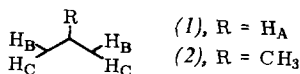
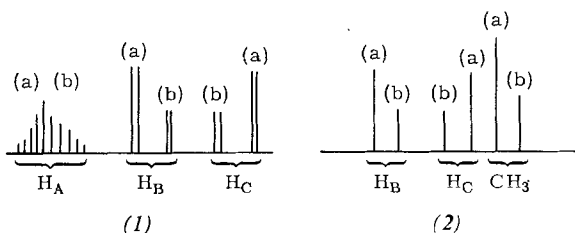


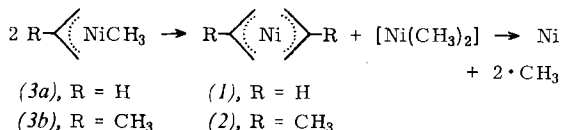
um die Achsen β und β' gekippt werden [siehe Pfeile in (1b)]. Die *anti*-Protonen (H_C) sind in (1b) weiter vom Nickel entfernt als in (1a) (verminderte Abschirmung), während die *syn*-Protonen (H_B) und der Substituent in *meso*-Stellung dem Nickel etwas näher kommen (verstärkte Abschirmung); daraus resultiert die in der Tabelle angegebene Zuordnung.



	τ_{H_A}	τ_{H_B}	τ_{H_C}	τ_{CH_3}	Intensitätsverh. <i>trans</i> : <i>cis</i>
Ni(C ₃ H ₅) ₂ (1a), <i>trans</i>	5,02	6,09	8,25	—	3,0:1
(1b), <i>cis</i>	5	6,32	7,81	—	
Ni(C ₄ H ₇) ₂ (2a), <i>trans</i>	—	6,34	8,21	8,36	2,3:1
(2b), <i>cis</i>	—	6,49	7,81	8,61	



Produkte mit anderem Isomerenverhältnis erhielten wir auf folgendem Wege: π -Allylmethylnickel (3a)^[8] und π -Methallylmethylnickel (3b)^[1] disproportionieren oberhalb -78°C quantitativ gemäß:



Ni(CH₃)₂ zerfällt augenblicklich in CH₃-Radikale und elementares Nickel. Die auf diesem Weg entstandenen Bis(π -allyl)nickel-Verbindungen (1) und (2) konnten bei -100°C in kristallisierter Form isoliert werden. Die Kristalle wurden bei -78°C in Deuteriotoluol gelöst und bei steigenden Temperaturen (die Proben wurden im Verlauf von 5 Stunden aufgetaut) die ¹H-NMR-Spektren gemessen. Aus den Spektren ergaben sich folgende Isomerenverhältnisse:

Temp. ($^\circ\text{C}$)	(1a) : (1b)	(2a) : (2b)
-70	7,8:1	0,5:1
-50	3,1:1	1,2:1
-30	3 : 1	2,3:1
+30	3 : 1	2,3:1
-70	3 : 1	2,3:1

Aus diesen Befunden folgt:

1. Bis(π -allyl)nickel (1) und Bis(π -methallyl)nickel (2) treten als Gemische von *cis-trans*-Isomeren auf.
2. Bevorzugt ist die *trans*-Form.
3. π -Allylmethylnickel (3a) zerfällt bei -75°C weitgehend stereospezifisch zum *trans*-Isomer (*trans* : *cis* = 7,8:1 statt 3:1), während π -Methallylmethylnickel unter analogen Bedingungen bevorzugt die *cis*-Form (*trans* : *cis* = 0,5:1 statt 2,3:1) liefert.
4. Bei tiefen Temperaturen stellt sich ausgehend von diesen Mischungen das energetisch begünstigte Gleichgewicht zwischen den *cis*- und *trans*-Formen nur langsam ein und zwar bei (2) langsamer als bei (1).

Den endgültigen Beweis für die Konfiguration von (2b) soll eine in Arbeit befindliche Röntgenstrukturanalyse des durch Disproportionierung gewonnenen, kristallinen Bis(π -methallyl)nickels bringen.

Eingegangen am 26. Juni 1967 [Z 553]

[*] Dr. H. Bönemann, Dr. B. Bogdanović und Prof. Dr. G. Wilke
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[1] H. Bönemann, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1967.

[2] [a] G. Wilke u. B. Bogdanović, Angew. Chem. 73, 756 (1961).

[b] B. Bogdanović, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1962.

