

Die Tendenz, Methylencyclopentane zu bilden, bei denen die Gruppen R und R' an den Fünfring in  $\alpha$ -Stellung zur Methylengruppe gebunden sind, ist bei den hier beschriebenen Cycloadditionen deutlich höher als bei den entsprechenden Reaktionen mit Olefinen. Mit **1d** erhält man z. B. zu über 90% **4d** und **5d**, eine Ausnahme findet sich lediglich in der Addition mit dem Methoxycarbonylalkinyltrimethylsilan (Tabelle 1, Nr. 14). Demgegenüber bleiben bei den Ni<sup>0</sup>-katalysierten Cycloadditionen von **1d** mit elektronenarmen Olefinen die Methylgruppen weitgehend an der Methylengruppe gebunden<sup>[5]</sup>. Anders verhält sich das phenylsubstituierte **1e**. Bei den Cycloadditionen von **1e** mit elektronenarmen Olefinen bleiben die Phenylgruppen an der Methylengruppe gebunden<sup>[5]</sup>, mit Alkinen werden im allgemeinen **3e** und **4e/5e** zu etwa gleichen Teilen gebildet. Eine Ausnahme ist auch hier das Methoxycarbonylkinderivat, das nur Methylencyclopenten vom Typ **3e** liefert.

Die Regioselektivität der Addition ist im allgemeinen gering. Deshalb werden mit **1b–1e** zwei Isomere, **4** und **5**, gefunden. Sie läßt sich jedoch durch Veränderungen der elektronischen Eigenschaften der Substituenten am Alkin beeinflussen (vgl. Tabelle 1, z. B. Nr. 6, 9 und 14 oder 4 und 12). Dabei ist die Trimethylsilylgruppe als schwach elektronegativer Substituent anzusehen, sicherlich aufgrund der Wechselwirkung mit den  $\pi$ -Elektronen der Dreifach- und Doppelbindung<sup>[7]</sup>.

Über den Mechanismus dieser Cycloadditionen können derzeit noch keine detaillierten Angaben gemacht werden. Insbesondere ist die Struktur der Organonickel-Zwischenprodukte (z. B. „ $\eta^4$ -Trimethylenmethan“-nickelkomplex oder polarer „ $\eta^3$ -Trimethylenmethan“-komplex, wie bei Palladium formuliert<sup>[6]</sup>) noch unbekannt.

Eingegangen am 16. November,  
in veränderter Fassung am 21. Dezember 1984 [Z 1077]

- [1] a) P. Welzel, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **31** (1983) 638; b) B. M. Trost, D. M. T. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 2315; c) I. Shimizu, Y. Ohashi, J. Tsuji, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 5183.
- [2] a) R. Köster, S. Arora, P. Binger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1219; b) S. Arora, P. Binger, *Synthesis* **1974**, 801; c) K. Utimoto, M. Tamura, K. Sisido, *Tetrahedron* **29** (1973) 1169.
- [3] a) P. Binger, A. Brinkmann, P. Wedemann, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2920; b) P. Binger, P. Wedemann, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 1045.
- [4] a) P. Binger, U. Schuchardt, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3313; b) P. Binger, P. Bentz, *Angew. Chem.* **94** (1982) 66; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 62; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 153.
- [5] P. Binger, P. Wedemann, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 5847.
- [6] B. M. Trost, D. M. T. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 2326.
- [7] E. Colvin: *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths, London 1981.

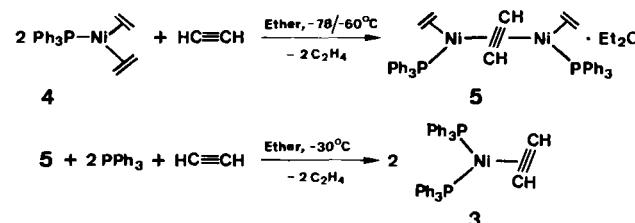
### Ethinbis(triphenylphosphoran)nickel(0)

Von Klaus R. Pörschke\*, Yi-Hung Tsay und Carl Krüger  
Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Ein aus dem Komplex  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{CO})_2]$  **1** und Ethin bei 100–120°C entwickelter Kontakt katalysiert nach Reppe und Schweckendiek<sup>[11]</sup> die Cyclooligomerisation von Ethin bei 60–70°C/15 atm zu einem Benzol/Styrol-Gemisch (7:1); es ist anzunehmen, daß die Katalyse von Ethin-nickel-Komplexen ausgeht. Wilke und Herrmann<sup>[2]</sup> haben aus  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  **2** zwar Alkin-Komplexe  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{R}_2)]$  mit disubstituierten Acetylenen erhalten,

nicht aber den Ethin-Komplex. **2** zeigt mit Ethin in der Kälte keine Reaktion, oberhalb –10°C bildet sich Polyacetylen<sup>[2a]</sup>. Jetzt gelang die Herstellung des ersten bei Raumtemperatur beständigen Ethin-Komplexes von Nickel(0)<sup>[3]</sup> **3** auf einem abgewandelten Reaktionsweg.

