

Verbindung (2) besitzt infolge von sehr schnell verlaufenden, entarteten sigmatropen Umlagerungen der BCl_2 -Gruppierung eine fluktuierende Struktur. Für die drei Arten chemisch nicht äquivalenter Methylgruppen tritt bei 40°C ein scharfes $^1\text{H-NMR}$ -Signal bei $\delta=1.81\text{ ppm}$ (in CH_2Cl_2) auf; Abkühlung auf -80°C führt zu einer leichten Signalverbreiterung.

Verbindung (3) besitzt bei 40°C eine statische Struktur. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in CH_2Cl_2) treten für vinylisch und allylisch gebundene Methylgruppen getrennte Signale auf: δCH_3 vinyl.: 1.83 ppm S(12); δCH_3 allyl.: 1.15 ppm S(3); $\delta\text{N}-\text{CH}_3$: 2.55 ppm breit (12). Bei Temperaturerhöhung setzen jedoch auch bei (3) Umlagerungen ein, die bei ca. 100°C zur Koaleszenz der Signale aller am Cyclopentadienring stehenden Methylgruppen führen. Zusätzlich bewirkt eine temperaturabhängige Rotationsbehinderung die Nichtäquivalenz der N-ständigen Methylgruppen.

Verbindung (4) ist bei allen Temperaturen ein statisches Molekül. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt auch bei 100°C noch scharfe, getrennte Signale für die verschiedenen Methylgruppen am Cyclopentadienring: δCH_3 vinyl.: 2.07 ppm S(6), 1.85 ppm S(6); δCH_3 allyl.: 1.22 ppm S(3); $\delta\text{N}-\text{CH}_3$: 2.75 ppm S(9).

Arbeitsvorschriften

Verbindung (2): Zu 3.2 g (27 mmol) BCl_3 in 20 ml CH_2Cl_2 tropft man bei -30°C langsam 6.6 g (26 mmol) (1) in 20 ml CH_2Cl_2 . Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur erhält man (2) durch fraktionierende Destillation im Vakuum als farblose Flüssigkeit, $K_p=55^\circ\text{C}/0.5\text{ Torr}$; Ausbeute 3.2 g (57%); M^\oplus : $m/e=216$ (0.5%).

Verbindung (3): Bei -30°C gibt man zu 2.7 g (59 mmol) $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ in 25 ml Pentan 3.2 g (15 mmol) (2) in 20 ml Pentan. Nach Abfiltrieren des Niederschlags erhält man (3) durch fraktionierende Destillation im Vakuum als farblose, viskose Flüssigkeit, $K_p=74^\circ\text{C}/0.05\text{ Torr}$; Ausbeute 1.8 g (52%); M^\oplus : $m/e=234$ (1.5%).

Verbindung (4): Bei -20°C gibt man zu 0.4 g (2 mmol) (2) in 35 ml Pentan 0.2 g (3 mmol) $\text{N}(\text{CH}_3)_3$. Der Niederschlag wird abfiltriert und aus Methylcyclohexan umkristallisiert; $F_p=135^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausbeute 0.4 g (73%); M^\oplus : $m/e=275$ (0.1%).

Eingegangen am 14. Oktober 1976 [Z 579]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 26168-10-5 / (2): 60828-63-9 / (3): 60828-64-0 / (4): 60828-65-1 / BCl_3 : 10294-34-5 / $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$: 124-40-3 / ^{11}B : 14798-13-1.

[1] P. Jutzi u. A. Seufert, Angew. Chem. 88, 333 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 295 (1976); und dort zitierte Literatur.

[2] A. Davison u. P. E. Rakita, Inorg. Chem. 9, 289 (1970).

[3] Die Konstitutionen von (2), (3) und (4) sind durch analytische Daten gesichert.