[3] Kürzlich haben neu hinzugekommene Bearbeiter [4] dieses Gebietes den Ausdruck „isoleptic“ eingeführt. Diese Wortschöpfung erläutert den Sachverhalt keineswegs besser und ist zudem vom philologischen Standpunkt aus unsinnig.

[4] J. K. Becconsall, B. E. Job u. S. O'Brien, J. chem. Soc. (London) 1967 (A), 423, geben an, daß das Isomerenverhältnis zwischen -40°C [3:1 in CDCl₃] und $+60^\circ\text{C}$ [2,2:1 in Benzol] temperaturabhängig ist.

[5] H. Dietrich u. R. Uttech, Z. Krist. 122, 112 (1965).

[6] [a] G. Wilke, Angew. Chem. 75, 10 (1963), dort S. 19; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 105 (1963), dort S. 114.

[b] W. Keim, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1963.

[7] Die Spektren wurden bei 30°C in Deuteriotoluol mit Tetramethylsilan als innerem Standard mit einem Varian A 60 Spektrometer gemessen. — Herrn Dr. E. G. Hoffmann und seinen Mitarbeitern danken wir für die Aufnahme und Diskussion der Spektren.

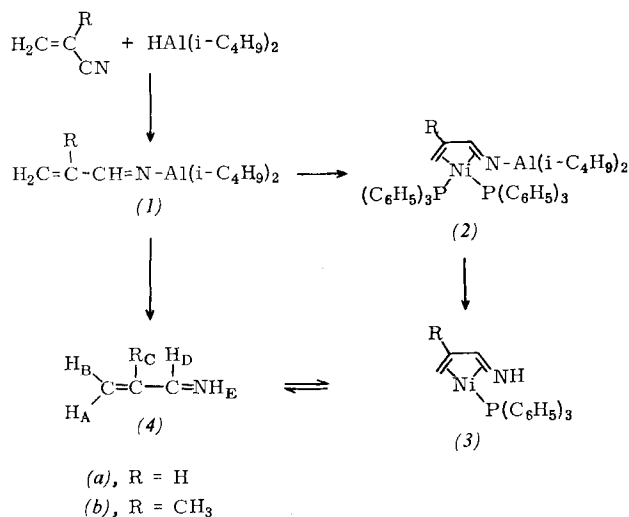
[8] B. Bogdanović, H. Bönemann u. G. Wilke, Angew. Chem. 78, 591 (1966); Angew. Chem. 5, 582 (1966).

Allylidenimin und 2-Methylallylidenimin

Von B. Bogdanović und M. Velić[*]

Wie früher berichtet^[1] reagieren die durch Addition von Dialkylaluminiumhydriden an Nitrile zugänglichen *N*-Alkyliden-dialkylaluminium-amide, mit äquimolaren Mengen Acetylaceton unter Spaltung der Al-N-Bindung. Dabei entstehen Aldimine und Dialkylaluminium-acetylacetonate. Für die Darstellung der Aldimine im präparativen Maßstab eignet sich diese Reaktion unter der Voraussetzung, daß eine Trennung der wenig stabilen Aldimine von der aluminiumorganischen Verbindung möglich ist.

Aus Diisobutylaluminiumhydrid und Acrylnitril (Molverhältnis 1:1, in Pentan bei 20°C) erhielten wir *N*-Allyliden-diisobutylaluminium-amid (1a) als blaßgelbe Flüssigkeit ($K_p = 105-110^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr; Ausbeute 58 %). Die Verbindung ist in Benzol dimer. Mit Acetylaceton im Molverhältnis



nis 1:1 reagiert sie bei -5°C in Toluol zum Allylidenimin (*4a*), das nach Destillation bei 0°C im Hochvakuum im Destillat durch die Reaktion mit Bis(triphenylphosphin)-äthylennickel^[2] zum π -Komplex (*3a*) nachgewiesen werden kann (Ausbeute 30 %). Die auf diesem Wege erstmals erhaltenen Lösungen von freiem Allylidenimin sind stets mit kleinen Mengen Diisobutylaluminium-acetylacetonat oder/und Ammoniak verunreinigt.

