

straktion aus  $\text{BrCCl}_3$ <sup>[4]</sup> und die Chlorabstraktion aus  $\text{CCl}_4$  wurde zwischen 0 und 127°C gemessen. Die Selektivitätsgeraden in Abbildung 1 zeigen, daß unterhalb von 90°C die Chlorübertragung aus dem weniger reaktiven  $\text{CCl}_4$ <sup>[1, 2a]</sup> selektiver verläuft als die Bromübertragung aus dem reaktiveren  $\text{BrCCl}_3$ . Bei 90°C werden die Selektivitäten der Halogenüberträger  $\text{XCCl}_3$  gleich groß – isoselektive Temperatur  $T_{is}$  –, um sich oberhalb von 90°C in ihrer Reihenfolge umzukehren. Hier ist das stärker reaktive  $\text{BrCCl}_3$  selektiver als das schwächer reaktive  $\text{CCl}_4$ . Das Selektivitätsprinzip<sup>[5]</sup> ist somit nur unterhalb 90°C gültig. Die isoselektive Temperatur weicht nur wenig von dem Erwartungswert  $60 \pm 20^\circ\text{C}$  ab.

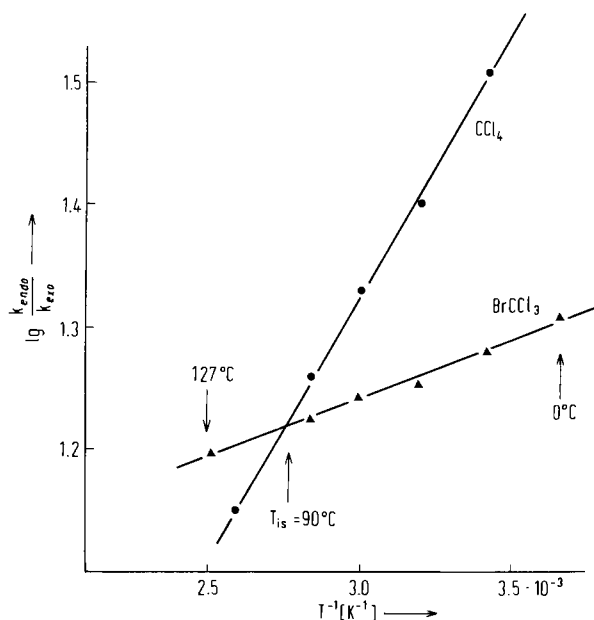


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit (0 bis 127°C) der Stereoselektivität ( $\lg k_{\text{endo}} - \lg k_{\text{exo}}$ ) für die Halogenübertragung von  $\text{XCCl}_3$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ ) auf das Norbornyl-Radikal (2).

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<sup>[6]</sup> 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<sup>-1</sup>] (mittlerer Fehler  $\pm 7\%$ ) und der Aktivierungsentropien [cal K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>] (mittlerer Fehler  $\pm 0.5$  cal K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>) der Halogenübertragung aus  $\text{XCCl}_3$  auf das Norbornyl-Radikal (2).

$\text{XCCl}_3$	$\Delta H_{\text{exo}}^\ddagger - \Delta H_{\text{endo}}^\ddagger$	$\Delta S_{\text{exo}}^\ddagger - \Delta S_{\text{endo}}^\ddagger$
$\text{X} = \text{Br}$	0.5	-4.1
$\text{X} = \text{Cl}$	2.0	-0.1

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

Eingegangen am 20. April 1977 [Z 720]

CAS-Registry-Nummern:

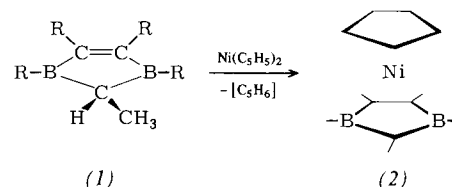
(2): 62698-32-2 /  $\text{BrCCl}_3$ : 75-62-7 /  $\text{CCl}_4$ : 56-23-5 / 2-Norbornen: 798-66-8 / Norbornen-Addukte: *exo*-Br: 62742-49-8 / *endo*-Br: 21087-26-3 / *exo*-Cl: 19640-08-5 / *endo*-Cl: 21087-25-2.

