

Verb. Fp (°C)	NMR (τ)								UV [d] λ _{max} (nm; ε)
	HA	HA'	HB	HB'	HC	HC'	HD	HD'	
(5a) 112–114 (Zers.)	6.49 (2, M) [a] J _{AB} ca. 3 Hz		7.43 (1, M) J _{BC} = 2.5 Hz J _{BD} = 8.0 Hz	2.44 (1, M)	4.85 (1, M) J _{CD} = 17.5 Hz		5.31 (1, M)		322 (180) 232 (5900)
(6a) 135–136 (Zers.)	6.63 (2, M) [a] J _{AA'} = 3.8 Hz J _{AB} = J _{A'B'} = 4.6 Hz		7.10 (2, M) J _{BB'} ≤ 0.1 Hz J _{AB'} = J _{A'B} = -0.2 Hz		5.03 (2, M) J _{CD} = J _{C'D'} = 17.0 Hz J _{BC} = J _{B'C'} = 8.0 Hz		5.53 (2, M) J _{BD} = J _{B'D'} = 5.5 Hz		321 (360)
(6b) 116 (Zers.)	6.65 (2, M) [a] J _{AA'} = 6.7 Hz J _{AB} = J _{A'B'} = 6.3 Hz		7.30 (2, M) J _{BB'} ≤ 0.1 Hz J _{AB'} = J _{A'B} = -0.3 Hz		5.25 (2, M) J _{CD} = J _{C'D'} = 17.0 Hz J _{BC} = J _{B'C'} = 7.5 Hz		5.85 (2, M) J _{BD} = J _{B'D'} = 5.5 Hz		322 (400) 272 (510) 262 (740) 254 (680)
(7a)	6.77 (1, M) J _{AA'} = 3.6 Hz J _{AB} = 4.1 Hz	7.10 (1, M) [b] J _{A'B'} = 3.7 Hz	8.30 (1, M) J _{BD} = 5.7 Hz J _{BC} = 9.3 Hz	3.03 (1, D)	8.00 (1, M) J _{CD} = 3.2 Hz		9.33 (1, M)		
(8a) 68–69	6.77 (2, M) [b]		7.0 (2, M)		8.2 (2, M) 9.1 (2, M)				239 (4900)
(8b) 118.5–119	6.60 (2, M) [a]		6.9 (2, M)		8.15 (2, M) 9.0 (2, M)				273 (950) 267 (1220) 261 (1610) ε ₂₄₅ = 3800
(9a) 82–83	ca. 6.3 J _{AA'} = 3.6 Hz	6.88 (1, D) [c]	HB + HC Me 8.0–8.2 (2, M) 7.77 (3, S)				9.33 (1, M)		
(9b) 134	6.53 (1, M) J _{AA'} = 6.5 Hz	6.98 (1, D) [c]	HB + HC Me 7.9–8.3 (2, M) 8.02 (3, S)				9.25 (1, M)		
(10a) [e] 76.5–77	6.57 (2, M) [c] J _{AA'} = 4.1 Hz J _{AB} = J _{A'B'} = 4.9 Hz		8.30 (2, M) J _{BB'} ≤ 0.1 Hz J _{AB'} = J _{A'B} = -0.2 Hz		8.80 (2, M) J _{CD} = J _{C'D'} = 5.2 Hz J _{BC} = J _{B'C'} = 9.8 Hz		9.65 (2, M) J _{BD} = J _{B'D'} = 5.9 Hz		ε ₂₂₉ = 200
(10b) [f] 111–112	6.65 (2, M) [a] J _{AA'} = 7.6 Hz J _{AB} = J _{A'B'} = 6.4 Hz		8.25 (2, M) J _{BB'} ≤ 0.1 Hz J _{AB'} = J _{A'B} = -0.2 Hz		8.75 (2, M) J _{CD} = J _{C'D'} = 5.6 Hz J _{BC} = J _{B'C'} = 9.8 Hz		9.63 (2, M) J _{BD} = J _{B'D'} = 6.3 Hz		273 (1000) 267 (1000)
(11a) 51.5–52	6.6–7.0 (2, M) [c] J _{AA'} = 4.1 Hz		8.0–8.6 (4, M) J _{AB} = 4.9 Hz J _{A'B'} = 1.4 Hz J _{BB'} ≤ 0.1 Hz	J _{AB'} = 0.8 Hz J _{A'B} ≤ 0.1 Hz	J _{BC} = 9.6 Hz J _{B'C'} = 9.1 Hz		9.20 (1, M) J _{CD} = 3.7 Hz J _{BD} = 5.7 Hz	8.90 (1, M) J _{C'D'} = 3.8 Hz J _{B'D'} = 6.4 Hz	ε ₂₃₀ = 250

