

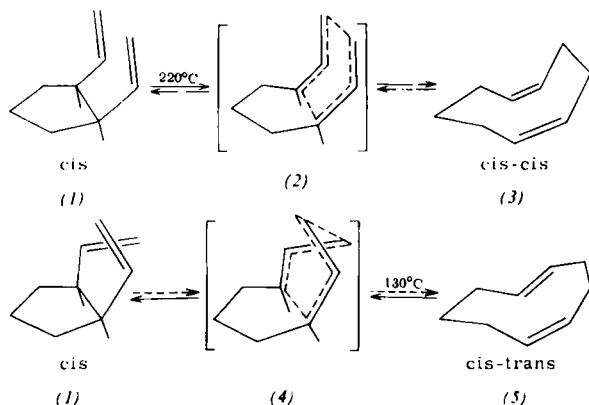
Thermisches Gleichgewicht zwischen cis-1,2-Divinylcyclopentan und cis-cis-Cyclonona-1.5-dien

Von Prof. Dr. Emanuel Vogel, Dr. W. Grimme und Dipl.-Chem. E. Dinné

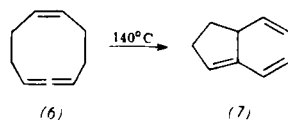
Institut für Organische Chemie der Universität Köln

cis-1,2-Divinylcyclopentan (1) unterliegt oberhalb 300 °C einer reversiblen cis-trans-Isomerisierung [1]. Wir haben nunmehr gefunden, daß sich (1) andererseits bei 220 °C durch Cope-Umlagerung mit etwa 5% cis-cis-Cyclonona-1.5-dien (3) ins Gleichgewicht setzt. (3), $K_p = 50^\circ\text{C}/12\text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,4921$ (intensive cis-Doppelbindungsbande bei 740 cm^{-1}), konnte unabhängig durch Reduktion von cis-Cyclonona-1.2.6-trien (6) [2] mit Natrium in flüssigem Ammoniak gewonnen werden [3]. Erhitzte man (3) auf 220 °C, so entstand dasselbe Gleichgewichtsgemisch wie aus (1).

Aus der Bildung von (3) geht hervor, daß die Cope-Umlagerung des cis-1,2-Divinylcyclopentans über einen Sechszentren-Übergangszustand (2) [4], in dem die C-Atome des Diallyl-Systems in einer Art Wanne angeordnet sind, abläuft. Ein sesselförmiger Vierzentren-Übergangszustand (4) ließe demgegenüber als Umlagerungsprodukt cis-trans-Cyclonona-1.5-dien (5) erwarten, das Dreiding- und Stuartkalotten-Modellen zufolge stärker gespannt ist als das cis-Isomere.



(5), $n_D^{20} = 1,4949$ (cis- und trans-Doppelbindungsbande bei 720 bzw. 971 cm^{-1}) [5] konnten wir sowohl aus Homopseudopelletierin (analog der Synthese des labilen cis-trans-Cycloocta-1.5-diens) als auch aus 6-Dimethylamino-cis-cyclononen [6] (durch Hofmann-Abbau) darstellen. Der neue Kohlenwasserstoff neigt ebenso wie sein Achtring-Homologes zur Polymerisation, doch kann er in der Gasphase unter vermindertem Druck bei 130 °C isomerisiert werden. Hierbei erhielt man wie aus (3) gaschromatographisch reines (1) [7].



Wie die Isocyanatgruppe [8] kann auch das Allen-System in die Valenzisomerisierung vom Typus der Cope-Umlagerung einbezogen werden: Entsprechend den Umlagerungen von (3) und (5) liefert (6) bei 140 °C in der Gasphase als einziges Produkt 1,5-Divinylcyclopentan (7), $K_p = 53^\circ\text{C}/125\text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,4972$.

Eingegangen am 7. Oktober 1963 [Z 599]

[1] E. Vogel, K.-H. Ott u. K. Gajek, Liebigs Ann. Chem. 644, 172 (1961).

