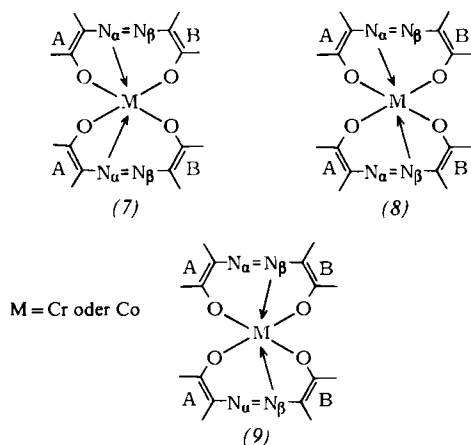


und umgekehrt relativ leicht erfolgt; schon kurzes Aufkochen in Pyridin genügt, um wieder zum Gemisch beider Isomeren zu gelangen.

In der Reihe der 1:2-Chrom- und 1:2-Kobaltchelate sind in allen Fällen, in denen bei den entsprechenden Kupfer- und Nickelkomplexverbindungen  $N_\alpha$ - und  $N_\beta$ -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 Methylencyclopropan an einem Ni(0)-Katalysator

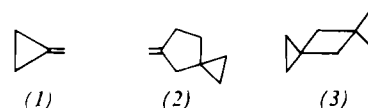
Von Paul Binger<sup>[\*]</sup>

Das jetzt in ergiebiger Synthese leicht zugängliche, thermisch bis ca. 150°C stabile Methylencyclopropan<sup>[1,2]</sup> (1) läßt sich mit Bis(1,5-cyclooctadien)nickel  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ <sup>[3]</sup> 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<sup>[4]</sup> oder in Methylencyclopropan aus 2,4-Pentandionatonickel und Äthoxy-diäthylalan frisch

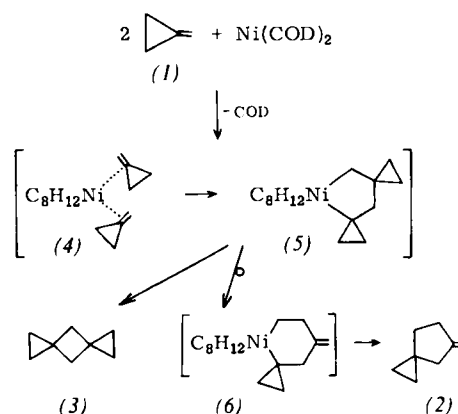
dargestellter Nickel-Katalysator liefert ein Oligomergemisch gleicher Zusammensetzung. Demgegenüber bilden sich bei Einwirkung eines Titan-Katalysators, dargestellt aus 1 mmol Titantetrachlorid und 10 mmol Chlordiäthylalan<sup>[4]</sup>, praktisch nur (>95%) höhermolekulare Oligomere  $(\text{C}_4\text{H}_6)_n$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

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  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\Delta}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (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. (massenspekt.) = 108. IR (unverdünnt): 3090 ( $\nu_{\text{CH}_\Delta$ ), 1000  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\Delta}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (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<sup>[5–7]</sup> bekannte, bei Monoalkenen<sup>[8]</sup> bisher jedoch nur in einem einzigen Fall beobachtete Übergangsmetall-katalysierte Vierringsynthese. Vermutlich bilden sich (2) und (3) über gemeinsame, instabile Organonickel-Zwischenstufen (4) mit  $\pi$ -Ni(C=C)-Bindungen und (5) mit  $\sigma$ -NiC-Bindungen. Der Ring von (1) sollte sich dann nicht unmittelbar bei der Komplexbildung am Nickel öffnen<sup>[9]</sup>, sondern wie bei den Cyclopropylmethylverbindungen mehrerer Hauptgruppenelemente ( $\text{Li}$ <sup>[10]</sup>,  $\text{Mg}$ <sup>[11]</sup>,  $\text{B}$ <sup>[11]</sup>) erst im Zuge einer Isomerisierung in die 3-Butenylgruppe [(5) → (6)].



Bekanntlich läßt sich Methylencyclopropan ohne Ringöffnung über seine C=C-Bindung an Nickel(0) komplexieren<sup>[12]</sup>.

### 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 Kp = 58–62°C/100 Torr [GC: 19% (3) und 67% (2), Rest (14%) 15 unbekannte Verbindungen]; 0.35 g vom Kp = 70–90°C/100 Torr [GC: 5.9% (2), 57.3% 1,5-Cyclooctadien und 17.1% C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> (Mol.-Gew. (MS): 106); Rest (19.8%) 16 unbekannte Verbindungen] und 3.8 g (9.5%) vom Kp = 100–118°C/20 Torr [GC/MS: 96% C<sub>12</sub>H<sub>18</sub> (≥ 6 Isomere); Mol.-Gew.: 162]. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> (60 MHz, Benzol): τ = 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.

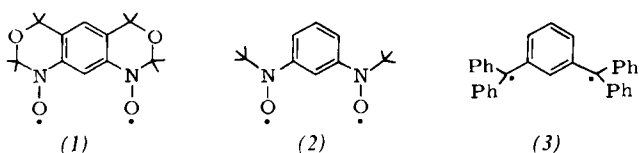
Eingegangen am 22. November 1971 [Z 600]

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

Von André Rassat und Hans Ulrich Sieveking<sup>[\*\*]</sup>

Bisnitroxide mit geringem Abstand der radikalischen Zentren sind erst seit kurzem bekannt<sup>[1–5]</sup>. 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-



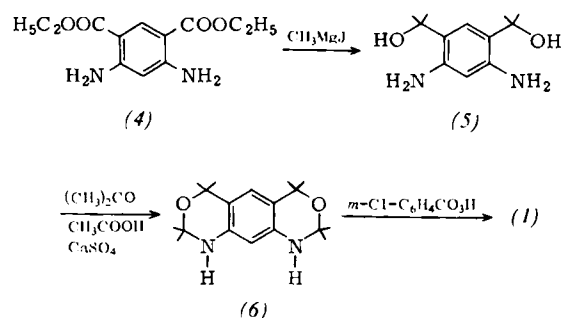
[\*] Prof. Dr. A. Rassat und Dr. H. U. Sieveking  
 Laboratoire de Chimie Organique Physique  
 Centre d'Études Nucléaires de Grenoble  
 CEDEX n° 85  
 F-38 Grenoble-Gare (Frankreich)

[\*\*] 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.

kungsmechanismus biologischer Systeme (Membranen, Enzyme) zu<sup>[3a, 5, 6]</sup>. 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 Triplett vorliegt<sup>[2, 7]</sup>. Wie (2) kann es durch Elektronenverschiebung keine chinoiden, diamagnetischen Bisnitronen bilden – im Gegensatz zu analogen *ortho*- und *para*-Verbindungen<sup>[2, 8]</sup>. 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<sup>[2, 9]</sup>. 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-Diaminoisophtalensäurediäthylester (4) aus, der in Anlehnung an Bogert et al.<sup>[10]</sup> in vier Stufen aus 4,6-Dinitro-*m*-xylol erhalten wird.



Reaktion von (4) mit Methylmagnesiumjodid ergibt (in 40% Ausbeute) den Diaminodialkohol (5), der aufgrund leichter H<sub>2</sub>O-Eliminierung nur mäßig stabil ist (Fp = 150 bis 152°C). Wie *o*-Aminobenzylalkohol mit Ketonen<sup>[11]</sup> reagiert auch (5) mit Aceton, wobei unter doppeltem Ringschluß das Diamin (6) entsteht, das chromatographisch zu reinigen ist (Fp = 144–145°C; Ausb. 40%). Spektroskopische Daten von (5) und (6) stimmen mit der Erwartung überein.

Bei der Oxidation von (6) mit überschüssiger *m*-Chlorperbenzoesäure in Äther entsteht in ca. 10% Ausbeute 1,2,8,9-Tetrahydro-2,2,4,4,6,6,8,8-octamethyl-4H,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. 159.5–161°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<sup>[2, 5]</sup>. 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<sub>N</sub>*<sup>[12]</sup> (*J* ≫ *a<sub>N</sub>*; *a<sub>N</sub>*/2 = 5.5 ± 1 G); dazu kommt die Wechselwirkung der Elektronen mit dem *ortho*-Proton (*a<sub>H<sub>o</sub></sub>* = 3.0 ± 1 G); vgl. 2,2-Dimethyl-1,2-dihydro-4H-benz[*d*]-[1,3]oxazin-1-oxyl<sup>[13]</sup>: *a<sub>N</sub>* = 10.8, *a<sub>H<sub>o</sub></sub>* = 3.1, *a<sub>H<sub>m</sub></sub>* = 0.95 G.

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