

Bei ungleicher β -Substitution treten laut NMR-Spektrum Gemische auf. (7f) ist überraschenderweise einheitlich; vermutlich steht die Phenyl- auf der Seite der Nitrilgruppe.

Wir prüfen zur Zeit, ob sich die Reaktivität der Addukte (7) stärker an die der Enolsilyläther oder an die der Acrylnitrile anlehnt. Neben den bei anderen α -substituierten Acrylnitrilen^[12] bekannten Reaktionen mit Cycloaddenden und Nucleophilen ist ein gezielter Angriff an der Trimethylsiloxygruppe und an der Nitrilgruppe von Interesse.

2-Trimethylsiloxy-acrylnitrile (7) aus Carbonsäurechloriden

In einer sorgfältig getrockneten Apparatur werden unter N_2 0.10 mol Säurechlorid in 20 ml wasserfreiem Äther bei 0°C in 1.5 h zu einer Mischung von 0.11 mol (6), 0.30 mol Triäthylamin und 60 ml Äther getropft. Danach wird 1 h bei Raumtemperatur und 1 h bei 50°C gerührt. Das ausgefallene Ammoniumsalz wird abgesaugt und gründlich mit Äther nachgewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand destilliert.

2-Trimethylsiloxy-acrylnitrile (7) aus freien Ketenen

In (6) (z. B. 10–40 g) wird Hexafluordimethylketen^[13] oder pyrolytisch erzeugtes Keten bei Raumtemperatur eingeleitet, bis die IR-Bande von (6) bei 2190 cm^{-1} weitgehend verschwunden ist. Die Rohprodukte werden destillativ gereinigt.

Eingegangen am 2. Dezember 1974 [Z 145]

[1] Vgl. die vorzügliche Übersicht bei D. Borrmann in Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1968, Bd. 7/4, S. 55.

[2] V. D. Shchudryakov et al., Zh. Obshch. Khim. 37, 2141 (1967).

[3] Spezialfälle (vgl. [1]), z. B. $(F_3C)_2C=C=O+(C_2H_5)_3SiH$ oder $(C_6H_5)_2C=C=O+(C_6H_5)_2CN_2$, können außer Betracht bleiben.

[4] K. Gulbins u. K. Hamann, Chem. Ber. 94, 3287 (1961).

[5] Darstellung von $(CH_3)_2SiCN$: W. Sundermeyer, Z. Anorg. Alig. Chem. 313, 290 (1961), und dort zit. Lit.

[6] W. Lidy u. W. Sundermeyer, Chem. Ber. 106, 587 (1973).

[7] H. Neef u. R. Müller, J. Prakt. Chem. 315, 367 (1973).

[8] D. A. Evans u. L. K. Truesdale, Tetrahedron Lett. 1973, 4929.

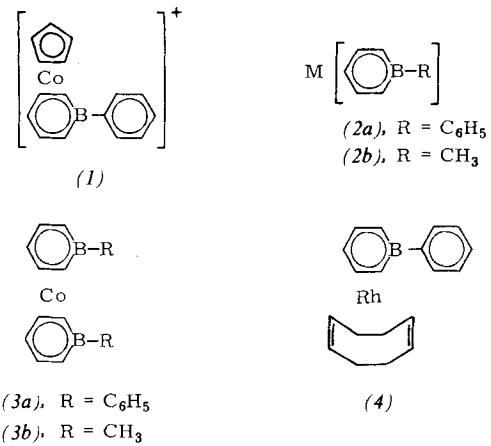
[9] W. Lidy u. W. Sundermeyer, Tetrahedron Lett. 1973, 1449.

[10] L. Ghosez, R. Montaigne u. P. Mollet, Tetrahedron Lett. 1966, 135.

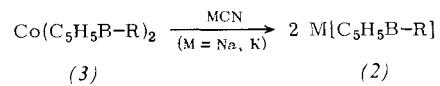
[11] H. W. Walkovsky, J. Amer. Chem. Soc. 74, 4962 (1952); J. L. E. Erickson, F. E. Collins u. B. L. Owen, J. Org. Chem. 31, 480 (1966).

[12] P. S. Wharton u. B. T. Aw, J. Org. Chem. 31, 3787 (1966); E. J. Corey u. N. M. Weinsteuer, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5675 (1969); A. W. Ashton, Tetrahedron 30, 559 (1974); G. Ege u. Ph. Arnold, Angew. Chem. 86, 237 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 206 (1974); A. R. Martin, J. Org. Chem. 39, 1808 (1974).