[2] L. Skattebøl, Tetrahedron Letters 5, 167 (1961).

[3] Diese Reduktion gelang inzwischen auch D. Devaprabhakara u. P. D. Gardner, J. Amer. chem. Soc. 85, 648 (1963).

[4] Vgl. W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Tetrahedron 18, 67 (1962).

[5] Zur Ermittlung des genauen Siedepunktes stand uns noch nicht genügend Substanz zur Verfügung.

[6] Dieses Amin erhielten wir aus dem von D. Devaprabhakara u. P. D. Gardner, J. Amer. chem. Soc. 85, 1458 (1963), beschriebenen cis-Cyclononen-6-on.

[7] Über analoge Isomerisierungen von Cyclodeca-1.5-dienen vgl. C. A. Grob, H. Link u. P. W. Schiess, Helv. chim. Acta 46, 483 (1963); G. Wilke, Angew. Chem. 75, 10 (1963).

[8] E. Vogel, Angew. Chem. 74, 829 (1962).

Nitrosyl-triphenylphosphin-iridium-Verbindungen

Von Prof. Dr. L. Malatesta, Dr. Maria Angoletta und Dr. G. Caglio

Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität Mailand (Italien) – Centro Nazionale di Chimica dei Composti di Coordinazione e Metallo-Organici del C.N.R.

Dihydrido-tris-triphenylphosphin-iridium-perchlorat, $[\text{IrH}_2(\text{PPh}_3)_3]\text{ClO}_4$ [1], reagiert mit NO zu Dinitrosyl-bis-triphenylphosphin-iridium-perchlorat, (1), einer sehr stabilen, diamagnetischen Verbindung, die sich in organischen Lösungsmitteln unter vollständiger Dissoziation löst. Mit Lithiumhalogeniden bildet (1) die Verbindungen $\text{IrCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$ (2), $\text{IrBr}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$ (3) und $\text{IrJ}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$ (4), diamagnetische Nichteinklektrolyte, deren Stabilität von der Jodo- zur Chloro-Verbindung abnimmt. Bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf (1) entstehen die diamagnetischen, elektrolytisch nichtleitenden Verbindungen $\text{IrCl}_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ (5), $\text{IrBr}_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ (6) und $\text{IrJ}_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ (7). Sie bilden sich spontan auch beim Auflösen von (2), (3) bzw. (4) in organischen Lösungsmitteln.

Überschüssiges Brom wandelt (1) in $\text{IrBr}_3(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ (8) um, eine fast unlösliche, elektrolytisch nichtleitende, paramagnetische Substanz ($\mu = 1,34\text{ B.M.}$ bei 25 °C). (1) reagiert mit überschüssigem Chlor dagegen zu $[\text{IrCl}_3(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ (9), einer diamagnetischen, leitfähigen Verbindung. Beim Kochen unter Rückfluß von (1) mit einer äthanolischen Lösung von Triphenylphosphin entsteht das $\text{Ir}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3$ (10), dessen Co- und Rh-Analoga bekannt sind.

$\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ und NO ergeben eine Mischung von $\text{Ir}(\text{NO})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (11) und einer schwarzen, kristallinen, paramagnetischen Substanz ($\mu = 1,4\text{ B.M.}$), die im festen Zustand beständig ist und deren Zusammensetzung der Formel $\text{Ir}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_3$ (12) entspricht. In besseren Ausbeuten entsteht (12) aus $\text{IrH}_3(\text{PPh}_3)_2$ und NO. Diese Arbeiten werden fortgesetzt.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Eigenschaften der neuen Verbindungen (1) bis (12). Die sehr niedrigen IR-Fre-

