

straktion aus BrCCl_3 ^[4] und die Chlorabstraktion aus CCl_4 wurde zwischen 0 und 127°C gemessen. Die Selektivitätsgeraden in Abbildung 1 zeigen, daß unterhalb von 90°C die Chlorübertragung aus dem weniger reaktiven CCl_4 ^[1, 2a] selektiver verläuft als die Bromübertragung aus dem reaktiveren BrCCl_3 . Bei 90°C werden die Selektivitäten der Halogenüberträger XCCl_3 gleich groß – isoselektive Temperatur T_{is} –, um sich oberhalb von 90°C in ihrer Reihenfolge umzukehren. Hier ist das stärker reaktive BrCCl_3 selektiver als das schwächer reaktive CCl_4 . Das Selektivitätsprinzip^[5] ist somit nur unterhalb 90°C gültig. Die isoselektive Temperatur weicht nur wenig von dem Erwartungswert $60 \pm 20^\circ\text{C}$ ab.

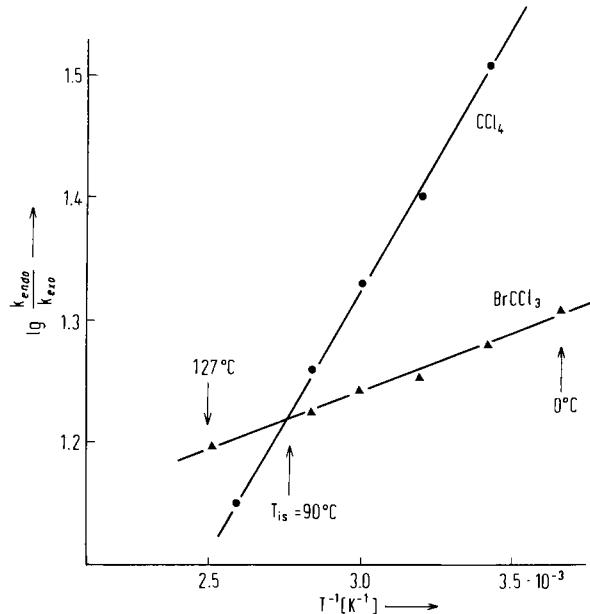


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit (0 bis 127°C) der Stereoselektivität ($\lg k_{endo} - \lg k_{exo}$) für die Halogenübertragung von XCCl_3 ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) auf das Norbornyl-Radikal (2).

Aus den Selektivitätsgeraden der Abbildung 1 – Korrelationskoeffizient $r = 0.993$ ($\text{X} = \text{Br}$); $r = 0.999$ ($\text{X} = \text{Cl}$) – lassen sich die Aktivierungsparameter berechnen. Die Daten in Tabelle 1 zeigen, daß die Aktivierungsenthalpie der Chlorübertragung aus der um 18 kcal/mol festeren $\text{Cl}-\text{CCl}_3$ -Bindung^[6] stärker von der sterischen Abschirmung des Radikals beeinflußt wird als die Aktivierungsenthalpie der Bromübertragung aus $\text{Br}-\text{CCl}_3$. Hingegen bleibt die Aktivierungsentropie der Chlorabstraktion konstant, während die Aktivierungsentropie der Bromübertragung auf die *exo*-Position des Radikals (2) deutlich ungünstiger ist.

Tabelle 1. Unterschiede der Aktivierungsenthalpien [kcal mol^{-1}] (mittlerer Fehler $\pm 7\%$) und der Aktivierungsentropien [$\text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$] (mittlerer Fehler $\pm 0.5 \text{ cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) der Halogenübertragung aus XCCl_3 auf das Norbornyl-Radikal (2).

XCCl_3	$\Delta H_{exo}^{\ddagger} - \Delta H_{endo}^{\ddagger}$	$\Delta S_{exo}^{\ddagger} - \Delta S_{endo}^{\ddagger}$
$\text{X} = \text{Br}$	0.5	-4.1
$\text{X} = \text{Cl}$	2.0	-0.1

Weil Perhalogenmethane als Halogenierungsreagentien bei radikalischen Substitutionsreaktionen benutzt werden^[1], ist das Auftreten der isoselektiven Temperatur bei 90°C auch präparativ von Bedeutung.

Eingegangen am 20. April 1977 [Z 720]

CAS-Registry-Nummern:

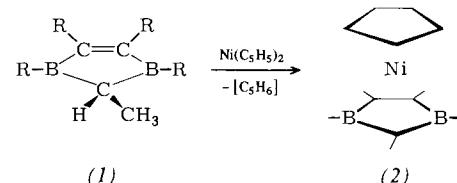
(2): 62698-32-2 / BrCCl_3 : 75-62-7 / CCl_4 : 56-23-5 / 2-Norbornen: 798-66-8 / Norbornen-Addukte: *exo*-Br: 62742-49-8 / *endo*-Br: 21087-26-3 / *exo*-Cl: 19640-08-5 / *endo*-Cl: 21087-25-2.

