

- [95] E. Lindner, U. Kunze, G. Ritter u. A. Haag, J. Organometal. Chem. 24, 119 (1970).
- [96] W. P. Neumann: Die organische Chemie des Zinns, N. F. Nr. 63, S. 7. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1967.
- [97] E. Lindner u. U. Kunze, J. Organometal. Chem. 23, C 53 (1970).
- [98] E. Lindner, U. Kunze, G. Vitzthum, G. Ritter u. A. Haag, J. Organometal. Chem. 24, 131 (1970).
- [99] J. D. Donaldson, J. F. Knifton u. S. D. Ross, Spectrochim. Acta 20, 847 (1964); 21, 275 (1965).
- [100] J. D. Donaldson u. A. Jelen, J. Chem. Soc. A 1968, 1448.
- [101] G. Vitzthum, U. Kunze u. E. Lindner, J. Organometal. Chem. 21, P 38 (1970).
- [102] M. Pang u. E. I. Becker, J. Org. Chem. 29, 1948 (1964).
- [103] B. C. Smith u. G. H. Smith, J. Chem. Soc. 1965, 5516.
- [104] E. Fluck u. H. Binder, Angew. Chem. 77, 381 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 359 (1965); Z. Anorg. Allg. Chem. 354, 139 (1967).
- [105] J. D. Loudon, J. Chem. Soc. 1933, 823.
- [106] J. D. Loudon, J. Chem. Soc. 1937, 391.
- [107] C. W. Blomstrand, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 3, 957 (1870).
- [108] R. Otto u. J. Tröger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24, 1125 (1891).
- [109] I. M. Dawson, A. McL. Mathieson u. J. M. Robertson, J. Chem. Soc. 1948, 322.
- [110] A. McL. Mathieson u. J. M. Robertson, J. Chem. Soc. 1949, 724.
- [111] L. G. S. Brooker, R. Child u. S. Smiles, J. Chem. Soc. 1927, 1384.
- [112] O. Foss, Acta Chem. Scand. 4, 1499 (1950).
- [113] O. Foss, Acta Chem. Scand. 5, 967 (1951).
- [114] O. Foss, Acta Chem. Scand. 6, 508 (1952).
- [115] O. Foss u. O. H. Mörch, Acta Chem. Scand. 8, 1172 (1954).
- [116] R. B. King, Advan. Organometal. Chem. 2, 229 (1964); vgl. zit. Lit.
- [117] M. J. Mays u. R. N. F. Simpson, J. Chem. Soc. A 1967, 1936.
- [118] G. B. Deacon u. P. W. Felder, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 4, 645 (1968).
- [119] M. F. Farona u. A. Wojcicki, Inorg. Chem. 4, 1402 (1965).
- [120] F. A. Hartman u. A. Wojcicki, Inorg. Chim. Acta 2, 351 (1968).
- [121] R. J. Angelici u. J. R. Graham, Inorg. Chem. 6, 988 (1967).
- [122] E. Lindner, I.-P. Lorenz u. G. Vitzthum, Angew. Chem. 83, 213 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 193 (1971).
- [122a] E. Lindner u. I.-P. Lorenz, unveröffentlicht.
- [123] E. Lindner u. G. Vitzthum, Angew. Chem. 82, 322 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 308 (1970).
- [124] C. W. Dudley u. C. Oldham, Inorg. Chim. Acta 3, 3 (1969).
- [125] H. Bredereck, DBP 1110868 (1962), Heraeus GmbH u. Degussa; Chem. Abstr. 55, 26526a (1961).
- [126] J. Szita, H. Marzolph u. O. Unger, DAS 1301088 (1969), Farbenfabriken Bayer AG.
- [127] H. Logemann, E. Ross u. C. Süling, US-Pat. 3436364 (1969), Farbenfabriken Bayer AG; vgl. auch: H. Logemann, R. Schmitz-Josten, E. Ross u. C. Süling, DAS 1268382 (1968); H. Logemann u. R. Schmitz-Josten, DAS 1268383 (1968).
- [128] W. D. Stewart, US-Pat. 2632698 (1953); B. F. Goodrich Co.; Chem. Abstr. 47, 7153a (1953).

