

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine dringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Durch Kronenether katalysierte Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu Aminen^[1]

Von Howard Alper, Daniel Des Roches und Hervé des Abbayes^[*]

Aromatische Nitroverbindungen werden zu Aminen reduziert, wenn man sie 10 bis 17 Stunden mit äquimolaren Mengen $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in Benzol/Methanol kocht^[21]. Wir fanden, daß sich diese Reaktion mit dem Kronenether [18]Krone-6 (1) in Gegenwart von 1 N KOH katalysieren läßt. Man benötigt dann nur die halbe Menge $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, es genügt, die Lösung der Reaktanten in Benzol 1.5 bis 2.5 Stunden bei Raumtemperatur zu rühren, und man erhält bei einfacherer Aufarbeitung des Ansatzes gleich gute Ausbeuten (siehe Tabelle 1).

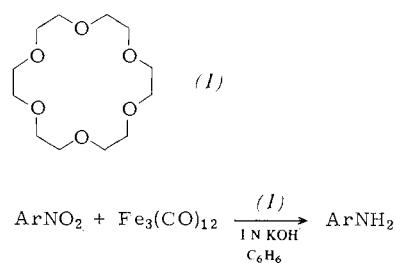


Tabelle 1. Reaktionszeiten und Ausbeuten.

Gebildetes Amin	Reaktionszeit [h]	Ausb. [%]
Anilin	2.5	60
<i>p</i> -Toluidin	1.5	65
<i>p</i> -Anisidin	2.0	78 [a]
<i>p</i> -Chloranilin	2.5	79 [b]
2-Fluorenylamin	2.0	84 [c]

[a] 3 % in Abwesenheit von (1).
 [b] 2 % in Abwesenheit von (1).

[c] 33 % in Abwesenheit von H₂O.
[+] Prof. Dr. H. Alper [+], D. De
Department of Chemistry, Universi
Ottawa, Ontario, Canada K1N 6
[+] Korrespondenzautor.
[**] France-Canada exchange scienti

In Abwesenheit des Kronenethers (1) gewinnt man die eingesetzte Nitroverbindung fast vollständig zurück (siehe Tabelle 1), und die Verwendung fester KOH, d. h. die Abwesenheit von Wasser, führt zu niedrigeren Aminausbeuten.

Wir vermuten folgenden Reaktionsverlauf: Der Kronenether (**1**) bindet das K^+ -Ion der KOH und setzt damit das nicht solvatisierte und sehr reaktionsfähige OH^- -Ion frei. Dieses reagiert in der organischen Phase mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ unter Bildung von $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}[\text{l}^3]$, das mit Wasser die Ionen OH^- und $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ bildet, von denen letzteres die Nitroverbindung reduziert.

Arbeitsvorschrift:

Zu einer Mischung von 1.0 mmol Nitroverbindung, 0.5 mmol $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und 0.1 mmol [18]Krone-6 (1) in 10 ml Benzol gibt man 10 ml 1 N KOH und röhrt das Ganze kräftig 1.5 bis 2.5 h bei Raumtemperatur unter Stickstoff. Man trennt die Schichten, wäscht die wäßrige Phase mit Ether, vereinigt diesen mit der organischen Phase, trocknet über MgSO_4 und dampft die Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird an einer Kieselgelsäule mit Benzol oder Benzol/Ether chromatographiert.

Eingegangen am 30. August 1976,
in erweiterter Fassung am 30. September 1976 [Z 574]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 17455-13-9 / Anilin: 62-53-3 / *p*-Toluidin: 106-49-0 /
p-Anisidin: 104-94-9 / *p*-Chloranilin: 106-47-8 /
 2-Fluorenylamin: 153-78-6 / Nitrobenzol: 98-95-3 /
 1-Methyl-4-nitrobenzol: 99-99-0 / 1-Methoxy-4-nitrobenzol: 100-17-4 /
 1-Chlor-4-nitrobenzol: 100-00-5 / 2-Nitro-9H-fluoren: 607-57-8 /
 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$: 17685-52-8.

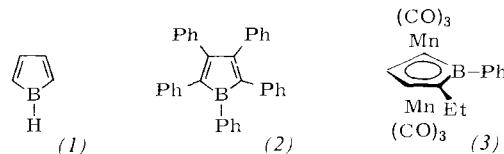
[1] Die Arbeit wurde vom National Research Council of Canada unterstützt.
[2] J. M. Landesberg, L. Katz u. C. Olsen, J. Org. Chem. 37, 930 (1972).

[3] W. Hieber u. G. Brendel, Z. Anorg. Allg. Chem. 289, 338 (1957).

Zwei Wege zu komplexen Derivaten des Borols^[1]

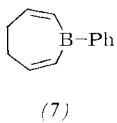
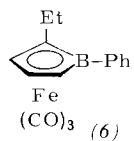
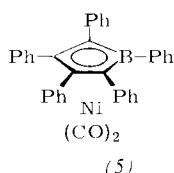
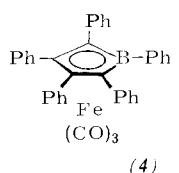
Von Gerhard E. Herberich, Joachim Hengesbach, Ulrich Kölle
und Wolfgang Oschmann^[*]

Unsubstituiertes Borol (1) ist nicht bekannt. Als einziges nichtkomplexes Derivat ist Pentaphenylborol (2) beschrieben^[2], als einziges komplexes Derivat der Tripeldecker-Komplex (3)^[3], ein *closo*-Metallocarboran. Wir berichten hier über zwei Erweiterungen der Borol-Chemie, die zu Komplexen vom *nido*-Typ führen.



