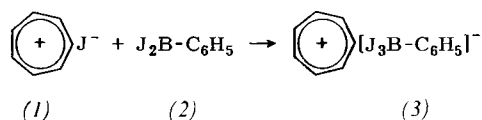


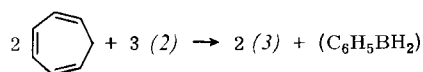
### Tropylium-trijodophenylborat<sup>[1]</sup>

Von *Walter Siebert*<sup>[\*]</sup>

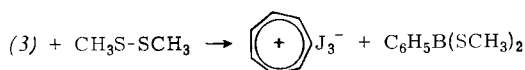
Obwohl das Jodid-Ion eine ziemlich schwache Lewis-Base ist, reagiert es bei Anwesenheit des stabilisierenden Tritylkations mit Trijodboran zum Tetrajodborat-Ion<sup>[2]</sup>. Wir konnten jetzt das erste monosubstituierte Komplexanion  $[R-BJ_3]^-$  durch Umsetzung von Tropylium-jodid (1) mit der im Vergleich zu  $BJ_3$  schwächeren Lewis-Säure Dijodphenylboran (2) erzeugen.



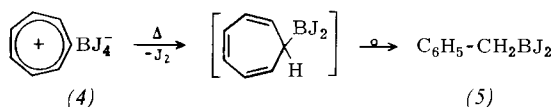
Besser läßt sich Tropylium-trijodophenylborat (3) aus Cycloheptatrien und (2) durch Hydrid-Übertragung vom Kohlenstoff zum Bor in 71-proz. Ausbeute erhalten, wobei als Nebenprodukt das infolge Hydroborierungsreaktionen nicht faßbare Phenylboran angenommen wird.



(3) hat ebenso wie das aus  $C_7H_8$  und  $BJ_3$  dargestellte Tropylium-tetrajodborat (4)<sup>12</sup> eine leuchtend gelbe Farbe, die an feuchter Luft rasch nach Braun umschlägt. Die für B–J-Verbindungen charakteristische Ätherspaltung führt bei (3) zu (1), Äthyljodid und Diäthoxyphenylboran. Mit Dimethylthiofuran reagieren sowohl (3) als auch (4) in einer Redox-Reaktion zu braunem Tropylium-trijodid und Dimethylthiophenylboran bzw. zu Tropylium-trijodid, Trimethylthioboran und Jod.



Wir nehmen an, daß das Disulfan nicht am  $sp^3$ -hybridisierten Boratom in (3) bzw. (4), sondern an den sich im Gleichgewicht mit (3) bzw. (4) befindenden  $sp^2$ -hybridisierten Ausgangskomponenten (2) bzw.  $BJ_3$  angreift. Bei den Umsetzungen ließ sich keine Bildung von Methylthioboraten nachweisen. Thermisch zerfällt (3) hauptsächlich in (1) und (2), jedoch tritt auch eine intramolekulare Redox-Reaktion unter Jodbildung auf. Eine analoge Halogeneliminierung wird beim Erhitzen von Tropylium-tetrachlorborat beobachtet, die in 31-proz. Ausbeute zu Benzoldichlorboran führt<sup>[3]</sup>. Obwohl Jod wegen seines geringeren Redox-Potentials eine wesentlich günstigere Abgangsgruppe als Chlor sein sollte, kann die Abspaltung von Jod aus (4) mit nachfolgender Ringkontraktion bisher nicht präparativ zur Darstellung des erstmals von Paetzold<sup>[4]</sup> synthetisierten Benzoldijodborans (5) herangezogen werden, da die Ausbeute unter 10 % bleibt.



Für das Vorliegen des Trijodphenylborats sprechen die Elementaranalyse, die Redox-Reaktion und die Ätherspaltung sowie das IR-Spektrum<sup>[5]</sup>, das für (3) eine breite νBJ-Bande bei 534 cm<sup>-1</sup> aufweist, die gegenüber νBJ = 517 cm<sup>-1</sup> von NH<sub>4</sub>B<sub>4</sub><sup>-</sup><sup>[6]</sup> geringfügig nach höherer Frequenz verschoben ist.

