

Tetracyanoäthylen und Azulen*)

Von Doz. Dr. K. HAFNER und cand. chem. K. L. MORITZ

Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Azulene bilden mit Tetracyanoäthylen im Molverhältnis 1:1 gut kristallisierende π -Komplexe, die sich in organischen Lösungsmitteln mit tiefblauer Farbe lösen (2.4.6.8-Tetramethylazulen-Komplex: $\lambda_{\max} = 680 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,422$) und sich an Aluminiumoxyd wieder in die Komponenten zerlegen lassen. Die Stabilität der Komplexe hängt von Zahl und Art der Substituenten am bicyclischen System ab. Komplexe bilden sich besonders gut mit Azulen, die in 1- und 3-Stellung oder in 4- und 8-Stellung alkyliert sind. In polaren organischen Lösungsmitteln (Dimethylformamid oder Acetonitril) färben sich die zunächst tiefblauen Komplexe von 1- bzw. 3- unsubstituierten Azulen beim Erhitzen in wenigen Minuten unter HCN-Entwicklung rot. Aus der Lösung lassen sich 1- bzw. 3-Tricyanovinyl-azulene als grüne oder dunkelrote, kristallisierte Verbindungen mit guter Ausbeute isolieren. Zu den gleichen Produkten gelangt man durch Umsetzung von Tetracyanoäthylen mit Azulen in Dimethylformamid oder Essigester. Auch dabei bildet sich zunächst ein Komplex. Bisher wurden u. a. dargestellt:

	π -Komplex Fp [°C]	1- bzw. 3-Tricyanovinyl- Verbindung Fp [°C]
Azulen	> 50 (Zers.)	201–202
1-Methylazulen		
1-Benzylazulen		185–186
4-Methylazulen		217–220 (Zers.)
4-Benzylazulen		172–175
1.3-Dimethylazulen	> 100 (Zers.)	
4.8-Dimethylazulen	96 (Zers.)	
4.6.8-Trimethylazulen	121–123 (Zers.)	186–188
Guajazulen	95–97 (Zers.)	142–144
4.8-Dimethyl-6-phenyl-azulen	112 (Zers.)	183–185
2.4.6.8-Tetramethyl-azulen	130–132 (Zers.)	
Guajazulen-3-aldehyd	94 (Zers.)	
4.6.8-Trimethylazulen-1- aldehyd *)	91–93 (Zers.)	

*) Azulen: Tetracyanoäthylen = 2:1.

Der E. I. DuPont de Nemours und Co., Wilmington/Delaware, insbesondere Dr. B. C. McKusick, danken wir für die Überlassung des Tetracyanoäthylens.

Eingegangen am 4. Oktober 1960 [Z 993]

*) Herrn Prof. Dr. Richard Kuhn zum 60. Geburtstag gewidmet.

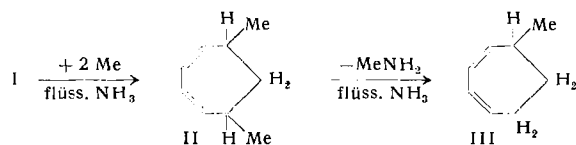
Cycloheptadien-(1.3)*)

Von Doz. Dr. K. HAFNER

und Dipl.-Chem. W. RELLENSMANN

Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Während Cycloheptatrien (I) mit fein verteiltem Lithium, Natrium oder Kalium in Äther nicht reagiert^{1,2)}, polymerisiert es in Gegenwart dieser Metalle in Tetrahydrofuran. In flüssigem Ammoniak addiert I rasch zwei Atome Natrium oder Lithium unter Bildung des in 1.6-Stellung metallierten Diens (II), welches bereits unterhalb –30 °C eine Ammonolyse erleidet und in das 5-Lithium- bzw. 5-Natrium-cycloheptadien-(1.3) (III) und Lithium- bzw. Natriumamid übergeht. III liefert mit Alkylhalogeniden in flüssigem Ammoniak in 5-Stellung alkylierte Cycloheptadiene-(1.3) (IV).



Beim Entfernen des Ammoniaks im Hochvakuum bei Zimmertemperatur unterliegt III einer erneuten Ammonolyse. Dabei entsteht neben einem Mol Lithium- bzw. Natriumamid das Cycloheptadien-(1.3) (V) (Kp 120–121 °C $n_D^{20} = 1,4935$), das auch unmittelbar durch Hydrolyse von III mit 85 % Ausbeute (berechnet auf Cycloheptatrien) gewonnen werden kann. V wird so wesentlich besser erhalten als durch partielle, katalytische Reduktion von I²⁾.

Lithiumalkyle — mit Ausnahme des Lithiummethyls — addieren sich ebenfalls glatt in Äther an Cycloheptatrien in 1.6-Stellung. Dabei entstehen mit guten Ausbeuten 7-Lithium-5-alkyl-cycloheptadiene-(1.3) (VI), die sich durch Hydrolyse in 5-Alkyl-cycloheptadiene-(1.3) (VII) überführen lassen. Mit Halogenalkylen entstehen aus (VI) 5.7-Dialkyl-cycloheptadiene-(1.3) (VIII), mit Acetonitril erhält man 5-Alkyl-7-acetyl-cycloheptadiene-(1.3).

Alle dargestellten substituierten Cycloheptadiene-1.3 können durch Addition von 1 Mol Brom und Abspaltung von 2 Mol HBr mit Chinolin in entsprechend substituierte Cycloheptatriene umgewandelt werden.

Der Deutschen Shell-AG., Hamburg, danken wir freundlichst für das uns zur Verfügung gestellte Cycloheptatrien.

Eingegangen am 4. Oktober 1960 [Z 996]

*) Herrn Prof. Dr. Richard Kuhn zum 60. Geburtstag gewidmet.

1) J. Thiele, Liebigs Ann. Chem. 319, 229 [1901]. — 2) H. v. Rintelen, Dissertation, Marburg/L. 1951.

Reduktionen mit Natriumhydrazid

Von Priv.-Doz. Dr. T. H. KAUFFMANN,

Dipl.-Chem. H. HACKER, Dipl.-Ing. CH. KOSEL

und Dipl.-Chem. W. SCHOENECK

Institut für Organische Chemie der T. H. Darmstadt

Beim Eintragen von ungesättigten oder aromatischen Verbindungen in eine Suspension von Natriumhydrazid in Hydrazin¹⁾ und Benzol bzw. Äther unter Stickstoff bei 0 °C entstanden in rund 40 Fällen tiefgefärbte Zwischenprodukte, die sich entweder schon bei 0 °C oder beim schwachen Erwärmen rasch zersetzten. Die Zersetzung machte sich durch die Entwicklung von Stickstoff und Ammoniak im Molverhältnis 1:2 bemerkbar, häufig auch durch eine deutliche Farbänderung. Nach dem Versetzen der Reaktionsgemische mit Wasser konnten Dihydro- bzw. Tetrahydroverbindungen isoliert werden, von denen manche mit anderen Reduktionsmitteln nicht oder in geringerer Ausbeute erhalten wurden. — Mit Natriumhydrazid wurden unterhalb 45 °C z. B. reduziert: Stilben zu 1.2-Diphenyläthan (96 %), 1.4-Diphenylbutadien zu 1.4-Diphenylbutan (67 %), Cyclooctatetraen zu 1.3.5-Cyclooctatrien²⁾ (85 %), Anthracen, Phenanthren und 9-Azaphenanthren zu den 9.10-Dihydroverbindungen (98 %; 90 %; 94 %), Fluoranthren zu Dihydro-fluoranthren³⁾ (50 %; Fp 80–81 °C), Chrysen zu Tetrahydro-chrysen³⁾ (36 %; Fp 133 °C), Chinaldin zu Dihydro-chinaldin⁴⁾ (84 %; Pikrat: Fp 156 °C).

Ketogruppen werden durch Natriumhydrazid im allgemeinen (Ausnahme: Benzophenon) nicht reduziert, sondern entweder nur in Hydrazon-Gruppen überführt (Acetophenon, Methyläthylketon) oder unverändert gelassen (Campher). Wie weiter Versuche mit Anisol und Diphenyläther zeigten, werden aromatische Äther unter den Bedingungen der Hydrazid-Reduktion praktisch nicht gespalten.

Eingegangen am 30. September 1960 [Z 998]

1) Hydrazin erhöht die Löslichkeit des Natriumhydrazids. Für die beobachteten Reduktionen ist es, wie Kontrollversuche zeigten, nicht verantwortlich. — 2) A. C. Cope u. F. A. Hochstein, J. Amer. chem. Soc. 72, 2515 [1950]. — 3) Anscheinend nicht beschrieben. — 4) Sehr wahrscheinlich liegt das bisher unbekannte 1.4-Dihydrochinaldin vor.

Über Isopolywolfram-Ionen

Von Prof. Dr. O. GLEMSE u. Dipl.-Chem. W. HOLZNAGEL

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Wird in alkalischen Lösungen von Vanadat-, Molybdat- und Wolfram-Ionen der pH-Wert erniedrigt, so entstehen durch Kondensation höher aggregierte Isopoly-Anionen, bis schließlich ein Niederschlag ausfällt. Stets ist dieser ein Oxydhydrat, d. h. die Verbindung enthält Kristallwasser im Gitter¹⁾. Um die Aggregationsverhältnisse kennenzulernen, wurden nach den Isopolyvanadaten²⁾ die Isopolywolframate spektralphotometrisch untersucht und ihre Molekulargewichte mit der Ultrazentrifuge³⁾ bestimmt.

1. Ausgeruhte Natriumparawolfram-Lösung (20 °C; 0,5-proz.; $pH \sim 6$): Molekulargewicht $2830 \pm 4,5\%$ (ber. für $W_{12}O_{41}^{10-}$: 2860). — 2. Ausgeruhte Natriummetawolfram-Lösung (20 °C; 0,5-proz.; $pH \sim 2$): a) aus Natriumwolfram-Lösung durch Zugabe von HCl bis zum Molverhältnis $H^+/WO_4^{2-} = 2:1$. b) aus Parawolfram-Lösung und behandelt wie a). Die Absorptionsspektren

beider Lösungen sind identisch; gefundenes Molekulargewicht $3010 \pm 5\%$ (ber. für das Ion $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$: 2846). 3. Instabiles Zwischenprodukt bei der Bildung von Metawolframat. Lösungen gleicher Konzentration und Zusammensetzung wie unter 2. wurden unmittelbar nach der Herstellung gemessen¹⁾; gefundenes Molekulargewicht $3130 \pm 5\%$. Das Absorptionsspektrum der frisch bereiteten Lösung zeigt ein charakteristisches Maximum bei 320 m μ . Das instabile Zwischenprodukt wandelt sich innerhalb von 5 Tagen in das beständige Metawolframat um.

Im untersuchten Bereich liegen also Dodekawolframat-Ionen vor. Es sind keine Anzeichen vorhanden, daß unter diesen Versuchsbedingungen nieder- oder höherkondensierte Isopolywolframat-Ionen auftreten. Damit sind erstmals mit Sicherheit Dodekawolframat-Ionen in Lösung nachgewiesen. Der starke Unterschied ihrer Absorptionsspektren beweist, daß sie in ihrer Struktur nicht übereinstimmen.

Wir danken der Spinco-Abteilung der Fa. Beckman Instruments/München für mehrere Messungen und der Phywe AG/Göttingen für die Benutzung ihrer Ultrazentrifuge.

Eingegangen am 5. Oktober 1960 [Z 999]

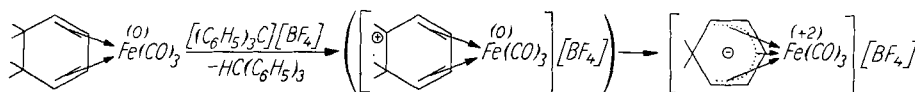
¹⁾ E. Schwarzmann u. O. Glemser, Vortr. Nordwestdeutsche Chemie-dozentenagung, Hannover, Sept. 1960. — ²⁾ O. Glemser u. E. Preisler, Z. anorg. allg. Chem. 303, 303, 316 [1960]. — ³⁾ Sedimentationsgeschwindigkeit. — ⁴⁾ Die Ermittlung der Werte für die Berechnung der Sedimentations- und Diffusionskonstanten erfordert etwa 1 h.

