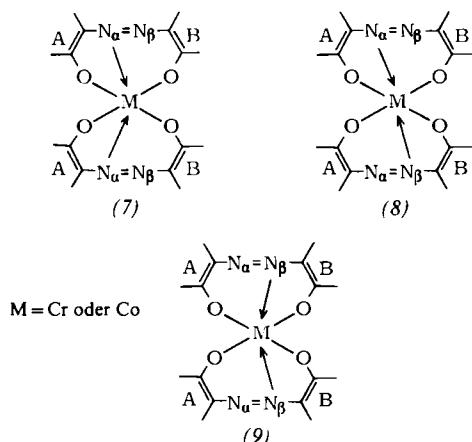


und umgekehrt relativ leicht erfolgt; schon kurzes Aufkochen in Pyridin genügt, um wieder zum Gemisch beider Isomeren zu gelangen.

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.

[5] J. Yasuda u. H. Midorikawa, J. Org. Chem. 31, 1722 (1966); F. A. Sonderegger, G. H. Völker, ibid. 33, 513 (1968).

Cyclodimerisation von Methylenycyclopropan an einem Ni(0)-Katalysator

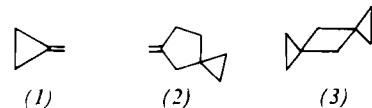
Von Paul Binger^[*]

Das jetzt in ergiebiger Synthese leicht zugängliche, thermisch bis ca. 150°C stabile Methylenyclopropan^[1, 2] (1) lässt sich mit Bis(1,5-cyclooctadien)nickel [Ni(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 Methylencyclopropan aus 2,4-Pentandionatonickel und Äthoxy-diäthylalan frisch

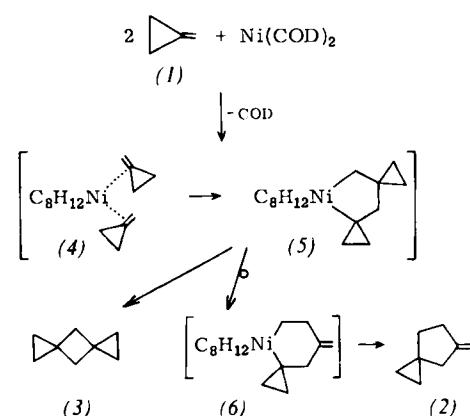
dargestellter Nickel-Katalysator liefert ein Oligomerengemisch gleicher Zusammensetzung. Demgegenüber bilden sich bei Einwirkung eines Titan-Katalysators, dargestellt aus 1 mmol Titanetrachlorid und 10 mmol Chlordiäthylalan^[4], praktisch nur (>95%) höhermolekulare Oligomere (C_4H_6).

Die präparativ-gaschromatographisch in reiner Form abgetrennten, bisher unbekannten Dimeren konnten spektroskopisch als 5-Methylen-spiro[2.4]heptan (2) und als Dispiro[2.1.2.1]octan (3) identifiziert werden. [(2): Mol.-



Gew. (massenspektr.) = 108. IR (unverdünnt): 1658 ($\nu_{C=C}$), 1010 cm^{-1} (δ_{Δ}). $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, unverdünnt): $\tau = 5.31$ (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. (massenspektr.) = 108. IR (unverdünnt): 3090 ($\nu_{CH\Delta}$), 1000 cm^{-1} (δ_{Δ}). $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, unverdünnt): $\tau = 7.80$ (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 Komplexierung 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) \rightarrow (6)].



Bekanntlich lässt sich Methylencyclopropan 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

kolonne): 18.5 g (46%) vom $K_p = 58\text{--}62^\circ\text{C}/100\text{ Torr}$ [GC: 19% (3) und 67% (2), Rest (14%) 15 unbekannte Verbindungen]; 0.35 g vom $K_p = 70\text{--}90^\circ\text{C}/100\text{ Torr}$ [GC: 5.9% (2), 57.3% 1,5-Cyclooctadien und 17.1% C_8H_{10} (Mol.-Gew. (MS): 106); Rest (19.8%) 16 unbekannte Verbindungen] und 3.8 g (9.5%) vom $K_p = 100\text{--}118^\circ\text{C}/20\text{ Torr}$ [GC/MS: 96% $C_{12}H_{18}$ (≥ 6 Isomere); Mol.-Gew.: 162]. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von C_8H_{10} (60 MHz, Benzol): $\tau = 3.46$ (m), 4.00 (s), 4.8–5.18 (m) und 7.62 ppm (s) im gef. Verhältnis 0.9:1.1:[4]:4; vermutlich 3-Methylen-1-vinyl-1-cyclopenten, ber. 1:1:[2+2]:4.

