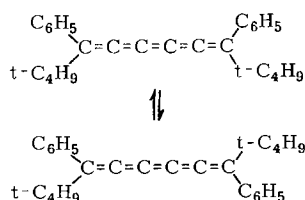


# cis-trans-Isomerie des 1,6-Diphenyl-1,6-di-tert.-butyl-hexapentaens [1]

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's* [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 (Fp = 142–143 °C) und die trans-Form (Fp = 127–128 °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 (Fp = 128 °C) kristallisiert erhalten werden.



Das Kernresonanzspektrum des Hexapentaens bei 100 MHz in [2H<sub>6</sub>]-Dimethylsulfoxid enthält jedoch zwei scharfe Banden 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 Banden 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 Banden läßt sich die freie Aktivierungsenthalpie der cis-trans-Umwandlung in Dimethylsulfoxid zu  $\Delta G^\ddagger = 20$  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] XXIII. Mitteilung über Kumulene. – XXII. Mitteilung: D. Rewicki, Chem. Ber. 99, 392 (1966).

[2] J. H. 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).

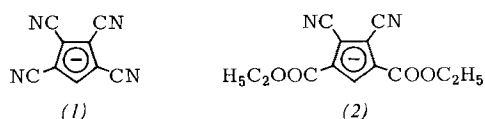
[5] R. Kuhn, B. Schulz u. J. C. Jochims, unveröffentlicht.

## Reaktionen cyansubstituierter Cyclopentadienyl-Anionen

Von Dr. K. Friedrich

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

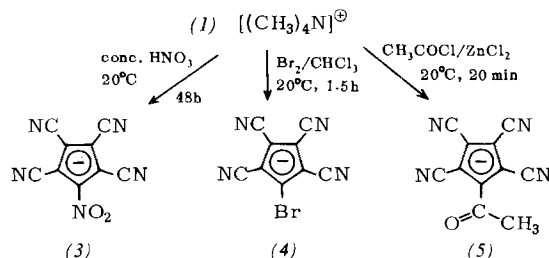
Das Tetracyanocyclopentadienyl-Anion (1) [1] und das 1,4-Diäthoxycarbonyl-2,3-dicyanocyclopentadienyl-Anion (2) bilden stabile Salze.



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 (Fp = 183 °C bzw. 160 °C).

An Salzen von (1) lassen sich unter milden Bedingungen elektrophile Substitutionsreaktionen ausführen. Das Tetramethylammoniumsalz (Fp = 217–220 °C) reagiert mit konz. Salpetersäure zum Tetracyan-nitrocyclopentadienyl-Anion (3) (Fp des Tetramethylammoniumsalzes > 385 °C). Mit Brom in Chloroform erhält man das Bromderivat (4) (Fp des Tetramethylammoniumsalzes 360–362 °C), und beim Schüttern einer Lösung des Tetramethylammoniumsalzes von (1) in Acetylchlorid unter Zusatz von Zinkchlorid entsteht (5) (Fp 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 (Kp = 172–173 °C/4 Torr), welches mit Ammoniak in Benzol in das Tetraamid (Fp = 335 °C) übergeführt wird. Die Dehydratisierung mit Phosphoroxidchlorid in Acetonitril unter Zusatz von Natriumchlorid liefert das all-trans-1,2,3,4-Tetracyanocyclopentan (Fp = 221 °C), das beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 125–130 °C direkt in das Tetracyanocyclopentadien 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-dicyanocyclopentadienyl-Anions (2) überführt man das 3,5-Diäthoxycarbonylcyclopentan-1,2-dion [4] mit wasserfreier Blausäure in das Biscyanhydrin (Fp = 144 °C), dessen Diacetat (Fp = 120–121 °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-Dicyanocyclopentan-1,2-dion (Fp = 225 °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. Reeber, 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. Vännngard  
Institute for Enzyme Research, University of Wisconsin,  
Madison, Wisconsin (USA)

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