- [1] W. C. Danen in E. S. Huyser: Methods in Free-Radical Chemistry, Vol. 5. Marcel Dekker, New York 1974.
- [2] a) B. Giese, Angew. Chem. 88, 159 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 173 (1976); b) ibid. 88, 161 (1976) bzw. 15, 174 (1976).
- [3] D. J. Davies in: Essays on Free-Radical Chemistry. Special Publication No. 24 of the Chemical Society, London 1970, S. 201.
- [4] Auch bei der Umsetzung mit BrCCl_3 , die zu mindestens 99.5 % unter Bromabstraktion läuft, entsteht das bisher nicht beobachtete *exo-cis*-Additionsprodukt, das durch präparative Gaschromatographie abgetrennt und NMR-spektroskopisch identifiziert werden konnte.
- [5] B. Giese, Angew. Chem. 89, 162 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 125 (1977).
- [6] K. W. Egger, A. T. Cocks, Helv. Chim. Acta 56, 1516 (1973).

η -Cyclopentadienyl(η -diborolenyl)nickel – ein diamagnetisches Nickelocen-Analogon^[1]

Von Walter Siebert und Manfred Bochmann^[*]

1,2,5-Thiadiborolene reagieren als Zweielektronenacceptoren mit Metallcarbonylen zu Doppeldecker^[2] und Tripeldecker^[3]-Verbindungen. Die strukturell verwandten 1,3-Diborolene^[4] (1) sollten nach H-Eliminierung als Dreielektronenacceptoren mit geeigneten Koordinationspartnern ebenfalls Ein- und Zweikernkomplexe bilden. Wir berichten hier über die thermische Umsetzung von (1) ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) mit Nickelocen, bei der diamagnetisches (2) entsteht.



Die spektroskopischen und analytischen Daten der in Lösung luftempfindlichen Verbindung (2) sind in Einklang mit einer Sandwichstruktur. Neben dem Molekül-Ion $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiL}^+$ [$\text{L} = \{(1) - \text{H}\}, \text{R} = \text{C}_2\text{H}_5\}$ ($I_{rel} = 100\%$ bezogen auf $^{11}\text{B}_2^{58}\text{Ni}$) treten im Massenspektrum (70 eV) unter anderem die Fragmente $\{\text{C}_5\text{H}_5\text{NiL} - \text{C}_2\text{H}_5\}^+$ (14), $\{\text{C}_5\text{H}_5\text{NiL} - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_2\text{H}_4\}^+$ (14), $\{\text{LNi} - \text{H}\}^+$ (25), $\{\text{NiL} - \text{C}_2\text{H}_5\}^+$ (16) und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}^+$ (13) auf. – Im ^1H -NMR-Spektrum [$\delta = 3.97$ (S, 5), 1.3 (M, 4), 0.70 (S, 3), 0.66 (T, 6), 0.37 (T, 6); in C_6D_6 rel. TMS ext.] ist nur eines der beiden ABX₃-Multipletts für die magnetisch nichtäquivalenten Methylenprotonen zu erkennen, da die CH₂-Signale der BC_2H_5 -Gruppe von den beiden Triplets und dem Singulett überlagert werden. – Das ^{11}B -NMR-Signal erfährt beim Übergang von freiem (1) [$\delta = 68.6$; in Hexan rel. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ext.] zum Komplex (2) eine starke Hochfeldverschiebung ($\Delta\delta = 33.3$), was nur mit einer *pentahapto*-Anordnung des C_3B_2 -Ringes erklärbar ist.

Die Elektronenbilanz in (2) kann durch den Aufbau des Sandwichs aus zwei aromatischen Ringen (C_5 , C_3B_2^-) und dem Ni-d⁶-Kation beschrieben werden. Aus der Betrachtung von (2) als Nickelacarbaboran mit dem *nido*- $\text{C}_3\text{B}_2\text{Ni}$ -Gerüst folgt, daß die bindenden Molekülorbitale von $2n + 4 = 16$ Gerüstelektronen^[5] zu besetzen sind [3×3 (C), 2×2 (B), 3 (Ni)]. Das zu den Metallocenen $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ und $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{2+}$ ^[6] isoelektronische (2) leitet sich vom paramagnetischen 20-Elektronen-Sandwich Nickelocen durch den Austausch zweier CH- gegen BR-Gruppen sowie vom diamagnetischen η -Cyclopropenylkomplex $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_3\text{Ph}_3)]^{7+}$ durch Einschiebung zweier BR-Gruppen unter Ringerweite-

[*] Prof. Dr. W. Siebert, cand. chem. M. Bochmann
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg 1

rung ab. Das Metallzentrum liegt in (2) formal als Ni^{IV} vor (vgl. hierzu [Ni(η⁵-C₂B₉H₁₁)₂])^[6].