ZUSCHRIFTEN

Enthalogenierung von α -Halogenketonen über α -Oxocarboniumionen zu stabilen Oxoniumsalzen

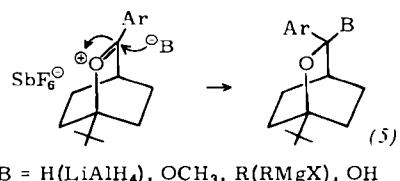
Von Jean Pierre Bégué und Micheline Charpentier-Morize^[*]

Die Beteiligung von α -Oxocarboniumionen an mehreren Reaktionen^[1] – darunter der Enthalogenierung von α -Halogenketonen^[2] – wurde erst kürzlich vermutet. Wir konnten das intermediäre Auftreten dieser sehr reaktiven Ionen jetzt nachweisen.

Die Ketone (1) [jeweils die beiden Stereoisomeren der Reihen a und b] wurden mit AgSbF_6 ^[3] umgesetzt. Beide Epimeren von (1) ergaben das gleiche kristalline, bei

Raumtemperatur stabile Salz (3). Seine Struktur wurde aus Spektren und Reaktionen abgeleitet. [IR von (3a) und (3b): $\nu\text{C=O} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ ^[4]; NMR (CDCl_3), (3a): $\delta = 7.1\text{--}8.5$ (5 aromat. H); 4.4 (1H); 1.8–2.6 (4 CH_2); 1.2 (C_4H_9); (3b): 7.17, 8.37 (4 aromat. H/AB-System), $J_{\text{AB}} = 9 \text{ Hz}$; 4.15 (1H); 4.04 (OCH_3); 1.75–2.5 (4 CH_2); 1.19 (C_4H_9)]. Vergleichbare Oxoniumionen^[5] haben ähnliche Spektren.

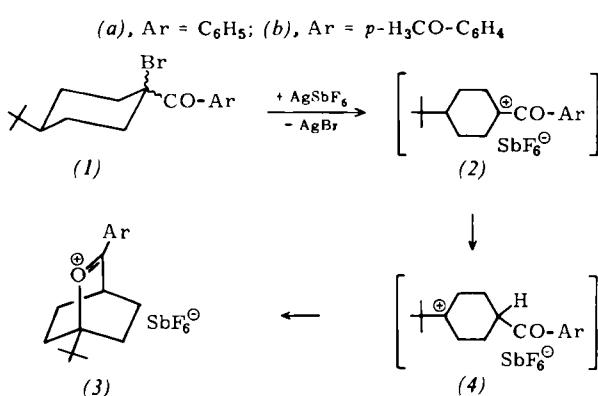
Die Entstehung der 3-Aryl-1-tert.-butyl-2-oxoniabicyclo[2.2.2]oct-2-en-hexafluoroantimonate (3) setzt die Bildung



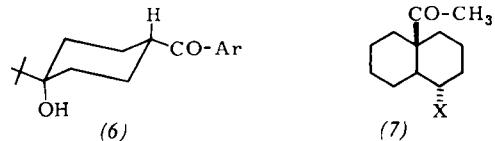
$\text{B} = \text{H}(\text{LiAlH}_4), \text{OCH}_3, \text{R}(\text{RMgX}), \text{OH}$

der α -Oxocarboniumverbindungen 1-Benzoyl- (2a) und 1-Anisoyl-4-tert.-butyl-cyclohexylium-hexafluoroantimonat (2b) voraus. Durch schrittweise oder transannulare Hydridverschiebung gehen sie in die stabileren Carboniumverbindungen (4) und schließlich in das Salz (3) über.

