

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.

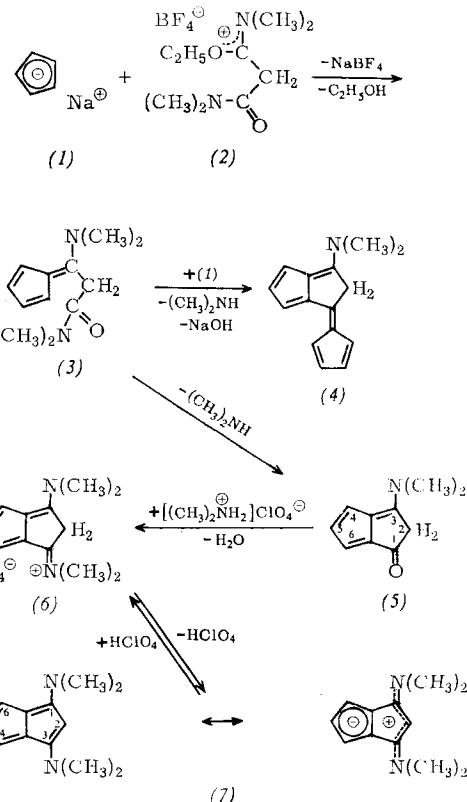
[2] L. Porri, M. C. Gallazzi u. G. Vitulli, Polymer Letters, im Druck.

1,3-Bis(dimethylamino)pentalen

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

Die Synthese des Pentalens 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)pentalens (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) (gelbes, zähes Öl) zum Fulven (3). Ausbeute 44 %, gelbe Blättchen vom Fp = 135 °C; λ_{\max} = 339 m μ ($\log \epsilon$ = 4,45) in CH_3OH ; ν_{CO} = 1650 cm⁻¹ (in $CHCl_3$); NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): Multiplett zentriert bei τ = 3,75 (4 Ringproto-



nen), Singulets bei τ = 6,30 (CH_2), 6,80 [$N(CH_3)_2$] und 7,05 sowie 7,15 [$N(CH_3)_2$]. 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, λ_{\max} = 219 m μ ($\log \epsilon$ = 4,14), 285 (4,36), 399 (4,18), 455 (4,40) in CH_3OH ; NMR-Spektrum (in $[D_6]-Dimethylsulfoxid$): Multiplett zentriert bei τ = 3,65 (7 Ringprotonen), Singulets bei τ = 5,80 (CH_2) und 6,65 sowie 6,72 [$N(CH_3)_2$].

(3) spaltet in siedendem Xylo (5 Std.) Dimethylamin ab unter Bildung von 3-Dimethylamino-1,2-dihydro-pentalen-1-on (5). Ausbeute 63 %, gelbliche Nadeln vom Fp = 225 °C, λ_{\max} = 247 m μ ($\log \epsilon$ = 4,43), 371 (4,29) in CH_3OH ; ν_{CO} = 1675 cm⁻¹ (in Nujol), NMR-Spektrum (in $[D_5]-Pyridin$): Multiplett zentriert bei τ = 3,13 (H-4, H-6) und 3,52 (H-5), Singulets bei τ = 6,58 (CH_2) und 6,91 sowie 7,03 [$N(CH_3)_2$]. Mit Dimethylammonium-perchlorat (in CH_2Cl_2/CH_3OH , Volumenverhältnis 3:1) liefert (5) das Iminium-perchlorat (6). Ausbeute 95 %; gelbe Nadeln (aus CH_3CN), Zers.-P. > 150 °C, λ_{\max} = 253 m μ ($\log \epsilon$ = 4,47), 260 (4,48), 359 (4,11), 397 (4,30) in CH_3CN ; NMR-Spektrum (in $[D_6]-Dimethylsulfoxid$): drei Singulets bei τ = 3,04 (3 olefinische Ringprotonen), 5,43 (CH_2), 6,50 [2 $N(CH_3)_2$].

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) [λ_{\max} = 236 m μ ($\log \epsilon$ = 4,21), 329 (4,42), 384 (4,04), 618 (2,56) in CH_2Cl_2] gleicht dem des Hexaphenylpentals^[1] und stimmt mit dem Ergebnis einer SCF-Cl-Rechnung befriedigend überein^[4]. Das die Struktur von (7) beweisende NMR-Spektrum (in $[D_6]-Aceton$) zeigt neben dem A₂B-System des unsubstituierten fünfgliedrigen Rings [Dublett zentriert bei τ = 4,31 (H-4, H-6), Triplet zentriert bei τ = 4,66 (H-5, J_{AB} = 3,4 Hz)] ein Singulett für die Protonen der zwei gleichwertigen Dimethylamino-Gruppen bei τ = 6,92 sowie für das Proton an C-2 (β -Stellung des quasi doppelten Enaminsystems) ein nach hohem Feld verschobenes Singulett (τ = 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.