Eingegangen am 22. November 1971 [Z 600]

- [1] R. Köster, S. Arora u. P. Binger, *Synthesis* 1971, 322.
- [2] R. Köster, S. Arora u. P. Binger, *Angew. Chem. 81*, 186 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit. 8*, 205 (1969).
- [3] B. Bogdanović, M. Kröner u. G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* 699, 1 (1966).
- [4] H. Breil, P. Heimbach, H. Müller u. G. Wilke, *Makromol. Chem.* 69, 18 (1963).
- [5] P. Heimbach u. W. Brenner, *Angew. Chem.* 79, 813 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 800 (1967).
- [6] G. N. Schrauzer, *Advan. Catal.* 18, 377 (1968).
- [7] F. V. Hoover u. R. V. Lindsey jr., *J. Org. Chem.* 34, 3051 (1969).
- [8] F. J. Weigert, R. L. Baird u. J. R. Shapley, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 6630 (1970).
- [9] R. Noyori, T. Odagi u. H. Takaya, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 5780 (1970).
- [10] P. T. Lansburg u. V. A. Pattison, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 1886 (1963).
- [11] J. D. Roberts u. R. H. Mazur, *J. Amer. Chem. Soc.* 73, 2509 (1951).
- [12] M. Englert, P. W. Jolly u. G. Wilke, *Angew. Chem.* 83, 84 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 77 (1971).

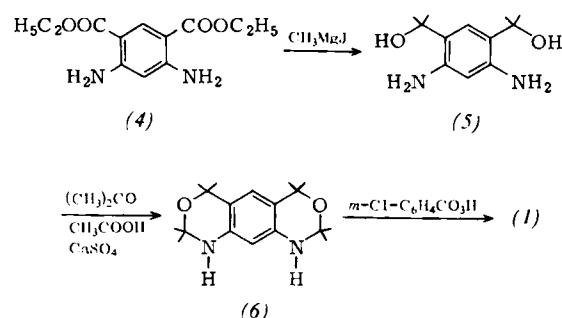
Ein stabiles aromatisches Diradikal mit starker dipolarer Elektronenwechselwirkung^[**]

Von André Rassat und Hans Ulrich Sieveking^[†]

Bisnitroxide mit geringem Abstand der radikalischen Zentren sind erst seit kurzem bekannt^[1–5]. Ihren ESR-Spektren ließen sich vielfältige Informationen über Konformation, Symmetrie und Elektronenzustand der Diradikale entnehmen. Jedoch auch die Anordnung und Beweglichkeit der Umgebung solcher Moleküle beeinflussen die Form der ESR-Spektren empfindlich. So kommt den Bisnitroxiden wachsendes Interesse als Spinsonden für Untersuchungen an isotropen und anisotropen Flüssigkeiten (flüssige Kristalle) sowie für die Aufklärung von Struktur und Wir-

kungsmechanismus biologischer Systeme (Membranen, Enzyme) zu^[3a, 5, 6]. Besonders dabei sind Stabilität und eine möglichst starre Konformation des Diradikals wesentlich. Das im folgenden beschriebene aromatische Bisnitroxid (1) besitzt zwei „meta-ständige“ Nitroxidgruppen, und es ist zu erwarten, daß es wie die verwandten Diradikale (2) und (3) im Grundzustand als Triplette vorliegt^[2, 7]. Wie (2) kann es durch Elektronenverschiebung keine chinoiden, diamagnetischen Bisnitronen bilden – im Gegensatz zu analogen *ortho*- und *para*-Verbindungen^[2, 8]. Verglichen mit dem nur mäßig stabilen (2) hat (1) den Vorteil, daß die reaktiven Positionen in *para*-Stellung zu den radikalischen Zentren durch tertiäre Alkylgruppen geschützt sind^[2, 9]. Im Gegensatz zu den Verbindungen (2) und (3) ist bei (1) die konformative Beweglichkeit nur gering, da die Nitroxidgruppen durch das kondensierte Benzobisoxazin-System eingebettet sind.