Pentaphenylborol (2) reagiert mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zu Tricarbonyl(η -pentaphenylborol)eisen (4)¹⁴ und mit überschüssigem $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zu Dicarbonyl(η -pentaphenylborol)nickel (5)¹⁴.

[*] Prof. Dr. G. E. Herberich, Dipl.-Chem. J. Hengesbach, Dr. U. Kölle,
Dipl.-Chem. W. Oschmann
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen



1-Phenyl-4,5-dihydroborepin (7)^[5] neigt bei Komplexiereungsreaktionen unter drastischen Bedingungen zu Ringkontraktionen^[3]. Mit Fe(CO)₅ in siedendem Mesitylen bilden sich nebeneinander Tricarbonyl[η-(2-ethyl-1-phenylborol)]-eisen(6)^[4] und ein nicht näher untersuchtes Gemisch stereoisomerer Bis(2-methyl-1-phenylborinato)eisen-Komplexe.

Die Borol-Liganden in (4) bis (6) sind als Pentahapto-Vier-elektronen-Liganden an das Metall gebunden. Die Bor-Metall-Bindung unterdrückt in den Massenspektren die Abspaltung der Phenyl-Gruppe am Bor und ist bei (6) durch die ^{11}B -Verschiebung von $\delta = +19.6 \text{ ppm}$ ^[61] direkt nachweisbar. Ferner sind (4) bis (6) im Gegensatz zum extrem wasserempfindlichen Pentaphenylborol (2) gegen Wasser beständig.

Tabelle 1. Daten der Borol-Komplexe (4) bis (6).

(4): MS (70eV): m/e (ab 10 % I_{rel.}) 584 (7; M⁺), 556 (20; -CO), 500 (100; -3 CO), 322 (48; C₂BPh₃Fe⁺), 264 (22; 322 -H₂, -Fe), 250 (14; C₄BPh₅Fe²⁺), 178 (16; C₂Ph₂²⁺). IR (n-Hexan): 2056 s, 2001 s, 1992 cm⁻¹ s; (KBr): 2048, 1997, 1990 cm⁻¹; zum Vergleich: (C₄H₈)Fe(CO)₃ in KBr [7]: 2033, 1965, 1931 cm⁻¹; (C₅Ph₄O)Fe(CO)₃ in KBr [7]: 2062, 2012, 1988 cm⁻¹.

(5): MS (70eV): m/e (ab 3 % I_{rel.}) 558 (3; M⁺), 530 (24; -CO), 502 (100; -2 CO), 444 (12; C₄BPh₅²⁺), 324 (52; C₂BPh₃Ni⁺), 251 (14; C₄BPh₅Ni²⁺), 178 (11; C₂Ph₂²⁺). IR (n-Hexan): 2073 s, 2031 cm⁻¹ s.

(6): MS (70eV): m/e (ab 15 % I_{rel.}) 308 (32; M⁺), 280 (30; -CO), 252 (36; -2 CO), 224 (100; -3 CO), 222 (17; 224 -H₂), 146 (30; 224 -C₆H₆), 56 (58; Fe²⁺). IR (n-Hexan): 2067 s, 2007 s, 2000 cm⁻¹ s. ¹H-NMR (τ -Werte, in C₆D₆ bei Raumtemperatur, 100 und 270 MHz): 2.24 m (2 H_n), 2.66 m (2 H_m, H_p), 5.34 Pseudotriplett (3-H), 5.49 dd (4-H), 6.63 dd (5-H), 7.86 und 8.26 2 x 6 Linien aus qq (CH₂), 9.12 t (CH₃); ³J₃₄=2.5, ³J₄₅=4.5, ⁴J₃₅=1.7, ²J₁₂=-14.2, ³J₁₃=-7.0 Hz.

Arbeitsvorschriften

(4): 670 mg (1.51 mmol) (2)^[8] und 750 mg (2.06 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ werden in 50 ml Toluol bei 45 bis 50°C gerührt, bis die blaue Farbe von (2) verschwunden ist. Abdampfen des Flüchtigen, Chromatographie an Al_2O_3 (7 % H_2O) mit Pentan/ CH_2Cl_2 (85:15) und Kristallisation aus Pentan/ CH_2Cl_2 ergibt 350 mg (4) (40 % Ausbeute), $\text{Fp} = 218$ bis 220°C, Zersetzung ab 260°C; blaßgelbe Kristalle, in Lösung licht- und luftempfindlich, leicht löslich in Toluol und CH_2Cl_2 .

(5): Zu 1.2 ml (9.3 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in 10 ml Toluol tropft man bei 20°C 980 mg (2.21 mmol) (2)^[8] in 80 ml Toluol. Aufarbeitung wie für (4) und Kristallisation aus CH_2Cl_2 ergibt 654 mg (5) (53 % Ausbeute), $\text{Fp} = 214$ bis 216°C (Zers.); weinrote, etwas luftempfindliche Kristalle, in Lösung licht- und luftempfindlich, leicht löslich in Toluol und CH_2Cl_2 .

(6): 2.0 g (11.9 mmol) 1-Phenyl-4,5-dihydroborepin (7)^[5] und 6.5 ml (48 mmol) Fe(CO)₅ werden in 50 ml Mesitylen unter Rückfluß erhitzt, bis ca. 5.4 Liter CO (20°C) entwichen sind. Abtrennen des Solvens (10⁻² Torr) und Chromatographie an 50 ml saurem Al₂O₃ (4 % H₂O) mit Pentan liefert ca. 300 ml goldgelbes Eluat mit 650 mg (6) (18 % Ausbeute). Bernsteinfarbenes Öl, bei -30°C fest; luft- und lichtempfindlich. Weitere Elution mit Pentan/Diethylether (90:10) liefert

650 mg eines Gemisches stereoisomerer Bis(2-methyl-1-phenylborinato)eisen-Komplexe als braunrotes, halbfestes Öl.

Eingegangen am 15. Oktober 1976 [Z 581]

CAS-Registry-Nummern:

ICCS Registry Number:
 (2) : 20195-59-9 / (4) : 60840-47-3 / (5) : 60840-46-2 / (6) : 60840-45-1 /
 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$: 20982-74-5 / $\text{Ni}(\text{CO})_4$: 13463-90-1 / $\text{Fe}(\text{CO})_5$: 13463-40-6 /
 (7) : 59269-92-0.

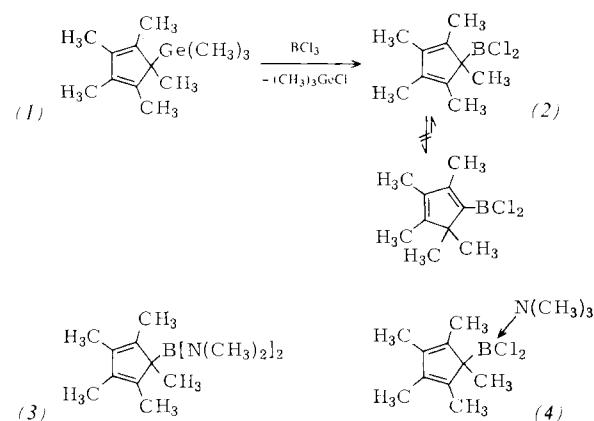
- [1] I. Mitteilung über Derivate des Borols. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
 - [2] J. J. Eisch, N. K. Hota u. S. Kozima, J. Am. Chem. Soc. 91, 4575 (1969).
 - [3] G. Eberle, J. Hengesbach, U. Kölle, G. Huttner u. A. Frank, Angew. Chem. 88, 450 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 433 (1976).
 - [4] Korrekte C,H,B- und Metall-Analysen liegen vor.
 - [5] D. Sheehan, Ph. D. Thesis, Yale University 1964; Diss. Abstr. 25, 4417 (1965); vgl. auch A. J. Leusink, W. Drenth, J. G. Noltes u. G. J. M. van der Kerk, Tetrahedron Lett. 1967, 1263.
 - [6] In C_6D_6 , bezogen auf $Et_2O \cdot BF_3$ (positives Vorzeichen bei tieferem Feld).
 - [7] W. Hübel u. E. H. Braye, J. Inorg. Nucl. Chem. 10, 250 (1959).
 - [8] Darstellung in Anlehnung an [2] aus 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylstannol und $C_6H_5BCl_2$ in Toluol. Gute Proben von (2) sind tiefflau, $F_p = 243$ bis $245^\circ C$ (Zers.): W. Oschmann, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen 1976.

Synthese und dynamisches Verhalten von Pentamethylcyclopentadienylboranen^[**]

Von Peter Jutzi und Arnulf Seufert^[*]

In den hier beschriebenen Pentamethylcyclopentadienylboranen ist das Boratom erstmals in Allylstellung an den Cyclopentadienring gebunden. Die bei allen bisher bekannten Cyclopentadienylboranen^[1] bevorzugten Vinylisomere können wegen der großen Aktivierungsenergie der 1,2-Methyl-Verschiebung hier nicht entstehen.

Durch Umsetzung von Trimethyl(pentamethylcyclopentadienyl)german (1)^[2] mit Bortrichlorid gelingt die Synthese des thermisch überraschend stabilen Dichlor(pentamethylcyclopentadienyl)borans (2). Aus (2) entsteht mit Dimethylamin das Bis(dimethylamino)(pentamethylcyclopentadienyl)boran (3), mit Trimethylamin das Addukt (4)^[3].



Diese drei Verbindungen unterscheiden sich im dynamischen Verhalten, da die Wanderungsgeschwindigkeit der Borylgruppe von der Lewis-Acidität des Boratoms abhängt:

[*] Doz. Dr. P. Jutzi, Dipl.-Chem. A. Seufert
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.