

carbonsäuredimethylester zu 6'-Benzyl-2',3',5'-tris(methoxycarbonyl)-*p*-terphenyl; Reduktion^[4] von (5a) mit Zn/Eisessig zu 5-Benzyl-3-oxo-2,4-diphenyl-5-cyclopenten-1-carbonsäuremethylester] gesichert werden.

Eingegangen am 2. Januar 1969,
in veränderter Form am 24. Januar 1969 [Z 945]

[3] M. A. Ogliaruso, M. G. Romanelli u. E. I. Becker, Chem. Reviews 65, 261 (1965).

[4] D. A. Brown, J. P. Hargaden, C. M. McMullin, N. Gogan u. H. Sloan, J. chem. Soc. (London) 1963, 4914; N. O. V. Sonntag, S. Linder, E. I. Becker u. P. E. Spoerri, J. Amer. chem. Soc. 75, 2283 (1953).

Alkalimetall-tetraorganylboreate aus Triorganylboranen

Von M. A. Grassberger und R. Köster^[*]

Tetraorganylboreate haben Bedeutung zur Darstellung organischer und metallorganischer Verbindungen sowie als analytische Reagentien^[1]. Wir haben gefunden, daß sich Alkalimetall-tetraorganylboreate (2)–(9) bei 130–180 °C aus Alkalimetall-tetraäthylboraten (1) und Triorganylboranen nach Reaktion (a) darstellen lassen (vgl. Tabelle 1). Lösungsmittel sind meist nicht erforderlich.

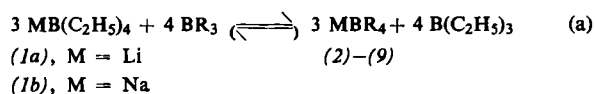


Tabelle 1. Alkalimetall-tetraorganylboreate MBR₄.

	M	R	Temp. (°C)	Ausb. (%)	Fp (°C) [c]
(2b)	Na	Butyloxy	140	100	>350
(3b)	Na	Allyloxy	130	77	>350
(4b)	Na	Crotyl	140	86	130
(5b)	Na	Methallyl	135	85	166
(6b)	Na	[a]	140	91	30
(7a)	Li	Phenyl	180	92 [b]	>350
(8a)	Li	Benzyl	160	70	198
(8b)	Na	Benzyl	140	95	200
(9b)	Na	Pyrryl	145	81	>350

[a] *cis-trans*-Isomerengemisch, Formel s. Gl. (c).

[b] Erhalten mit 50-proz. Überschuß an BR₃.

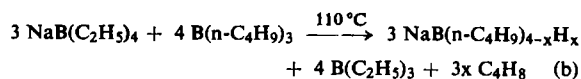
[c] Alle Verbindungen außer (6b) schmelzen unter Zersetzung.

In Lösung stellt sich stets ein Gleichgewicht ein. Beispielsweise setzt sich (5b) mit der äquimolaren Menge Triäthylboran in Dimethylsulfoxid bei Raumtemperatur zu Trimethylallylboran und Natrium-triäthyl-methallylborat um.

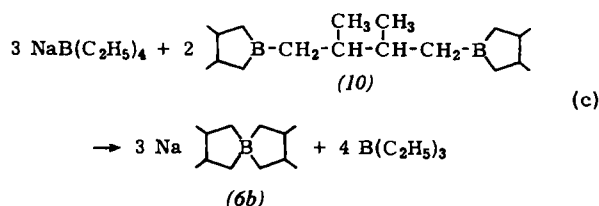
Besonders die noch nicht beschriebenen Natrium-tetraallylboreate (4b) und (5b) sowie Natrium-tetrabenzylborat (8b) erhält man in guter Ausbeute aus dem leicht zugänglichen^[2] Natrium-tetraäthylborat (1b) (Fp = 144 °C). Aus dem nach Reaktion (a) gleichzeitig gebildeten Triäthylboran kann durch Umsetzung mit Alkalimetallhydrid und Äthylen das Alkalimetall-tetraäthylborat wiedergewonnen werden^[2].