Die Synthese von (1) geht vom 4,6-Diaminoisophthal-säurediäthylester (4) aus, der in Anlehnung an Bogert et al.^[10] in vier Stufen aus 4,6-Dinitro-*m*-xylool erhalten wird.

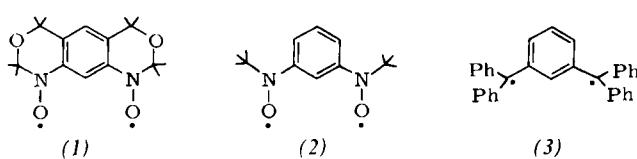


Reaktion von (4) mit Methylmagnesiumjodid ergibt (in 40% Ausbeute) den Diaminodialkohol (5), der aufgrund leichter H_2O -Eliminierung nur mäßig stabil ist ($F_p = 150$ bis 152°C). Wie *o*-Aminobenzylalkohol mit Ketonen^[11] reagiert auch (5) mit Aceton, wobei unter doppeltem Ringschluß das Diamin (6) entsteht, das chromatographisch zu reinigen ist ($F_p = 144\text{--}145^\circ\text{C}$; Ausb. 40%). Spektroskopische Daten von (5) und (6) stimmen mit der Erwartung überein.

Bei der Oxidation von (6) mit überschüssiger *m*-Chlorperbenzoësäure in Äther entsteht in ca. 10% Ausbeute 1,2,8,9-Tetrahydro-2,2,4,4,6,6,8,8-octamethyl-4*H,6H*-benzo[1,2-*d*;5,4-*d*']bis(1,3-oxazin)-1,9-dioxyl (1), das sich dünn-schichtchromatographisch isolieren läßt (rote Nadeln, Zers.-Pkt. $159.5\text{--}161^\circ\text{C}$). Im kristallisierten Zustand ist (1) lange haltbar, während es sich in Lösung langsam zersetzt.

ESR-Spektren von (1) in verdünnter Lösung zeigen im allgemeinen eine einzige breite Bande, was bereits auf das Vorliegen eines Diradikals mit großer Nullfeldaufspaltung hindeutet^[2, 5]. In Lösungsmitteln geringer Viskosität zeigt das ESR-Spektrum von (1) eine schlecht aufgelöste Hyperfeinstruktur (sechs Linien), die wir einem Diradikal zuschreiben, dessen Austauschenergie J groß ist gegenüber der N-Kopplungskonstante a_N ^[12] ($J \gg a_N$; $a_N/2 = 5.5 \pm 1\text{ G}$); dazu kommt die Wechselwirkung der Elektronen mit dem *ortho*-Proton ($a_{H^o} = 3.0 \pm 1\text{ G}$); vgl. 2,2-Dimethyl-1,2-dihydro-4*H*-benz[*d*]-[1,3]oxazin-1-oxy^[13]: $a_N = 10.8$, $a_{H^o,p} = 3.1$, $a_{H^o} = 0.95\text{ G}$.

In Äthanol-Glas weist (1) das charakteristische Spektrum eines nicht-zylindersymmetrischen Triplets auf. Die Halbfeldresonanz zeigt den ($\Delta m = 2$)-Übergang. Im ($\Delta m = 1$)-



[*] Prof. Dr. A. Rassat und Dr. H. U. Sieveking
Laboratoire de Chimie Organique Physique
Centre d'Études Nucléaires de Grenoble
CEDEX n° 85
F-38 Grenoble-Gare (Frankreich)

[**] Nitroxide, 50. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Deutschen Akademischen Austauschdienst durch ein NATO-Stipendium (H. U. S.) unterstützt; H. Lemaire und J. Ronzaud sei für anregende Diskussionen gedankt. – 49. Mitteilung: R. Ramasseul u. A. Rassat, *Tetrahedron Lett.* 1971, 4623.