

HERMANN STETTER und RUDOLF MERTEN
Über Verbindungen mit Urotropin-Struktur, IX ¹⁾
ZUR KENNTNIS DES BISPIDINS

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München
und dem Chemischen Institut der Universität Bonn
(Eingegangen am 5. Dezember 1956)

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. B. Helferich, zum 70. Geburtstag

Die früher beschriebene Synthese des Bispidins konnte vereinfacht und in den Ausbeuten verbessert werden. Versuche zur Cyclisierung des Bispidins führten unter Verwendung von Sulfoxylsäureester zur Darstellung des 2-Thia-1.3-diazadamantans. Ein neuer Typ von Verbindungen mit Urotropin-Struktur wurde in den Komplexsalzen des Bispidins gefunden. Solche Komplexsalze konnten mit Kupfer und Nickel als Zentralatom erhalten werden. Es wird das Vorliegen einer sterisch bedingten, selektiven Komplexbildung wahrscheinlich gemacht.

Die früher ²⁾ beschriebene Bispidin-Synthese konnte wesentlich vereinfacht und verbessert werden. Für diese Verbesserung war die Feststellung wesentlich, daß die Konfiguration des *N*-Tosyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-diamids (II) ohne Bedeutung für die Cyclisierung zu 2.4-Dioxo-7-tosyl-bispidin (IV) ist. Beide in der früheren Arbeit isolierten Isomere des Diamids ergeben bei der Ammoniak-Abspaltung die gleichen Ausbeuten an IV. Damit erübrigt sich die Trennung des Isomerengemisches. Außerdem kann nunmehr auch die erfolgte Cyclisierung nicht mehr als Beweis für die *cis*-Form des Diamids angesehen werden. Die *trans*-Form erleidet unter den Bedingungen der Cyclisierung eine Umlagerung in die für den Ringschluß notwendige *cis*-Form des Diamids.

Die verbesserte Bispidin-Synthese konnte auf zwei Wegen durchgeführt werden. Auf dem ersten Wege wurde die Darstellung des Diamids II über das Säurechlorid I durch Umsetzung mit Ammoniak in besseren Ausbeuten (85–90% d. Th.) als auf dem bisherigen Wege über den Ester erreicht. Das Isomerengemisch des Diamids II kann dann direkt für die Cyclisierung in siedendem α -Methyl-naphthalin in der früher beschriebenen Weise verwendet werden (Ausb. 80% d. Th.).

Noch einfacher gestaltet sich der zweite Weg. In diesem Falle wird das Ammoniumsalz der *N*-Tosyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5) (III) in siedendem α -Methyl-naphthalin unter Wasser- und Ammoniak-Abspaltung direkt in 2.4-Dioxo-7-tosyl-bispidin (IV) übergeführt (Ausb. 65–70% d. Th.). Diese Darstellungsweise hat allerdings den Nachteil, daß das anfallende Rohprodukt infolge stärkerer Verunreinigung schwieriger zu

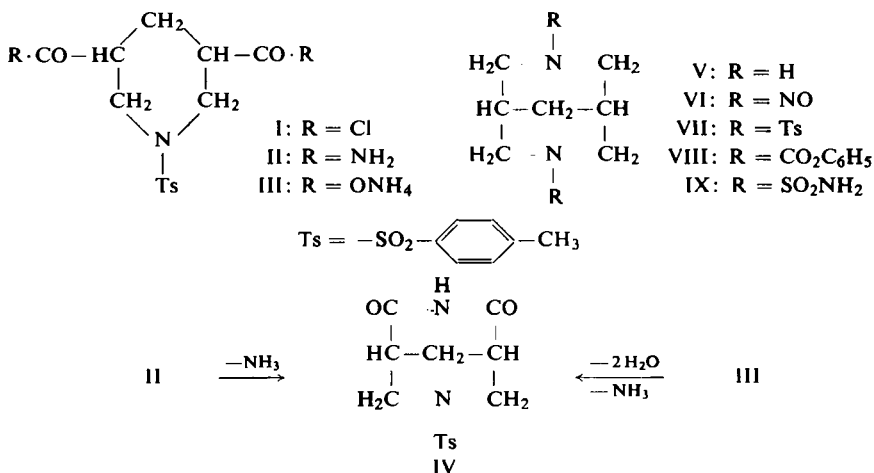
¹⁾ VIII. Mittel.: H. STETTER, O.-E. BÄNDER und W. NEUMANN, Chem. Ber. **89**, 1922 [1956].