(3) reagiert mit nucleophilen Reagentien zu den 2-Oxabi-cyclo[2.2.2]octanen (5). Ihre Struktur ist durch IR-, NMR- und Massenspektren sowie durch die saure Hy-



[*] Dr. J. P. Bégué und Dr. M. Charpentier-Morize
Groupe de Laboratoires du C. N. R. S.
2 à 8, Rue Henri Dunant
F-94 Thiais (Frankreich)



drolyse von (5), $B=OH$ und (5), $B=CH_3O$ zum Keton (6) gesichert, das mit Jod in Xylool Wasser abspaltet. Ähnliche Verbindungen wie (5) sind durch Enthalogenierung des Halogenketons (7) erhalten worden^[6].

Eingegangen am 11. Februar 1971 [Z 366]

[1] H. Dahn, H. Gold, M. Ballenegger, J. le Noir, G. Diderich u. R. Malherbe, *Helv. Chim. Acta* 51, 2065 (1968); S. P. Singh u. J. Kagan, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 6198 (1969); G. P. Nilles u. R. D. Schultz, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4313; K. Okamoto, I. Nitta u. H. Shingu, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 42, 1464 (1969); R. N. McDonald u. R. N. Steppel, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 5664 (1970).

[2] D. Baudry, J. P. Bégué u. M. Charpentier-Morize, *Tetrahedron Lett.* 1970, 4707.

[3] G. Olah u. H. W. Quinn: *Friedel-Craft and Related Reactions*, Interscience, New York 1965, Kap. XIII, S. 255.

[4] G. Olah, *J. Chem. Soc. Spec. Publ.* 19, 21 (1965).

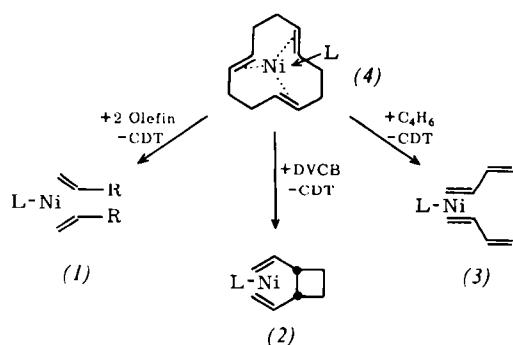
[5] H. R. Ward u. P. D. Sherman jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 4222 (1967).

[6] G. Baddeley, E. K. Baylis, B. G. Heaton u. J. W. Rashburn, *Proc. Chem. Soc. (London)* 1961, 451.

Bis(olefin)nickel(0)-Komplexe

Von P. W. Jolly, Igor Tkatchenko und Günther Wilke^[1]

Die Beobachtung, daß im Cyclododeca-1,5,9-trien-nickel(0) (CDT-Ni) z. B. das all-trans-CDT gegen all-cis-CDT ausgetauscht werden kann^[11], führte zu Versuchen, auch in CDT-Ni-Phosphan-Komplexen das CDT durch andere Olefine zu ersetzen. Wir berichten im folgenden über Darstellung und Charakterisierung neuartiger Bis(olefin)-nickel(0)-Komplexe (1)–(3).



$L=P(C_6H_{11})_3$ für (1a), $R=H$; (1b), $R=CH_3$; (1c), $R=Cyclohex-3-en-1-yl$; (2) und (3); $L=P(C_6H_5)_3$ für (1d), $R=H$

Bis(äthylen)tricyclohexylphosphannickel(0) (1a) entsteht in 80- bis 90-proz. Ausbeute beim Einleiten von Äthylen in eine ätherische Suspension von all-trans-Cyclododeca-1,5,9-trientricyclohexylphosphannickel (4) bei -20°C als fast weißer Niederschlag. (1a) reagiert mit Triphenylphosphan bei 80°C unter Verdrängung der theoretischen Menge Äthylen. Die Struktur von (1a) wird durch das IR-Spektrum [$\nu(\text{C}=\text{C})$ bei 1490 cm^{-1}] und das ^1H -

[*] Dr. P. W. Jolly, Dr. I. Tkatchenko und Prof. Dr. G. Wilke
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

NMR-Spektrum ($\tau=7.22/\text{s}$, $W_{\text{H}_2}=4\text{ Hz}$) bestätigt (vgl. $[(C_6H_{11})_3P]_2NiC_2H_4$, Singulett bei $\tau=7.94$ ^[2]).