- [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. I. 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  $\text{BrCCl}_3$ , die zu mindestens 99,5 % unter Bromabstraktion abläuft, 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).

## $\eta$ -Cyclopentadienyl( $\eta$ -diborolenyl)nickel – ein diamagnetisches Nickelocen-Analogon<sup>[1]</sup>

Von Walter Siebert und Manfred Bochmann<sup>[\*]</sup>

1,2,5-Thiadiborolene reagieren als Zweielektronenacceptoren mit Metallcarbonylen zu Doppeldecker<sup>[2]</sup>- und Tripeldecker<sup>[3]</sup>-Verbindungen. Die strukturell verwandten 1,3-Diborolene<sup>[4]</sup> (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  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiL}^+$  [ $\text{L} = \{(1) - \text{H}\}$ ,  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ] ( $I_{\text{rel}} = 100\%$  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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum [ $\delta = 3.97$  (s, 5), 1.3 (m, 4), 0.70 (s, 3), 0.66 (t, 6), 0.37 (t, 6); in  $\text{C}_6\text{D}_6$  rel. TMS ext.] ist nur eines der beiden  $\text{ABX}_3$ -Multipletts für die magnetisch nichtäquivalenten Methylenprotonen zu erkennen, da die  $\text{CH}_2$ -Signale der  $\text{BC}_2\text{H}_5$ -Gruppe von den beiden Tripletts und dem Singulett überlagert werden. – Das  $^{11}\text{B}$ -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  $\text{C}_3\text{B}_2$ -Ringes erklärbar ist.

Die Elektronenbilanz in (2) kann durch den Aufbau des Sandwichs aus zwei aromatischen Ringen ( $\text{C}_5^-$ ,  $\text{C}_3\text{B}_2^-$ ) und dem  $\text{Ni-d}^6$ -Kation beschrieben werden. Aus der Betrachtung von (2) als Nickelacarboran mit dem *nido*- $\text{C}_3\text{B}_2\text{Ni}$ -Gerüst folgt, daß die bindenden Molekülorbitale von  $2n + 4 = 16$  Gerüstelektronen<sup>[5]</sup> zu besetzen sind [ $3 \times 3$  (C),  $2 \times 2$  (B), 3 (Ni)]. Das zu den Metallocenen [ $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ], [ $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ]<sup>⊖</sup> und [ $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ]<sup>2⊖[6]</sup> isoelektronische (2) leitet sich vom paramagnetischen 20-Elektronen-Sandwich Nickelocen durch den Austausch zweier CH- gegen BR-Gruppen sowie vom diamagnetischen  $\eta$ -Cyclopropenylkomplex [ $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_3\text{Ph}_3)$ ]<sup>[7]</sup> durch Einschlebung 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  $\text{Ni}^{\text{IV}}$  vor (vgl. hierzu  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^{[6]}$ ).

( $\eta$ -Cyclopentadienyl)( $\eta$ -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  $\text{N}_2$  auf  $180^\circ\text{C}$  erhitzt. Das bei  $120^\circ\text{C}/0.1$  Torr isolierte braunrote Produkt kristallisiert aus Ether/Methanol bei  $-10^\circ\text{C}$  als orangefarbene, hexagonale Plättchen,  $\text{Fp}=46^\circ\text{C}$ ; Ausbeute 0.26 g (26 %).

Eingegangen am 27. April 1977 [Z 722]

CAS-Registry-Nummern:

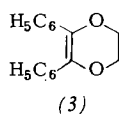
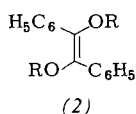
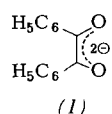
(2): 62708-15-0 /  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ : 1271-28-9.

