1961).

[5] G. Herrmann, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1963.

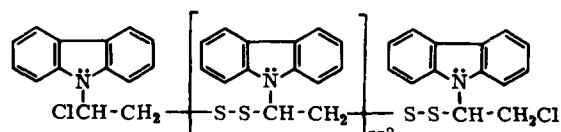
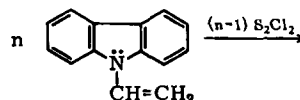
[6] N. Hagihara u. H. Yamazaki, J. Amer. chem. Soc. 81, 3160 (1959).

Neue Reaktion von N-Vinylcarbazol mit Dischwefeldichlorid

Von J. Pielichowski^[*]

Dischwefeldichlorid reagiert bekanntlich mit Olefinen zu Bis(β-chloralkyl)sulfid und Schwefel^[1,2]. Bei der Reaktion von N-Vinylcarbazol mit Dischwefeldichlorid tritt fast keine Ausscheidung von Schwefel ein, es entwickelt sich aber gasförmiges Chlor.

Das Dischwefeldichlorid verursacht hier eine Polykondensation zu einem Polymeren mit einem Molekulargewicht von ca. 1300 (ebullioskopisch). Das Polymere enthält zwei Schwefelatome auf ein Molekül N-Vinylcarbazol und wenig (ca. 2%) Chlor, wahrscheinlich in den Endgruppen. Der Reaktionsablauf hängt weitgehend von der Konzentration der beiden Reagentien ab.



Die Struktur des Polymeren geht aus seinem IR-Spektrum nach polarographischer Reduktion (in Dimethylformamid) der Disulfid-Gruppen ($\nu \text{ S—S} = 400\text{—}500 \text{ cm}^{-1}$ ^[3]) zu Sulfid-

Gruppen hervor. Die anderen Absorptionsbanden bestätigen die Anwesenheit der Carbazol- und Äthyl-Gruppen (720, 750 und 2880 cm⁻¹).

Arbeitsvorschrift

5 g *N*-Vinylcarbazol löst man in 100 ml CCl₄, leitet 3 g S₂Cl₂ ein und läßt die Mischung 12 Std. stehen. Man erhält 8 g olivgrünes Polymeres, das 1 Std. mit einer 10-proz. wäßrigen Na₂SO₃-Lösung gekocht wird. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen hinterbleiben 7.5 g braunes Pulver, Fp = 190 bis 220 °C, Löslichkeit in Dioxan: 1 g/100 ml, in Toluol: 0.5 g/100 ml.

Eingegangen am 31. Juli 1969, ergänzt am 1. September [Z 81]

[*] Dr. inż. J. Pielichowski
Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej
Blachownia Sl. k/Kędzierzyna (Polen)

[1] J. B. Conant, E. B. Hartshorn u. G. O. Richardson, J. Amer. chem. Soc. 42, 585 (1920).

[2] R. C. Fuson, C. C. Price, R. A. Bauman, O. H. Bullitt, W. R. Hatchard u. E. W. Maynert, J. org. Chemistry 11, 469 (1946).

[3] L. J. Bellamy: The Infra-red Spectra of Complex Molecules. Methuen, London 1959, S. 352.

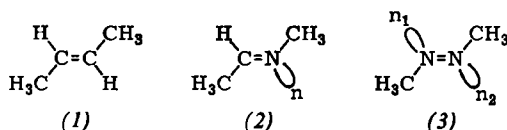
Über die Wechselwirkung der einsamen Elektronenpaare im Azomethan^[1]

Von E. Haselbach, J. A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung^[*]

Das Ausmaß der Wechselwirkung zwischen den einsamen Elektronenpaaren n₁ und n₂ der *trans*-konfigurierten Azogruppe in aromatischen und aliphatischen Azoverbindungen ist seit langem Gegenstand zahlreicher Diskussionen. Aus elektronen-spektroskopischen und theoretischen Untersuchungen wurden für die Aufspaltung der Niveaus der beiden Linearkombinationen

$$n_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (n_1 + n_2), (A_g); \quad n_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (n_1 - n_2), (B_u)$$

Werte zwischen 0 und 7 eV abgeleitet^[2]. Wir berichten nun über das Ergebnis, welches an *trans*-Azomethan (3) mit der Photoelektron-Spektroskopie^[3] erhalten wurde^[4]. Zum Vergleich haben wir die Photoelektron-Spektren von *trans*-2-Buten (1) und von *trans*-*N*-Äthyliden-methylamin (2) herangezogen.



Das π -Ionisationspotential π -IP (alle Werte beziehen sich jeweils auf die entsprechenden Bandenmaxima; vertikale Ionisation) verschiebt sich beim sukzessiven Ersatz der C- durch N-Atome nach höheren Werten: π -IP(1) = 9.11 eV; π -IP(2) = 10.66 eV; π -IP(3) = 11.84 eV. Bei (1) und (3) zeigt die entsprechende Bande eine ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur mit einer Aufspaltung von 0.17 bzw. 0.15 eV. (Charakteristische Streckschwingungsfrequenzen der nicht-ionisierten Doppelbindungen im Grundzustand: (1) C = C: 0.21 eV^[5]; (3) N = N: 0.17 eV^[6].) Die höheren σ -Ionisationspotentiale verlagern sich in der Reihe (1), (2), (3) ebenfalls nach höheren Werten, wobei der Habitus des σ -Bandenzugs im wesentlichen erhalten bleibt.