**Arbeitsvorschrift:**

Die Umsetzungen müssen wegen der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der Reaktanden und Produkte unter N<sub>2</sub>-Schutzgas durchgeführt werden.

a) Zu 0.51 g (3.2 mmol) (1) in 100 ml Methylenchlorid werden unter intensivem Rühren 1.4 g (4.1 mmol) (2) getropft. Die Suspension hellt sich auf, dabei geht rotes (1) vollständig in Lösung. Die sich nach einigen Minuten abscheidenden gelben Kristalle von (3) werden mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet: Ausbeute 0.8 g (62.1 % bez. auf (1));  $\text{Fp} = 121^\circ$  (Zers.).

b) Zu 8.87 g (26.0 mmol) (2) in 100 ml Methylenchlorid werden 7.38 g (80.2 mmol)  $C_7H_8$  getropft. Es bildet sich sofort ein gelber Niederschlag, der nach 12 Stdn. isoliert wird. Ausbeute 6.9 g (71.1 % bez. auf (2)).

Eingegangen am 29. Mai 1970 [Z 240]

[\*] Dr. W. Siebert

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] 8. Mitteilung über Redox-Untersuchungen an Jodboranen.  
— 7. Mitteilung: W. Siebert, Chem. Ber. 103, 2308 (1970).

[2] K. M. Harmon u. F. E. Cummings, J. Amer. chem. Soc. 87, 539 (1965).

[3] F. Joy, M. F. Lappert u. B. Prokai, J. organometallic Chem. 5, 506 (1966).

[4] P. I. Paetzold, persönliche Mitteilung.

[5] Perkin-Elmer 337; Nujol-Suspension.

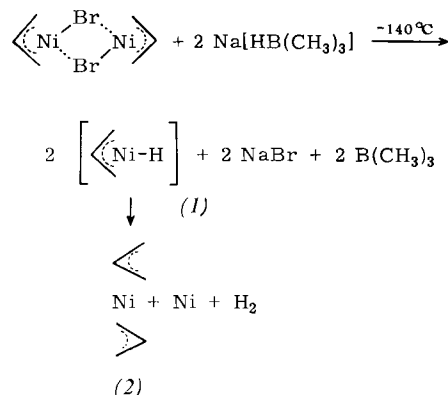
[6] T. C. Waddington u. J. A. White, Proc. chem. Soc. (London) 1960, 315.

## $\pi$ -Allylhydridonickel-Verbindungen<sup>[1]</sup>

Von *Helmut Bönnemann*<sup>[\*]</sup>

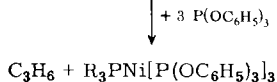
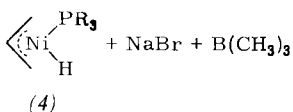
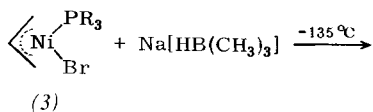
Das thermisch labile  $\pi$ -Allylmethylnickel<sup>[2]</sup> zerfällt oberhalb  $-80^\circ\text{C}$  unter Ligandenaustausch, wobei überwiegend das *trans*-Isomere des Bis( $\pi$ -allyl)nickels entsteht<sup>[3]</sup>.

Der entsprechende, nicht durch weitere Liganden stabilisierte  $\pi$ -Allyl-hydrido-Komplex des Nickels (1) unterliegt solcher Disproportionierung bereits bei extrem tiefer Temperatur. So ergibt die Umsetzung von  $\pi$ -Allylbromonickel mit  $\text{Na}[\text{HB}(\text{CH}_3)_3]$  [4] bei  $-140^\circ\text{C}$  Bis( $\pi$ -allyl)nickel, das nach dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum [5] zu 94 % aus dem *trans*-Isomeren (2) besteht.