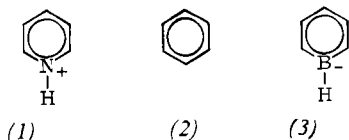
[a] In CDCl₃. [b] In C₆H₆. [c] In CCl₄. [d] In CH₃OH. [e] Molekülion bei m/e = 238. [f] Molekülion bei m/e = 391.

Eingegangen am 6. August 1970 [Z 256]

Ein neuartiger aromatischer Bor-Heterocyclus als Ligand in einem Übergangsmetall-π-Komplex^[**]

Von Gerhard E. Herberich, Georg Greiß und Horst F. Heil^[*]

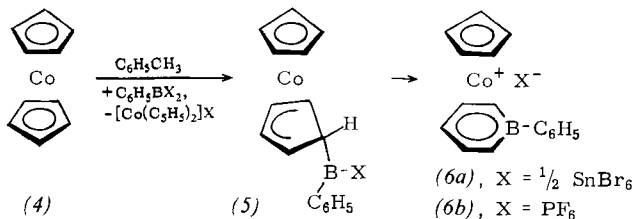
Das mit dem Pyridinium-Ion (1) und dem Benzol (2) isoelektronische Hydridoborinat-Ion (3) ist nicht bekannt.



Wir haben nun, ausgehend von Bis(cyclopentadienyl)kobalt (4) und Borhalogeniden oder Organoborhalogeniden, erstmals Übergangsmetall-π-Komplexe mit Liganden des Typs (3) synthetisiert.

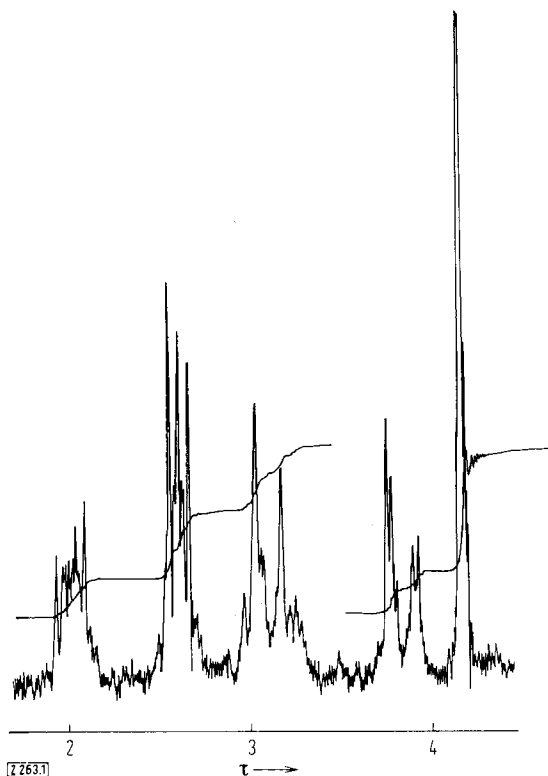
In Analogie zu vorangegangenen Arbeiten über die Reaktion von (4) mit organischen Halogeniden^[1,2] und über die Ringerweiterung der 5-*exo*-Halogenmethyl-Derivate des Cyclopentadien-cyclopentadienyl-kobalts^[3,4] könnte man

für die Reaktion von (4) mit Borhalogeniden und Organoborhalogeniden ein Reaktionsschema erwarten, wie es hier für das Beispiel des Phenylbordibromids (mit X = Br) angegeben wird:



Tatsächlich reagiert (4) bei -50 °C in Toluol mit Phenylbordibromid^[5] zu Bis(cyclopentadienyl)kobalt-bromid und einer roten, zersetzlichen Lösung^[6], aus der durch Halogenid-Acceptoren bei Raumtemperatur Salze (6) abgeschieden werden. Mit SnBr₄ erhält man so das Hexabromostannat (6a), das sich durch Hydrolyse und Fällung mit NH₄PF₆-Lösung in das Hexafluorophosphat (6b) (luftbeständige, orangerote Nadeln, Fp = 139 °C) überführen läßt.

