

Reaktionen durch die Herstellung von Nitrillium-Salzen als reaktionsfähigen Zwischenprodukten.

Eingegangen am 17. Juli 1972 [Z 687]

[1] Diese Arbeit wurde durch den von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund finanziell und von der Research Corporation durch ein Stipendium für J. G. unterstützt.

[2] J. v. Braun, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37, 2915 (1904); H. v. Pechmann, ibid. 33, 611 (1900).

[3] G. Fodor u. B. A. Phillips, 162nd ACS National Meeting, Washington 1971, Paper ORGN 019.

[4] B. A. Phillips, Dissertation, West Virginia University 1972.

[5] H. Ulrich: The Chemistry of Imidoyl Halides. Plenum Press, New York 1968.

[6] J. Gal, B. A. Phillips u. R. Smith, massenspektroskopische Untersuchungen, unveröffentlicht.

[7] I. Ugi, F. Beck u. V. Fetzer, Chem. Ber. 95, 125 (1962), fanden bei der Hydrolyse von Imidoyl-chloriden anfänglich eine Kinetik erster Ordnung, die sie der Bildung eines Nitrillium-Ions im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zuschrieben.

[8] Nach H. Decker u. W. Kropp, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42, 2075 (1909), cyclisieren sogenannte nicht aktivierte Phenäthylamide unter dem Einfluß von PCl_5 und (anschließend) AlCl_3 . H. J. Barber et al., J. Soc. Chem. Ind. 69, 82 (1950), isolierten ein Imidoyl-chlorid bei der Phenanthridin-Synthese.

[9] M. Lora-Tamayo, R. Madronero et al., Chem. Ber. 94, 199 (1961).

[10] J. J. Ritter u. P. P. Minieri, J. Amer. Chem. Soc. 70, 4045, 4048 (1948).

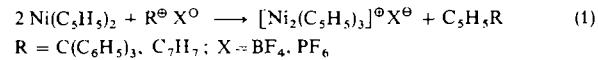
[11] A. McCoubrey u. D. W. Mathieson, J. Chem. Soc. 1949, 696; A. J. Hill u. W. M. Holliday, ACS National Meeting, Chicago 1950, Paper 58 N.

[12] W. M. Whaley u. T. R. Govindachari, Org. Reactions 6, 74 (1951).

Ein neuer Weg zu Tripeldeckersandwich-Verbindungen^[1]

Von Albrecht Salzer und Helmut Werner^[2]

Wir berichteten kürzlich^[2] über die Synthese des Tris(η -cyclopentadienyl)nickel-Kations – des ersten Vertreters einer neuen Klasse von Metall- π -Komplexen –, für das die Struktur eines „Tripeldeckersandwiches“ anzunehmen ist^[3]. Die Umsetzung nach Gl. (1) verläuft mit praktisch quantitativer Ausbeute.

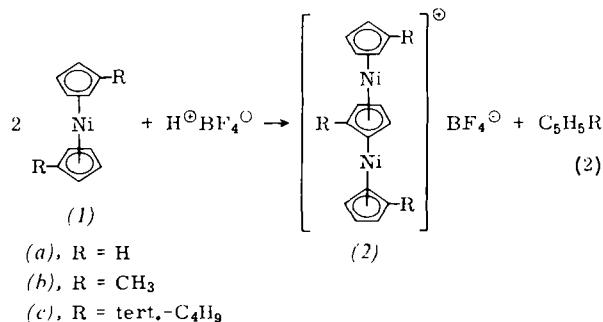


Versuche, durch Reaktion von substituierten Bis(η -cyclopentadienyl)nickel-Verbindungen, wie z. B. (1b) und (1c), mit $\text{R}^\oplus \text{X}^\ominus$ die Komplexe (2b) und (2c) zu erhalten, hatten zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt. Die Reaktionsprodukte waren entweder schlecht handhabbare Öle oder sie enthielten noch erhebliche Mengen des Reagens $\text{R}^\oplus \text{X}^\ominus$, dessen Abtrennung auf ungewöhnliche Schwierigkeiten stieß.

Wir bemühten uns deshalb um einen neuen Weg zu den Kationen von (2a)–(2c) und knüpften hierbei an unsere schon früher geäußerten Vorstellungen über den Mechanismus der Reaktion von (1a) und Carbokationen an^[2, 5]. Danach sollte – nach einem primären Einelektronentransfer und anschließender Radikaladdition oder nach direktem Angriff von R^\oplus an (1a) – ein Dien-dienyl-

nickel-Kation, $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5\text{R})]^\oplus$, entstehen, das dann im Sinne einer Ion-Molekül-Reaktion mit einem weiteren Molekül (1a) zu (2a) reagiert. Falls dies zutrifft, könnte man erwarten, daß analog wie R^\oplus auch ein Proton mit dem Sandwich-Komplex (1) reagiert.

In der Tat gelang es uns, durch Reaktion von (1a)–(1c) mit 50-proz. wäßrigem HBF_4 in Propionsäureanhydrid als Solvens die Verbindungen (2a)–(2c) in sehr guter Ausbeute darzustellen^[6].