Geht man jedoch von den 1:1-Addukten (3) von Phosphinen mit  $\pi$ -Allylbromonickel aus, so erhält man mit  $\text{Na}[\text{HB}(\text{CH}_3)_3]$  bei  $-130^\circ\text{C}$  die rotbraunen, kristallisierten  $\pi$ -Allylhydridonickel-Verbindungen (4), die mit Triphenylphosphit im Über-

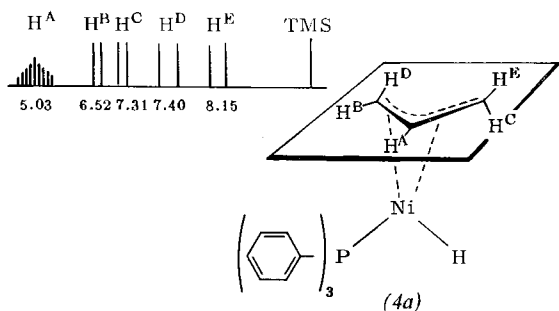
schoß unter Übertragung des am Nickel gebundenen Wasserstoffs auf die  $\pi$ -Allylgruppe und Abspaltung von Propen reagieren.



(3a), (4a), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

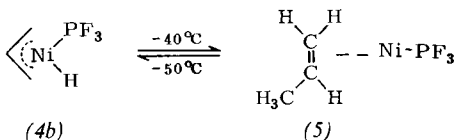
(3b), (4b), R = F

Die Triphenylphosphin-Additionsverbindung (4a) ist bis  $-30^\circ\text{C}$  stabil. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum<sup>[5]</sup> erkennt man, daß die *syn*- und *anti*-Protonen nicht paarweise äquivalent sind, was für eine tetragonal-planare Anordnung der Liganden spricht. Das am Nickel gebundene H-Atom ergibt im Meßbereich bis  $\tau = 15$  kein Resonanzsignal.



Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum<sup>[5]</sup> des Trifluorophosphin-Addukts (4b) zeigt eine bemerkenswerte Temperaturabhängigkeit. Bei  $-75^\circ\text{C}$  erscheinen die charakteristischen Signale einer symmetrisch angeordneten  $\pi$ -Allylgruppe bei  $\tau = 5.30$  (*meso*), 7.27 (*syn*) und 8.50 (*anti*). Erwärmt man die Probe einige Stunden auf  $-40^\circ\text{C}$ , so treten im Spektrum drei weitere Signale (Multiplett,  $\tau = 4.15$ ; Doppel-Dublett, zentriert bei  $\tau = 4.85$ ; Dublett,  $\tau = 8.43$ ) im Intensitätsverhältnis 1:2:3 auf, die einem komplexgebundenen Propen zugeordnet werden können. Beim erneuten Abkühlen auf  $-50^\circ\text{C}$  erweist sich dieser Vorgang als reversibel.

Demnach liegt ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen der  $\pi$ -Allylhydridonickel-Verbindung (4b) und einem Propen-Ni<sup>0</sup>-Komplex (5) vor.



Dieser Befund ist ein erster direkter Nachweis für den sogenannten „ $\pi$ -Allyl-Mechanismus“ der Olefinisomerisierung an einem Übergangsmetall<sup>[6]</sup>, der unter 1,3-Wasserstoffverschiebung ablaufen soll: Bei  $-40^\circ\text{C}$  geht das am Nickel gebundene Wasserstoffatom auf die  $\pi$ -Allylgruppe über, während bei tieferer Temperatur allylständige C—H-Bindungen des Olefins vom Nickel-Ligand-System unter Zurückbildung der  $\pi$ -Allylgruppe gespalten werden. Ersetzt man (4b) durch die entsprechende  $\pi$ -Allyldeuteridonickel-Verbindung, so läßt sich

$^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch nachweisen, daß ausschließlich die C-1- bzw. C-3-Atome des Propens in (5) deuteriert werden.

Eingegangen am 8. Juni 1970 [Z 244]

[\*] Dr. H. Bönemann

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[1] Vorgetragen auf dem „Symposium on Structure and Reactivity of Complexes of Transition Metals in Low Valence States“ in Sheffield, August 1969.