Lithium-tetraäthylborat (1a) reagiert rascher als das Natriumsalz (1b). Während man z. B. Lithium-tetraphenylborat (7a) aus (1a) und überschüssigem Triphenylboran bei 180 °C in guter Ausbeute erhält, ergibt (1b) unter diesen Bedingungen praktisch reines Natriumäthyl-triphenylborat. In siedendem Xylol gelingt jedoch auch beim Natriumsalz der Austausch der letzten Äthylgruppe gegen den Phenylrest.

Bei Trialkylboranen BR₃ mit R > C₂H₅ lassen sich Dehydroborierungen nicht ganz vermeiden. Beispielsweise bilden sich bei der Darstellung von Natrium-tetrabutylborat bereits in siedendem Toluol Verbindungen mit B–H-Bindungen.



Beim Tricyclohexylboran wird die Dehydroborierung zur Hauptreaktion. Das Borolanderivat (10) bildet dagegen mit (1b) glatt 2,3,7,8-Tetramethyl-5-boraspiro[4.4]nonan (6b)^[3].



(5b) wird in Wasser quantitativ hydrolysiert. Natrium-tetrabenzylborat ist gegen Luft und Wasser stabil; mit K⁺-Ionen fällt aus wäßrigen Lösungen das schwerlösliche Kalium-tetrabenzylborat aus.

Natrium-tetrabenzylborat (8b)

Beim Erhitzen von 14,2 g (50 mmol) Tribenzylboran und 5,68 g (37,8 mmol) (1b) auf 140 °C destillieren langsam 3,6 g Triäthylboran ab. Der Rückstand wird mit 30 ml wasserfreiem Benzol aufgeköcht, von 13,65 g (8b) abfiltriert und das Filtrat bis auf ca. 5 ml eingengt, wobei nochmals 0,6 g (8b) ausfallen. Man erhält 14,25 g (95%) reines (8b). ¹H-NMR-Spektrum (Dimethylsulfoxid, ca. 30-proz.): τ = 2,95 ppm (S), 8,49 ppm (Q, J_{H,B} = 5,5 Hz), im Verhältnis 5:2.

Eingegangen am 17. Januar 1969 [Z 946]

[*] Dr. M. A. Grassberger und Dr. R. Köster
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr
Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[1] M. F. Lappert in E. L. Muetterties: The Chemistry of Boron and its Compounds. Wiley, New York 1967, S. 451ff; dort weitere Lit.

[2] R. Köster, US-Pat. 3163 679 (15. Nov. 1960), Inh. K. Ziegler; Chem. Abstr. 58, 10236e (1963); J. B. Honeycutt jr. u. J. M. Riddle, J. Amer. chem. Soc. 83, 369 (1961).

[3] R. Köster, Advances in Organometallic Chemistry 2, 302 (1964); vgl. L. Weber, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1967.

Zum Mechanismus der oxidativen Dimerisierung von Aminobenzolen^[1]

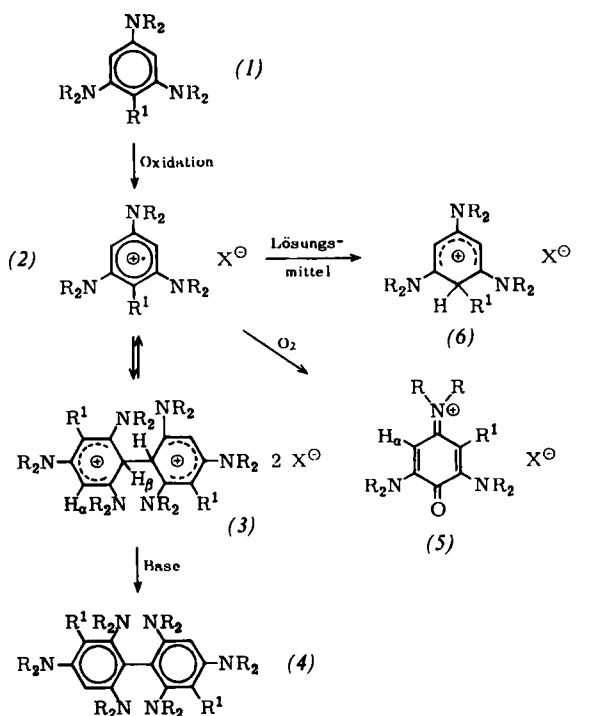
Von F. Effenberger, W. D. Stohrer und A. Steinbach^[*]

Als Zwischenstufe der oxidativen Dimerisierung *N,N*-disubstituierter Aniline werden Verbindungen des Typs (3) postuliert, die bisher jedoch noch nicht isoliert werden konnten^[2].