Das erste Oxoferrat(III) mit Ringstruktur:

$\text{Na}_{14}[\text{Fe}_6\text{O}_{16}]^{[1]}$

Von Gerold Brachtel und Rudolf Hoppe^[*]

Auf der Suche nach dem bislang unbekannten Na_3FeO_3 , das wir inzwischen in Form gelber, durchscheinender Kristalle

[*] Prof. Dr. R. Hoppe, Dipl.-Chem. G. Brachtel

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

in Händen haben, erhielten wir eine weitere Phase als leuchtend gelbe, derbe Einkristalle, die sich an der Luft rasch zersetzen. Zur Darstellung wurden innige Gemenge von Na_2O_2 und FeO ($\text{Na}:\text{Fe}=2.2:1$) in Ni-Bömbchen (600°C , 5d) getempert. Das Produkt wurde unter getrocknetem Argon gehandhabt, Einkristalle wurden unter dem Mikroskop ausgelesen. $\text{Na}_4\text{Fe}_6\text{O}_8$ kristallisiert nach Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen triklin mit $a=11.47_2$, $b=8.33_7$, $c=5.96_6\text{\AA}$, $\alpha=109.3^\circ$, $\beta=87.7^\circ$, $\gamma=111.2^\circ$, $Z=2$ (Diffraktometerdaten).

Zur Strukturbestimmung wurden 2116 symmetrieeunabhängige Reflexe vermessen^[2] (Mo-K α , Graphitmonochromator). Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Methoden in Verbindung mit der Deutung der Patterson-Synthese aufgeklärt^[3]. Die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturparametern aller Teilchen ergab für 1932 Reflexe mit $F>2.5\sigma$ (F) einen R-Wert von 4.8 % (Raumgruppe $P\bar{1}$).

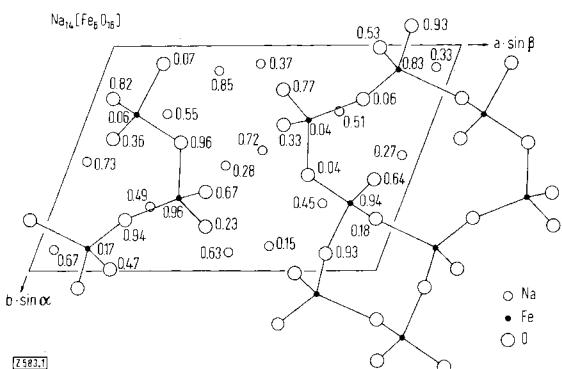


Abb. 1. Kristallstruktur von $\text{Na}_{14}[\text{Fe}_6\text{O}_{16}]$ nach [001]. Höhenangaben z in Bruchteilen von c .

Die Strukturanalyse ergibt folgendes Bild (Abb. 1):

Primärstruktur: Eisen ist nahezu tetraedrisch von O umgeben (mittlere Abstände: $\text{Fe}-\text{O}$ (terminal) = 1.84 \AA , $\text{Fe}-\text{O}$ (Brücke) = 1.91 \AA). Die Koordinationssphäre der Na-Teilchen ist unregelmäßig aufgebaut. Berechnet man Effektive Koordinationszahlen^[4] von Na gegenüber O, so erhält man für alle Na Werte um 4.

Sekundärstruktur: Die Struktur ist im Bereich der Elementzelle von Fe-Sechsringen geprägt; die Fe-Teilchen sind durch O-Brücken miteinander verbunden.

Tertiärstruktur: Längs [010] sind zwei Drittel der FeO_4 -Tetraeder im Sinne einer Dreierdoppelkette verknüpft, wie dies für das Silicat $\text{Na}_2\text{Ca}_3[\text{Si}_6\text{O}_{16}]$ vorgeschlagen wurde^[5].

Die hier beschriebene Verbindung verdeutlicht erneut die Analogie zwischen Oxometallaten mit d⁵-Konfiguration und Silikaten^[6]. Sie findet auch bei den von uns dargestellten Verbindungen mit Inselstruktur, Na_5FeO_4 ^[7] und $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ ^[8], ihren Ausdruck. Allerdings fehlt bei den Silikaten bislang der Strukturtyp zweier über eine gemeinsame Kante verknüpfter Tetraeder, der bei $\text{K}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ ^[9] und $\text{K}_6[\text{Mn}_2\text{O}_6]$ ^[10] beobachtet wurde.

Der Madelung-Anteil der Gitterenergie, MAPLE^[11] (8643.0 kcal/mol), stimmt mit der Summe der MAPLE-Werte der binären Oxide (8612.5 kcal/mol, $\Delta=0.4\%$) sehr gut überein.