[2] B. Bogdanović, H. Bönemann u. G. Wilke, Angew. Chem. 78, 591 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 582 (1966).

[3] H. Bönemann, B. Bogdanović u. G. Wilke, Angew. Chem. 79, 817 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 804 (1967).

[4] P. Binger, G. Benedikt, G. Rotermond u. R. Köster, Liebigs Ann. Chem. 717, 21 (1968). Herrn Dr. Binger danke ich für den Hinweis auf Alkalimetalltrialkylhydridoborate als spezielle Hydridüberträger; vgl. auch: K. Jonas u. G. Wilke, Angew. Chem. 82, 295 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 312 (1970).

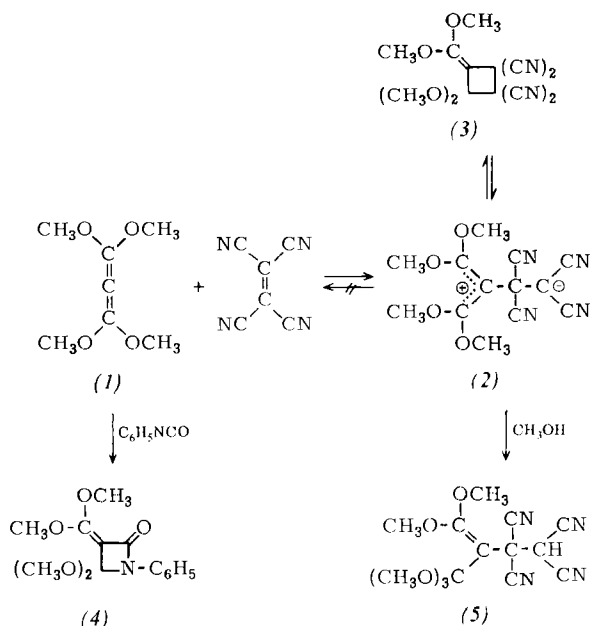
[5] Herrn Dr. E. G. Hoffmann und seinen Mitarbeitern danke ich für die Aufnahme und Interpretation der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren.

[6] E. Ochiai, Coord. Chem. Rev. 3, 49 (1968); R. E. Rinehart u. J. S. Lasky, J. Amer. chem. Soc. 86, 2516 (1964); J. K. Nicholson u. B. L. Shaw, Tetrahedron Letters 1965, 3533.

## Das Addukt aus Tetramethoxy-allylen und Tetracyan-äthylen

Von R. W. Hoffmann und W. Schäfer<sup>[\*]</sup>

Wir berichten über eine zweistufige (2 + 2)-Cycloaddition, deren zweiter Schritt bei Raumtemperatur reversibel ist<sup>[1]</sup>: Beim Vereinigen toluolischer Lösungen von Tetramethoxy-allylen (1)<sup>[2]</sup> und Tetracyan-äthylen verschwand sofort die Farbe des Charge-transfer-Komplexes aus Toluol und Tetracyan-äthylen. Allmählich schieden sich in 93-proz. Ausbeute farblose Kristalle eines zersetzlichen 1:1-Adduktes vom Zers.-P. 105–110 $^\circ\text{C}$  ab, das im NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) nur ein Singulett bei  $\tau = 6.23$  zeigte. Dies ist prima facie kaum mit der Struktur (3) vereinbar, die z. B. der des (2 + 2)-Cycloadduktes (4) von (1) an Phenylisocyanat entspricht<sup>[3]</sup>. Andererseits dürfte ebensowenig der 1,4-Dipol (2) vorliegen, da das Tetramethoxy-allyl-Kation ein Resonanzsignal bei  $\tau = 5.75$  aufweist<sup>[4]</sup>.



Daß es sich hier um ein dynamisches Phänomen handelt, zeigte sich aus den NMR-Spektren beim Abkühlen einer CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung: Unterhalb  $-50^\circ\text{C}$  verbreiterte sich das Si-