- [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. B31, 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 Benzoin<sup>[1][\*\*]</sup>

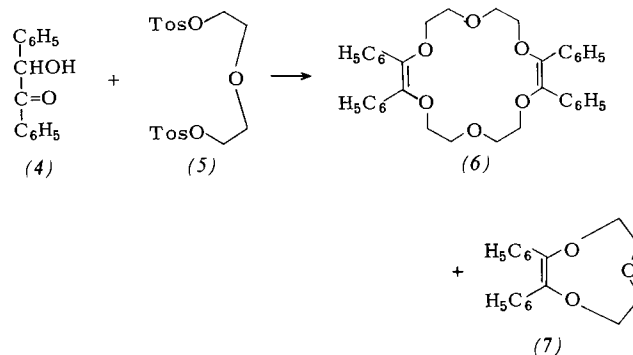
Von Andreas Merz<sup>[\*]</sup>

Wir fanden kürzlich<sup>[2]</sup>, daß aus Benzoin (4) und wäßriger Natronlauge unter den Bedingungen der Phasentransfer-Katalyse<sup>[3]</sup> das Stilbendiold-Dianion (1) entsteht. Durch Dialkylsulfate und Alkyltosylate wird (1) überwiegend zu den *E*-konfigurierten  $\alpha,\beta$ -Dialkoxystilbenen (2) alkyliert<sup>[2,4]</sup>, 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 Stilbendiold-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<sup>[5]</sup>. Daneben entsteht in 14 % Ausbeute der kleinere Kronenether 2,3-Diphenyl-1,3,7-trioxa-2-cyclononen (7).

Abgesehen von der verwandten Verbindung Dibenzo-[18]kronen-6<sup>[6]</sup>, in der die Doppelbindungen in Benzolringe



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<sup>[7]</sup> und Phasentransfer-Katalysatoren<sup>[8]</sup> haben Kronenether in letzter Zeit besondere Bedeutung als Grundbausteine von Rezeptormolekülen für „Wirts-Gast-Molekül“-Beziehungen und für Enantiomerentrennungen durch „chirales Erkennen“ erlangt<sup>[9]</sup>. 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  $80^\circ\text{C}$  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),  $\text{Fp}=165\text{--}175^\circ\text{C}$  (19.5 %); Reinigung durch Umkristallisation aus Chloroform/Essigsäureethylester. Physikalische Daten von (6): Farblose Nadeln,  $\text{Fp}=173\text{--}175^\circ\text{C}$  (langsames Aufheizen); Massenspektrum (70 eV),  $m/e$ : 564 ( $\text{M}^{+}$ , 100 %), 238 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5^{+}$ , 70 %), 105 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^{+}$ , 96 %);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=4.00$  und  $7.26$ , leicht verbreiterte Singulets, Int.-Verh. 4:5; IR (KBr-Preßling):  $\nu_{\text{C}=\text{C}}=1620$ ,  $\nu_{\text{C}-\text{O}}=1255$ , 1135, 1120, 1060  $\text{cm}^{-1}$ ; UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 300 (17200), 245 (9800), 228 (14000).

Aus der Mutterlauge erhält man nach Filtration mit Dichlormethan über eine kurze Kieselgel-Säule 800 mg (14 %) (7),  $\text{Fp}=78^\circ\text{C}$ . Physikalische Daten von (7): Massenspektrum (70 eV),  $m/e$ : 282 ( $\text{M}^{+}$ , 98 %), 177 ( $\text{M}^{+}-\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^{+}$ , 100 %), 149 (85 %), 133 (16 %), 105 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^{+}$ , 97 %);  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta=3.7\text{--}4.1$  (m, 4H), 4.1–4.4 (m, 4H), 7.14 (schmales m, 10H); IR (KBr-Preßling):  $\nu_{\text{C}=\text{C}}=1625$ ,  $\nu_{\text{C}-\text{O}}=1250$ , 1145, 1070  $\text{cm}^{-1}$ ; UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 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. Mąkosza, 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  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

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