Eingegangen am 4. Oktober 1976 [Z 583]

[1] Teil der Dissertation G. Brachtel, Universität Gießen.

[2] Die Messung wurde von Dr. M. Jansen in unserem Institut mit einem Philips PW 1100 Vierkreisdiffraktometer durchgeführt.

[3] SHEL-X-Programmsystem, G. Sheldrick, unveröffentlicht.

[4] D. Fink u. R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 422, 1 (1976).

[5] I. Maki, Yogyo Kyokai Shi 76, 203 (1968).

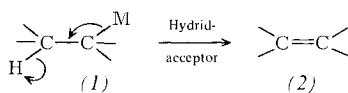
[6] M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. 417, 35 (1975); M. Jansen u. R. Hoppe, ibid. 409, 152 (1974).

- [7] G. Brachtel u. R. Hoppe, Naturwissenschaften 62, 138 (1975).
[8] G. Brachtel u. R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
[9] H. Rieck u. R. Hoppe, Angew. Chem. 85, 589 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 673 (1973); Z. Anorg. Allg. Chem. 408, 151 (1974).
[10] G. Brachtel u. R. Hoppe, Naturwissenschaften 63, 339 (1976).
[11] R. Hoppe, Angew. Chem. 78, 52 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 95 (1966); Angew. Chem. 82, 7 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 25 (1970); Adv. Fluorine Chem. 6, 387 (1970).

Stereoselektive Hydrideliminierung aus organischen Lithium- und Magnesium-Verbindungen^{[**][1]}

Von Manfred T. Reetz und Wilfried Stephan^[*]

Im Gegensatz zur Olefin-Bildung durch baseninduzierte Halogenwasserstoff-Eliminierungen ist über entsprechende Hydridabspaltungen aus Carbanionen wenig bekannt. Wir berichten hier über Hydridacceptoren, die unter milden Bedingungen die Eliminierung β-ständiger Wasserstoffatome aus organischen Lithium- und Magnesium-Verbindungen bewirken. Es gelang uns, mit Triphenylmethyl-tetrafluoroborat^[2], Tricyclohexylboran und Tri(sec-butyl)boran^[3] strukturell sehr verschiedene Lithium- und Magnesium-Verbindungen (1) in die Olefine (2) zu übersetzen unter gleichzeitiger Bildung von Triphenylmethan bzw. Trialkylborhydriden (siehe Tabelle 1).



M = Li, Mg

Tabelle 1. Olefine aus organischen Lithium- und Magnesium-Verbindungen.

Metall-Verbindung	Hydrid-acceptor	Olefin [a]	Ausb. [%]
2-Hexylmagnesiumchlorid	Triphenylmethyl-tetrafluoroborat	1-Hexen (79) trans-2-Hexen (10) cis-2-Hexen (11)	74
Cyclohexylmagnesiumchlorid		Cyclohexen	75
1-Decylmagnesiumchlorid		1-Decen	28
1,1-Diphenyl-1-hexyllithium		1,1-Diphenyl-1-hexen	65
<i>tert</i> -Butyllithium		Isobuten	
1,1-Diphenyl-1-hexyllithium	Tri(sec-butyl)boran	1,1-Diphenyl-1-hexen	80
9,10-Dihydro-9-anthracynlithium		Anthracen	86
2-Hexyllithium		1-Hexen (68) trans-2-Hexen (23) cis-2-Hexen (9)	60
1-Decyllithium		1-Decen	< 4
2-Hexyllithium	Tricyclohexylboran	1-Hexen (68) trans-2-Hexen (22) cis-2-Hexen (10)	62
1-Decyllithium		1-Decen	< 4

[a] Die Zahlen in Klammern geben die Isomerieverhältnisse an.

Überraschend sind die guten Ausbeuten mit Triphenylmethyl-tetrafluoroborat, da die Reaktion von Carbanionen mit Carbeniumionen zu C—C-Verknüpfungen führen sollte^[4].