Die Komplexe (1b) und (1d) werden analog hergestellt. Im Propen-Komplex (1b) [$\nu(\text{C}=\text{C})=1485\text{ cm}^{-1}$] zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, daß in Lösung mehrere Isomere vorliegen. Die Austauschreaktion zwischen Propen und $(C_6H_5)_3PNi\cdot\text{CDT}$ bei -20°C führt nur zur Abscheidung von metallischem Nickel. Das Propen in (1b) wird durch Einwirkung von Äthylen leicht unter Bildung von (1a) verdrängt.

(1c) und (2) entstehen bei der Reaktion von (4) mit Vinylcyclohexen bzw. Divinylcyclobutan (DVCB) in Äther bei -20°C . Beide Verbindungen (extrem lufotempfindliche weiße Pulver) reagieren bei -78°C mit CO unter quantitativer Verdrängung von Vinylcyclohexen bzw. Divinylcyclobutan.

Den Bis(butadien)-Komplex (3) erhält man als gelbe, süßlich riechende, schwerlösliche Verbindung durch dreitägige Reaktion von (4) in flüssigem Butadien bei -20°C . Die Verdrängung des Butadiens aus (3) durch Triphenylphosphan (80°C) verläuft nicht quantitativ. Nur 63–65% der berechneten Menge Butadien werden gefunden, daneben bilden sich Vinylcyclohexen, 1,5-Cyclooctadien und Divinylcyclobutan im Verhältnis 26:16:1.

(3) läßt sich auch aus $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni$ und Butadien gewinnen, wobei in erster Stufe offensichtlich ein $(C_6H_{11})_3PNi\cdot C_4H_6$ ^[4] entsteht; der Stickstoff-Komplex $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni\cdot N_2$ ^[3] liefert dagegen in Toluol ein Produkt der Zusammensetzung $[(C_6H_{11})_3P]_2Ni\cdot C_4H_6$ ₂·Toluol. Setzt man (3) mit (4) um, so fällt wenig lösliches, wahrscheinlich dimeres $[(C_6H_{11})_3P\cdot Ni\cdot C_4H_6]_2$ an. (Weitere Eigenschaften von (2) und (3) sowie deren Beziehung zum Mechanismus der Dimerisation des Butadiens an Nickel-Ligand-Katalysatoren siehe^[5].)

Arbeitsvorschrift:

In eine Suspension von 2.85 g (5.7 mmol) (4), $L=P(C_6H_{11})_3$, wird bei -20°C Äthylen eingeleitet, bis die Farbe von orange nach fast weiß umschlägt (4 Std.). Der Niederschlag (1a) wird bei -50°C abgesaugt, dreimal mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet (2.0 g, 90% Ausbeute).

In eine Suspension von 3.55 g (7.1 mmol) (4), $L=P(C_6H_{11})_3$, in Äther bei -20°C wird *cis*-Divinylcyclobutan (1 ml) getropft. Das Gemisch wird bei -20°C drei Tage lang gerührt und anschließend bis -50°C gekühlt. Der Äther wird entfernt und die weiße Verbindung (2) dreimal mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet (2.85 g, 90% Ausbeute).

Eingegangen am 15. Februar 1971 [Z 368a]

[1] K. Jonas, P. Heimbach u. G. Wilke, *Angew. Chem.* 80, 1033 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 949 (1968); K. Jonas, Dissertation, Universität Bochum 1968.

[2] a) G. Wilke u. G. Herrmann, *Angew. Chem.* 74, 693 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 549 (1962); b) G. Herrmann, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1963.

[3] P. W. Jolly u. K. Jonas, *Angew. Chem.* 80, 705 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 731 (1968).

[4] K. Jonas u. P. W. Jolly, *Proc. 4th Intern. Conference Organometal. Chem.*, Bristol 1969, S. 8.

[5] P. W. Jolly, I. Tkatchenko u. G. Wilke, *Angew. Chem.* 83, 329 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, Heft 5 (1971).