(2b) wird als schwarzviolette, mikrokristallines Pulver, (2c) in Form metallisch glänzender Plättchen erhalten. Die Eigenschaften von (2b) und (2c) sind denen von (2a) sehr ähnlich: Die Verbindungen lösen sich unzersetzt nur in Nitromethan, sind in unpolaren Solventien unlöslich und reagieren mit Wasser, Äthanol oder Acetonitril unter Bildung von (1b) bzw. (1c). Im festen Zustand sind (2b) und (2c) nur mäßig luftempfindlich und unter Stickstoff über Wochen stabil.

Die NMR-Spektren von (2b) und (2c) zeigen – wie auch das Spektrum von (2a)^[2] – separate Signale für die Protonen der beiden äußeren Ringe und des inneren Rings^[7]. Während die acht Protonen der äußeren Ringe ein scharfes Singulett ergeben, sind die Signale der vier Protonen des inneren Rings bei (2b) schwach, bei (2c) stärker zu einem Multiplett aufgespalten (Abb. 1).

Es fällt auf (siehe Tabelle 1), daß die Signale der Ringprotonen von (2b) im Vergleich zu (2a) um 0.1 ppm nach höherem Feld verschoben sind. Im Falle von (2c) ist das Signal der äußeren Ringprotonen gegenüber (2a)

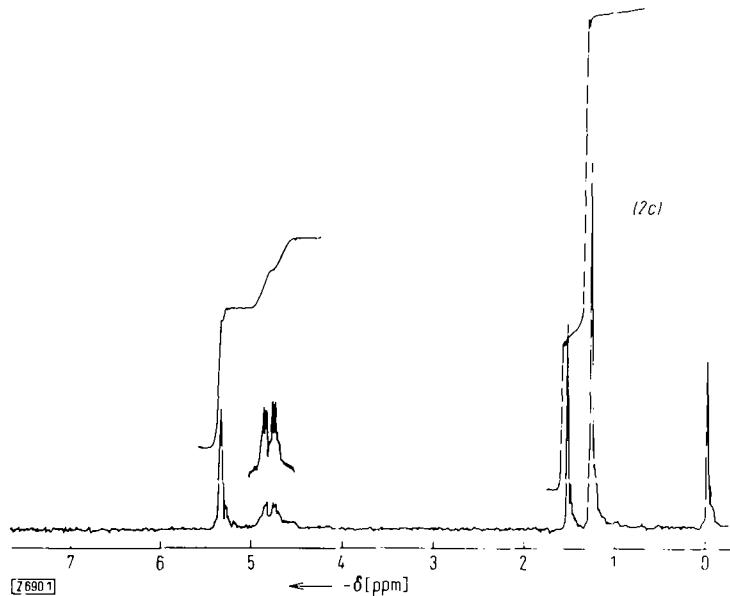


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum von (2c) in CD_3NO_2 .

[*] Prof. Dr. H. Werner und cand. chem. A. Salzer
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76 (Schweiz)

unverändert, während die Signale der inneren Ringprotonen um 0.15 ppm bei *tieferem* Feld erscheinen. Auf eine ähnlich unterschiedliche Wirkung der Methyl- und der tert.-Butylgruppe auf die chemische Verschiebung der Ringprotonen von substituierten Ferrocenen sowie substituierten Cobaltocenium-Salzen haben erst vor kurzem *Nesmeyanov et al.* hingewiesen^[8].

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen (2a), (2b) und (2c) [Solvens: CD_3NO_2 ; TMS als interner Standard; chemische Verschiebung in ppm].

Verbindung	δ
(2a)	4.7 (5 H, s)
	5.4 (10 H, s)
(2b)	2.0 (6 H, s)
	2.2 (3 H, s)
(2c)	4.6 (4 H, m)
	5.3 (8 H, s)
(2c)	1.8 (18 H, s)
	2.05 (9 H, s)
	4.85 (4 H, m)
	5.4 (8 H, s)

IR-Messungen belegen eine deutliche Übereinstimmung in den Spektren der Verbindungen (1) und der Kationen von (2), was den Vorschlag einer Tripeldeckersandwich-Struktur unterstützt.

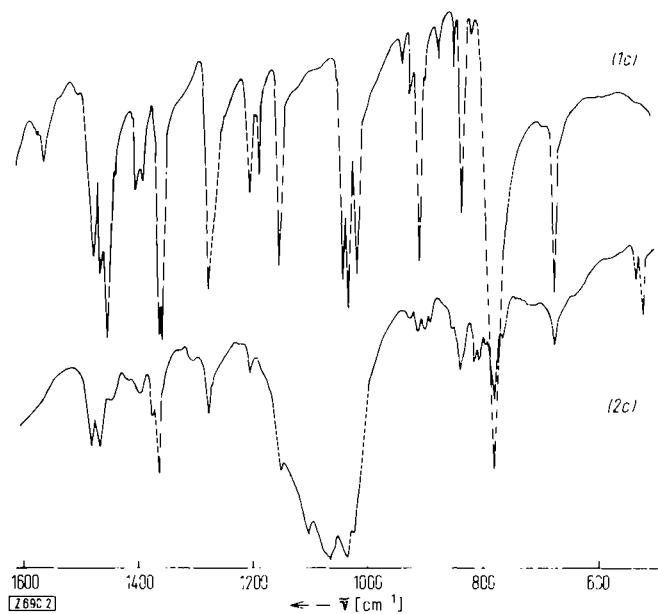
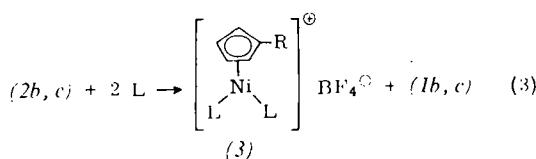


Abb. 2. IR-Spektren von (1c) und (2c), in KBr.

(2b) und (2c) reagieren, ebenso wie (2a)^[9], bereitwillig mit Lewis-Basen unter Abspaltung des „oberen Stockwerks“ des Tripeldeckers und Bildung kationischer Monocyclopentadienylnickel-Verbindungen (3). Die Ausbeute gemäß Gl. (3) ist quantitativ.



$\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{P}(\text{OCH}_3)_3, \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$;
 $2 \text{ L} = \text{Norbornadien}$

Über die Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen der so erstmals erhaltenen η -Cyclopentadienyl-diolefins-nickel-Komplexe werden wir an anderer Stelle noch ausführlich berichten.

Tris(η -methylcyclopentadienyl)dinickel-tetrafluoroborat (2b)

Zur Lösung von 650 mg (3 mmol) (1b) in 5 ml Propionsäureanhydrid gibt man unter Luftausschluß sehr langsam 0.4 ml 50-proz. wäßriges HBF_4 . Nach kurzem Durchmischen läßt man die entstandene dunkelbraune Lösung unter kräftigem Rühren vorsichtig in 75 ml Diäthyläther eintropfen. Der schwarzviolette, feinkristalline Niederschlag wird über eine G3-Fritte filtriert und mehrmals mit Äther gewaschen. Trocknen am Hochvakuum ergibt 620 mg (2b) (93% bez. auf (1b)).

Eingegangen am 20. Juli 1972 [Z 690]

[1] 6. Mitteilung der Reihe: Untersuchungen zur Reaktivität von Metall- π -Komplexen. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt. – 5. Mitteilung: [9].

[2] *H. Werner u. A. Salzer*, Synth. Inorg. Metal-organ. Chem. 2, 239 (1972).

[3] In unserer ersten Publikation [2] hatten wir für das $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^\pm$ -Ion - im Sinne einer vereinfachten Bezeichnung - den Namen „Doppel-Sandwich-Komplex“ gewählt. Herr Prof. Dr. E. Schumacher machte uns in der Zwischenzeit darauf aufmerksam, daß nach der Sprachregelung von Webster's Dictionary ein „triple deck“ als



ein „double sandwich“ hingegen wahrscheinlich als



aufzufassen ist. Wir haben uns daher (in Einklang mit früheren Vorschlägen [4]) für die Bezeichnung „Tripeldeckersandwich“ entschieden.

[4] *E. Schumacher u. R. Taubenest*, Helv. Chim. Acta 47, 1525 (1964).

[5] *H. Werner, G. Mattmann, A. Salzer u. T. Winkler*, J. Organometal. Chem. 25, 461 (1970).

[6] Die Ergebnisse der Elementaranalyse (C, H, F, Ni) stimmen mit den berechneten Werten sehr gut überein.

[7] Nach Messungen von Dr. T. L. Court.

[8] *A. N. Nesmeyanov, N. S. Kochetkova, E. V. Leonova, E. I. Fedin u. P. V. Petrovskii*, J. Organometal. Chem. 39, 173 (1972).

[9] *A. Salzer u. H. Werner*, Synth. Inorg. Metal-organ. Chem. 2, 249 (1972).

Faltung von Fettsäuren in flüssig-kristallinen Doppelschichten

Von Hugo Limacher und Joachim Seelig^[*, **]

Untersuchungen mit der Methode der Spinmarkierung haben gezeigt, daß in Lipid-Doppelschichten verschiedene Arten von Molekülbewegungen vorkommen: Austausch von Molekülen zwischen den beiden Halbschichten^[1], laterale Diffusion der Moleküle innerhalb einer Halbschicht^[2], Rotation der Kohlenwasserstoffketten um ihre Längsachse^[3-5] und schnelle Isomerisierung der Kohlenstoffbindungen zwischen *trans*- und *gauche*-Konformationen^[4-7].

[*] Dipl.-Phys. H. Limacher und Priv.-Doz. Dr. J. Seelig
 Biozentrum der Universität
 CH-4056 Basel (Schweiz), Klingelbergstraße 70

[**] Wir danken Herrn Dr. C. J. Scandella für die kritische Durchsicht des Manuskripts und für wertvolle Hinweise.