

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<sub>H</sub>2γ-Reaktion bei allen Allyl-Analoga möglich. Ein Beispiel hierfür haben wir am Allyl-System selbst beobachtet<sup>[8]</sup>. In das gleiche mechanistische Prinzip sind einige Allyl-Verdrängungsreaktionen<sup>[9]</sup> einzuordnen; einige andere Radikalreaktionen<sup>[10]</sup> entsprechen einem S<sub>H</sub>2β-Mechanismus.

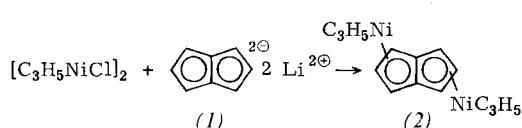
Eingegangen am 16. Juli 1971 [Z 478]

- [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<sup>[\*]</sup>

Bei der Umsetzung von Allylnickelchlorid mit Dihydropentalenylen-dilithium (1)<sup>[1]</sup> entsteht Diallyl-dihydropentalenylen-dinickel (2)<sup>[3]</sup> 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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) zeigt zwei Signale für die Dihydropentalenylen-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<sup>[2]</sup> 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)<sup>[3]</sup> in Form rotbrauner

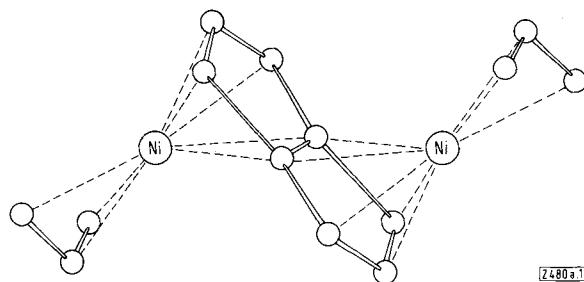


Abb. Struktur des Diallyl-dihydropentalenylen-dinickels (2). [Z 480a.1]

Kristalle, die sich oberhalb –20°C zersetzen, und Hexaallyl-dihydropentalenylen-dizirconium<sup>[3]</sup> in Form rotvioletter Kristalle, die sich oberhalb –10°C zersetzen. Die Verbindung (3) ist paramagnetisch. Die Temperaturabhängigkeit der Absorptionsintensität des ESR-Signals<sup>[4]</sup> 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 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 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 C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>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 Kondo und Masaki Nishino<sup>[\*]</sup>

Die Cyclodimerisation<sup>[1]</sup> und Cyclotrimerisation<sup>[2]</sup> 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 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)