

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 Einreichung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorzügliche 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^[2]. 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).

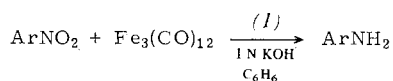
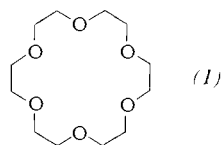


Tabelle 1. Reaktionszeiten und Ausbeuten.

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 H_2O .

[*] Prof. Dr. H. Alper [+], D. Des Roches, Dr. H. des Abbayes [**]
Department of Chemistry, University of Ottawa
Ottawa, Ontario, Canada K1N 6N5

[+] Korrespondenzautor.

[**] France-Canada exchange scientist.

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 Aminaubeuten.

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 $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$, 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 rührt das Ganze kräftig 1.5 bis 2.5 h bei Raumtemperatur unter Stickstoff. Man trennt die Schichten, wäscht die wäßrige Phase mit Ether, vereinigt diese 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.

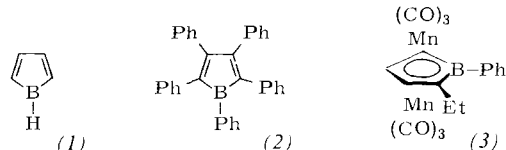
[2] J. M. Landesberg, L. Katz u. C. Olsen, J. Org. Chem. 37, 930 (1972).

[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*-Metalloccarboran. 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)^[4] und mit überschüssigem $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zu Dicarbonyl(η -pentaphenylborol)nickel (5)^[4].

[*] 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