Umsetzung von gelbem **4**<sup>[4]</sup> mit Ethin in Ether bei –78/–60°C führt unter teilweiser Verdrängung von Ethen zu einer rot-braunen Lösung des Zweikern-Komplexes **5**<sup>[5]</sup>. Dieser reagiert bei –30°C mit weiterem Ethin und der stöchiometrischen Menge Triphenylphosphan zu **3**.



**3** kristallisiert in 80% Ausbeute in gelben Nadeln<sup>[6]</sup>, die bei Raumtemperatur an der Luft stabil sind (Fp ca. 160°C, Zers.). In Lösung (Tetrahydrofuran, Toluol, CH<sub>3</sub>CN) zerfällt es sich bei 0°C langsam unter Abscheidung brauner Flocken („Nipren“). Aus **3** wird mit P(OPh)<sub>3</sub> die erwartete Menge Ethin freigesetzt; mit CO entsteht **1**. Die CO-freien Komplexe **2** und **3** katalysieren die Trimerisation von Ethin zu nahezu reinem Benzol (2% Styrol) bei 40°C/10 atm Ethin, ohne daß eine „Kontaktentwicklung“<sup>[11]</sup> erforderlich ist. Wie **3** sind  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2(\text{H})\text{CH}_3)]$  **6** (80%, gelbe Kuben) und  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2(\text{H})\text{Ph})]$  **7** (85%, feine verwachsene Stäbchen) analysenrein herstellbar.

Der Ethin-Ligand in **3** wurde durch eine intensive IR-Bande ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 1630 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie durch seine <sup>1</sup>H- bzw. <sup>13</sup>C-Resonanzen ( $\delta_{\text{H}} = 6.41 \text{ (m)}$ ;  $\delta_{\text{C}} = 122.1 \text{ (m)}$ ) charakterisiert<sup>[7]</sup>. Die Kopplung der acetylenischen H- und C-Atome ist mit  $J_{\text{CH}} = 212 \text{ Hz}$  gegenüber freiem Ethin ( $J_{\text{CH}} = 249 \text{ Hz}$ ) weniger vermindert als in entsprechenden Trialkylphosphan-Komplexen ( $J_{\text{CH}} = 201 \text{ Hz}$ <sup>[3]</sup>). Auffällig ist die im Vergleich zu **1** ( $\delta_{\text{P}} = 32.6$ ) und **2** ( $\delta_{\text{P}} = 33.3$ ) zu tieferem Feld verschobene <sup>31</sup>P-Resonanz von **3** ( $\delta_{\text{P}} = 39.0$ ; freies PPh<sub>3</sub>;  $\delta = -5.5$ ).

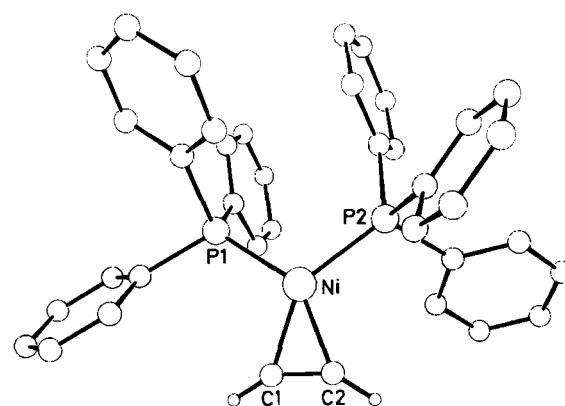


Abb. 1. Struktur **3** im Kristall.

Die Röntgen-Strukturanalyse von **3**<sup>[8]</sup> ergab einen dem Ethen-Komplex **2**<sup>[9]</sup> entsprechenden Aufbau mit trigonal-planar koordiniertem Nickelatom (Abb. 1). Die Ni–C-Bindungen von **3** (1.873(3) und 1.882(3) Å) weichen von der

[\*] Dr. K. R. Pörschke, Dr. Y.-H. Tsay [\*], Prof. Dr. C. Krüger [\*]  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

[+] Röntgen-Strukturanalyse.