Das ¹H-NMR-Spektrum (Abb.) von (6b) (in CD₃COCD₃, gemessen gegen internes TMS bei 60 MHz und 30 °C) besteht aus dem Singulett des Cyclopentadienyl-Rings bei τ = 4.16, zwei Multipletts der Phenylgruppe bei τ = 2.0 und 2.6 sowie zwei Multipletts der übrigen fünf Protonen



bei $\tau = 3.1$ und 3.83 . Diese letzten Signale erscheinen in einem bemerkenswert engen Bereich von weniger als 0.8 ppm und bei noch tieferem Feld als das Signal des C_5H_5 -Rings. Das ^{11}B -NMR-Spektrum^[7] (in CD_3COCD_3 , gemessen gegen externes $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ bei 100 MHz und Raumtemperatur) zeigt ein Singulett bei $\delta = -23.3$ ppm.

[*] Doz. Dr. G. E. Herberich, Dipl.-Chem. G. Greiß und Dipl.-Chem. H. F. Heil
Anorganisch-chemisches Laboratorium der
Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] S. Katz, J. F. Weiher u. A. F. Voigt, J. Amer. Chem. Soc. 80, 6459 (1958); M. L. H. Green, L. Pratt u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1959, 3753.

[2] G. E. Herberich u. E. Bauer, J. Organometal. Chem. 16, 301 (1969); G. E. Herberich, E. Bauer u. J. Schwarzer, *ibid.* 17, 445 (1969).

[3] G. E. Herberich u. J. Schwarzer, Angew. Chem. 81, 153 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 143 (1969).

[4] G. E. Herberich u. J. Schwarzer, Chem. Ber. 103, 2016 (1970); G. E. Herberich, G. Greiß u. H. F. Heil, J. Organometal. Chem. 22, 723 (1970).

[5] H. Nöth u. H. Vahrenkamp, J. Organometal. Chem. 11, 399 (1968).

[6] Vermutlich des Zwischenprodukts (5), das jedoch wegen seiner extremen Empfindlichkeit noch nicht isoliert werden konnte.

[7] Messungen von Dipl.-Chem. Schmidt-Sudhoff, Universität München. Herrn Prof. Dr. H. Nöth danken wir für wertvolle Ratschläge.

[8] Direkte Beweise hierfür soll die Röntgenstrukturanalyse erbringen. Messungen an $Co(C_5H_5BOCH_3)_2$ sind im Gange; G. Huttner u. B. Krieg, noch unveröffentlicht.

[9] Vgl.: M. L. Maddox, S. L. Stafford u. H. D. Kaesz, Advan. Organometal. Chem. 3, 1 (1965); J. W. Emsley, J. Feeney u. L. H. Sutcliffe: High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Bd. 2. Pergamon Press, London 1968.

[10] P. H. Bird u. M. R. Churchill, Chem. Commun. 1967, 777; M. R. Churchill u. F. R. Scholer, Inorg. Chem. 8, 1950 (1969).

[11] Für eine solche Struktur mit dreibindigem Bor wäre eine ^{11}B -Resonanz bei $\delta = -50$ bis -80 ppm zu erwarten; die Signale der Dienyl-Protonen würden den weiten Bereich von $\tau = 2.5$ bis 6.0 umfassen; vgl. [3, 9].

Diese Daten weisen auf eine ebene, benzoide Sechsringsstruktur^[8] der C_5H_5B -Gruppierung im Kation von (6), in der das Boratom an einem aromatischen 6π -Elektronensystem und damit an der Bindung an das Metall voll beteiligt ist. Alternativen mit aliphatischen Protonen, B-H-Bindungen oder einer Dien-Gruppierung können außer Betracht bleiben^[9]. Auch eine nichtebene Struktur, ähnlich der Struktur von Cyclohexadienyl-Liganden^[10], bei der die Phenylborylen-Gruppe um 40 – 50° aus der Ebene der Dienyl-Kohlenstoffatome herausgeklappt wäre, ist mit den NMR-Daten nicht vereinbar^[9, 11].