Die im Spektrum von (2) bei 9.49 eV auftretende Bande muß deshalb der Ionisation eines der einsamen Elektronen im Orbital n zugeordnet werden.

Im Spektrum von (3) liegt die erste Bande bei 8.98 eV, d. h. bei einem niedrigeren Wert als im Spektrum von (2). Dies weist bereits auf eine starke Aufspaltung der Orbitale n₊ und n₋ hin, wobei — aufgrund theoretischer Berechnungen — die genannte Bande der Ionisation aus n₊ zugeordnet wird: n₊-IP = 8.98 eV. Die Bande, die der Ionisation aus dem energetisch tiefer liegenden Orbital n₋ entspricht, findet man bei 12.3 eV. Sie fällt teilweise mit der π -Bande bei 11.84 eV zusammen, so daß das n₋-Ionisationspotential nur auf etwa ± 0.2 eV festgelegt werden kann: n₋-IP = 12.3 \pm 0.2 eV. Aus diesen Werten ergibt sich die gesuchte Aufspaltung zu

$$\Delta = n_- \text{-IP} - n_+ \text{-IP} = 3.3 \pm 0.2 \text{ eV}$$

Semi-empirische SCF-MO-Berechnungen nach dem MINDO/1-Verfahren^[7] stimmen qualitativ mit den experimentellen Ergebnissen überein, sowohl was die Zuordnung der Banden als auch was die Größenordnung der beobachteten Verschiebungen und Aufspaltungen betrifft. Im speziellen wird für (3) eine Aufspaltung Δ (berechnet) = 2.2 eV vorausgesagt, die gegenüber Änderungen des Winkels C—N=N im Bereich 110 bis 130 ° relativ unempfindlich ist.

Eingegangen am 25. August 1969 [Z 83]

[*] Dr. E. Haselbach, Dr. J. A. Hashmall, Prof. Dr. E. Heilbronner und Dipl.-Chem. V. Hornung
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)

[1] 4. Mitteilung über Anwendungen der Photoelektron-Spektroskopie. Diese Arbeit ist Teil des Projekts 4651 des Schweizerischen Nationalfonds. — 3. Mitteilung: P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner u. V. Hornung, Tetrahedron Letters 1969, 4025.

[2] Vgl. z. B.: H. H. Jaffé, Si-Jung Yeh u. R. W. Gardner, J. molecular Spectroscopy 2, 120 (1958); R. Hochstrasser u. S. Lower, J. chem. Physics 35, 3505 (1962); G. Kortüm u. H. Rau, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 976 (1964); M. B. Robin, R. R. Hart u. N. A. Kuebler, J. Amer. chem. Soc. 89, 1564 (1967); M. B. Robin u. W. T. Simpson, J. chem. Physics 36, 580 (1962).

[3] D. W. Turner, Proc. Roy. Soc. (London) A 307, 15 (1968).

[4] Die Photoelektron-Spektren wurden auf einem modifizierten Gerät der Fa. Perkin-Elmer Ltd. (Beaconsfield, England) aufgenommen.

[5] K. Nakanishi: Infrared Absorption Spectroscopy. Holden Day, San Francisco 1962, S. 24.

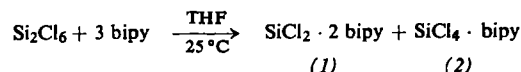
[6] E. J. Blau, B. F. Hochhelmer u. H. J. Unger, J. chem. Physics 34, 1061 (1961).

[7] M. J. S. Dewar: The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. McGraw Hill, New York 1969, S. 447.

Bildung eines Silylenkomplexes beim base-katalysierten Zerfall des Hexachlordisilans

Von D. Kummer und H. Köster^[*]

Aus Hexachlordisilan und 2,2'-Bipyridyl (bipy) entsteht in Pentan ein gelblich-weißes, stabiles 1 : 1-Addukt^[1,2], während in Tetrahydrofuran (THF) schon bei 25 °C rasch Grünfärbung eintritt^[1]. Wir konnten bei der Untersuchung dieser Reaktion jetzt durch Umsetzung von Si₂Cl₆ und bipy im Molverhältnis 1 : 3 SiCl₂ · 2 bipy (1) isolieren. Damit ist erstmalig der direkte Nachweis einer base-katalysierten Disproportionierung von Si₂Cl₆ gelungen, die über eine SiCl₂-Zwischenstufe verläuft (vgl. dazu^[3]).



Beide Reaktionsprodukte bilden sich quantitativ und fallen als grüner Niederschlag aus. Bei anderen Molverhältnissen von Si₂Cl₆ und bipy (1 : 1 bis 1 : 3) entsteht in jedem Fall jeweils 1 mol (2) pro mol Si₂Cl₆, da es schwerlöslicher als (1) ist, z. B.: