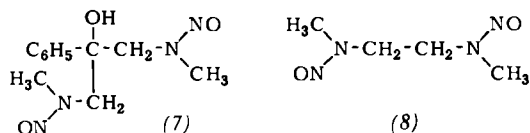


nicht identifiziertes Produkt. In der Tabelle sind die Verbindungen (5) zusammengestellt, die wir mit verschiedenen Elektrophilen erhielten.

Mit Benzoylchlorid isolierten wir ein Produkt (75%, $F_p = 110^\circ\text{C}$), dem wir aufgrund von Elementaranalyse, IR-Spektrum (intensive Bande bei 3300 cm^{-1}) und osmotrischer Molgewichtsbestimmung (gef. 270, ber. 252) die Struktur eines Diadduktes (7) zuordnen; mit Jod entsteht das Dimere (8) (95%, $F_p = 57^\circ\text{C}$, identisch mit authenti-



scher Vergleichsprobe^[7]). Die Übertragung der neuen Reaktion auf andere Elektrophile und Nitrosamine wird zur Zeit untersucht.

Eingegangen am 1. Februar 1972 [Z 582]

- [1] H. Druckrey, R. Preussmann, S. Ivankovic u. D. Schmähl, Z. Krebsforsch. 69, 103 (1967).
 [2] L. K. Keefer u. C. H. Fodor, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5747 (1970); vgl. auch R. R. Fraser u. Y. Y. Wigfield, Tetrahedron Lett. 1971, 2515.
 [3] Übersicht über Darstellung und Reaktionen von Nitrosaminen: A. L. Fridman, F. M. Mukhametshin u. S. S. Novikov, Usp. Khim. 40, 34 (1971).
 [4] Die Gruppierung $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2^\oplus$ zur nucleophilen Einführung einer primären Aminomethylgruppe steht in Form von mehreren Reagentien zur Verfügung: $\text{N}\equiv\text{C}^\oplus$, $\text{O}_2\text{N}-\text{CH}_2^\oplus$, $:\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2^\oplus$ [U. Schöllkopf, Angew. Chem. 82, 795 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 763 (1970)], $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2^\oplus$ [Th. Kauffmann, E. Köppelmann u. H. Berg, Angew. Chem. 82, 138 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 163 (1970)].
 [5] a) P. Rademacher u. W. Lüttke, Spectrochim. Acta 27 A, 715 (1971), u. dort zit. Lit.; b) G. J. Karabatsos u. R. A. Taller, J. Amer. Chem. Soc. 86, 4373 (1964), u. dort zit. Lit.
 [6] R. Preussmann, Dissertation, Universität Freiburg 1966.
 [7] P. Schneider, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 3076 (1895).

Strukturisomere Metallchelate unsymmetrischer *o,o'*-Dihydroxyazoverbindungen

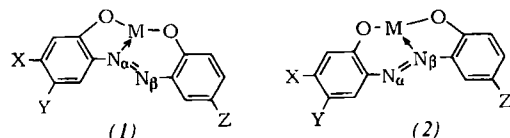
Von Helmut Pfitzner^[*]

Metallkomplexverbindungen von *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoffen wurden erstmalig vor sechs Jahrzehnten hergestellt^[1]; seitdem ist diese Verbindungsklasse intensiv untersucht und auf ihre technische Anwendbarkeit hin geprüft worden^[2].

Vielfach ist diskutiert worden, welches der beiden Stickstoffatome der Azobrücke dem komplex gebundenen Metall als Ligand zuzuordnen sei; bei unsymmetrischen *o,o'*-Dihydroxyazoverbindungen sind zwei strukturisomere Metallchelate, (1) und (2), denkbar, die als N_α - bzw. N_β -Isomere bezeichnet werden können.

Wir haben diese Frage an den 1:1-Kupfer(II)- und 1:1-Nickel(II)-Komplexverbindungen^[3] des unsymmetrisch substituierten *o,o'*-Dihydroxyazobenzols geprüft.

[*] Dr. H. Pfitzner
 Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Farbenlaboratorium
 67 Ludwigshafen

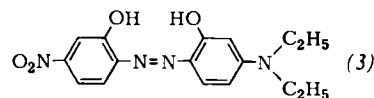


- (a), $M = \text{Cu}$
 $X = \text{Cl}, \text{SO}_2\text{NH}_2$
 $Y = \text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$
 $Z = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{Cyclohexyl}$
 (b), $M = \text{Ni}$
 $X = \text{H}, \text{Cl}, \text{OCH}_3, \text{NO}_2, \text{SO}_2\text{NH}_2$
 $Y = \text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{NO}_2$
 $Z = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{NHCOCH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{Cyclohexyl}$

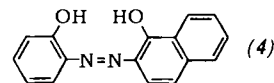
Die chromatographische Untersuchung ergab, daß in vielen Fällen zwei Verbindungen gleicher Zusammensetzung nachgewiesen werden können, die etwa im Verhältnis 1:1 entstehen. Die chromatographische Trennung gelingt an Kieselgel mit Pyridin/Benzol (ca. 1:9). Die Farbtöne der Isomeren sind nach dem visuellen Eindruck gleich; nur bei den Nitro-Verbindungen sind Unterschiede erkennbar.

