

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: $\lambda_{\text{max}} = 680 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,422$) 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 Azulenen 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		185–186
1-Benzylazulen		217–220 (Zers.)
4-Methylazulen		172–175
4-Benzylazulen		
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 Tetracyanoäthylen.

Ein eingegangen am 4. Oktober 1960 [Z 993]

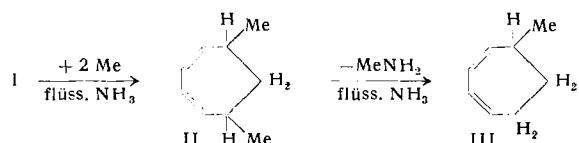
*) Herrn Prof. Dr. Richard Kuhn zum 60. Geburtstag gewidmet.

Cycloheptadien-(1,3)*)

Von Doz. Dr. K. HAFNER
und Dipl.-Chem. W. RELLENSMANN

Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Während Cycloheptatrien (I) mit fein verteilem 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_D²⁰ = 1,4935), das auch unmittelbar durch Hydrolyse von III mit 55 % 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 Deutsche Shell-AG, Hamburg, danken wir freundlichst für das uns zur Verfügung gestellte Cycloheptatrien.

Ein 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. TH. KAUFFMANN,
Dipl.-Chem. H. HACKER, Dipl.-Ing. CH. KOSEL
und Dipl.-Chem. W. SCHONECK

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 entstehen in rund 40 Fällen tiefgefärbte Zwischenprodukte, die sich entweder schon bei 0 °C oder beim schwachen Erwärmen rasch zersetzen. Die Zersetzung macht 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. Tetrahydro-Verbindungen 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-Azapheanthren zu den 9,10-Dihydroverbindungen (98 %; 90 %; 94 %), Fluoranthen zu Dihydro-fluoranthen³⁾ (50 %; Fp 80–81 °C), Chrysene zu Tetrahydro-chrysene³⁾ (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.

Ein 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-Dihydro-chinaldin vor.

Über Isopolywolframat-Ionen

Von Prof. Dr. O. GLEMSEK u. Dipl.-Chem. W. HOLZNADEL
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Wird in alkalischen Lösungen von Vanadat-, Molybdat- und Wolframat-Ionen der pH-Wert erniedrigt, so entstehen durch Konensation höher aggregierte Isopoly-Anionen, bis schließlich ein Niederschlag ausfällt. Stets ist dieser ein Oxyhydrat, 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. Ausgeruhete Natriumparawolframat-Lösung (20 °C; 0,5-proz.; pH ~ 6): Molekulargewicht $2830 \pm 4,5\%$ (ber. für $W_{12}O_{41}^{10-}$: 2860). — 2. Ausgeruhete Natriummetawolframat-Lösung (20 °C; 0,5-proz.; pH ~ 2); a) aus Natriumwolframat-Lösung durch Zugeben von HCl bis zum Molverhältnis $H^+/WO_4^{2-} = 2:1$, b) aus Parawolframat-Lösung und behandelt wie a). Die Absorptionsspektren