Tabelle 1. Eigenschaften der Nitrosyl-triphenylphosphin-iridium-Verbindungen

Verbindung Ph = C ₆ H ₅	Fp [°C]	Farbe	ν [cm ⁻¹]
(1), $[\text{Ir}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$	225	violett	1715–1760
(2), $\text{IrCl}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$		beige	1495–1540
(3), $\text{IrBr}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$		hell- braun	1500–1540
(4), $\text{IrJ}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$	181–182	braun	1500–1550
(5), $\text{IrCl}_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$	229–230	beige	1560
(6), $\text{IrBr}_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$	252–253	rotbraun	1560
(7), $\text{IrJ}_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$	244–245	rotbraun	1560
(8), $\text{IrBr}_3(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$	242–243	dunkel- rotbraun	1730
(9), $[\text{IrCl}_3(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$	145–147	beige	1925
(10), $\text{Ir}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3$	155–156	orange	1615
(11), $\text{Ir}(\text{NO})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	168	orange	1940(CO)–1645(NO)
(12), $\text{Ir}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_3$	160–161	schwarz- violett	1645–1680

quenzen von (2) bis (7) sind interessant, weil der Bereich von 1500–1550 cm^{-1} bis jetzt als charakteristisch für NO-Brücken angesehen wurde [2]. Das Molekulargewicht der Verbindungen konnte nicht ermittelt werden, weil (2) bis (4) in Lösung zu unbeständig und (5) bis (7) fast unlöslich sind. Die Gegenwart von NO-Brücken kann allerdings wenigstens für (2) bis (4) ausgeschlossen werden, denn zwei NO-Brücken würden die Koordinationszahl des Ir(I) auf den unwahrscheinlichen Wert sieben erhöhen.

Eingegangen am 7. Oktober 1963 [Z 604]

[1] M. Angoletta, Gazz. chim. ital. 92, 811 (1962).

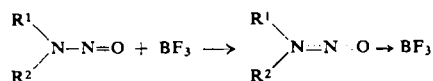
[2] R. B. King u. M. B. Bisnette, J. Amer. chem. Soc. 85, 2527 (1963).

Nitrosamin-Bortrifluorid-Komplexe [1]

Von Priv.-Doz. Dr. D. Klamann und Dr. W. Koser

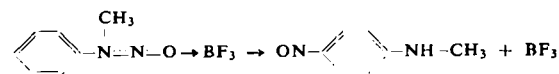
ESSO-Forschungslaboratorien Hamburg-Harburg

Beim Vereinigen äquimolarer Lösungen aliphatischer Nitrosamine und Bortrifluorid-ätherat oder beim Einleiten von gasförmigem Bortrifluorid in die ätherischen oder benzolischen Lösungen der Nitrosamine bei Raumtemperatur oder 0°C werden farblose, kristalline Komplexe der Zusammensetzung 1:1 erhalten. Mit Alkali lassen sich die N-Nitrosamine aus diesen Komplexen wiedergewinnen.



R¹ = Alkyl, Aryl; R² = Alkyl; R¹ + R² = cyclischer Rest

Die Stabilität der BF₃-Nitrosamin-Komplexe nimmt mit den Elektronendonator-Eigenschaften der am Amin-Stickstoff haftenden Reste und damit entsprechend der Theorie mit steigender Elektronendichte des >N=N=O-Systems zu. Die BF₃-Komplexe aliphatischer und heterocyclischer Nitrosamine können unter Feuchtigkeitsausschluß monatelang ohne Veränderung aufbewahrt werden. Das Nitrosamin des N-Monomethylanilins bildet quantitativ einen hellgelben BF₃-Komplex, der sich jedoch nach kurzer Zeit unter Dunkelgrün-Färbung in das p-Nitroso-N-methylanilin umlagert. Durch den Phenylkern wird die N=N-Bindung so stark belastet, daß die NO-Gruppe unter Ablösung des Bortrifluorids nach dem Fischer-Hepp-,Umlagerungs“-Mechanismus weiterreagiert:



Ein Komplex des Diphenyl-nitrosamins läßt sich nicht mehr isolieren; beim Zusammengeben der Nitrosamin- und Bortrifluorid-ätherat-Lösung färbt sich das Reaktionsgemisch auch unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß bei -20°C sofort tief blauschwarz unter Abscheidung eines geringen, schwarzen Niederschlags.

