

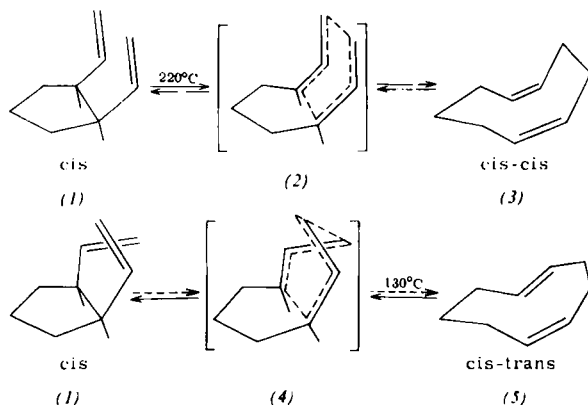
## Thermisches Gleichgewicht zwischen cis-1,2-Divinylcyclopentan und cis-cis-Cyclonona-1.5-dien

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

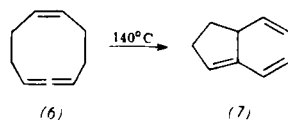
Institut für Organische Chemie der Universität Köln

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  $740\text{ cm}^{-1}$ ), 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.  $971\text{ cm}^{-1}$ ) [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 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-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. 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 <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Fp [°C]	Farbe	$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]
(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