²⁾ H. STETTER und H. HENNIG, Chem. Ber. **88**, 789 [1955]; über weitere Möglichkeiten der Bispidin-Synthese siehe auch: F. BOHLMANN, N. OTTAWA und R. KELLER, Liebigs Ann. Chem. **587**, 162 [1954]; F. BOHLMANN und N. OTTAWA, Chem. Ber. **88**, 1828 [1955]; F. GALINOVSKY und H. LANGER, Mh. Chem. **86**, 449 [1955]; F. GALINOVSKY, F. SPARATORE und H. LANGER, Mh. Chem. **87**, 100 [1956].

reinigen ist. Im allgemeinen ist deshalb der erste Weg vorzuziehen. Die Reduktion von IV zu Bispidin (V) wurde in der früher beschriebenen Weise durchgeführt.

Das Bispidin konnte nunmehr auch durch Vakuumdestillation gereinigt werden. Nach anfänglicher, starker Sublimation siedet es bei 154–156°/1 Torr. Auch ein über das *N,N'*-Ditosyl-bispidin gereinigtes Bispidin zeigte die gleichen Eigenschaften. Der Schmp. stimmt mit dem von F. GALINOVSKY, F. SPARATORE und H. LANGER³⁾ angegebenen überein. An neuen Derivaten des Bispidins wurde *N,N'*-Diacetyl-, *N,N'*-Dibenzoyl- und *N,N'*-Dinitroso-bispidin (VI) hergestellt.

Das früher²⁾ beschriebene 1.3-Diaza-adamantan, welches durch Kondensation des Bispidins mit Formaldehyd entsteht, erweist sich zwar gegen die Einwirkung von wäßrigen Mineralsäuren als stabil; durch Einwirkung von Salpetriger Säure bildet sich aber leicht unter Formaldehyd-Abspaltung *N,N'*-Dinitroso-bispidin (VI). Eine ähnlich glatte Spaltung beobachtet man auch, wenn man 1.3-Diaza-adamantan mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in alkalischem Milieu behandelt. Auch hier bildet sich unter Ringöffnung *N,N'*-Ditosyl-bispidin (VII).



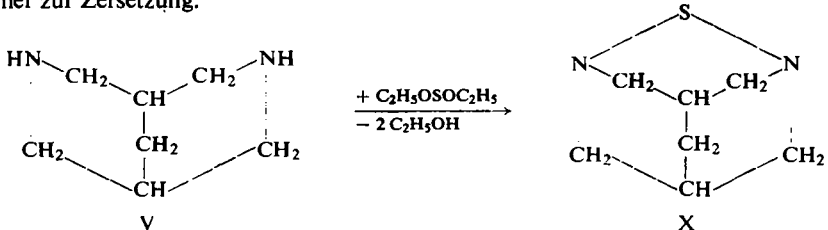
Versuche zur Cyclisierung von Bispidin (V) mit Phosgen und Kohlensäureestern zum 2-Oxo-1.3-diaza-adamantan blieben erfolglos. Mit Kohlensäure-diphenylester wurde lediglich Bispidin-dicarbonsäure-(*N,N'*)-diphenylester (VIII) erhalten.

Ebenso waren Versuche zur Cyclisierung von Bispidin mit Sulfurylchlorid und Sulfamid ohne Erfolg. Auch hier weicht die Reaktion unter Bildung von offenkettigen Verbindungen aus. Beim Erhitzen mit Sulfamid wurde Bispidin-*N,N'*-disulfamid (IX) erhalten.

Es hat den Anschein, als ob infolge der von dem Tetraederwinkel stark abweichenden Valenzwinkel sich weder die Carbonylgruppe noch die Sulfogruppe ohne erhebliche Spannung in das adamantoide Ringsystem einfügen können. Für diese Auffassung spricht, daß man Schwefel ohne weiteres als ringschließendes Atom verwenden kann. Der Valenzwinkel am Schwefel weicht nur wenig vom Tetraederwinkel ab.

³⁾ Mh. Chem. 87, 104 [1956].

Man erhält das neue Ringsystem, wenn man V mit Sulfoxylsäureester in Alkohol umsetzt. Dabei bildet sich 2-Thia-1,3-diaza-adamantan (X) in 50-proz. Ausbeute. Die Verbindung zeigt die für Verbindungen mit Urotropin-Struktur charakteristische Flüchtigkeit. Die Stabilität gegenüber wäßrigen Säuren und Alkali ist gering. Versuche, durch Oxydation den Schwefel in die Sulfo-Gruppe zu überführen, führten immer zur Zersetzung.

