

beobachteten Reaktionen sind möglicherweise Prototypen für die durch biogene Metallkomplexe katalysierte Dehalogenierung von Halogenkohlenwasserstoffen bei Entgiftungsprozessen.

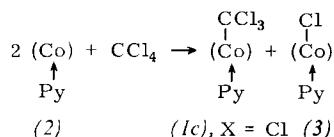
Eingegangen am 22. April 1971, in veränderter Form am 19. Juli 1971
[Z 476]

[1] Cobaloxime sind Bis(diacetylidoximato)kobalt-Komplexe; vgl. G. N. Schrauzer, Accounts Chem. Res. 1, 97 (1968).

[2] Die Halogenmethylcobaloxime (1a), (1b) und (1d) lassen sich nach der bekannten Methode [3] durch Umsetzung der Di- und Trihalogenmethane bzw. mit CF_3J und der Cobaloxime(I) darstellen. Voraussetzung ist lediglich, daß die Reaktion in nicht zu stark alkalischem Medium durchgeführt wird. Vgl. Inorg. Syntheses 11, 61 (1968).

[3] G. N. Schrauzer, J. H. Weber u. T. M. Beckham, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7078 (1970).

[4] Trihalogenmethylcobaloxime (1c) sind nach [2] nicht zugänglich, bilden sich jedoch in fast der berechneten Ausbeute aus Cobaloximen(II) [3] und Tetrahalogenmethanen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel. Zur Darstellung von z. B. (1c), $\text{X} = \text{Cl}$, werden 10 g (2) in 50 ml CH_2Cl_2 unter Luftausschluß suspendiert und langsam mit der stöchiometrischen Menge CCl_4 versetzt. Nach 25 min wird das Reaktionsgemisch in 200 ml n-Hexan gegossen und der Niederschlag abfiltriert. Zur Abtrennung des nach



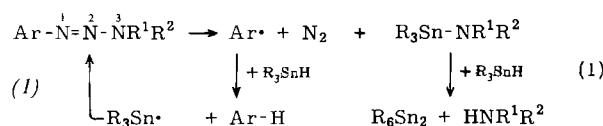
entstehenden (3) wird das Reaktionsgemisch mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wird aus CH_2Cl_2 unter Zusatz von n-Hexan umkristallisiert. Die Verbindungen (1c) zersetzen sich langsam bei der Lagerung sowie beim Erwärmen zwischen 120 und 180°C z. T. explosionsartig. Die Konstitution aller neuen Cobaloxime ist durch Elementaranalysen und NMR-Messungen bewiesen.

[5] J. M. Wood, F. Scott Kennedy u. R. S. Wolfe, Biochem. 7, 1707 (1968).

Über eine radikalische Verdrängungsreaktion vom Typ $\text{S}_{\text{H}}2\gamma$ am Triazen-System^{**}

Von Jochen Hollaender und Wilhelm P. Neumann^[a]

Ließen wir Stannyl-Radikale $\text{R}_3\text{Sn}^\bullet$ auf 1-Aryl-3-alkyltriazenen (1a)–(1c) einwirken, so wurde am N^3 die Arylazogruppe durch den Stannylrest substituiert [Gl. (1) und Tabelle]. Diese $\text{S}_{\text{H}}2\alpha$ -Reaktion entspricht bekannten Typen radikalischer Verdrängung^[2–5].

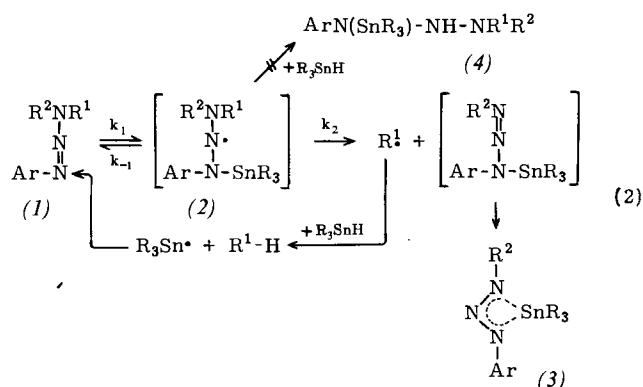


Daneben tritt eine überraschende 1,3-Verdrängung ($\text{S}_{\text{H}}2\gamma$) auf und wird zur vorherrschenden oder fast ausschließlichen Reaktion, wenn mindestens einer der Reste R^1 und R^2 am N^3 als Radikal stabilisiert, die Dissoziationsenergie seiner Bindung zum Stickstoff also erniedrigt ist. Beispiele hierfür sind $\text{R}^1 = \text{Benzyl}$, Triphenylmethyl oder Trialkylstannyl [siehe (1d)–(1i), Gl. (2) und Tabelle]. Das Stannyl-

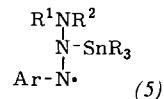
[*] Dipl.-Chem. J. Hollaender [1] und Prof. Dr. W. P. Neumann
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
46 Dortmund, August-Schmidt-Straße 6

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Radikal greift am N^1 an. Das intermediäre Radikal (2) unterliegt sehr rasch der Rückreaktion (k_{-1}) oder der Eliminierung (k_2) zum pentakoordinierten^[6] N-Stannyltriazen (3). Jedenfalls waren Stabilisierungsprodukte (4), die aus (2) durch H-Abstraktion aus dem anwesenden starken Radikalfänger Organozinnhydrid entstehen könn-



ten, nicht nachzuweisen. Der ebenfalls denkbare Angriff am N^2 müßte zum intermediären Radikal (5) führen. Je- doch konnten wir nie Folgeprodukte hiervon auffinden.



Ein primärer Angriff des Stannyl-Radikals am N^3 mit folgender 1,1-Verdrängung von R^1 ($\text{S}_{\text{H}}2\alpha$) ist auszuschließen, da Benzylanilin, Diphenyl-benzylamin oder *N*-Benzyl-imidazol unter gleichen Bedingungen keinerlei Toluol ergeben. Er ist zudem beim Triphenylmethyl-Derivat (1g) aus sterischen Gründen sehr unwahrscheinlich.

Es ist anzunehmen, daß der Angriff am π -System der Azo- gruppe auch bei Gl. (1) als Konkurrenzreaktion auftritt, jedoch mangels leicht verdrängbarer Reste R sehr schnell reversibel ist, k_{-1} in Gl. (2), und deshalb nicht zum Zuge kommt. Dieses Verhalten der $\text{N}=\text{N}$ -Gruppe gleicht damit dem von mittelständigen $\text{C}=\text{C}$ -Gruppen^[7].

Tabelle. $\text{S}_{\text{H}}2\alpha$ - und $\text{S}_{\text{H}}2\gamma$ -Reaktion von Aryl-triazenen (1) (0.4 M in Cumol bei 80°C) mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnH}$, Molverhältnis 1:4. Ergebnis nach 6 Std. Katalysator: Azoisobuttersäure-nitril.

Ar	R^1	R^2	(1)		Ausb. (Mol-%), bez. auf umgesetztes (1)
			Gl. (1)	Gl. (2)	
(a)	C_6H_5	C_2H_5	100	0	
(b)	C_6H_5	$-(\text{CH}_2)_5-$	100	0	
(c)	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	CH_3	100	0	
(d)	C_6H_5	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	13	87	
(e)	C_6H_5	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	10	90	
(f)	C_6H_5	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	7		$\begin{cases} 91 & [\text{a}] \\ 2\text{R}^3-\text{H} & \end{cases}$
(g) [b]	C_6H_5	$\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	7 [c]		93
(h)	C_6H_5	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	2		98 [a]
(i) [d]	C_6H_5	NH_2	61		[e]

[a] R^1-H steht im Gleichgewicht mit (1f) bzw. (1h).

[b] Bei 60°C ohne Katalysator.

[c] Benzol ($\text{Ar}-\text{H}$) stammt hier aus dem Spontanzerfall von (1g).

[d] In Toluol bei 20°C ohne Katalysator.

[e] Es entsteht NH_3 . Quantitative Bestimmung steht noch aus.

Die Umsetzungen nach Gl. (1) und Gl. (2) werden bei 80°C durch Radikale aus Azoisobuttersäure-nitril oder schon bei 28°C durch UV-Belichtung ($\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$) stark beschleunigt oder überhaupt ermöglicht.

Das Triazen-System verhält sich hier als Triaza-Analogen des Allyl-Systems. Vermutlich ist die hier beschriebene $S_{\text{H}}2\gamma$ -Reaktion bei allen Allyl-Analoga möglich. Ein Beispiel hierfür haben wir am Allyl-System selbst beobachtet^[8]. In das gleiche mechanistische Prinzip sind einige Allyl-Verdrängungsreaktionen^[9] einzuordnen; einige andere Radikalreaktionen^[10] entsprechen einem $S_{\text{H}}2\beta$ -Mechanismus.

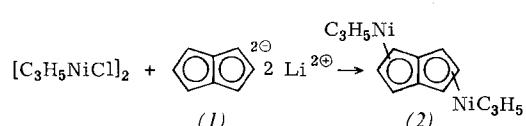
Eingegangen am 16. Juli 1971 [Z 478]

- [1] J. Hollaender, Dissertation, Universität Dortmund 1971.
 - [2] W. P. Neumann u. H. Lind, *Chem. Ber.* **101**, 2837 (1968).
 - [3] K. Rübsamen, W. P. Neumann, Ra. Sommer u. U. Frommer, *Chem. Ber.* **102**, 1290 (1969); dort frühere Zitate.
 - [4] W. P. Neumann, H. Lind u. G. Alester, *Chem. Ber.* **101**, 2845 (1968).
 - [5] Übersicht: A. G. Davies u. B. P. Roberts, *Nature Phys. Science* **299**, 221 (1971).
 - [6] F. E. Brinckmann, H. S. Haiss u. R. A. Robb, *Inorg. Chem.* **4**, 935 (1965); siehe auch [1].
 - [7] R. Sommer u. H. G. Kuivila, *J. Org. Chem.* **33**, 802 (1968); H.-J. Albert, W. P. Neumann, W. Kaiser u. H.-P. Ritter, *Chem. Ber.* **103**, 1372 (1970); dort weitere Zitate.
 - [8] H.-J. Albert, W. P. Neumann u. H.-P. Ritter, *Liebigs Ann. Chem.* **737**, 152 (1970).
 - [9] R. Kh. Freidlina, *Advan. Free Radical Chem.* **1**, 211 (1965); dort weitere Zitate.
 - [10] J. K. Kochi u. P. J. Krusic, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 3944 (1969); dort weitere Zitate.

Allyl-dihydropentalenylen-Komplexe von Übergangsmetallen

Von *Akihisa Miyake* und *Atsuo Kanai*^[*]

Bei der Umsetzung von Allylnickelchlorid mit Dihydro-pentalenylen-dilithium (1)^[1] entsteht Diallyl-dihydro-pentalenylen-dinickel (2)^[3] in Form tiefgrüner Kristalle.



Verbindung (2) ist bei Raumtemperatur beständig (sintert ab 145°C unter Zersetzung) und liegt in Benzol monomer vor. Bei der Hydrierung von (2) erhält man Propan und *cis*-Bicyclo[3.3.0]octan. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in C_6D_6) zeigt zwei Signale für die Dihydropentalenyl-Protonen bei $\tau = 3.97$ (2H/t, $J = 2.4$ Hz) und 4.81 (4H/d, $J = 2.4$ Hz) sowie drei Signale für die π -Allyl-Protonen bei $\tau = 5.11$ (2H/Septett, $J = 6.0$ Hz), 6.93 (4H/d, $J = 6.0$ Hz) und 8.49 (4H/d, $J = 12.0$ Hz).

Eine Röntgen-Strukturanalyse^[2] zeigt, daß das Molekül ein Symmetriezentrum besitzt und die beiden Nickelatome in *trans*-Stellung stehen (siehe Abb.; Ni—Ni-Abstand 4.31 Å).

Durch analoge Umsetzung erhielten wir auch Tetraallyl-dihydropentalenylen-dichrom (3)^[3] in Form rotbrauner

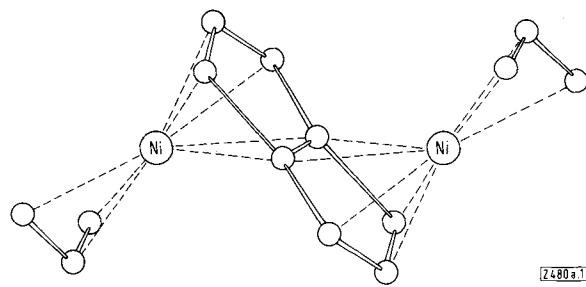


Abb. Struktur des Diallyl-dihydropentalenylen-dinickels (2).

Kristalle, die sich oberhalb -20°C zersetzen, und Hexaallyl-dihydropentalenylen-dizirconium^[3] in Form rotvioletter Kristalle, die sich oberhalb -10°C zersetzen. Die Verbindung (3) ist paramagnetisch. Die Temperaturabhängigkeit der Absorptionsintensität des ESR-Signals^[4] befolgt das Curiesche Gesetz. Dies weist darauf hin, daß die ungepaarten Elektronen beider Chromatome unabhängig voneinander sind, d.h., die Chromatome in (3) stehen ebenfalls in *trans*-Stellung.

Diallyl-dihydropentalenylen-dinickel (2)

Einer Lösung von 4.9 g Allynickelchlorid in 100 ml THF wird unter Rühren bei -30 bis -40°C eine Lösung von 3.0 g (1) in 150 ml THF (gekühlt auf -78°C) langsam zugetropft. Nach 16 Std. Rühren bei -20°C zieht man das THF bei Raumtemperatur ab. Der Rückstand wird mit 100 ml Äther extrahiert und anschließend mit 200 ml Äther kontinuierlich extrahiert (20 Std.). Der Extrakt wird mit Äther verdünnt, filtriert und bis auf 250 ml eingeengt. Die tiefgrünen Kristalle, die sich bei -78°C abscheiden, werden aus 600 ml Äther umkristallisiert (-78°C), Ausbeute 2.5 g (46%, bezogen auf $\text{C}_2\text{H}_5\text{NiCl}$).

Eingegangen am 26. Juli 1971 [Z 480a]

- [1] T. J. Katz, M. Rosenberger u. R. K. O'Hara, J. Amer. Chem. Soc. 86, 249 (1964).
 - [2] Y. Kitano, M. Kashiwagi u. Y. Kinoshita, unveröffentlicht.
 - [3] Von allen beschriebenen Komplexen wurden korrekte Analysendaten erhalten.
 - [4] Wir danken Herrn Dr. K. Ohigashi für Aufnahme und Diskussion der ESR-Spektren.

Katalytische Bildung makrocyclischer Polyene aus Butadien

Von Akihisa Miyake, Hisao Konda und Masaki Nishino^[*]

Die Cyclodimerisation^[1] und Cyclotrimerisation^[2] des Butadiens an Nickel-Katalysatoren sind bekannt. Wir haben einen Nickel-Katalysator gefunden, mit dem auch die Cyclotetramerisation, Cyclopentamerisation und Cyclohexamerisation sowie höhere Cyclooligomerisation des Butadiens gelingt.

Butadien wird bei Raumtemperatur in Gegenwart eines Katalysator-Systems aus Bis(π -allyl)-nickel und π -Allyl-nickelchlorid in eine viskose Flüssigkeit umgewandelt. Aus diesem Produkt erhält man außer cyclischen Dimeren

[*] Dr. A. Miyake und Dipl.-Chem. A. Kanai
Basic Research Laboratories, Toray Industries, Inc.
Kamakura (Japan)

[*] Dr. A. Miyake, Dipl.-Chem. H. Kondo und Dipl.-Chem. M. Nishino
Toray Industries, Inc., Basic Research Laboratories
Kamakura (Japan)