[13] Wir danken Dr. D. C. England, Du Pont de Nemours & Co., Central Research Department, für dieses Keten.



Die Bis(borinato)kobalt-Komplexe (3), die wie das Kation (1) aus $Co(C_5H_5)_2$ durch Ringerweiterung mit Organylbordinogeniden zugänglich sind^[2b], neigen aufgrund ungewöhnlicher Elektronenkonfiguration zu Reaktionen, bei denen die destabilisierten Metall-Ligand-Bindungen gelöst werden. Davon haben wir bisher bei Ligandenübertragungs- und Ligandenverdrängungsreaktionen Gebrauch gemacht^[4]. Viel weiterführende Synthesemöglichkeiten eröffnen sich nun durch Freisetzung von Alkalimetallborinaten aus den Komplexen (3). Die Verbindungen (3) werden beim Erhitzen mit KCN oder NaCN in Acetonitril^[5] quantitativ abgebaut unter Bildung der entsprechenden Alkalimetallborinate (2), die nach Abfiltrieren der schwerlöslichen Cyanide^[6] unmittelbar in Lösung weiter umsetzbar oder durch Abziehen des Solvens als pulvrige Rohprodukte erhältlich sind.



Im Falle des Kalium(1-phenylborinats) (2a), M = K, bekamen wir so ohne weitere Reinigung in $[D_8]$ -THF $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, die mit den bekannten Daten des Lithiumsalzes^[3] praktisch übereinstimmten; Nebenprodukte waren nicht erkennbar. Damit sind Lösungen von Alkalimetallborinaten (2) jetzt in nur zwei Stufen aus $Co(C_5H_5)_2$ oder in drei Stufen aus Cyclopentadien zugänglich geworden.

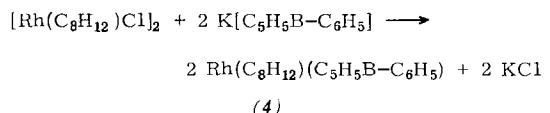


Tabelle 1. Daten von (1-Phenylborinato)-(1,5-cyclooctadien)rhodium (4).

MS (50 eV): m/e (I_{rel} [%]) 364 (100; M^+), 334 (9; $M^+ - C_2H_6 = Rh(C_6H_5)L^+$ mit $L = C_5H_5B-C_6H_5$), 284 (9; $M^+ - C_4H_6 - C_2H_2$), 256 (35; RhL^+), 254 (30; $RhL^+ - H_2$), 230 (8; $RhL^+ - C_2H_2$), 228 (11; $RhL^+ - C_2H_2 - H_2$), 182 (9; $RhC_6H_5^+$), 180 (11; $RhC_6H_5^+$), 168 (11; $RhC_5H_5^+$); $m^* = 306.5$ (364 → 334).

$^{11}\text{B-NMR}$ (δ [ppm]; gemessen gegen externes $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ in $[D_8]$ -Benzol (100 MHz, Raumtemperatur)):

-20.9 ± 0.5

$^1\text{H-NMR}$ (τ [ppm]; gemessen gegen internes TMS in $CDCl_3$ [a] (60 MHz, Raumtemperatur)):

C_6H_5	2.3 m (2H), 2.8 m (3H)	}	$J_{23} = 9.0$ Hz $J_{34} = 6.0$ Hz
C_5H_5B :	H^3, H^5 H^2, H^6 H^4		
	3.68 dd (2H) 4.04 d (2H) 5.02 t (1H)		
C_8H_{12}	6.09 m (4H), 8.05 m (8H)		

[a] In $[D_8]$ -Benzol sind H^2 und H^6 mit H^3 und H^5 zufällig isochron und erscheinen als Dublett, während H^4 als Quintett beobachtet wird.

Ein neuer Weg zu Alkalimetallborinaten und zu komplexen Derivaten des Borabenzols^[1]

Von Gerhard E. Herberich und Hans Jürgen Becker^[*]

Die Geschichte der Borabenzol-Derivate beginnt mit der Entdeckung des Cyclopentadienyl(1-phenylborinato)kobalt-Kations (1)^[2] und der unabhängigen Synthese einer Lösung von Lithium(1-phenylborinat) (2a), M = Li, in Tetrahydrofuran^[3].

[*] Prof. Dr. G. E. Herberich
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
51 Aachen, Templergraben 55

Dr. H. J. Becker
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

Die Borinate (2) lassen sich analog den Alkalimetallcyclopentadieniden^[7] zu vielfältigen Komplexierungsreaktionen verwenden. Beispielsweise erhalten wir aus dem Kaliumsalz (2a), M=K, mit Di- μ -chlorodi(1,5-cyclooctadien)dirhodium^[8] als erstes komplexes Borabenzol-Derivat des Rhodiums (1-Phenylborinato)-(1,5-cyclooctadien)rhodium (4)^[9].

Arbeitsvorschrift:

- a) Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß werden 267 mg (0.73 mmol) (3a)^[2b] und 1 g (15 mmol) KCN in 15 ml Acetonitril 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen und Abfiltrieren der schwerlöslichen Cyanide erhält man durch Abziehen des Solvens K[C₅H₅B—C₆H₅] (2a), M=K, als hellbraunes, pulveriges Rohprodukt. Unter N₂ beständig, gut löslich in CH₃CN und THF, wasserempfindlich; wird in Methanol langsam zersetzt.
- b) Dieses Rohprodukt wird mit 630 mg (1.28 mmol) [Rh(1,5-C₈H₁₂)Cl]₂^[8] in 15 ml THF 16 h unter Rückfluß erhitzt. Chromatographie mit CH₂Cl₂ an Al₂O₃ (luftfrei, mit 4% H₂O desaktiviert) ergibt eine hellgelbe, rasch wandernde erste Zone. Deren Eluat engt man weitgehend ein, überschichtet mit Pentan und läßt durch schrittweises Kühlen auf -78°C kristallisieren. Man erhält 347 mg (4) (65% Ausbeute, bezogen auf (3a)), Fp = 161–162°C; luftbeständig; kristallisiert aus CH₂Cl₂/Pentan in hellgelben, quadratischen Blättchen, gut löslich in Benzol und CH₂Cl₂, kaum in Pentan.

Eingegangen am 19. September 1974. [Z 149]

[1] Derivate des Borabenzols, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Farbwerke Hoechst AG unterstützt. – 5. Mitteilung: [4b].

[2] a) G. E. Herberich, G. Greiß u. H. F. Heil, Angew. Chem. 82, 838 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 805 (1970); b) G. E. Herberich u. G. Greiß, Chem. Ber. 105, 3413 (1972).

[3] A. J. Ashe, III, u. P. Shu, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1804 (1971).

[4] Darstellung von Borinato-Komplexen a) des Mn: G. E. Herberich u. H. J. Becker, Angew. Chem. 85, 817 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 764 (1973); b) des Fe: G. E. Herberich, H. J. Becker u. G. Greiß, Chem. Ber. 107, 3780 (1974); c) des Co: G. E. Herberich u. H. J. Becker, Z. Naturforsch. 28b, 828 (1973); 29b, 439 (1974); d) des Ni: unveröffentlicht.

[5] Andere aprotonische Medien können ebenfalls verwendet werden. Selbst in siedendem Methanol wird (2a) noch als Hauptprodukt erhalten; daneben entstehen Abbauprodukte durch Methanolysen, wie ¹¹B-NMR-spektroskopisch erkennbar. Demnach scheint (2a) schwächer basisch als das [C₅H₅]⁻-Ion zu sein; vgl. dazu pK_a(C₅H₅)=15.5 nach K. P. Butin, I. P. Beletskaya, A. N. Kashin u. O. A. Reutov, J. Organometal. Chem. 10, 197 (1967).

[6] Hellbrauner, nicht näher untersuchter Niederschlag neben unverbrauchtem MCN.

[7] Vgl. J. M. Birmingham, Advan. Organometal. Chem. 2, 365 (1964).

[8] J. Chatt u. L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. 1957, 4735.

[9] Korrekte C,H-Analyse liegt vor. Die Konstitution folgt aus den NMR- und MS-Daten. Vgl. dazu Daten anderer (1-Phenylborinato)-Metall-Gruppierungen: [2b, 4a]; ¹H-NMR-Spektrum von Rh(1,5-C₈H₁₂)(C₅H₅): J. Lewis u. A. W. Parkins, J. Chem. Soc. A 1967, 1150; MS-Spektrum von Rh(1,5-C₈H₁₂)(C₅H₅): R. B. King, J. Organometal. Chem. 14, P19 (1968); Appl. Spectrosc. 23, 148 (1969).

Extreme Störung von π -Systemen durch Ylid-Substituenten^[1, 2]

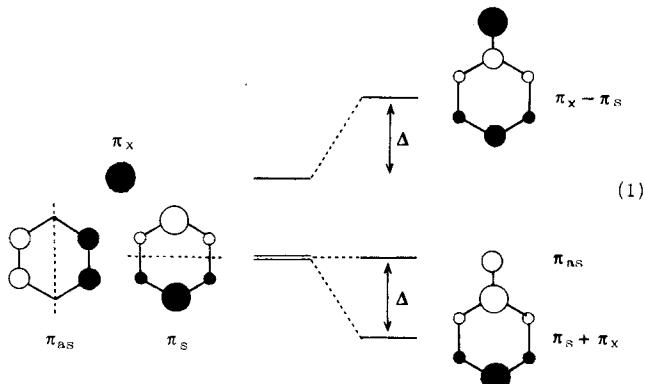
Von Karl-Heinz A. Ostoja Starzewski, Hans Bock und Heindirk tom Dieck^[*]

Das einfachste Phosphor-Ylid (H₃C)₃P=CH₂^[3] reagiert explosionsartig mit Luft oder Wasser – im Einklang mit der

[*] Dipl.-Chem. K.-H. A. Ostoja Starzewski, Prof. Dr. H. Bock und Prof. Dr. H. tom Dieck
Institut für Anorganische Chemie der Universität
6 Frankfurt am Main 70, Theodor-Stern-Kai 7

niedrigen ersten Ionisierungsenergie von nur 6.81 eV^[2] und dem bei hohem Feld auftretenden ¹³CH₂-Signal^[4]. Diese außergewöhnlichen Eigenschaften veranlassen uns, Wechselwirkungen der Ylid- π_{PC} -Bindung mit dem Benzol- π -System zu untersuchen.

Benzol-Derivate sind für die Charakterisierung von Substituenteneffekten besonders geeignet, da die im Benzol entarteten obersten besetzten π -Niveaus π_s und π_{as} unterschiedlich beeinflußt werden^[5]:



Während π_s mit einem gleichsymmetrischen Substituentenorbital π_x mischt, bleibt π_{as} mit Knotenebene durch das Substitutionszentrum ungestört (1) und ermöglicht so, die Aufspaltung Δ abzulesen^[5a, b].

Obwohl die erste Ionisierungsenergie von Benzol bekanntlich 9.24 eV beträgt^[5], wird entgegen der Erwartung (1) im Photoelektronen(PE)-Spektrum von Benzyliden-trimethylphosphoran (Abb. 1) zwischen 9.0 und 10.5 eV keine Bande gefunden.

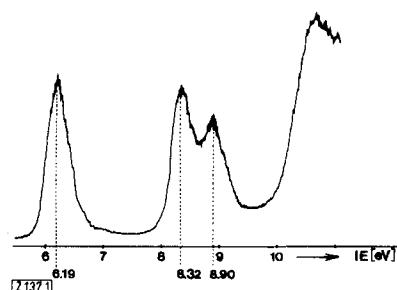


Abb. 1. PE-Spektrum (5–12 eV) von Benzyliden-trimethylphosphoran, geeicht mit der ²P_{3/2}-Xe-Bande bei 12.13 eV.

Um das Rätsel der „verschwundenen“ Benzol- π -Ionisierungen zu lösen und zugleich das Benzyliden-PE-Spektrum zuzuordnen, wurden verschiedene Wege eingeschlagen: Berechnungen

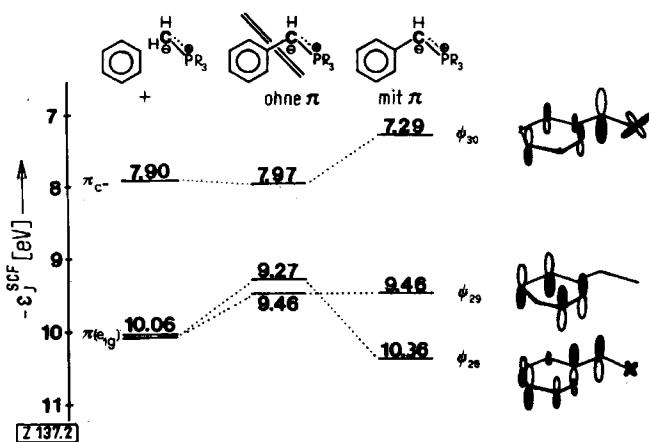


Abb. 2. CNDO-Korrelationsdiagramm für die obersten besetzten π -Orbitale von Benzol und Methylen-trimethylphosphoran sowie von Benzyliden-trimethylphosphoran ohne und mit π -Wechselwirkungen.