Ebene P,P,Ni zur gleichen Seite um 5.2° ab; die Ethin-H-Atome liegen noch unterhalb der Ebene Ni,C,C und weisen vom Zentralatom weg ( $H-C-C$  148(±2)°; Torsionswinkel  $H-C-C-H$  1°). Der C-C-Abstand des Ethin-Liganden<sup>[10]</sup> ist mit 1.239(4) Å relativ kurz und liegt zwischen dem von Ethinkupfer- (1.19 Å<sup>[11]</sup>) und -molybdän- oder -wolfram-Komplexen (1.29 Å<sup>[12,13]</sup>). Die propellerförmigen Triphenylphosphan-Gruppen (Ni-P 2.153(1) und 2.166(1) Å) haben in ihrer Anordnung die geringste sterische Behinderung.

Eingegangen am 16. November 1984 [Z 1078]

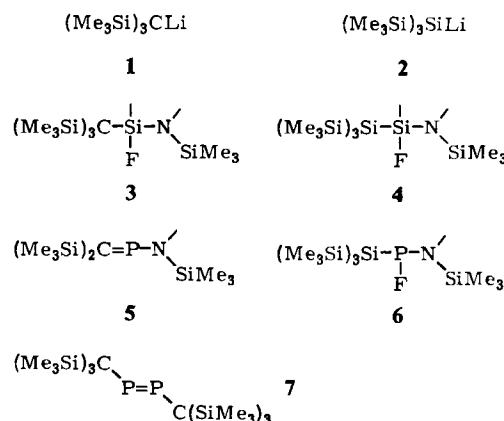
- [1] W. Reppe, W. J. Schreckendiek, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 560 (1948) 104.
- [2] a) G. Herrmann, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1963; b) G. Wilke, G. Herrmann, *Angew. Chem.* 74 (1962) 693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1 (1962) 549.
- [3] Siehe auch K. R. Pörschke, R. Mynott, K. Angermund, C. Krüger, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 199.
- [4] a) P. W. Jolly, I. Tkatchenko, G. Wilke, *Angew. Chem.* 83 (1971) 328; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 328; b) B. Büssemeier, Dissertation, Universität Bochum 1973.
- [5] K. R. Pörschke, unveröffentlicht. 5 ist in Form gelber, temperaturempfindlicher Nadeln isolierbar. Über diesen und andere verbrückte Ethinnickel-Komplexe berichten wir später ausführlich.
- [6] Arbeitsvorschrift für 3 (Arbeiten unter Ausschluß von Sauerstoff und Wasser): In einer klaren gelben Lösung von 1.88 g (5.0 mmol) 4 [4] in 50 mL Ether läßt man bei -60°C ohne zu röhren ca. 150 mL Ethin diffundieren. Die jetzt rot-blaue Lösung wird mit 1.31 g (5.0 mmol) Ph<sub>3</sub>P in 30 mL Ether versetzt. Bei -30°C bilden sich nach kurzer Zeit gelbe Kristalle, die man von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Ether wäscht und im Ölumpenvakuum trocknet. Ausbeute 2.44 g 3 (80%). Es liegen korrekte Elementaranalysen vor. Wir danken Petra Feldmann für präparative Hilfe.
- [7] IR (KBr):  $\nu = 1630 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ); <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, relativ TMS, -40°C):  $\delta = 7.35\text{--}7.10$  (m, PPh<sub>3</sub>), 6.41 (m, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, relativ TMS, -40°C):  $\delta = 135.67, 134.50, 129.52, 128.58$  (PPh<sub>3</sub>), 122.08 (m, J(CH)=212 Hz, J(PC)=±32.8 Hz, J(P'C)=±8.7 Hz, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>); <sup>31</sup>P-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, relativ 85% Proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, -40°C):  $\delta = 39.0$  (PPh<sub>3</sub>), J(PP)=25.0 Hz (aus <sup>13</sup>C-NMR-Daten).
- [8] Zeldaten:  $a = 10.0640(9)$ ,  $b = 33.803(4)$ ,  $c = 10.5110(6)$  Å,  $\beta = 117.865(6)$ °,  $V = 3161.22$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_c = 1.28$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 7.39$  cm<sup>-1</sup>,  $Z = 4$ ,  $P_2/c$ , 8457 gemessene Reflexe, gemittelt zu: 7884, 5624 beobachtete Reflexe, 498 verfeinerte Parameter,  $R = 0.0423$ ,  $R_w = 0.0407$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51143, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] W. Dreissig, H. Dietrich, *Acta Crystallogr. B* 37 (1981) 931, zit. Lit.
- [10] Für [( $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}$ )<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)], in dem Ethin als 4e-Ligand zwei Metallzentren überbrückt, beträgt der C-C-Abstand 1.34 Å; Y. Wang, P. Coppens, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1122.
- [11] J. S. Thompson, J. F. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5488.
- [12] M. Kamata, T. Yoshida, S. Otsuka, K. Hirotsu, T. Higuchi, M. Kido, K. Tatsumi, R. Hoffmann, *Organometallics* 1 (1982) 227; *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2416.
- [13] L. Ricard, R. Weiss, W. E. Newton, G. J.-J. Chen, J. W. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1318.

