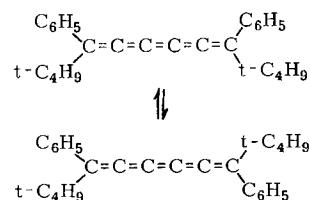


cis-trans-Isomerie des 1,6-Diphenyl-1,6-di-tert.-butyl-hexapentaens [1]

Von Prof. Dr. R. Kuhn, Dr. B. Schulz und Dr. J. C. Jochims
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg

Die Voraussage *van't Hoff*^[2], nach der bei Hexapentaenen cis-trans-Isomerie auftreten sollte, konnte bisher nicht bestätigt werden. Wir versuchten vergeblich, die Methoden, die uns die cis-Form ($F_p = 142\text{--}143^\circ\text{C}$) und die trans-Form ($F_p = 127\text{--}128^\circ\text{C}$) des 1,4-Diphenyl-1,4-di-tert.-butylbutatriens trennen ließen^[3], auf das homologe Hexapentaen^[4] anzuwenden. Es konnte nur in einer Form ($F_p = 128^\circ\text{C}$) kristallisiert erhalten werden.



Das Kernresonanzspektrum des Hexapentaens bei 100 MHz in $[\text{D}_6\text{H}_6]$ -Dimethylsulfoxid enthält jedoch zwei scharfe Bänder bei 1,25 und 1,29 ppm, die den beiden äquivalenten tert.-Butylgruppen der cis- und der trans-Form zugeordnet werden müssen. Beim Erwärmen wandern diese Bänder aufeinander zu und verschmelzen bei 100°C zu einer breiten Bande, die bei weiterer Temperaturerhöhung scharf wird. Nach Abkühlung erhält man das ursprüngliche Spektrum zurück. Aus dem Koaleszenzpunkt der beiden Bänder lässt sich die freie Aktivierungsenthalpie der cis-trans-Umwandlung in Dimethylsulfoxid zu $\Delta G^\ddagger = 20 \text{ kcal/Mol}$ abschätzen, während man für das entsprechende Butatrien unter den gleichen Umständen 30 kcal/Mol findet^[5]. Die Gleichgewichtskonstante K ist in beiden Fällen 1. Damit ist erstmalig cis-trans-Isomerie bei einem Hexapentaen, allerdings nur in Lösung, nachgewiesen worden.

Eingegangen am 14. Februar 1966 [Z 160]

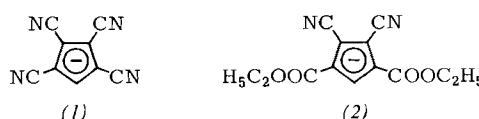
- [1] XXXIII. Mitteilung über Kumulene. — XXII. Mitteilung: *D. Rewicki*, Chem. Ber. 99, 392 (1966).
[2] *J. van't Hoff*: Die Lagerung der Atome im Raume. Verlag F. Vieweg und Sohn, Braunschweig 1877, S. 14.
[3] *R. Kuhn u. B. Schulz*, Chem. Ber. 98, 3218 (1965).
[4] *F. Bohlmann u. K. Kieslich*, Chem. Ber. 88, 1211 (1955).
[5] *R. Kuhn, B. Schulz u. J. C. Jochims*, unveröffentlicht.

Reaktionen cyansubstituierter Cyclopentadienyl-Anionen

Von Dr. K. Friedrich

Department of Chemistry, The University, Southampton (England)^[*]

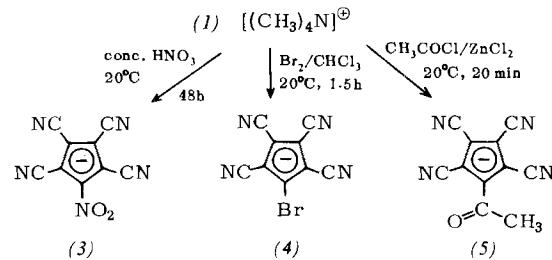
Das Tetracycyclopentadienyl-Anion (1)^[1] und das 1,4-Diäthoxycarbonyl-2,3-dicycyclopentadienyl-Anion (2) bilden stabile Salze.