(η-Cyclopentadienyl)(η-1,3,4,5-tetraethyl-2-methyl-1,3-diborolenyl)nickel (2)

Nickelocen (0.61 g, 3.23 mmol) und (1) (0.60 g, 3.16 mmol) werden 2.5 h unter N₂ auf 180°C erhitzt. Das bei 120°C/0.1 Torr isolierte braunrote Produkt kristallisiert aus Ether/Methanol bei -10°C als orangerote, hexagonale Plättchen, Fp=46°C; Ausbeute 0.26 g (26%).

Eingegangen am 27. April 1977 [Z 722]

CAS-Registry-Nummern:

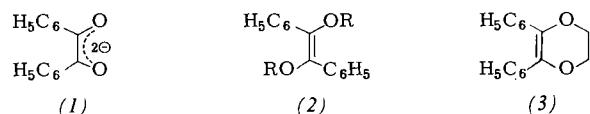
(2): 62708-15-0 / Ni(C₅H₅)₂: 1271-28-9.

- [1] 6. Mitteilung über Diborylethylenverbindungen als Liganden in Metallkomplexen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 5. Mitteilung: *W. Siebert, R. Full, J. Edwin, K. Kinberger, C. Krüger, J. Organomet. Chem.* 131, 1 (1977).
 - [2] *W. Siebert, R. Full, C. Krüger, Y.-H. Tsay, Z. Naturforsch. B* 31, 203 (1976); *R. Full*, Dissertation, Universität Würzburg 1976.
 - [3] *W. Siebert, K. Kinberger, Angew. Chem.* 88, 451 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 434 (1976); *W. Siebert, T. Renk, K. Kinberger, M. Bochmann, C. Krüger*, *ibid.* 88, 850 (1976) bzw. 15, 779 (1976); *W. Siebert, W. Rothermel*, *ibid.* 89, 346 (1977) bzw. *16*, 333 (1977).
 - [4] *P. Binger, Angew. Chem.* 80, 288 (1968); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7, 286 (1968).
 - [5] *K. Wade, Chem. Br.* 11, 177 (1975); zit. Lit.
 - [6] *R. J. Wilson, L. F. Warren Jr., M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc.* 91, 758 (1969).
 - [7] *M. D. Rausch, R. M. Tuggle, D. L. Weaver, J. Am. Chem. Soc.* 92, 4981 (1970).

2,3,11,12-Tetraphenyl-1,4,7,10,13,16-hexaoxa- 2,11-cyclooctadecadien. Ein neuer Kronenether aus Ben- zoin^[1][]**

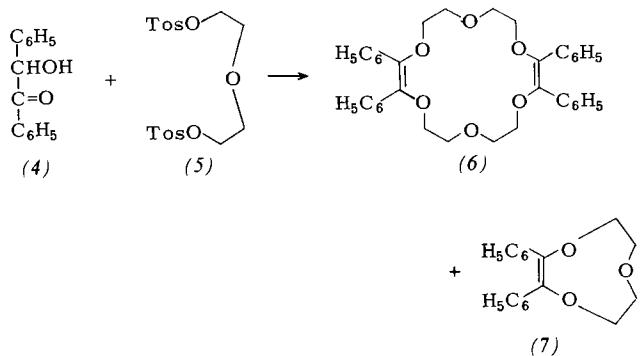
Von *Andreas Merz* [*]

Wir fanden kürzlich^[2], daß aus Benzoin (4) und wäßriger Natronlauge unter den Bedingungen der Phasentransfer-Katalyse^[3] das Stilbendiol-Dianion (1) entsteht. Durch Dialkylsulfate und Alkyltosylate wird (1) überwiegend zu den *E*-konfigurierten α,β -Dialkoxystilbenen (2) alkyliert^[2, 4], doch lassen sich mit bifunktionellen Alkylierungsmitteln auch in der *Z*-Konfiguration fixierte cyclische Derivate, z. B. mit Ethylenglykolditosylat das 2,3-Dihydro-5,6-diphenyl-1,4-dioxin (3), darstellen.



Die Struktur von (3) weist die Stilbendiol-Einheit als potentiellen Baustein für Kronenether-Systeme aus. In der Tat erhält man die Titelverbindung (6) in 20 % Ausbeute bei der Umsetzung von (4) mit Diethylenglykolditosylat (5) in siedendem Benzol mit 50proz. wäßriger Natronlauge als Base und Tetra-n-butylammoniumbromid als Phasentransfer-Katalysator^[5]. Daneben entsteht in 14 % Ausbeute der kleinere Kronenether 2,3-Diphenyl-1,3,7-trioxa-2-cyclononen (7).