Besonders gute Trenneffekte zeigten die Metallkomplexe (1a)/(2a) und (1b)/(2b). Auffallend ist, daß die isomeren Nickelchelate in ihren R_f -Werten stärker voneinander abweichen als die entsprechenden Kupferkomplexe.

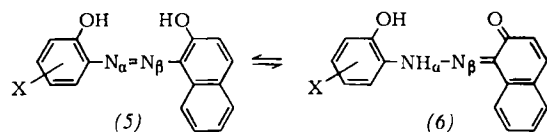
Eine starke Polarisierung des Moleküls, wie in (3), führt zur Bildung nur eines Metallkomplexes.



Bei den symmetrischen Metallchelaten des *o,o'*-Dihydroxyazobenzols ($X = \text{H}$ und $Y = Z$) sind erwartungsgemäß keine Isomeren nachzuweisen; ebenso wenig sind sie bei den Kupfer- und Nickelkomplexen der symmetrischen *o,o'*-Dihydroxyazonaphthaline aufzufinden. Dagegen lassen sich die Komplexverbindungen des unsymmetrischen Grundkörpers (4) und seiner Derivate chromatographisch



in die N_α - und N_β -Isomeren trennen. *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoffe vom Typ (5) und (6), die β -Naphthol als Kupplungskomponente enthalten, ergeben stets nur einen

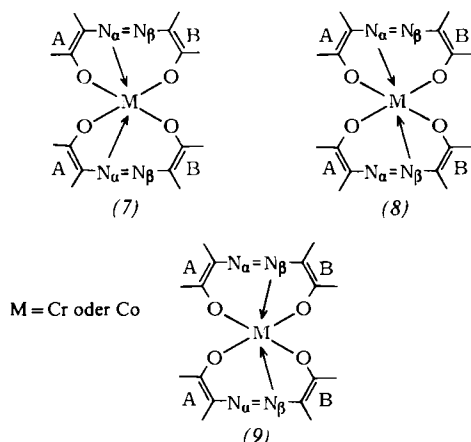


Komplextyp (N_α), der von der Chinonhydrazonform dieser Verbindungsklasse abzuleiten ist^[4]; gleiches gilt für Pyrazolonfarbstoffe, die in der Ketohydrazonform vorliegen^[5].

Soweit einheitliche Isomere isoliert wurden, konnte festgestellt werden, daß die Isomerisierung von N_α nach N_β

und umgekehrt relativ leicht erfolgt; schon kurzes Aufkochen in Pyridin genügt, um wieder zum Gemisch beider Isomeren zu gelangen.

In der Reihe der 1:2-Chrom- und 1:2-Kobaltchelate sind in allen Fällen, in denen bei den entsprechenden Kupfer- und Nickelkomplexverbindungen N_α - und N_β -Isomere auftreten, drei Isomere, (7) bis (9), zu erwarten.



Sie sind ebenfalls chromatographisch nachweisbar.

Eingegangen am 19. Januar 1972 [Z 597]

[1] DRP 282987, Badische Anilin- und Soda-Fabrik (1912); Friedländer 11, 1201.

[2] Zusammenfassende Darstellungen: H. Baumann u. H. R. Hensel, Fortschr. Chem. Forsch. 7, Heft 4 (1967); R. Price in K. Venkataraman: The Chemistry of Synthetic Dyes. Academic Press, New York 1970, Bd. III, Kap. VII.

[3] DRP 479373, I. G. Ludwigshafen (1926); Friedländer 16, 975; DRP 474997, I. G. Ludwigshafen (1926); Friedländer 16, 968; DRP 571859, I. G. Leverkusen (1931); Friedländer 19, 1689; DOS 1901256, Badische Anilin- und Soda-Fabrik (11. Jan. 1969).

[4] Mit diesem Thema haben sich zahlreiche Autoren befaßt; zusammenfassende Darstellung siehe H. Zollinger: Chemie der Azofarbstoffe. Birkhäuser-Verlag, Basel 1958, S. 214–216; Y. Yagi, Bull. Chem. Soc. Japan 37, 1875 (1964); E. Lippert et al., Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 69, 155 (1965); V. Bekárek et al., Tetrahedron Lett. 1968, 3711.

[5] J. Yasuda u. H. Midorikava, J. Org. Chem. 31, 1722 (1966); F. A. Snavely u. C. H. Yoder, ibid. 33, 513 (1968).

Cyclodimerisation von Methylencyclopentan an einem Ni(0)-Katalysator

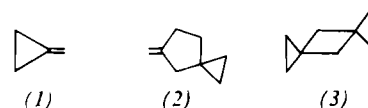
Von Paul Binger^[*]

Das jetzt in ergiebiger Synthese leicht zugängliche, thermisch bis ca. 150°C stabile Methylencyclopentan^[1,2] (1) läßt sich mit Bis(1,5-cyclooctadien)nickel $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ ^[3] bereits bei –15°C oligomerisieren. In exothermer Reaktion erhält man unverdünnt oder in Pentan, Benzol oder Diäthyläther ein Gemisch von ca. 45% Dimeren [65% (2) und 20% (3)], ca. 10% Trimeren (6 Isomere) sowie etwa 45% höhermolekularen Oligomeren mit einem mittleren Molekulargewicht von 1100 (Kryoskopie). Bei diesen Versuchen wird ca. 1 mol reines (1) mit 1 mg-Atom Ni umgesetzt.

Ein in 1,5-Cyclooctadien^[4] oder in Methylencyclopentan aus 2,4-Pentandionatonickel und Äthoxy-diäthylalan frisch

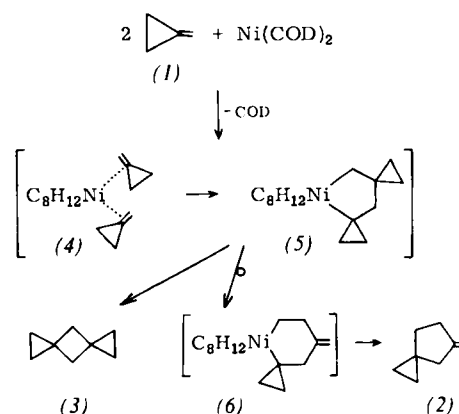
dargestellter Nickel-Katalysator liefert ein Oligomergemisch gleicher Zusammensetzung. Demgegenüber bilden sich bei Einwirkung eines Titan-Katalysators, dargestellt aus 1 mmol Titantetrachlorid und 10 mmol Chlordiäthylalan^[4], praktisch nur (>95%) höhermolekulare Oligomere $(\text{C}_4\text{H}_6)_n$.

Die präparativ-gaschromatographisch in reiner Form abgetrennten, bisher unbekannten Dimeren konnten spektroskopisch als 5-Methylen-spiro[2.4]heptan (2) und als Dispiro[2.1.2]octan (3) identifiziert werden. [(2): Mol.-



Gew. (massenspekt.) = 108. IR (unverdünnt): 1658 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1010 cm^{-1} (δ_{Δ}). ¹H-NMR (100 MHz, unverdünnt): τ = 5.31 (2 H/m), 7.68 (2 H/t), 7.89 (2 H/m), 8.55 (2 H/t) und 9.68 ppm (4 H/s). – (3): Mol.-Gew. (massenspekt.) = 108. IR (unverdünnt): 3090 (ν_{CH_Δ), 1000 cm^{-1} (δ_{Δ}). ¹H-NMR (100 MHz, unverdünnt): τ = 7.80 (4 H/s) und 9.55 (8 H/s)].

Die Bildung von (3) aus (1) ist ein Beispiel für eine zwar bei mehreren Dienen^[5–7] bekannte, bei Monoalkenen^[8] bisher jedoch nur in einem einzigen Fall beobachtete Übergangsmetall-katalysierte Vierringsynthese. Vermutlich bilden sich (2) und (3) über gemeinsame, instabile Organonickel-Zwischenstufen (4) mit π -Ni(C=C)-Bindungen und (5) mit σ -NiC-Bindungen. Der Ring von (1) sollte sich dann nicht unmittelbar bei der Komplexbildung am Nickel öffnen^[9], sondern wie bei den Cyclopropylmethylverbindungen mehrerer Hauptgruppenelemente (Li^[10], Mg^[11], B^[11]) erst im Zuge einer Isomerisierung in die 3-Butenylgruppe [(5) → (6)].



Bekanntlich läßt sich Methylencyclopentan ohne Ringöffnung über seine C=C-Bindung an Nickel(0) komplexieren^[12].

Arbeitsvorschrift:

Zu 0.25 g $\text{Ni}(\text{COD})_2$ werden bei –15°C in 1 Std. 40 g (0.74 mol) (1) getropft. Die dunkelrote Lösung wird weitere 20 Std. bei –15°C gerührt. Anschließend werden 23.2 g flüchtige Bestandteile im Vakuum (0.001 Torr, Badtemp. max. 120°C) abgezogen. Zurück bleiben 15.7 g dunkles, zähflüssiges Öl. – Rektifikation (Drehband-

[*] Dr. P. Binger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1