Ein Cyclohexadienyl-eisen-tricarbonyl-Kation

Von Prof. Dr. E. O. FISCHER
und Dipl.-Chem. R. DIETER FISCHER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Aus Cyclohexadien-eisen-tricarbonyl¹⁾ erhielten wir durch Abspaltung eines Hydrid-Anions mit Triphenylmethyl-tetrafluorborat in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur kristallines Cyclohexadienyl-eisentricarbonyl-tetrafluorborat:



Wir nehmen einen Übergang zweier Elektronen vom Metall zum hiermit pseudoaromatischen Ringssystem²⁾ und Ausbildung eines Durchdringungskomplexes mit 6-fach koordiniertem Fe(II) an. — Das mattgelbe, diamagnetische, luftstabile Salz löst sich leicht in Wasser, Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid, jedoch nicht in weniger polaren Solventen. In wäßriger Lösung ist das Kation stabil, färbbar als Tetraphenylborat und Perchlorat sowie unempfindlich z. B. gegen Halogenid-Ionen. Zersetzung tritt ab 190 °C ein. Die überaus kurzwelligen $\nu\text{-C-O}$ -Banden sind charakteristisch für eine positive Ladung auf dem Metallatom.

Eingegangen am 7. Oktober 1960 [Z 1000]

¹⁾ B. F. Hallam u. P. L. Pauson, J. chem. Soc. [London] 1958, 642. — ²⁾ Auf anderem Wege wurde kürzlich ein analoger Mangan-Komplex dargestellt, vgl. G. Winkhaus u. G. Wilkinson, Proc. chem. Soc. [London] 1960, 311.

Hydrazin aus Bromamin

Untersuchungen an Stickstoff-Brom-Verbindungen¹⁾

Von Doz. Dr. J. JANDER und Dipl.-Chem. E. KURZBACH
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Br.,
Anorganische Abteilung

Moldenhauer und Burger²⁾ zeigten, daß Monobromamin mit wässrigem Ammoniak nicht analog der Raschig-Synthese zu Hydrazin, sondern quantitativ zu Stickstoff und Ammoniumbromid reagiert; auch in ammoniumbromid-haltigem^{3,4)}, und, wie wir jetzt fanden, reinem flüssigem Ammoniak ist das Monobromamin nicht zur Hydrazin-Bildung zu bewegen.

Gibt man jedoch Monobromamin in kaliumamid-haltiges flüssiges Ammoniak, so entsteht Hydrazin in guter Ausbeute; z. B. lieferten 0,0158 Mol NH_2Br in 65 ml $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ gelöst und in mehreren Anteilen im Abstand von je 1 min zugegeben (dabei färbte sich die Lösung jedesmal vorübergehend gelb), mit 0,0224 Mol KNH_2 in ca. 50 ml flüssigem Ammoniak bei -75°C 0,0046 Mol $\text{N}_2\text{H}_4 = 29,1\%$, bezogen auf die NH_2Br -Menge. Bei anderen, gleichartigen Versuchen lag die Ausbeute niemals unter 12,2%; zweifellos läßt sie sich durch systematische Variation der Versuchsbedingungen noch steigern. — Bei dem angegebenen Versuch (ähnlich bei allen anderen) lag das $\text{NH}_2\text{Br}:\text{KNH}_2$ -Verhältnis unter 1; wurde es > 1 , so sank die Hydrazin-Ausbeute auf prak-

tisch 0 ab. Daraus schlossen wir, daß das Monobromamin, welches über den Verhältniswert 1 hinaus in die Lösung gelangt, das schon gebildete Hydrazin nicht vermehrt, sondern zerstört. Versuche, bei welchen wir einerseits ätherische Monobromamin-Lösungen zu Lösungen von Hydrazin und Kaliumbromid in flüssigem Ammoniak und andererseits Hydrazin zu Lösungen von Monobromamin und Ammoniumbromid in flüssigem Ammoniak gaben, bestätigten diesen Schluß: Das Hydrazin wurde jedesmal vollkommen zerstört.

Auffällig ist der Unterschied zwischen dem Reaktionsverhalten des Chloramins und dem des Bromamins in flüssigem Ammoniak: Beim Chloramin steigt die Hydrazin-Ausbeute beim Übergang von ammoniumchloridhaltiger zu reiner Lösung stark an und fällt beim Übergang zu kaliumamid-haltiger Lösung wieder stark ab⁵⁻⁷⁾; Bromamin dagegen liefert in ammoniumbromid-haltiger und reiner Lösung kein Hydrazin (s. o.), und erst in kaliumamid-haltiger Lösung steigt die Hydrazin-Ausbeute hier auf die genannten Werte an.

