

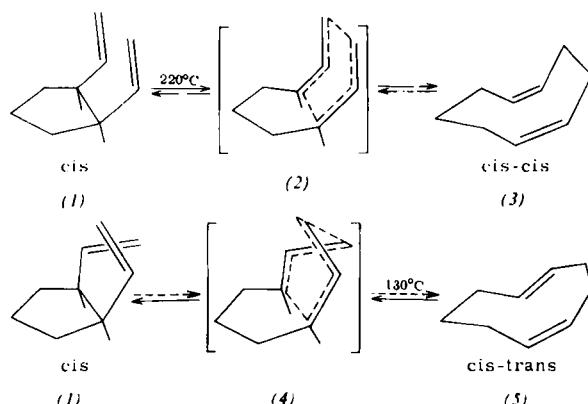
## Thermisches Gleichgewicht zwischen cis-1,2-Divinylcyclopentan und cis-cis-Cyclonona-1,5-dien

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

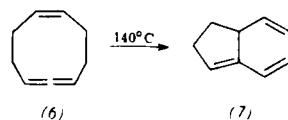
Institut für Organische Chemie der Universität Köln

cis-1,2-Divinylcyclopentan (1) unterliegt oberhalb 300 °C einer reversiblen cis-trans-Isomerisierung [1]. Wir haben nun mehr 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  $740 \text{ cm}^{-1}$ ), konnte unabhängig durch Reduktion von cis-Cyclonona-1,2,6-trien (6) 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 Sechs-Zentren-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 Stuart-Kalotten-Modellen zufolge stärker gespannt ist als das cis-cis-Isomere.



(5),  $n_D^{20} = 1,4949$  (cis- und trans-Doppelbindungsbande bei  $720$  bzw.  $971 \text{ cm}^{-1}$ ) [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 verminderterem Druck bei  $130^\circ\text{C}$  isomerisiert werden. Hierbei erhält 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  $140^\circ\text{C}$  in der Gasphase als einziges Produkt 1,5-Divinylcyclopenten (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. Skatteböl, 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-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 Nichtelektrolyte, 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  $25^\circ\text{C}$ ). (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  $\text{Ir}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)$  (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 = $C_6H_5$	Fp [ $^\circ\text{C}$ ]	Farbe	$\nu [\text{cm}^{-1}]$
(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), $\text{IrBr}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$		hellbraun	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	dunkelrotbraun	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<sup>-1</sup> 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]

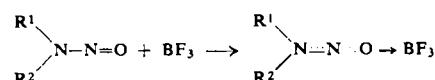
- [1] M. Angoletta, Gazz. chim. ital. 92, 811 (1962).  
[2] R. B. King u. M. B. Bisnette, J. Amer. chem. Soc. 85, 2527 (1963).

## Nitrosamin-Bor trifluorid-Komplexe [1]

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

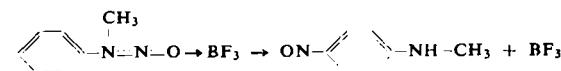
ESSO-Forschungslaboratorien Hamburg-Harburg

Beim Vereinigen äquimolarer Lösungen aliphatischer Nitrosamine und Bor trifluorid-ätherat oder beim Einleiten von gasförmigem Bor trifluorid 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.



R<sup>1</sup> = Alkyl, Aryl; R<sup>2</sup> = Alkyl; R<sup>1</sup> + R<sup>2</sup> = cyclischer Rest

Die Stabilität der BF<sub>3</sub>-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 BF<sub>3</sub>-Komplexe aliphatischer und heterocyclischer Nitrosamine können unter Feuchtigkeitsausschluß monatelang ohne Veränderung aufbewahrt werden. Das Nitrosamin des N-Monomethylanilins bildet quantitativ einen hellgelben BF<sub>3</sub>-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 Bor trifluorids nach dem Fischer-Hepp-„Umlagerungs“-Mechanismus weiterreagiert:



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

Die Bor trifluorid-Komplexe der Nitrosamine zeigen eine charakteristische IR-Bande bei 1500–1560 cm<sup>-1</sup> (vgl. Tabelle 1), die im Bereich der von S. Hünig [2] dem mesomeren System >N=N=O-RJ X<sup>+</sup> zugeordneten Bande zwischen 1540 und 1575 cm<sup>-1</sup> 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 BF<sub>3</sub>-Nitrosamin-Komplexen ebenfalls der Sauerstoff als Donator-atom auftritt.

Tabelle 1. Nitrosamin-BF<sub>3</sub>-Komplexe R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>N—NO···BF<sub>3</sub>.

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

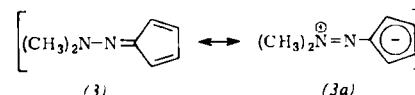
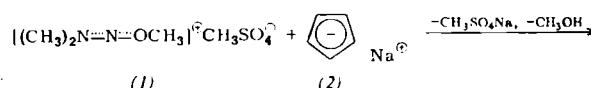
[4] R. D. Brown u. G. E. Coates, J. chem. Soc. (London) 1962, 4723.

## 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<sub>max</sub> = 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 unzersetzt 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