## Einfache Synthese stabiler Iminoborane\*\*

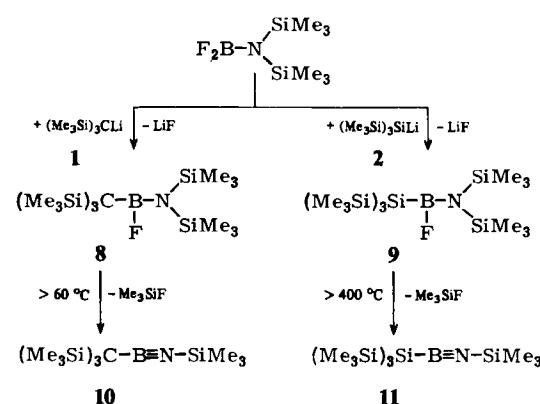
Von Martin Haase und Uwe Klingebiel\*

Tris(trimethylsilyl)methylolithium **1** und Tris(trimethylsilyl)silyllithium **2** reagieren mit Fluor(trimethylsilylamino)silanen unter Bildung thermisch stabiler Siliciumverbindungen des Typs **3** bzw. **4**<sup>[1,2]</sup>. Aus **1** und **2** wurden mit Fluor(trimethylsilylamino)phosphanen Phosphaethene **5** bzw. stabile silylierte Fluorphosphane **6** erhalten<sup>[2]</sup>. Bei

der Reaktion von **2** mit (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>C-PCl<sub>2</sub> entsteht dagegen quantitativ unter (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>SiCl-Abspaltung das Diphenophosphoran **7**<sup>[3]</sup>.



Wir setzten **1** und **2** nun mit Difluorobis(trimethylsilyl)aminoboran um. In Tetrahydrofuran (THF) bilden sich in exothermer Reaktion unter LiF-Abspaltung die Substitutionsprodukte **8** bzw. **9**<sup>[4]</sup>. Verbindung **8** [ $\delta(\text{F}) = 52$ ] verliert beim Versuch der destillativen Reinigung ab ca. 60°C ständig Me<sub>3</sub>SiF und konnte rein nicht erhalten werden; aus **8** entsteht dabei das Iminoboran **10**<sup>[5]</sup>. Verbindung **9** gibt erst oberhalb 400°C Me<sub>3</sub>SiF unter Bildung des Iminoborans **11**<sup>[6]</sup> ab.



Trimethylsilylimino[tris(trimethylsilyl)methyl]boran **10** und Trimethylsilylimino[tris(trimethylsilyl)silyl]boran **11** sind thermisch unerwartet stabile Iminoborane<sup>[7]</sup>; z.B. wird im analytischen Gaschromatographen bis 300°C keine Zersetzung beobachtet. Unseres Wissens sind **10** und **11** die ersten Iminoborane, die über Monate bei Raumtemperatur gelagert werden können. Chemisch sind **10** und **11** bemerkenswert inert; z.B. setzt sich **10** mit AlCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>4</sub>, Benzaldehyd und Methacrolein nicht um.

Zur Strukturaufklärung des Substitutionsprodukts **8** sowie der Iminoborane **10** und **11** wurden außer der C,H-Elementaranalyse NMR-, IR- und Massenspektren herangezogen. Im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum von **10** wird eine Kopplung  $-^1J_{\text{SiN}} = 15$  Hz beobachtet, die auf den polaren Charakter der Iminoborane hinweist.

## Arbeitsvorschrift

[\*] Prof. Dr. U. Klingebiel, M. Haase  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen  
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

0.05 mol **1** bzw. **2** in 100 mL THF werden bei Raumtemperatur mit 0.05 mol F<sub>2</sub>BN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 50 mL THF versetzt. Anschließend wird 1 h unter Rückfluß erhitzt und die Lösung von LiF getrennt. **9** wird durch Destillation rein erhalten. **8** verliert während der Destillation bei 60°C/0.01 Torr ständig