Bei der Oxidation symmetrischer Triaminobenzole (1)^[3] gelang uns jetzt die Darstellung der in kristallinem Zustand roten σ-Komplexe (3) [UV-Absorption von (3a) in C₂H₅OH: λ_{max} = 431 nm, ε = 12800; λ_{max} = 346 nm, ε = 41000], die erst bei Einwirkung von Basen die Hexaamino-biphenyle (4) ergeben.

Wir haben die Oxidation mit Silbersalzen in Dimethylformamid und mit Tetrahalogenmethanen, Halogencyanen oder Halogenen in Dichlormethan bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Salze (3), deren Struktur durch Analysenwerte, Molekulargewichte und ¹H-NMR-Spektren [(3b) in flüssigem SO₂: H_α = Singulett bei τ = 5,03, H_β = Singulett bei τ = 5,67] gesichert ist, fallen dabei in guten Ausbeuten an.

Bemerkenswert ist das Auftreten eines stabilen CBr₃-Anions bei der Umsetzung von 1,3,5-Tripyrrolidinobenzol mit CBr₄ in Dichlormethan. Selbst durch tagelange Extraktion mit Äther wird aus (3a) kein CBr₄ freigesetzt. Bei Behandlung mit alkoholischer Natriumperchloratlösung entsteht aus (3a) glatt (3b). Die Struktur von CBr₃[−] wird gegenwärtig untersucht.



Die Dimeren (3) dissoziieren beim Erwärmen oder beim Stehenlassen in polaren Lösungsmitteln zu den Radikalkationen (2), die unter H-Abstraktion aus dem Lösungsmittel (6) bilden^[4,5]. Die Neigung zu dissoziieren ist bei den alkylsubstituierten Derivaten (3c) und (3d) wesentlich größer als bei (3b).

ESR-spektroskopisch können die offensichtlich wenig stabilen Radikalkationen (2) nicht nachgewiesen werden^[6]. Daß sie primär entstehen, geht z.B. aus der Bildung eines grünen Salzes hervor, das bei der Oxidation von (1), R-R = (CH₂)₄, R¹ = H, in Anwesenheit von Luftsauerstoff entsteht und dem wir aufgrund der Analyse, dem Molekulargewicht und der spektroskopischen Daten [UV-Absorption in CH₃OH: λ_{max} = 627 nm, ε = 3300; λ_{max} = 431 nm, ε = 10680; ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃: H_α = Singulett bei τ = 4,69; IR-Absorption: ν(C=O) = 1700 cm⁻¹] die Struktur (5) zuordnen. Ein chemischer Strukturbeweis für (5) steht noch aus.

Eingegangen am 5. Februar 1969 [Z 947]

[*] Doz. Dr. F. Effenberger, Dipl.-Chem. W. D. Stohrer und Dipl.-Chem. A. Steinbach
Institut für Organische Chemie der Universität
7000 Stuttgart, Azenbergstraße 14/16

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

[2] E. T. Seo, R. F. Nelson, J. M. Fritsch, L. S. Marcoux, D. W. Leedy u. R. N. Adams, J. Amer. chem. Soc. 88, 3498 (1966); R. F. Nelson u. R. N. Adams, ibid. 90, 3925 (1968); J. R. Lindsay Smith, R. O. C. Norman u. W. M. Walker, J. chem. Soc. (London) B 1968, 269; V. Štěrba, Z. Šágrer u. M. Matrká, Collect. czechoslov. chem. Commun. 30, 2477 (1965).

[3] F. Effenberger u. R. Niess, Chem. Ber. 101, 3787 (1968).

[4] F. Effenberger u. R. Niess, Angew. Chem. 79, 1100 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1067 (1967).