[*] Doz. Dr. M. T. Reetz, cand. chem. W. Stephan
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Während dieser Hydridacceptor schon bei –20 bis –78°C innerhalb einer Stunde glatte Eliminierungen herbeiführt, erfordern die isoelektronischen, jedoch neutralen Trialkylborane längere Reaktionszeiten (> 16 Stunden) bei 30 bis 55°C. Tabelle 1 läßt erkennen, daß die Ausbeuten an Olefin von der Struktur der metallorganischen Verbindung abhängen und in der Reihe primär < sekundär < tertiär deutlich zunehmen. Letzteres beruht auf der durch sterische Faktoren beeinflußten Konkurrenz zwischen Hydridabspaltung und Carbanionaddition^[4]. Stets wird das thermodynamisch instabilere Hofmann-Produkt bevorzugt gebildet. Diese Selektivität dürfte ihren Ursprung nicht so sehr in einem möglicherweise erhöhten Hydridcharakter der β-ständigen Wasserstoffatome am primären Alkylrest haben, als vielmehr in sterischen Einflüssen: Der Angriff des Hydridacceptors am weniger substituierten Alkylrest ist aus räumlichen Gründen leichter^[5]. Die *cis/trans*-Verhältnisse sind schwieriger zu erklären.

Arbeitsvorschrift

Zur Lösung von 3.3 g (0.01 mol) Triphenylmethyl-tetrafluoroborat in 40 ml wasserfreiem Dichloromethan tropft man bei –78°C 0.01 mol 2-Hexylmagnesiumchlorid in Ether. Man röhrt 1 h bei –78°C, erwärmt auf Raumtemperatur und hydrolysiert. Die etherische Lösung wird gaschromatographisch untersucht (Squalan, 90 m Kapillarsäule, 60°C, 40 ml He/min): 74% Ausbeute an Hexenen; Isomerieverhältnisse siehe Tabelle 1.

Eingegangen am 19. Oktober 1976 [Z 584a]

[1] 2. Mitteilung über Hydrideliminierungen. – 1. Mitteilung: M. T. Reetz u. C. Weis, Synthesis, im Druck.

[2] Triphenylmethyl-tetrafluoroborat wird in der Carbenium-Chemie häufig als Hydridacceptor angewandt: L. F. Fieser u. M. Fieser: Reagents for Organic Synthesis, Wiley, New York 1967, Bd. 1, S. 1256; Umsetzungen mit Alkylquecksilber-Verbindungen: J. M. Jerkunica u. T. G. Traylor, J. Am. Chem. Soc. 93, 6274 (1971).

[3] Triphenylboran wurde erstmals von Wittig verwendet, um eine Hydridübertragung bei tertiären phenyl-substituierten Alkylolithium-Verbindungen zu bewirken: G. Wittig u. W. Stilz, Justus Liebigs Ann. Chem. 598, 85 (1956); vgl.: E. I. Negishi, J. Organomet. Chem. 108, 281 (1976).

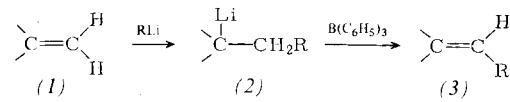
[4] Neben den Olefinen lassen sich in einigen Fällen Additionsprodukte nachweisen.

[5] H. C. Brown u. I. Moritani, J. Am. Chem. Soc. 75, 4112 (1953); D. C. Griffith, D. L. Meges u. H. C. Brown, Chem. Commun. 1968, 90.

Nucleophile Substitution von Vinyl-Wasserstoffatomen durch Carbanionen^{[**][1]}

Von Manfred T. Reetz und Dieter Schinzer^[*]

Hydrideliminierungen aus Carbanionen sind präparativ nützlich, da metallorganische Verbindungen nicht nur durch Halogen-Metall-Austausch oder Etherspaltung darstellbar sind, sondern auch durch Addition an aktivierte Olefine, durch Deprotonierung und durch Umlagerung. Wir berichten hier über Additions-Eliminierungsreaktionen, die die Substitution vinyl-ständiger Wasserstoffatome durch beliebige Kohlenstoffreste im Eintopfverfahren bewirken.



[*] Doz. Dr. M. T. Reetz, Dipl.-Ing. D. Schinzer
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.