Die Isolierung des Allylidenimins in reiner Form und mit höherer Ausbeute gelang auf folgendem Wege: (*1a*) reagiert mit Bis(triphenylphosphin)-äthylennickel^[2] unter Verdrängung des Äthylens mit hoher Ausbeute zum schwerlöslichen, orangefarbenen *N*-Allyliden-diisobutylaluminium-amid-bis-(triphenylphosphin)nickel (*2a*)^[3]. Dieses reagiert mit Acetylaceton im gleichen Sinne wie (*1a*), jedoch läßt sich in diesem Falle das Imin in Form des gut kristallisierten, tiefroten Komplexes (*3a*) (Ausbeute 84 %) vom löslichen Diisobutylaluminiumacetylacetonat abtrennen. Die Identität der auf beiden Wegen (*1a*) \rightarrow (*4a*) \rightarrow (*3a*) und (*1a*) \rightarrow (*2a*) \rightarrow (*3a*) erhaltenen Produkte wurde durch das IR-Spektrum gesichert. Allylidenimin (*4a*) kann im Hochvakuum mit Triphenylphosphit aus dem π -Komplex (*3a*) verdrängt werden. Es fällt dann als Destillat in reiner, lösungsmittelfreier Form mit Ausbeuten von ca. 50 % an. Ausbeuten von ca. 65 % werden erzielt, wenn das Imin in Toluollösung aus (*3a*) verdrängt und anschließend im Hochvakuum destilliert wird.

Allylidenimin ist bei -80°C eine farblose Flüssigkeit, die im Massenspektrum das Molekülion bei $m/e = 55$ zeigt. Das bei -70°C in Perdeuteriotoluol (50 %) aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum stimmt mit der Struktur (*4a*) überein: $\tau = 4,55$ (H_A , Dublett), $\tau = 4,47$ (H_B , Dublett), $\tau = 3,43$ (H_C , Multi-plett), $\tau = 1,95$ (H_D , Doppeldublett), $\tau = -1,22$ (H_E , Dublett) mit $J_{DE} = 16$ Hz; das Signal von H_E erscheint erst, wenn das Spektrum der lösungsmittelfreien Verbindung bei -70°C aufgenommen wird; ab -40°C ist die Dublettstruktur nicht mehr zu erkennen^[4]. Anhand des ^1H -NMR-Spektrums konnte gezeigt werden, daß sich die reine Verbindung selbst bei -70°C im Verlaufe einiger Stunden verändert^[**]. Offenbar tritt Polymerisation oder Oligomerisation ein; in verdünnten Lösungen dagegen polymerisiert die Verbindung bei 20°C erst innerhalb von Tagen.

Analog wurde durch Addition von Diisobutylaluminiumhydrid an Methacrylnitril das Aluminiumamid (*1b*) hergestellt (farblose Kristalle, $K_p = 125\text{--}130^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr; Ausbeute 98 %). Die Umsetzung mit Bis(triphenylphosphin)-äthylennickel lieferte den Komplex (*2b*) (Ausbeute 89 %). Überraschenderweise führt in diesem Fall die Umsetzung mit Acetylaceton im Molverhältnis 1:1 nicht zur vollständigen Protolyse der Al-N-Bindung; erst bei einem Molverhältnis von 3:1 wird die Al-N-Bindung quantitativ gespalten. Dabei fällt schwerlösliches Aluminium-trisacetylacetonat an, das die Isolierung des Komplexes (*3b*) erschwert. Diese Schwierigkeit entfällt, wenn man (*2b*) mit Wasser spaltet. Die Aldimin- π -Komplexe (*3a*) und (*3b*) sind hydrolysebeständig. Das 2-Methylallylidenimin (*4b*) erhält man wie das Allylidenimin durch Verdrängung aus dem π -Komplex mit Triphenylphosphit (Ausbeute in Toluol 84 %). Das ^1H -NMR-Spektrum von (*4b*) bei -70°C in Perdeuteriotoluol (50 %): $\tau = 4,88$ und $4,63$ (H_A und H_B , Singletts), $\tau = 8,06$ (CH_3C Singlett), $\tau = 2,12$ (H_D , Dublett), $\tau = 0,08$ (H_E , Dublett), $J_{DE} = 16$ Hz. Das Massenspektrum zeigt das Molekülion bei $m/e = 69$.

Die bisher unbekannten Verbindungen (*4a*) und (*4b*) sind als mögliche Zwischenstufen der Ammonooxidation von Propylen bzw. Isobuten zu Acrylnitril bzw. Methacrylnitril diskutiert worden^[5].

Eingegangen am 4. Juli 1967 [Z 554]

[*] Dr. B. Bogdanović und Dipl.-Ing. M. Velić
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[**] Den Herren Dr. E. G. Hoffmann, Dr. D. Henneberg und ihren Mitarbeitern danken wir für die Aufnahme und Diskussion der ^1H -NMR- und Massenspektren.

[1] B. Bogdanović, Angew. Chem. 77, 1010 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 954 (1965).

