

1,5-Cyclooctadien-nickel-bromid und -jodid

Von L. Porri, G. Vitulli und M. C. Gallazzi^[*]

Wir haben zwei neue Nickel-Komplexe dargestellt, das 1,5-Cyclooctadien-nickel-bromid, $C_8H_{12}NiBr$, und das 1,5-Cyclooctadien-nickel-jodid, $C_8H_{12}NiJ$. π -Allyl-nickel-halogenid wird in Anwesenheit von Norbornen (geringer Überschuss) mit 1,5-Cyclooctadien (20- bis 30-facher Überschuss) in n -Heptan bei Zimmertemperatur umgesetzt. Zwei bis drei Stunden nach Beginn der Reaktion scheiden sich die Komplexe als gut ausgebildete Kristalle ab. Ausbeute nach 15 Stunden ca. 75 %.

Der Komplex $C_8H_{12}NiJ$ kann auch direkt durch Erhitzen einer Lösung von π -Allyl-NiJ in 1,5-Cyclooctadien auf ca. 80 °C und langsames Abkühlen gewonnen werden; Ausbeute etwa 80 %. Das weniger stabile Bromid lässt sich so nicht darstellen.

Die beiden Cyclooctadien-nickel-halogenide sind sehr luftempfindlich. Bei Zimmertemperatur lösen sie sich etwas (ca. 1,5 Gew.-%) in Cyclooctadien; diese Lösungen sind bei Ausschluß von Sauerstoff stabil. Beide Verbindungen lösen sich auch in Benzol, Tetrahydrofuran oder Äthanol, doch zerfallen diese Lösungen, selbst unter Stickstoff, fast sofort unter Bildung von metallischem Nickel, Nickel-halogenid und 1,5-Cyclooctadien. Sie sind jedoch stabil in Gegenwart kleiner Mengen (2-3 %) von freiem Cyclooctadien.

In den IR-Spektren der beiden Komplexe fehlen Banden bei 1667 und 1486 cm^{-1} , was darauf hinweist, daß beide Doppelbindungen des Cyclooctadiens an das Nickelatom koordiniert sind.

Infolge der geringen Stabilität der Komplexe konnten die magnetischen Momente im festen Zustand nicht gemessen werden. Durch Reaktion mit Triphenylphosphin in Benzol bei Zimmertemperatur konnten jedoch die bereits bekannten^[1] Komplexe $(C_6H_5P)_3NiX$ gewonnen werden, deren magnetische Momente (ca. 1,9 B.M. für das Bromid, ca. 1,98 B.M. für das Jodid) einem ungepaarten Elektron entsprechen, was auf Nickel(I) in diesem Komplex hindeutet.

Die $(C_8H_{12})NiX$ -Komplexe reagieren schon bei Zimmertemperatur leicht mit Benzonitril, Acrylnitril, Chinonen, oder Estern ungesättigter Carbonsäuren unter Bildung neuer Komplexe, in denen das Cyclooctadien durch die Reaktionspartner ersetzt ist. Die $(C_8H_{12})NiX$ -Komplexe katalysieren außerdem die Polymerisation von Butadien, Allen und Acetylen zu Linearpolymeren^[2].

Eingegangen am 14. März 1967 [Z 469]

[*] Dr. L. Porri, Dr. G. Vitulli und Dr. M. C. Gallazzi
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico
Piazza Leonardo da Vinci 32
Mailand (Italien)

[1] L. Porri, M. C. Gallazzi u. G. Vitulli, Chem. Commun. 1967, 228.