Abgesetzen von der verwandten Verbindung Dibenzo-[18]kronen-6^[6], in der die Doppelbindungen in Benzolringen



integriert sind, ist (6) der einzige makrocyclische Polyether mit Doppelbindungen im Ring und schließt somit eine Lücke in der Reihe der bisher bekannten [18]Krone-6-Systeme.

Neben ihren Anwendungsmöglichkeiten als Komplexbildner^[7] und Phasentransfer-Katalysatoren^[8] haben Kronenether in letzter Zeit besondere Bedeutung als Grundbausteine von Rezeptormolekülen für „Wirts-Gast-Molekül“-Beziehungen und für Enantiomerentrennungen durch „chirales Erkennen“ erlangt^[9]. In Anbetracht seiner leichten Zugänglichkeit und der mannigfachen denkbaren Reaktionsmöglichkeiten an den Doppelbindungen mit ihren prochiralen Zentren könnte sich der neue Kronenether (6) als wertvoll erweisen.

Arbeitsvorschrift

Eine Mischung von (4) (4.24 g, 0.02 mol), (5) (8.33 g, 0.02 mol), Tetra-*n*-butylammoniumbromid (100 mg, ca. 0.3 mmol), 50proz. wäßriger NaOH (20 ml) und Benzol (100 ml) wird 14 h unter Rühren auf 80°C erhitzt. Anschließend gießt man in Wasser und arbeitet die organische Phase auf. Man schlämmt den teilweise festen Rückstand in Essigsäureethylester auf und saugt ab: 1.1 g rohes (6), $F_p = 165\text{--}175^\circ\text{C}$ (19.5%); Reinigung durch Umkristallisation aus Chloroform/Essigsäureethylester. Physikalische Daten von (6): Farblose Nadeln, $F_p = 173\text{--}175^\circ\text{C}$ (langes Aufheizen); Massenspektrum (70 eV), m/e: 564 (M^{+} , 100%), 238 ($C_{16}H_{14}O_5^{+}$, 70%), 105 ($C_6H_5CO^{+}$, 96%); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.00$ und 7.26, leicht verbreiterte Singulets, Int.-Verh. 4:5; IR (KBr-Prefßling): $\tilde{\nu}_{\text{C=C}} = 1620$, $\tilde{\nu}_{\text{C-O}} = 1255$, 1135, 1120, 1060 cm^{-1} ; UV (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ) = 300 (17200), 245 (9800), 228 (14000).

Aus der Mutterlauge erhält man nach Filtration mit Dichlormethan über eine kurze Kieselgel-Säule 800 mg (14%) (7), $F_p = 78^\circ\text{C}$. Physikalische Daten von (7): Massenspektrum (70 eV), m/e: 282 (M^{+} , 98%), 177 ($M^{+} - C_6H_5CO$, 100%), 149 (85%), 133 (16%), 105 ($C_6H_5CO^{+}$, 97%); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.7 - 4.1$ (m, 4 H), 4.1–4.4 (m, 4 H), 7.14 (schmales m, 10 H); IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu}_{\text{C=C}} = 1625$, $\tilde{\nu}_{\text{C-O}} = 1250$, 1145, 1070 cm^{-1} ; UV (*n*-Hexan): λ_{max} [nm] (ϵ) = 306 (9700), 245 (6800), 222 (12900).

Eingegangen am 27. April 1977 [Z 723]

CAS-Registry-Nummern:

(4): 119-53-9 / (5): 7460-82-4 / (6): 62726-46-9 / (7): 62698-60-6.

- [1] Phasentransfer-katalysierte Reaktionen, 6. Mitteilung. – 5. Mitteilung:
A. Merz, R. Tomahogh, Chem. Ber. 101, 96 (1977).
 - [2] *A. Merz, R. Tomahogh*, noch unveröffentlicht.
 - [3] *E. V. Dehmlow*, Angew. Chem. 86, 187 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 170 (1974); *M. Makosza*, Pure Appl. Chem. 43, 439 (1975).
 - [4] *A. Merz*, Angew. Chem. 85, 868 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 846 (1973).
 - [5] Die Reaktion verläuft – langsamer – auch ohne Zusatz von Tetra-*n*-butylammoniumbromid; die Vereinbarkeit des bei Kronenether-Synthesen postulierten „template effect“ [8] mit den mechanistischen Vorstellungen zur Phasentransfer-Katalyse [3] muß noch geklärt werden. In homogener Phase (NaOH in Dimethylsulfoxid) liegt die Ausbeute an (6) drastisch niedriger.
 - [6] *C. J. Pedersen*, J. Am. Chem. Soc. 89, 7017 (1967).

[*] Dr. A. Merz
Institut für Chemie im Fachbereich Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg, Universitätsstraße 21, D-8400 Regensburg

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt.