

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 ($\lambda_{\max}=254\text{ nm}$) stark beschleunigt oder überhaupt ermöglicht.

Das Triazen-System verhält sich hier als Triaza-Analogen des Allyl-Systems. Vermutlich ist die hier beschriebene $S_H2\gamma$ -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 $S_H2\beta$ -Mechanismus.

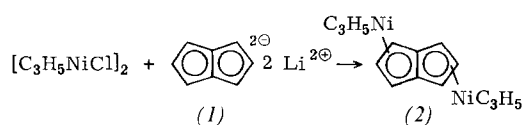
Eingegangen am 16. Juli 1971 [Z 478]

- [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-dihydropentalenyl-Komplexe von Übergangsmetallen

Von Akihisa Miyake und Atsuo Kanai^[*]

Bei der Umsetzung von Allylnickelchlorid mit Dihydropentalenyl-lithium (1)^[1] entsteht Diallyl-dihydropentalenyl-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 ¹H-NMR-Spektrum (in C₆D₆) 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-dihydropentalenyl-dichrom (3)^[3] in Form rotbrauner

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

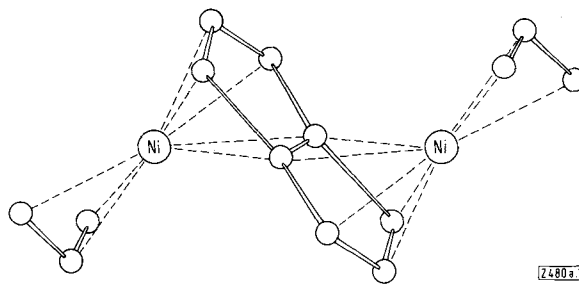


Abb. Struktur des Diallyl-dihydropentalenyl-dinickels (2).

Kristalle, die sich oberhalb –20°C zersetzen, und Hexaallyl-dihydropentalenyl-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-dihydropentalenyl-dinickel (2)

Einer Lösung von 4.9 g Allylnickelchlorid 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 zutropft. 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 eingengt. Die tiefgrünen Kristalle, die sich bei –78°C abscheiden, werden aus 600 ml Äther umkristallisiert (–78°C), Ausbeute 2.5 g (46%, bezogen auf C₃H₅NiCl).

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

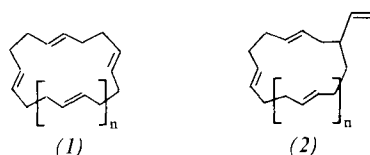
Von Akihisa Miyake, Hisao Kondo und Masaki Nishino^[*]

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 -Allylnickelchlorid in eine viskose Flüssigkeit umgewandelt. Aus diesem Produkt erhält man außer cyclischen Dimeren

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

und Trimeren eine hochsiedende Fraktion vom $K_p = 70\text{--}260^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$ und einen wachsartigen Rückstand in Gesamtausbeuten von etwa 70% (bezogen auf umgesetztes Butadien). Die hochsiedende Fraktion enthält Cyclopolymere der Struktur (1), $n=1\text{--}6$, geringere Mengen von Vinylcyclopolymeren der Struktur (2), $n=1\text{--}6$, und kleine Mengen der offenkettigen Oligomeren. Durch fraktionierende Destillation ließen sich alle Verbindungen vom Typ (1) und (2) isolieren. Der Strukturbeweis beruht auf Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung, Massen-, IR- und NMR-Spektrum, Hydrierung und Ozonabbau. Aus den IR-Spektren geht hervor, daß (1) und (2) nur



trans-Doppelbindungen enthalten. Während all-*trans*-1,5,9,13-Cyclohexadecatetraen (1), $n=1$, und all-*trans*-1,5,9,13,17,21-Cyclotetracosahexaen (1), $n=3$, mit Silbernitrat kristalline Komplexe ergeben ($F_p = 167\text{--}169$ bzw.

Tabelle 1. Eigenschaften der Cyclooligomeren vom Typ (1) und (2). IR-Spektrum: (1): 960 cm^{-1} ; (2): $990, 960, 910\text{ cm}^{-1}$.

Verb.	K_p ($^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$)	n_D^{20}	NMR (τ)
(1), $n=1$	≈ 97 [a]	1.5057	4.66 (8H), 7.94 (16H)
(1), $n=2$	≈ 142	1.5133	4.70 (10H), 7.96 (20H)
(1), $n=3$	≈ 176	1.5133	4.69 (12H), 7.97 (24H)
(2), $n=2$	≈ 136	1.5093	4.70 (8H), 5.02 (1H), 5.15 (2H), 7.28 (1H), 7.97 (16H), 8.63 (2H)
(2), $n=3$	≈ 170	1.5098	4.68 (10H), 5.02 (1H), 5.14 (2H), 7.30 (1H), 7.97 (20H), 8.60 (2H)

[a] $F_p = 19\text{--}20^\circ\text{C}$.

Tabelle 2. Zusammensetzung des Reaktionsproduktes (gaschromatographisch bestimmt).

Oligomere	Ausb. (%) [a]	Zusammensetzung des Oligomeren (%)		
		(1)	(2)	offenkettig
C_8	4.8	74	26	—
C_{12}	23.2	100 [b]	—	—
C_{16}	4.5	69	4	27 [c]
C_{20}	12.2	85	12	3
C_{24}	11.2	70	26	4
C_{28}	5.4	73	22	5
C_{32}	2.7	72	23	5
$>C_{32}$	36.1			

[a] Bezogen auf umgesetztes Butadien.

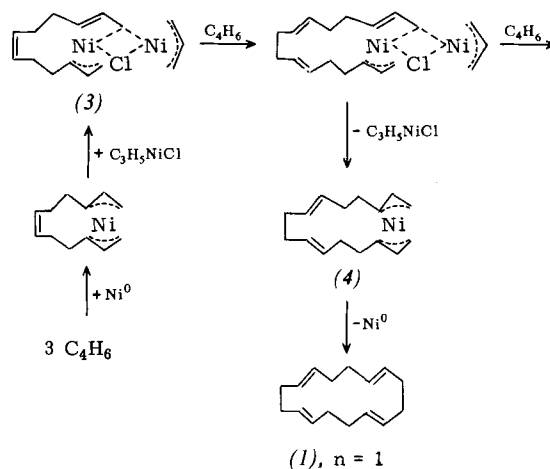
[b] 85% *trans,trans,trans*-, 12% *trans,trans,cis*- und 3% *trans,cis,cis*-Cyclododecatrien.

[c] Cyclische Tetramere unbekannter Struktur sind hier mit aufgeführt.

141–143 $^\circ\text{C}$), bildet sich mit all-*trans*-1,5,9,13,17-Cycloeicosapentaen (1), $n=2$, nur ein öliges Komplex. – IR- und NMR-Spektrum des wachsartigen Rückstands gleichen weitgehend denen der hochsiedenden Fraktion. Er ist un-

zweifelhaft eine Mischung von höheren cyclischen Oligomeren oder Polymeren (Tabelle 1 und 2).

Es ist bekannt, daß Bis(π -allyl)-nickel die Cyclotrimerisation des Butadiens^[3] und π -Allylnickelchlorid die 1,4-Polymerisation des Butadiens katalysiert^[4]. Deshalb muß die spezifische Aktivität unseres Katalysator-Systems der Wechselwirkung der beiden Komponenten zugeschrieben werden. Wir vermuten, daß das Wachstum der Butadienoligomerenkette am Assoziat (3) und der Ringschluß am



dissoziierten nackten Nickel wie in (4) abläuft. Demnach wäre π -Allylnickelchlorid durch andere Lewis-Säuren zu ersetzen; Versuche sind im Gange.

Arbeitsvorschrift:

Zu 125 g flüssigem Butadien in einem Glasautoklaven fügt man eine Lösung von 0.85 g Bis(π -allyl)-nickel und 0.57 g π -Allylnickelchlorid in Toluol. Das tiefrote Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur 85 Std. magnetisch gerührt. Das nicht umgesetzte Butadien wird abgeblasen. Man versetzt den Rückstand an der Luft mit Aceton, trennt das ausgefallene Polymere ab und destilliert das Filtrat (siehe Tabelle 2). 58.2% des Butadiens wurden umgesetzt. Bei längerer Reaktionszeit erreicht man, ohne wesentliche Änderung der Zusammensetzung, einen Umsatz von über 90%.

Diese Synthese von (1) ist auf jeden beliebigen Maßstab übertragbar. Das Molverhältnis von beiden Katalysator-Komponenten ist nicht kritisch. Ohne wesentliche Verschlechterung kann man ein Molverhältnis von Ni: NiCl wie 0.7:0.3 bis 0.4:0.6 wählen. Statt Bis(π -allyl)-nickel und π -Allylnickelchlorid läßt sich auch ein leicht zugängliches System aus Nickel-pentandionat, Triäthylaluminium und Allylchlorid verwenden.

Eingegangen am 26. Juli 1971 [Z 480b]

[1] W. Brenner, P. Heimbach, H. Hey, E. W. Müller u. G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* 727, 161 (1969).

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

[3] G. Wilke u. B. Bogdanović, *Angew. Chem.* 73, 756 (1961).

[4] Siehe z. B. J. P. Durand, F. Dawans u. Ph. Teyssie, *J. Polymer Sci. A-1*, 8, 979 (1970).