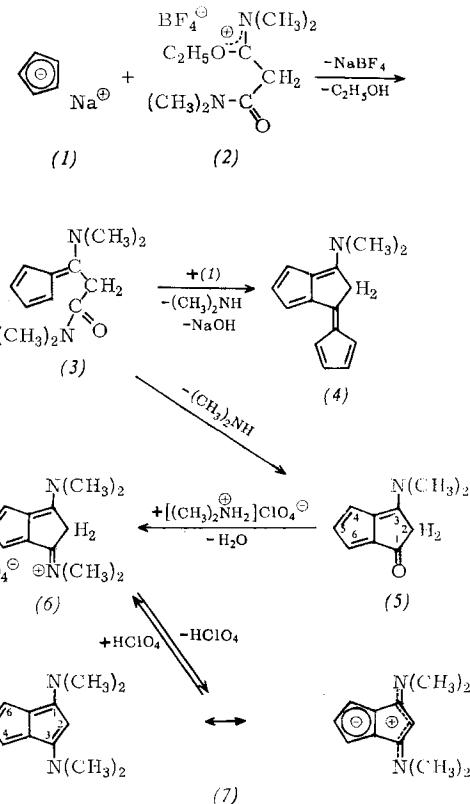
[2] L. Porri, M. C. Gallazzi u. G. Vitulli, Polymer Letters, im Druck.

1,3-Bis(dimethylamino)pentalen

Von K. Hafner, K. F. Bangert und V. Orfanos^[*]

Die Synthese des Pentalen und seiner einfachen Derivate gelang bisher nicht^[1]. Wie das Fulven sollte Pentalen durch Elektronendonatoren in 1- oder 3-Stellung stabilisiert werden^[2]. Die Synthese des thermisch beständigen 1,3-Bis(dimethylamino)pentalen (7) bestätigte diese Vermutung.

Cyclopentadien-natrium (1) reagiert in Tetrahydrofuran bei 20 °C mit dem aus Malonsäure-bis(dimethylamid) und Triäthyloxonium-fluoroborat bereiteten Komplex (2) (gelbliches, zähes Öl) zum Fulven (3). Ausbeute 44 %, gelbe Blättchen vom Fp = 135 °C; $\lambda_{\text{max}} = 339 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,45$) in CH_3OH ; $\nu_{\text{CO}} = 1650 \text{ cm}^{-1}$ (in CHCl_3); NMR-Spektrum (in CDCl_3): Multiplett zentriert bei $\tau = 3,75$ (4 Ringproto-



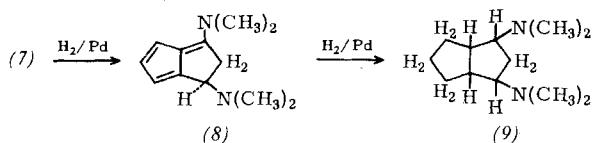
nen), Singulets bei $\tau = 6,30$ (CH_2), 6,80 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$] und 7,05 sowie 7,15 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$]. Neben (3) entsteht (4), das durch Chromatographie (Al_2O_3 , neutral, Aktivitätsstufe III; Äther/Eisessig) von (3) getrennt wird. Ausbeute 2%; rote Nadeln vom Zers.-P. > 140 °C, $\lambda_{\text{max}} = 219 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,14$), 285 (4,36), 399 (4,18), 455 (4,40) in CH_3OH ; NMR-Spektrum (in $[\text{D}_6]-\text{Dimethylsulfoxid}$): Multiplett zentriert bei $\tau = 3,65$ (7 Ringprotonen), Singulets bei $\tau = 5,80$ (CH_2) und 6,65 sowie 6,72 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$].

(3) spaltet in siedendem Xylo (5 Std.) Dimethylamin ab unter Bildung von 3-Dimethylamino-1,2-dihydropentalen-1-on (5). Ausbeute 63 %, gelbliche Nadeln vom Fp = 225 °C, $\lambda_{\text{max}} = 247 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,43$), 371 (4,29) in CH_3OH ; $\nu_{\text{CO}} = 1675 \text{ cm}^{-1}$ (in Nujol), NMR-Spektrum (in $[\text{D}_5]-\text{Pyridin}$): Multiplett zentriert bei $\tau = 3,13$ (H-4, H-6) und 3,52 (H-5), Singulets bei $\tau = 6,58$ (CH_2) und 6,91 sowie 7,03 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$]. Mit Dimethylammonium-perchlorat (in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$, Volumenverhältnis 3:1) liefert (5) das Iminium-perchlorat (6). Ausbeute 95 %; gelbe Nadeln (aus CH_3CN), Zers.-P. > 150 °C, $\lambda_{\text{max}} = 253 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,47$), 260 (4,48), 359 (4,11), 397 (4,30) in CH_3CN ; NMR-Spektrum (in $[\text{D}_6]-\text{Dimethylsulfoxid}$): drei Singulets bei $\tau = 3,04$ (3 olefinische Ringprotonen), 5,43 (CH_2), 6,50 [2 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$].

Die Deprotonierung von (6) mit starken Basen (z.B. Isopropylmagnesium-chlorid) in Äther führt zu (7), das durch Sublimation im Hochvakuum bei 110 °C oder durch Umkristallisation aus Aceton gereinigt wird. Ausbeute 88 %; dunkelblaue Kristalle vom Fp = 163 °C (Zers.). Das UV-Spektrum von (7) [$\lambda_{\text{max}} = 236 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,21$), 329 (4,42), 384 (4,04), 618 (2,56) in CH_2Cl_2] gleicht dem des Hexaphenylpentalen^[1] und stimmt mit dem Ergebnis einer SCF-Cl-Rechnung befriedigend überein^[4]. Das die Struktur von (7) beweisende NMR-Spektrum (in $[\text{D}_6]-\text{Aceton}$) zeigt neben dem A₂B-System des unsubstituierten fünfgliedrigen Rings [Dublett zentriert bei $\tau = 4,31$ (H-4, H-6), Triplet zentriert bei $\tau = 4,66$ (H-5, $J_{\text{AB}} = 3,4 \text{ Hz}$)] ein Singulett für die Protonen der zwei gleichwertigen Dimethylamino-Gruppen bei $\tau = 6,92$ sowie für das Proton an C-2 (β -Stellung des quasi doppelten Enaminsystems) ein nach hohem Feld verschobenes Singulett ($\tau = 7,20$).

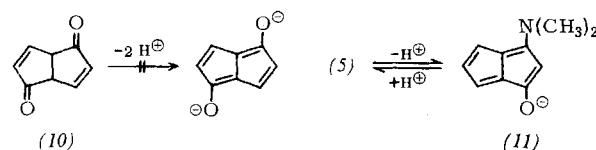
Das 1,3-Bis(dimethylamino)pentalen (7) ist gegen Luftsauerstoff bei 20 °C einige Stunden beständig und löst sich in polaren aprotischen Solventien mit tiefblauer Farbe.

Mit Protonensäuren reagiert es als Enamin unter Protonierung an C-2. Dabei wird (6) zurückgebildet. Die katalytische Hydrierung (20 °C, 760 Torr, H₂/Pd) führt unter Aufnahme eines Mols H₂ zu (8), das auch durch Reduktion von (6) mit



NaBH₄ in H₂O gebildet wird: gelbliche Blättchen vom Fp = 72 °C, $\lambda_{\max} = 319 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,39$) in n-Hexan; NMR-Spektrum (in CDCl₃): drei Multipletts zentriert bei $\tau = 3,39$ (H-5), 3,89 (H-4, H-6), 5,82 (H-1), Singulett bei $\tau = 6,76$ und 6,81 [N(CH₃)₂ an C-3], Multiplett zentriert bei $\tau = 6,92$ (CH₂), Singulett bei $\tau = 7,72$ [N(CH₃)₂ an C-1]. Die weitere Hydrierung von (8) liefert nach Verbrauch der für drei Doppelbindungen berechneten H₂-Menge (9) als farbloses Öl.

Während das 1,3a,4,6a-Tetrahydropentalen-1,4-dion (10) in Gegenwart starker Basen nicht enolisiert^[5], lässt sich (5) mit Kalium-tert.-butylat in tert.-Butanol leicht in das blaue Enolat (11) überführen, dessen UV-Spektrum dem von (7) gleicht. Die Hydrolyse von (11) führt zu (5) zurück.



Eingegangen am 8. März 1967 [Z 467]

[*] Prof. Dr. K. Hafner, Dr. K. F. Bangert und Dipl.-Chem. V. Orfanos
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule 61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[1] E. D. Bergmann in D. Ginsburg: Non Benzenoid Aromatic Compounds. Interscience, New York 1959, S. 141. – Als einfachste bicyclische Pentalen-Derivate wurden das Hexaphenylpentalen [E. LeGoff, J. Amer. chem. Soc. 84, 3975 (1962)] und das Pentalen-Dianion [T. J. Katz u. M. Rosenberger, J. Amer. chem. Soc. 84, 865 (1962); 86, 249 (1964)] beschrieben.

[2] K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploß, G. Schulz, E. Sturm u. K. H. Vöpel, Angew. Chem. 75, 35 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 123 (1963); K. Hafner, Angew. Chem. 75, 1041 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 165 (1964).

[3] Für die Aufnahme dieses Spektrums (100 MHz) danken wir Herrn Dr. U. Scheidegger, Varian AG, Zürich.

[4] U. Müller-Westerhoff danken wir für die quantenchemische Berechnung von (7).

[5] H. J. Dauben, S. H. K. Jiang u. V. R. Ben, Hua Hsüeh Hsüeh Pao 23, 411 (1957); Chem. Abstr. 52, 16309h (1958).

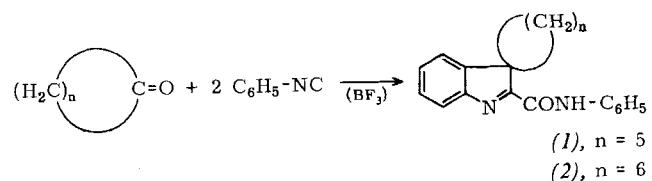
Eine neue Indolenin-Synthese

Von B. Zeeh [*]

Kürzlich haben Müller und Zeeh^[1] über die Umsetzung cycloaliphatischer Ketone mit tert.-Butylisonitril zu Cyclo-alkenylglyoxylsäure-tert.-butylamiden berichtet. Als Katalysator wird eine Lewis-Säure wie Bortrifluorid benötigt.

Diese Reaktion verläuft mit aromatischen Isonitrilen überraschenderweise anders: Aus Phenylisonitril und cycloaliphatischen Ketonen kann in einer Stufe das Indolenin-Gerüst aufgebaut werden.

Läßt man auf ein Gemisch von Cyclohexanon und Phenylisonitril 1 Std. bei 0 °C Bortrifluorid-Äther einwirken, so erhält man nach chromatographischer Aufarbeitung (mit Benzol/Petroläther an Aluminiumoxid) 3,3-Pentamethylen-indolenin-2-carboxanilid (1); Ausbeute: 40 %, Fp = 148 bis 149 °C, UV-Spektrum in Äthanol: $\lambda_{\max} = 228$ ($\epsilon = 14\,600$), 315 nm (12200).



Aus Cycloheptanon erhält man analog 3,3-Hexamethylen-indolenin-2-carboxanilid (2); Ausbeute 30 %, Fp = 94 bis 95 °C.

Die IR-Spektren (in KBr) von (1) und (2) zeigen charakteristische Banden bei 3360 (NH), 1698 (C=N), 1680, 1603 und 1530 cm^{-1} (CO-NH). Im NMR-Spektrum (in CDCl₃) findet man die Signale für 9 aromatische Protonen und 10 bzw. 12 aliphatische Protonen als Multipletts sowie das NH-Signal ($\tau = 0,53$) als Singulett. Wesentliche Strukturhinweise liefern außerdem die Massenspektren (Hauptpeak M – CONHC₆H₅).

Die C=N-Doppelbindung in (1) und (2) lässt sich mit LiAlH₄ oder katalytisch mit Platin/Wasserstoff hydrieren. Die Hydrierungsprodukte [Fp = 132–133 °C aus (1), Fp = 152–153 °C aus (2)] entstehen mit nahezu quantitativer Ausbeute. Ihr NMR-Spektrum zeigt die neu auftretende Gruppe –NH-CH₂ in Form zweier Doublets zwischen $\tau = 5,7$ und 6,0 (J = 5 Hz). Das an den Stickstoff gebundene Proton ist mit D₂O austauschbar, wobei das Doublet des benachbarten Wasserstoffs in ein Singulett ($\tau = 5,98$) übergeht.

Eingegangen am 14. März 1967 [Z 473]

[*] Dr. B. Zeeh
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

[1] E. Müller u. B. Zeeh, Tetrahedron Letters 1965, 3951; Liebigs Ann. Chem. 696, 72 (1966).