Eingegangen am 6. Oktober 1960 [Z 5]

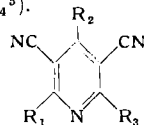
¹⁾ 2. Mitteilung; wird andernorts nicht mehr veröffentlicht. — 1. Mitteilung: J. Jander u. E. Kurzbach, Z. anorg. allg. Chem. 296, 117 [1958]. — ²⁾ W. Moldenhauer u. M. Burger, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 1615 [1929]. — ³⁾ R. Mattair u. H. H. Sisler, J. Amer. chem. Soc. 73, 1619 [1951]. — ⁴⁾ J. Jander u. E. Kurzbach, Z. anorg. allg. Chem. 296, 117 [1958]. — ⁵⁾ H. H. Sisler, F. T. Neth u. F. R. Hurley, J. Amer. chem. Soc. 76, 3909 [1954]. — ⁶⁾ J. Jander, Z. anorg. allg. Chem. 280, 264 [1955]. — ⁷⁾ G. M. Omietanski, A. D. Kelmers, R. W. Shellman u. H. H. Sisler, J. Amer. chem. Soc. 78, 3874 [1956].

Die Reaktion von Grignard-Reagens mit 3,5-Dicyanpyridinen

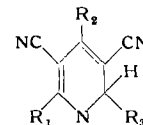
Von Prof. Dr.-Ing. Dr. Sc. R. LUKES
und Dipl.-Ing. J. KUTHAN

Institut für organische Chemie der T.H. für Chemie, Prag

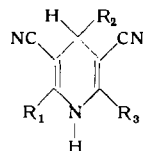
Ätherische Lösungen von 3,5-Dicyanpyridinen (I–VI) reagieren bei 20–40 °C mit Methylmagnesiumjodid bzw. Äthylmagnesiumbromid (4- bis 6-facher Überschuß) zu 3,5-Dicyan-1,2-dihydropyridinen (VII–XI) oder 3,5-Dicyan-1,4-dihydropyridinen (XII bis XV). Die Konstitution der Substanzen VII–XV wurde spektroskopisch¹⁻³⁾ sowie durch Oxydation mit salpetriger Säure⁴⁾ zu den 3,5-Dicyanpyridinen gesichert. Damit gelang es zum erstenmal Pyridin-Verbindungen mit Grignard-Reagentien in Dihydropyridine umzuwandeln. Die Reaktionen verlaufen ähnlich, wie analoge Umsetzungen mit LiAlH_4 ⁵⁾.



I: $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{H}$
II: $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$, $\text{R}_3=\text{CH}_3$
III: $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$, $\text{R}_3=\text{C}_2\text{H}_5$
IV: $\text{R}_1=\text{CH}_3$, $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{H}$
V: $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$, $\text{R}_3=\text{H}$
VI: $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$, $\text{R}_3=\text{H}$



VII: $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{CH}_3$
VIII: $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{CH}_3$, $\text{R}_3=\text{C}_2\text{H}_5$
IX: $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}_3=\text{CH}_3$
X: $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$, $\text{R}_3=\text{H}$
XI: $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{CH}_3$



XII: $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$, $\text{R}_3=\text{CH}_3$
XIII: $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$, $\text{R}_3=\text{C}_2\text{H}_5$
XIV: $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$, $\text{R}_3=\text{H}$
XV: $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{CH}_3$

Pyridin	Reagens	Produkt	Ausb. [%]
I	CH_3MgJ	XII	76
I	$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$	XIII	65
II	CH_3MgJ	VII	66
II	$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$	VIII	48
III	CH_3MgJ	IX	89
IV	CH_3MgJ	X und XIV	ca. 43
V	CH_3MgJ	XI	82
VI	CH_3MgJ	XV	35

Eingegangen am 19. September 1960 [Z 989]

¹⁾ W. Traber u. P. Karrer, Helv. chim. Acta 41, 2066 [1958]. — ²⁾ K. Wallenfels u. H. Schütz, Liebigs Ann. Chem. 621, 86, 106, 178 [1959]. — ³⁾ K. Schenker u. J. Druey, Helv. chim. Acta 42, 1960 [1959]. — ⁴⁾ E. Meyer, J. prakt. Chem. [2] 78, 497 [1908]. — ⁵⁾ F. Bohlmann u. M. Bohlmann, Chem. Ber. 86, 1419 [1953].