So liefern die Tetramethylammoniumsalze von (1) und (2) im Gegensatz zum unsubstituierten Cyclopentadienyl-Anion, welches mit Tropyliumbromid in Tetrahydrofuran das Di-

hydrosesquifulvalen bildet^[2], in wässriger Lösung mit Tropyliumfluoroborat die Tropyliumsalze ($F_p = 183^\circ\text{C}$ bzw. 160°C).

An Salzen von (1) lassen sich unter milden Bedingungen elektrophile Substitutionsreaktionen ausführen. Das Tetramethylammoniumsalz ($F_p = 217\text{--}220^\circ\text{C}$) reagiert mit konz. Salpetersäure zum Tetracyan-cyclopentadienyl-Anion (3) (F_p des Tetramethylammoniumsalzes $> 385^\circ\text{C}$). Mit Brom in Chloroform erhält man das Bromderivat (4) (F_p des Tetramethylammoniumsalzes $360\text{--}362^\circ\text{C}$), und beim Schütteln einer Lösung des Tetramethylammoniumsalzes von (1) in Acetylchlorid unter Zusatz von Zinkchlorid entsteht (5) (F_p des Tetramethylammoniumsalzes 335°C).



Das von *Webster*^[1] beschriebene Tetracyan-cyclopentadienyl-Anion (1) lässt sich auch aus der all-trans-1,2,3,4-Cyclopentantetracarbonsäure^[3] erhalten. Diese ergibt mit Phosphor-pentachlorid in Benzol das Tetracarbonsäuretetrachlorid ($K_p = 172\text{--}173^\circ\text{C}/4 \text{ Torr}$), welches mit Ammoniak in Benzol in das Tetraamid ($F_p = 335^\circ\text{C}$) übergeführt wird. Die Dehydratisierung mit Phosphoroxidchlorid in Acetonitril unter Zusatz von Natriumchlorid liefert das all-trans-1,2,3,4-Tetracyan-cyclopentan ($F_p = 221^\circ\text{C}$), das beim Erhitzen mit Phosphor-pentachlorid auf $125\text{--}130^\circ\text{C}$ direkt in das Tetracyan-cyclopentadien übergeht. Aus der wässrigen Lösung der Reaktionsmasse fällt nach Zugabe von Tetramethylammoniumchlorid das Tetramethylammoniumsalz von (1) aus. Zur Darstellung des 1,4-Diäthoxycarbonyl-2,3-dicyclopentadienyl-Anions (2) überführt man das 3,5-Diäthoxycarbonylcyclopentan-1,2-dion^[4] mit wasserfreier Blausäure in das Biscyanhydrin ($F_p = 144^\circ\text{C}$), dessen Diacetat ($F_p = 120\text{--}121^\circ\text{C}$) mit Kalium-tert.-butylat das Kaliumsalz von (2) ergibt. Das aus wässriger Lösung gefällte Tetramethylammoniumsalz schmilzt bei 169°C . Eine Übertragung dieser Reaktionsfolge auf das aus Glutarsäuredinitril und Oxalester zugängliche 3,5-Dicyan-cyclopentan-1,2-dion ($F_p = 225^\circ\text{C}$) gelang nicht.

Eingegangen am 14. Februar 1966 [Z 162]

[*] Neue Anschrift: Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg..

- [1] *O. W. Webster*, J. Amer. chem. Soc. 87, 1820 (1965).
[2] *W. v. E. Doering u. H. Krauch*, Angew. Chem. 68, 664 (1956).
[3] *K. Alder, H.-H. Mölls u. R. Reiber*, Liebigs Ann. Chem. 611, 7 (1958).
[4] *W. Dieckmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 965 (1894).

Komplexbildung des einwertigen Kupfers mit organischen Disulfiden

Von Doz. Dr. P. Hemmerich
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Basel (Schweiz) und
Prof. Dr. H. Beinert und Dr. T. Vännigard
Institute for Enzyme Research, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin (USA)

Mercaptide des zweiwertigen Kupfers sind im allgemeinen unbeständig, da die Redox-Reaktion

