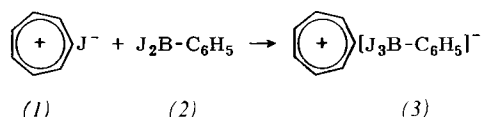


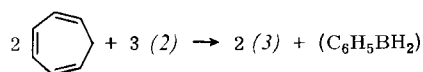
Tropylium-trijodophenylborat^[1]

Von *Walter Siebert* [*]

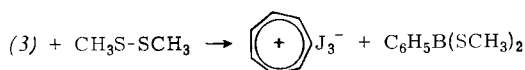
Obwohl das Jodid-Ion eine ziemlich schwache Lewis-Base ist, reagiert es bei Anwesenheit des stabilisierenden Tritylkations mit Trijodboran zum Tetrajodborat-Ion^[2]. Wir konnten jetzt das erste monosubstituierte Komplexanion $[R-BJ_3]^-$ durch Umsetzung von Tropylium-jodid (1) mit der im Vergleich zu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



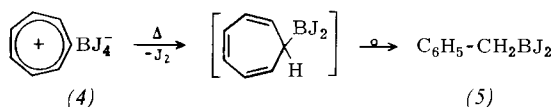
Besser läßt sich Tropylium-trijodophenylborat (3) aus Cycloheptatrien und (2) durch Hydrid-Übertragung vom Kohlenstoff zum Bor in 71-proz. Ausbeute erhalten, wobei als Nebenprodukt das infolge Hydroborierungsreaktionen nicht faßbare Phenylboran angenommen wird.



(3) hat ebenso wie das aus C_7H_8 und BJ_3 dargestellte Tropylium-tetrajodborat (4)¹² 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 Benzylchlorboran führt^[3]. 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^[4] synthetisierten Benzylidjodborans (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^[5], das für (3) eine breite νBJ-Bande bei 534 cm⁻¹ aufweist, die gegenüber νBJ = 517 cm⁻¹ von NH₄B₄⁻^[6] geringfügig nach höherer Frequenz verschoben ist.

Arbeitsvorschrift:

Die Umsetzungen müssen wegen der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der Reaktanden und Produkte unter N₂-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 CH_2Cl_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.

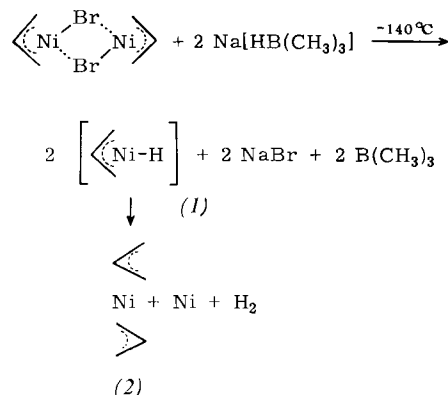
[6] T. C. Waddington u. J. A. White, Proc. chem. Soc. (London) 1960, 315.

π -Allylhydridonickel-Verbindungen^[1]

Von *Helmut Bönnemann*^[*]

Das thermisch labile π -Allylmethylnickel^[2] zerfällt oberhalb -80°C unter Ligandenaustausch, wobei überwiegend das *trans*-Isomere des Bis(π -allyl)nickels entsteht^[3].

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



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