

Phosphane mit geringerem Raumanspruch als L addieren sich an (1) unter Ausbildung gemischter Phosphankomplexe; z. B. ergibt so Tricyclohexylphosphan die hellrote Verbindung $\text{L}_2\text{NiP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$, die auch aus Bis(tricyclohexylphosphan)nickel und Tri-2-biphenylphosphit darstellbar ist.

Versuche, andere Bis(Ligand)nickel-Komplexe herzustellen, sind bisher erfolglos geblieben. Wir führen die Stabilität von (1) auf sterische Faktoren und insbesondere auf die Abschirmung des zentralen Nickelatoms durch die sechs *o*-Phenyl-Gruppen zurück, wie sich deutlich an Molekülmodellen erkennen läßt.

Arbeitsvorschrift:

$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (20 mmol) in Pentan wird bei -60°C zu einer Lösung von $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (5.1 mmol) und Tri-2-biphenylphosphit (10.2 mmol) in Äther (200 ml) getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Mischung 14 Std. gerührt, der orangefarbene Niederschlag abfiltriert und mit Äther gewaschen: Ausbeute $> 90\%$.

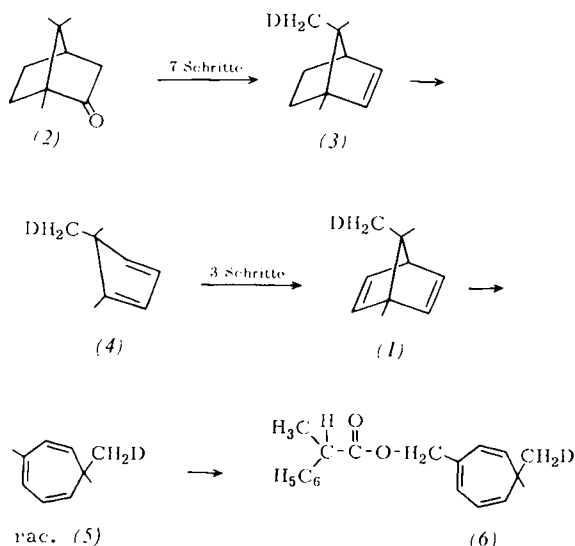
Eingegangen am 19. November 1970 [Z 312]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Chirales Bornadien: Synthese und Umlagerung

Von M. R. Willcott III und C. J. Boriak^[*]

Bornadien (1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien) wird durch Gasphasenpyrolyse bei $220\text{--}300^\circ\text{C}$ in 3,7,7-Trimethyltropiliden (3,7,7-Trimethyl-1,3,5-cycloheptatrien) und *p*-Cymol umgewandelt. Das Trimethyltropiliden bildet sich dabei in einer Reaktion erster Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstanten $k = 10^{13.94} e^{-40.6/RT} \text{ s}^{-1}$. Da sich aus diesen Parametern nichts Genaues über den Mechanismus ableiten läßt, wurde die Zersetzung des chiralen (–)-(7*R*)-8-Deuterio-bornadiens (1) untersucht. Diese chirale Verbindung ließ sich aus (+)-Campher (2) in elf Schritten in guter Gesamtausbeute gewinnen. Der Schritt in dieser Synthese, bei dem eine Racemisierung am wahrscheinlichsten schien – die Umwandlung von [D]-Bornylen (3) in [D]-1,5,5-Trimethylcyclopentadien (4) – wurde anhand des Auftretens von Deuterium in der allylischen Methylgruppe verfolgt. In einem späteren Stadium der Synthese wurde die optische Reinheit des [D]-Bornadiens (1) NMR-spektroskopisch durch Intensitätsvergleich der Signale der CH_3 - und CH_2D -Gruppen ermittelt. Das erhaltene [D]-Bornadien war demnach zu 82% enantiomerenrein.



Die Gasphasenpyrolyse dieses [D]-Bornadiens führte zu einem [D]-Trimethyltropiliden (5) von unbekannter optischer Reinheit. Nach mehreren erfolglosen Versuchen, seine optische Reinheit festzustellen, fanden wir, daß es sich in den Ester (6) der optisch reinen Hydratropasäure umwandeln läßt, in dem

die beiden 7-Methylgruppen diastereotop sind. Die Bestimmung des Deuteriumgehaltes der Methylgruppen aus jeder der Methylresonanzen erlaubte uns den Schluß, daß das [D]-Trimethyltropiliden (5) racemisch ist.

Die Umlagerung muß entweder über einen symmetrischen Übergangszustand oder eine symmetrische, energiereiche Zwischenstufe verlaufen. Möglicherweise kann man das *p*-Cymol zur Entscheidung zwischen diesen Alternativen heranziehen.

[GDCh-Ortsverband Marburg, am 4. Dezember 1970]

[VB 262]

Die Beeinflussung der Massenspektren von Organometallkomplexen durch die Art des gebundenen Metallions

Von Herbert Budzikiewicz^[*]

Das Fragmentierungsverhalten analoger organischer Verbindungen, die sich nur durch die Natur eines Heteroatoms unterscheiden, wird von eben diesem Heteroatom beeinflusst. Ähnlich differieren auch die Abbaureaktionen von Organometallkomplexen und unkomplexierten Liganden. Das Verhalten im Massenspektrometer hängt u. U. auch von der Art des gebundenen Metalls ab. Hierfür wird eine Reihe von Faktoren verantwortlich gemacht, wie

- a) Art der Bindung (bei Metallocenen),
- b) Lokalisierung der Ladung im Molekül-Ion am Liganden oder am Metall (bei Benzoltricarbonyl-chrom-Derivaten und Pentandionaten),
- c) mögliche Wertigkeitsänderung des gebundenen Metalls (bei Pentandionaten),
- d) sterische Faktoren.

Zur Untersuchung der Bedeutung dieser Faktoren wurden Porphyrinkomplexe sowie Modellverbindungen herangezogen. Einfach substituierte Porphinderivate fragmentieren – sowohl von M^+ als auch von M^{2+} ausgehend – bevorzugt so, daß Tochter-Ionen mit gerader Anzahl Elektronen entstehen. Diese Zerfallsweise bleibt auch bei allen untersuchten Metallkomplexen erhalten, was darauf schließen läßt, daß die positive Ladung und damit die Radikalstelle im Molekül-Ion durch das π -System des Aromaten und nicht durch das komplexierte Metall stabilisiert wird, so daß auch mögliche Wertigkeitsänderungen keinen wesentlichen Beitrag liefern können. Dies bestätigt auch der Befund, daß das Fragmentierungsverhalten der analog gebauten Metallkomplexe des 2-Butyl-8-hydroxychinolins, das sich durch ein weniger ausgedehntes π -System vom

[*] Prof. Dr. M. R. Willcott und Dr. C. J. Boriak
Universität Houston, Texas 77004 (USA)
z. Z. Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Postfach 6380

[*] Prof. Dr. H. Budzikiewicz
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln, Zulpicher Straße 47