Die Bortrifluorid-Komplexe der Nitrosamine zeigen eine charakteristische IR-Bande bei 1500–1560 cm^{-1} (vgl. Tabelle 1), die im Bereich der von S. Hünig [2] dem mesomeren System >N=N⁺=O-R⁻ X⁻ zugeordneten Bande zwischen 1540 und 1575 cm^{-1} liegt. Nach spektroskopischen pK-Wert-Messungen lassen sich N-Nitrosamine primär am Sauerstoff protonieren [3]. Die O-Alkylierung der N-Nitrosamine [2] und der spektroskopische Nachweis einer Komplexbildung über das Sauerstoffatom bei Pd(II)-Komplexen von N-Nitrosaminen [4] lassen darauf schließen, daß bei den BF₃-Nitrosamin-Komplexen ebenfalls der Sauerstoff als Donoratom auftritt.

Tabelle 1. Nitrosamin-BF₃-Komplexe R¹R²N=NO...BF₃.

R ¹	R ²	Fp [°C] [a]	IR-Banden [cm ⁻¹] [b]
CH ₃	CH ₃	120–122	1560
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	51–52	1540
CH ₃	C ₆ H ₁₁	97,5–99	1540
C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₁₁	131–132	1500 (Sch.)
CH ₃	C ₆ H ₅	ca. 65 (Zers.)	
	R + R ₁ = (CH ₂) ₃	184,5 (Zers.)	1520
	R + R ₁ = (CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	170–172 (Zers.)	1535

[a] Im geschlossenen Rohr ermittelt, nicht korrigiert

[b] Gemessen in Nujol.

Die in einem Manipulator (glove box) unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß in quantitativer Ausbeute hergestellten, meist farblosen Kristalle wurden mit Äther gewaschen und im Vakuum-Exsikkator von anhaftendem Lösungsmittel befreit. Die BF₃-Nitrosamin-Komplexe sind stark hygroskopisch.

Eingegangen am 11. Oktober 1963 [Z 597]

[1] Kurze Originalmitteilung, die an anderer Stelle nicht mehr veröffentlicht wird.

[2] S. Hünig, L. Geldern u. E. Lücke, Angew. Chem. 75, 476 (1963).

[3] W. S. Layne, H. H. Jaffé u. H. Zimmer, J. Amer. chem. Soc. 85, 435 (1963).

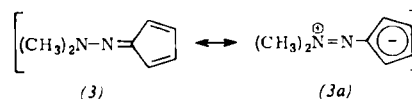
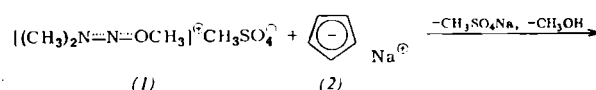
[4] R. D. Brown u. G. E. Coates, J. chem. Soc. (London) 1962, 4723.

Cyclopentadienon-hydrazon

Von Prof. Dr. K. Hafner und cand. chem. K. Wagner

Institut für Organische Chemie der Universität München

Durch Alkylierung von Dimethyl-nitrosamin mit Dimethylsulfat erhielten wir Trimethyl-nitros-immonium-methosulfat (1) [1]. Dieses reagiert mit Cyclopentadien-natrium (2) in Tetrahydrofuran unter Bildung des monomeren Cyclopentadienon-N,N-dimethylhydrazons (3) (orange Blättchen, Fp = 14°C; Kp = 107–108°C/10 Torr; λ_{max} = 267,7 (3,31); 326,5 (4,41) mμ (lg ε) (in n-Hexan)).



(3) ist das erste als Monomeres beständige, im Fünfring unsubstituierte Cyclopentadienon-Derivat. Es läßt sich im Vakuum unersetzt destillieren und zeigt auch bei 200°C keine Tendenz zur Dimerisierung oder zur Reaktion mit Dienophilen. Sein Dipolmoment von 3,3 D weist auf eine gewisse Beteiligung der dipolaren Struktur (3a) am Grundzustand