[2] G. Wilke u. G. Herrmann, Angew. Chem. 74, 693 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 549 (1965); G. Herrmann, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1963.

[3] Die Nickelkomplexe vom Typ (2) und (3) werden in einer weiteren Publikation ausführlich beschrieben.

[4] Ähnliche Effekte beobachteten J. B. Lambert, W. L. Oliver u. J. D. Roberts im Falle der Ketimine: J. Amer. chem. Soc. 87, 5086 (1965).

[5] D. J. Hadley, Chem. and Ind. 1961, 238; W. F. Brill u. J. H. Finley, Ind. Engng. Chem. Prod. Res. Dev. 3, (2) 89 (1964).

Diäthylcarbamoyllithium (Lithiumoxydiäthylaminocarben) aus Bis(diäthylcarbamoyl)quecksilber

Von U. Schöllkopf und F. Gerhart^[*]

In der organischen Chemie fehlt es an Agentien zur einstufigen nucleophilen Einführung von Carbonsäure-Funktionen^[1]. Alkalimetall-Verbindungen von Ameisensäure-Derivaten sollten sich hierfür am besten eignen, doch sind sie anscheinend instabil^[2]. Wir prüfen gegenwärtig, ob sie sich nicht doch bei tiefen Temperaturen bereiten lassen oder ob man sie nicht – möglicherweise in ihren tautomeren Carben-Formen – durch komplexe Bindung an Schwermetall-atome^[3] stabilisieren kann.

Als wir Bis(diäthylcarbamoyl)quecksilber (*1*)^[4] bei ca. -75°C in Tetrahydrofuran mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium umsetzten, erhielten wir Diäthylcarbamoyllithium (*3*) – oder ein ihm äquivalentes Reagens (*4*) (vgl. unten) –, das mit Carbonylverbindungen zu α -Hydroxycarbonsäure-diäthylamiden (*5*) und mit Tributylzinnchlorid zu Tributyl-diäthylcarbamoyl-zinn reagiert. Die Zinn-Verbindung siedet bei $118^{\circ}\text{C}/0,1$ Torr; IR: $\nu_{\text{C=O}}$ 1570 cm^{-1} , NMR: (N-CH_2 , CCl_4) $\tau = 6,66$ (q), $6,17$ (q); CO-Entwicklung mit verd. HCl.

Elektrophil	Produkt (nach Hydrolyse)	Ausb. (%)
Benzaldehyd	Mandelsäure-diäthylamid	71
Acetophenon	Atrolactinsäure-diäthylamid	66
Benzophenon	Diphenylglykolsäure-diäthylamid	75
Benzoylchlorid	Phenylglyoxylsäure-diäthylamid	65
Benzoessäure-äthylester	Phenylglyoxylsäure-diäthylamid[a]	31
Methanol	<i>N,N</i> -Diäthylformamid	54
[O-D]-Methanol	<i>N,N</i> -Diäthyl-deuteroformamid	51
Methyljodid	<i>N,N</i> -Diäthylacetamid	23
Quecksilber(II)-chlorid	Bis(diäthylcarbamoyl)quecksilber	68
Tributyl-zinnchlorid	Tributyl-diäthylcarbamoyl-zinn	74

[a] Neben Hydroxy-phenyl-malonsäure-diäthylamid.

Die Umsetzungen dürften mit einer Addition des Butyllithiums an das Quecksilberatom von (*1*) beginnen, wobei der Dibutylquecksilber - Lithiumoxydiäthylaminocarben - Komplex (*2*) entsteht. Ob dieser unmittelbar mit dem Elektrophil (z.B. der Carbonylverbindung) reagiert (Weg a) oder ob intermediär Diäthylcarbamoyllithium (*3*) oder das damit tautomere Lithiumoxydiäthylaminocarben (*4*) auftritt (Weg b) müssen wir vorderhand offen lassen.

Atrolactinsäure-diäthylamid: Zur Suspension von 7 g (17,5 mmol) feinstgepulvertem (*1*)^[4] in 70 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) tropft man bei -70 bis -78°C in 15 min unter intensivem Rühren 25 ml einer $1,4\text{ M}$ Lösung von *n*-Butyllithium in Pentan. Die intensiv gelbe Lösung fügt man bei -70°C zu $4,2\text{ g}$ (35 mmol) Acetophenon, gelöst in 50 ml wasserfreiem THF. Das Solvens wird im Rotationsverdampfer im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit 25 ml Wasser versetzt, mit Äther extrahiert und wie üblich aufgearbeitet. Die Destillation liefert $3,91\text{ g}$ Dibutylqueck-