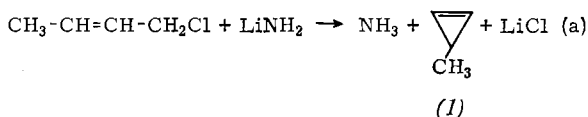
Eingegangen am 20. Juli 1970 [Z 236]

3-Methylcyclopropen aus 1-Chlor-2-butenen

Von Roland Köster, Someshwar Arora und Paul Binger[*]

Wir haben eine einfache Methode zur präparativen Gewinnung von reinem 3-Methylcyclopropen (1) in Ausbeuten bis zu ca. 35 % aus 1-Chlor-2-butenen (*cis*- und *trans*-Crotylchlorid)^[2] ausgearbeitet (vgl. [1]). (1) war aus 1-Chlor-*trans*-2-buten und Natriumamid in Tetrahydrofuran in nur ca. 2-proz. Ausbeute erhalten worden^[3].

Beim Eintropfen von Crotylchlorid^[2] in eine Suspension von Lithiumamid in siedendem Dioxan entweicht (1) in bis zu ca. 35-proz. Ausbeute und kann in 30-proz. Ausbeute und 98-proz. Reinheit (IR-^[4], Massen-, 1H -NMR-Spektren^[4]) isoliert werden. Allerdings muß man der Suspension vorher Spuren Wasser oder Lithiumhydroxid zufügen. Das nach (a) entstehende Ammoniak wird bis zu etwa 80 % frei.



Mit Natriumamid in verschiedenen Äthern erhielten wir im Gegensatz zur Reaktion mit Lithiumamid in Dioxan sehr unterschiedliche Ausbeuten an maximal 90-proz. (1) [Diäthyläther 11 % (1), Diäthylenglykoldimethyläther 21 % (1), Dioxan 34 % (1)] neben 1,3-Butadien und sehr wenig 1-Methylcyclopropen. — Kaliumamid ist für die Darstellung von (1) aus 1-Chlor-2-butenen in Dioxan nicht geeignet, da das Amid^[5] den O-Heterocyclus in der Siedehitze rasch aufspaltet.

Ein besonderer Vorteil der $LiNH_2$ -Methode ist, daß das thermisch sehr unbeständige (1) unmittelbar weitgehend rein anfällt, denn bereits das Umkondensieren von (1) um $0^\circ C$ liefert infolge exothermer Oligomerisation zahlreiche Kohlenwasserstoffe (C_4H_6)_n, die durch Kombination von Gaschromatographie und Massenspektrometrie nachgewiesen wurden: $n = 2$ (≥ 2 Isomere), $n = 3$ (≥ 6 Isomere) und $n = 4$ (≥ 7 Isomere). Dagegen erhält man beim Zutropfen einer auf $-78^\circ C$ gekühlten 3–4 m Pentanlösung von (1) zu Äthylidiboran bei $-5^\circ C$ hohe Ausbeuten an Äthyl-(2-methylcyclopropyl)boranen, deren Retentionszeiten im Gaschromatogramm mit denen der Äthyl-(*trans*-2-methylcyclopropyl)borane aus 1-Methylcyclopropen übereinstimmen^[5]. Die Oligomerisation von (1) tritt bei der Hydroborierung mit Äthylidiboran nur bis maximal 20 % ein.

Die $LiNH_2$ -Methode ist auch zur Gewinnung von 1-Methylcyclopropen aus 3-Chlor-2-methylpropen (Methallylchlorid) der Darstellung mit $NaNH_2$ in Tetrahydrofuran^[6] oder in Dioxan^[7] überlegen (ca. 40 % Ausbeute, 97-proz. Reinheit).

3-Methylcyclopropen (1)

In 6 Std. tropft man unter gutem Rühren zu 30 g (1.31 mol) $LiNH_2$ in 140 ml siedendem Dioxan mit ca. 0.6 g H_2O 118 g (1.3 mol) 1-Chlor-2-buten^[2] und leitet das Gas im Argonstrom durch 300 ml 5 N H_2SO_4 in eine auf $-78^\circ C$