[5] R. Niess, K. Nagel u. F. Effenberger, Tetrahedron Letters 1968, 4265.

[6] Für die ESR-Untersuchungen danken wir Dr. K. Scheffler und Dr. H. Stegmann, Tübingen.

	-R-R-	R ¹	X	(3)		(5)	
				Fp (°C)	Ausb. (%)	Fp (°C)	Ausb. (%)
(a)	-(CH ₂) ₄ -	H	CBr ₃	177-178	33	—	—
(b)	-(CH ₂) ₄ -	H	ClO ₄	254-256	91	200 bis 201	93
(c)	-(CH ₂) ₄ -	CH ₃	ClO ₄	158-159	82	—	—
(d)	-(CH ₂) ₄ -	C ₂ H ₅	ClO ₄	123-127	96	—	—
(e)	-(CH ₂) ₅ -	H	ClO ₄	215-216	56	—	—
(f)	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	J ₁	140-145	2,5	—	—

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Koordinationschemie

Der erste Teil der XI. Internationalen Konferenz über Koordinationschemie (XI. I.C.C.C.), die von der IUPAC veranstaltet wurde, fand vom 8.-12. September 1968 in Haifa (Israel) statt. Um einen größeren Teilnehmerkreis mit speziellen Forschungsrichtungen vertraut zu machen, wurden erstmals einige Themen in Form eines „Plenarsymposiums“ behandelt. Einem einführenden Hauptvortrag folgten zunächst vier Referate über charakteristische Teilaspekte des Themas, so daß eine Grundlage für eine allgemeine Diskussion vor dem „Plenum“ der 450 Wissenschaftler (aus 30 Ländern) geschaffen war.

1. Koordinationsverbindungen in der homogenen Katalyse

Komplexverbindungen der Übergangsmetalle treten in zahlreichen, auch technisch wichtigen Prozessen (z.B. Hydrierungen, Oxidationen, Polymerisationen, Carbonylierungen) als katalytisch aktive Zwischenverbindungen auf. In seiner allgemeinen Einführung wies J. Halpern (Chicago, USA) auf einige Faktoren hin, die die Vielseitigkeit derartiger Katalysatorsysteme bedingen. So vermag das Zentralmetall reaktive Zwischenstufen innerhalb der Komplexsphäre zu stabilisieren. Umgekehrt lassen sich stabile Moleküle durch die

koordinative Bindung an das Metall in einen „angeregten“ Zustand überführen; eine derartige Aktivierung wird etwa bei σ-gebundenen Hydrid- oder Alkylidenen sowie bei π-gebundenen Olefinen, Allylsystemen oder Aromaten angenommen. Innerhalb der Koordinationsschale des Metalls können verschiedenartige Liganden für eine Umsetzung oder Umlagerung spezifisch vororientiert werden. Die Metalle der 8. Nebengruppe haben zudem die Fähigkeit, abwechselnd mehrere Oxidationsstufen anzunehmen und die Zahl ihrer koordinativ gebundenen Liganden zu variieren.

L. Vaska (Potsdam, N.Y., USA) berichtete über die reversible Aktivierung kovalenter Moleküle (H₂, O₂, SO₂, CO, C₂H₄) durch Anlagerung an *trans*-[P(C₆H₅)₃]₂Ir(CO)Cl. Die kinetischen und thermodynamischen Daten dieser reversiblen Addition in homogener Phase unterscheiden sich charakteristisch von denen der Adsorption eines Gases an festen Metalloberflächen. — Nach P. Heimbach (Mülheim/Ruhr) fungiert das Zentralmetall auch als „Matrix“ bei organischen Synthesen. Durch Kopplung zweier Butadienmoleküle in der Koordinationssphäre von Nickel(0) entsteht eine an Nickel gebundene C₈-Kette, die sich je nach den Reaktionsbedingungen und der Konzentration zusätzlicher Donorliganden (Amine, tert. Phosphine oder Phosphite) in *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien oder 1,3,7-Octatrien überführen läßt oder unter Addition weiterer ungesättigter Kohlenwasserstoffe in 10- oder 12-gliedrige Ringsysteme übergeht.