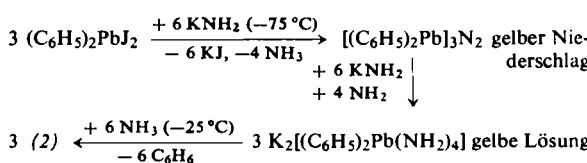


und zum größten Teil unter Bildung von (1) und N₂ zerfällt. Eine Herabsetzung der Reaktionstemperatur sollte möglicherweise die Isolierung von (2) gestatten.

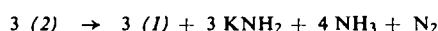
Da das in flüssigem NH₃ unlösliche Tetraphenylblei unterhalb 5 °C nicht reagiert, wurde leicht lösliches (C₆H₅)₂PbJ₂ bei -75 °C der Ammonolyse in Gegenwart von KNH₂ unterworfen. Aus der farblosen Lösung von 1,2 g (1,9 mmol) (C₆H₅)₂PbJ₂ in 60 ml NH₃ fällt bei Zusatz von KNH₂ zunächst ein voluminöser gelber Niederschlag, [(C₆H₅)₂Pb]₃N₂, aus, der nach Zufügen von insgesamt 0,55 g (10 mmol) KNH₂ wieder in Lösung geht. Erwärmst man dann die gelbe Lösung auf -25 °C, so scheiden sich allmählich glänzende, farblose Kristalle ab, die nach 3 Std. abfiltriert, bei -50 °C mit flüssigem NH₃ gewaschen und bei -75 °C unter verminderter Druck von anhaftendem NH₃ befreit werden. Hydrolyse in einem feuchten, O₂-freien Stickstoffstrom bei -20 °C (Absorption des entweichenden NH₃ in 2-proz. wässriger Boräsäure; NH₃-Bestimmung konduktometrisch^[2]) ergibt einen schwarzbraunen Bodenkörper. Dem Analysenergebnis entspricht die Formel K₂[Pb(NH₂)₆].

Für die Bildung von (2) nehmen wir folgendes Reaktionsschema an:



Zum Unterschied von der schon lange bekannten, recht beständigen analogen Zinnverbindung, K₂[Sn(NH₂)₆], zerstetzt sich (2) bei Raumtemperatur unter Schwarzfärbung, NH₃-Abspaltung und teilweiser Reduktion von Pb^{IV} zu Pb^{II} sowie Bildung einer hochexplosiven schwarzen Substanz. Auch unter flüssigem NH₃ tritt bereits bei 0 °C Verfärbung ein. Bei 10 °C verschwindet innerhalb von 40 Std. der schwarze Niederschlag unter gleichzeitiger N₂-Entwicklung. Nach Filtrieren der Lösung und Verdampfen des NH₃ verbleibt ein farbloser, kristalliner Bodenkörper, der als Gemisch von (1) und KNH₂ identifiziert werden konnte (Analysen, Debyeogramm).

Bei der Zersetzung von (2) nach



treten wahrscheinlich Hydrazin und Diimin^[3] als Zwischenprodukte auf.

Eingegangen am 4. September 1968 [Z 886]

* Prof. Dr. O. Schmitz-Du Mont und Dr. W. Jansen
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie unterstützt.

[1] R. Schwarz u. A. Jeanmaire, Chem. Ber. 65, 1443 (1932).

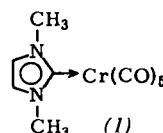
[2] O. Schmitz-Du Mont u. W. Jansen, Z. anorg. allg. Chem. 349, 189 (1967).

[3] Vgl. die Oxidation des Hydrazins mit [Fe(CN)₆]³⁻ in Gegenwart eines H-Acceptors. S. Hünig, H. R. Müller u. W. Thier, Angew. Chem. 77, 368 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 271 (1965).

Pentacarbonyl(2,3-diphenylcyclopropenyliden)-chrom(0)

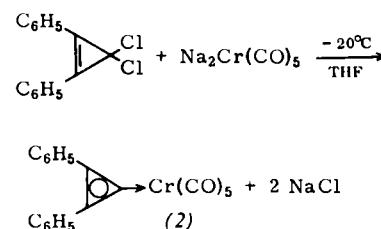
Von K. Öfele^[*]

Alle bisher bekannt gewordenen stabilen Übergangsmetall-Carben-Komplexe enthalten Carbenliganden, deren nucleophiler Charakter auf die Delokalisierung nichtbindender Elektronenpaare von Heteroatomen in ein leeres p-Orbital des Carben-Kohlenstoffatoms zurückzuführen ist^[1]. Eine Ausnahme ist (C₆H₅)₂C=CFe₂(CO)₈, worin Diphenylvinyliden als Carben-Brückenligand auftritt^[2]. Bei Pentacarbonyl-



(N,N'-dimethylimidazolin-2-yliden)chrom(0)^[3] (1) sowie einer Reihe analoger Pentacarbonylchrom- und Tetra-carbonyleisen-Komplexe des N,N'-Dimethylpyrazolin-3-ylidens, N-Methylthiazolin-2-ylidens und 2,4-Dimethyl-1,2,4-triazolin-3-ylidens^[4] ist der nucleophile Charakter der Carbenliganden besonders stark ausgeprägt, weil durch diese Delokalisierung ein aromatisches 6 π-Elektronensystem entstehen kann. Das dürfte der Grund für die beachtliche Stabilität der angeführten Komplexe wie auch des von Wanzlick et al. dargestellten Bis(1,3-diphenylimidazolio)quecksilber-Salzes^[5] sein.

Zur Entscheidung darüber, ob cyclische Carbene ohne Heteroatome, jedoch mit aromatischem π-Elektronensystem – wie das Diphenylcyclopropenyliden^[6] – ebenfalls stabile Komplexe mit Übergangsmetallen bilden können, wurde 1,1-Dichlor-2,3-diphenylcyclopropen mit Na₂Cr(CO)₅ umgesetzt. Dabei entstand eine tiefgelbe, kristalline Verbindung, Fp = 199–200 °C (Zers.), die nach Elementaranalyse und Massenspektrum als Pentacarbonyl(2,3-diphenylcyclopropenyliden)chrom(0) (2) identifiziert wurde.



Im Massenspektrum^[7] von (2) treten folgende Ionen auf:

m/e	I _{rel}	Zuordnung
382	9,6	(CO) ₅ CrL ⁺
354	0,2	(CO) ₄ CrL ⁺
326	4,0	(CO) ₃ CrL ⁺
298	9,7	(CO) ₂ CrL ⁺
270	17	(CO)CrL ⁺
242	100	CrL ⁺
52	61	Cr ⁺

L = Diphenylcyclopropenyliden.

Bei m/e = 190 erscheint mit sehr geringer Intensität das vermutlich thermisch abgespaltene freie Carben. Die Intensitätsverteilung mit dem Carben-Cr-Fragment als Basisspitze ist ähnlich wie im Falle von (1)^[3] und bei anderen Pentacarbonylchrom-Komplexen mit acyclischen Carbenliganden^[8].

Wie bei (1) erscheinen im IR-Spektrum von (2) weniger ν_{CO}-Banden als erwartet, nämlich bei 2061 (m) und 1938 cm⁻¹ (sst) (in Cyclohexan). Im UV absorbiert die Verbindung in Cyclohexan bei 440 (log ε = 3,42), 366 (4,16) und 248 nm (4,75). Das ¹H-NMR-Spektrum von (2) in CDCl₃ zeigt zwei Multipletts bei τ = 1,68 und 2,26 (Intensitätsverhältnis 2:3) für die Phenylprotonen.

Der neue Komplex mit einem Carbenliganden ohne Heteroatome ist erstaunlich stabil. Er ist im kristallinen Zustand luftbeständig, zerstetzt sich in Inertatmosphäre erst oberhalb 192 °C unter Bildung von Cr(CO)₆ und lässt sich im Vakuum bei 110 °C noch unzersetzt sublimieren. (2) löst sich leicht in Benzol, mäßig in Äther oder Aceton und schwer in Petroläther.

Arbeitsvorschrift:

Zu 1,6 g (6,7 mmol) Na₂Cr(CO)₅ in 25 ml Tetrahydrofuran tropft man unter Luftausschluß und starkem Rühren bei -20 °C eine Lösung von 1,5 g (6,5 mmol) 1,1-Dichlor-2,3-di-

phenylcyclopropen in 10 ml THF. Nach 1/2-stündigem Rühren bei Zimmertemperatur entfernt man das Lösungsmittel bei verminderter Druck, nimmt den braunen Rückstand in 100 ml Äther auf und wäscht die Lösung in einem Scheidetrichter zweimal mit je 20 ml Wasser. Die ätherische Lösung wird anschließend über Natriumsulfat getrocknet und über Al_2O_3 auf einer G 4-Fritte filtriert. Danach läßt man den Äther im Vakuum abdestillieren und erwärmt den Rückstand zur Entfernung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und Diphenylcyclopropenon 1 Std. im Hochvakuum auf 60 °C. Das Rohprodukt wird in wenig Benzol/Äther (1:2) gelöst und durch Chromatographie mit Hexan und Äther (Säulenlänge: 1 m; Kieselgel) von einer dunkelbraunen Verunreinigung befreit. Ausbeute ≈ 19,5%.

Eingegangen am 11. September 1968 [Z 887]

[*] Dr. K. Öfele
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] E. O. Fischer u. A. Maasböhl, Angew. Chem. 76, 645 (1964);
Angew. Chem. internat. Edit. 3, 580 (1964); Chem. Ber. 100,
2445 (1967).

[2] O. S. Mills u. A. D. Redhouse, J. chem. Soc. (London) A
1968, 1282.

[3] K. Öfele, J. organometallic Chem. 12, P42 (1968).

[4] K. Öfele, unveröffentlicht.

[5] H.-W. Wanzlick u. H.-J. Schönherz, Angew. Chem. 80, 154
(1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 141 (1968).

[6] W. M. Jones, M. E. Stowe, E. E. Wells jr. u. E. W. Lester,
J. Amer. chem. Soc. 90, 1849 (1968).

[7] Herrn Dr. J. Müller, München, danke ich für die Messung.

[8] J. Müller u. J. Connor, Chem. Ber., im Druck.

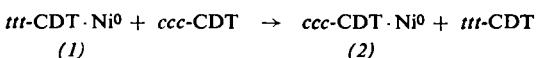
1,5,9-Cyclododecatrien-Komplexe mit Nickel(0)^[**]

Von K. Jonas, P. Heimbach und G. Wilke^[*]

Die Cyclotrimerisation von Butadien an „nacktem Nickel“ führt zu drei isomeren 1,5,9-Cyclododecatrienen^[1] (*cis,cis,trans*-CDT, *cis,trans,trans*-CDT und *all-trans*-CDT). Das *all-cis*-CDT wird katalytisch nicht gebildet, es läßt sich aber aus dem *all-trans*-CDT herstellen^[2]. Bisher war lediglich der tiefrote Komplex *all-trans*-CDT · Ni^0 ^[3] (1) bekannt, dessen Röntgenstrukturanalyse^[4] ergab, daß das Nickelatom das Ringzentrum besetzt und mit den drei Doppelbindungen in Wechselwirkung tritt. Wir haben nun untersucht, ob auch die anderen Isomeren von CDT mit Ni^0 definierte Komplexe zu bilden vermögen.

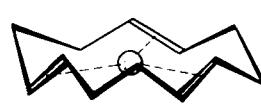
Bei der Umsetzung von Bis(2,4-pentandionato)nickel(II), $\text{Ni}(\text{acac})_2$, mit Triäthylaluminium (3:2; in Äther in Gegenwart von *cis,cis,trans*-CDT oder *cis,trans,trans*-CDT entstehen rote Lösungen, aus denen bei -78 °C $\text{Al}(\text{acac})_3$ abgetrennt werden kann. Kühlst man das eingeengte Filtrat auf -20 °C ab, so fallen hellrote Kristallnadeln aus, deren Zusammensetzung nahezu $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Ni}$ entspricht. Die sehr löslichen Produkte zersetzen sich außerordentlich leicht, so daß eine weitere Reinigung bisher nicht gelungen ist.

Sehr einfach läßt sich dagegen *all-cis*-1,5,9-Cyclododecatriennickel(0) (2) in reiner Form darstellen, wenn man bei -78 °C in ätherischer Lösung (1) mit *all-cis*-CDT im Molverhältnis 1:1 vermischt und die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach kurzer Zeit schlägt die Farbe der Lösung von Tiefrot nach Gelb um, und beim neuerlichen Abkühlen auf -78 °C fallen fast farblose Kristallnadeln der Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Ni}$ aus (Mol.-Gew. 210, kryoskopisch in Benzol; Ausbeute 75%).

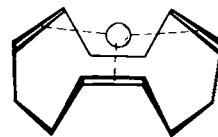


(2) reagiert mit CO zu $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und freiem *all-cis*-CDT. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Deuteriobenzol) zeigt zwei Signale bei $\tau = 5,24$ (-CH-) und 7,68 (-CH₂) im Intensitätsverhältnis

6:12, d.h. alle drei *cis*-Doppelbindungen sind wie in (1) an das Nickelatom gebunden. Am Modell erkennt man, daß das *all-cis*-CDT in (2) sehr wahrscheinlich in der Kronenform vorliegt.



[Z 890]



[2]

Im Komplex dieses Isomeren überlappen die Metallorbitale optimal mit den Orbitalen der Doppelbindungen, da sowohl die bindenden als auch die antibindenden Orbitale aller drei *cis*-Doppelbindungen in einer Ebene liegen, während im vergleichsweise instabileren (1) die drei *trans*-Doppelbindungen propellerartig aus dieser Ebene herausgedreht sind^[4].

Offensichtlich besteht keine Beziehung zwischen der Stabilität der einzelnen Komplexe mit Nickel(0) und der Isomerverteilung der am „nackten Nickel“ aus Butadien entstehenden Cyclododecatriene, denn das den stabilsten Komplex mit Ni^0 liefernde Isomere, das *all-cis*-CDT, wird katalytisch nicht gebildet.

Die vierte Koordinationsstelle des Nickelatoms in (2) kann wie im Falle von (1)^[3] durch einen Liganden besetzt werden, jedoch erhält man von (2) nur mit Tris(*o*-biphenyl)phosphit ein stabiles 1:1-Addukt, während (1) auch mit Phosphinen stabile 1:1-Komplexe liefert.

Eingegangen am 19. September 1968 [Z 890]

[*] Prof. Dr. G. Wilke, Priv.-Doz. Dr. P. Heimbach und Dr. K. Jonas
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[**] Teil der Dissertation von K. Jonas, Universität Bochum, 1968.

[1] H. Breil, P. Heimbach, M. Kröner, H. Müller u. G. Wilke, Makromolekulare Chem. 69, 18 (1963).

[2] K. G. Untch u. D. J. Martin, J. Amer. chem. Soc. 87, 3518 (1965).

[3] B. Bogdanović, M. Kröner u. G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. 699, 1 (1966).

[4] H. Dietrich u. H. Schmidt, Naturwissenschaften 52, 301 (1965).

Ringschlußreaktionen des α -Hydroxyadipinaldehyds

Von H. Mathais, J. P. Schirrmann und F. Weiss^[*]

Kürzlich berichteten Feichtinger und Noeske^[1] über die Bildung von 1,2-Cyclohexandiol (8) bei der diskontinuierlichen Druckhydrierung wäßriger Lösungen von α -Hydroxyadipinaldehyd (1) zu 1,2,6-Hexantriol. Dabei sollte der Ringschluß durch 1,6-Verknüpfung, unter Eliminierung der α -ständigen Hydroxygruppe, zustandekommen.

Wie wir fanden, schließt sich jedoch der Ring vor der Hydrierung. 1,2-Cyclohexandiol (8) bildet sich durch Hydrierung von 1,2-Cyclohexandion (6) oder seines Enols (3) oder Hydrats (5) (vgl. Schema), welche beim bloßen Erwärmen wäßriger Lösungen von (1) durch intramolekulare Aldolbildung entstehen^[2-5]. Führt man z.B. 200 g/Std. einer 20-proz. wäßrigen, schwach sauren (pH = 5) Lösung von (1) unter 12 l/Std. Stickstoff durch ein auf 140–170 °C gehaltenes Kupferrohr (500 mm lang, Durchmesser 10 mm), so wird (1) vollständig cyclisiert. Durch mehrmaliges Extrahieren mit Dichlormethan erhält man 1,2-Cyclohexandion (6) in 48-proz. und 5-Hydroxy-1-cyclopenten-1-carbaldehyd (4) in 34-proz. Ausbeute. Arbeitet man bei etwa 80 °C, so läßt sich gaschromatographisch nur (6) nachweisen.

Die Reaktion verläuft in der Hitze äußerst rasch, so z.B. in der Verdampfungszelle eines Gaschromatographen, wenn