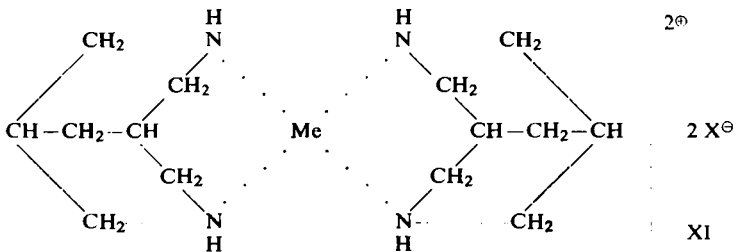


Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurde das *Komplexbildungsvermögen des Bispidins* gegenüber verschiedenen Metallionen untersucht. In der Reihe der untersuchten Metallionen Ag^\oplus , $\text{Zn}^{2\oplus}$, $\text{Cd}^{2\oplus}$, $\text{Co}^{2\oplus}$, $\text{Cr}^{3\oplus}$, $\text{Pd}^{2\oplus}$, Cu^\oplus , $\text{Cu}^{2\oplus}$ und $\text{Ni}^{2\oplus}$ konnte eine Komplexbildung nur im Falle des $\text{Cu}^{2\oplus}$ und $\text{Ni}^{2\oplus}$ festgestellt werden.

Beim Zusammengeben von Kupfersalzlösungen mit Bispidin bilden sich tiefviolett gefärbte Lösungen. Besonders schön kristallisiert die Komplexverbindung mit Kupferacetat. Die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung dieses Komplexsalzes zeigten die genaue Zusammensetzung $[\text{CuBp}_2]^{2\oplus} 2 \text{CH}_3\text{COO}^\ominus$ an.

Zu Komplexen der gleichen Zusammensetzung gelangt man bei Verwendung von Nickelsalzen. $[\text{NiBp}_2]^{2\oplus} 2 \text{Cl}^\ominus$ kristallisiert in leuchtend gelben Nadeln.

Die hier beschriebenen Komplexsalze stellen einen neuen Typ von Verbindungen mit Urotropin-Struktur dar. Die Struktur entspricht der allgemeinen Formel XI.



Die polarographische Untersuchung dieser Komplexe⁴⁾ nach der polarographischen Methode⁵⁾ lieferte für den Kupferkomplex eine Dissoziationskonstante von $2.96 \cdot 10^{-21}$ und für den Nickelkomplex eine solche von $1.66 \cdot 10^{-17}$. Der Kupferkomplex zeigt damit eine etwa 10mal größere Stabilität als der entsprechende Kupfer-Äthylen-diamin-Komplex.

⁴⁾ Herrn Prof. Dr. M. v. STACKELBERG und Herrn Dipl. Chem. E. MEURER sind wir für das Zustandekommen dieser Untersuchungen und die dabei gewährte Hilfe zu großem Dank verpflichtet.

⁵⁾ H. A. LAITINEN, E. J. ONSTOTT, J. C. BAILAR jr. und S. SWANN jr., J. Amer. chem. Soc. 71, 1550 [1949].

Die Beobachtung, daß mit den übrigen, oben erwähnten Metallionen keine Komplexbildung eintritt, möchten wir einerseits darauf zurückführen, daß sechszählige Komplexe des Bispidins aus sterischen Gründen nicht möglich sind, da es nicht gelingt, im Modell mehr als zwei Bispidin-Moleküle um ein Zentralatom zu gruppieren; andererseits scheint für die Komplexbildung des Bispidins auch eine ganz bestimmte Raumerfüllung des Zentralatoms Voraussetzung zu sein. Es scheint hier der bemerkenswerte Fall einer selektiven Komplexbildung vorzuliegen, wobei die Selektivität durch rein sterische Faktoren bedingt ist. Es ist beabsichtigt, die Frage der Komplexsalze mit Urotropin-Struktur näher zu untersuchen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

N-Tosyl-piperidin-dicarbonensäure-(3.5)-diamid (II): 50 g rohe, trockene *N-Tosyl-piperidin-dicarbonensäure-(3.5)*²⁾ werden in einem mit Rückflußkühler und Trockenröhrchen versehenen 250-ccm-Rundkolben mit 80 ccm frisch dest. *Thionylchlorid* übergossen, wobei sofort eine Reaktion eintritt. Man erwärmt nun langsam auf dem Wasserbad bis zum Sieden und kocht bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung (6–8 Stdn.). Nach dem Stehenlassen über Nacht destilliert man das überschüssige *Thionylchlorid* (zuletzt i. Vak.) ab. Das rohe Säurechlorid ist ein braungelbes Öl, das beim längeren Aufbewahren erstarrt. Zur Weiterverarbeitung wird das Säurechlorid sofort nach dem Abdestillieren des *Thionylchlorids* in 100 ccm Benzol gelöst, wobei man die Benzolmenge vergrößern muß, wenn das Säurechlorid bereits erstarrt ist. Unter heftigem Rühren und starker Eiskühlung läßt man diese Lösung innerhalb von 15 Min. in eine Mischung von 150 ccm konz. wäßrigem *Ammoniak* und 125 g Eis eintropfen. Hierbei scheidet sich das Diamid in fester Form ab. Man rührt noch 1–2 Stdn. bei Zimmertemperatur und saugt durch eine Fritte ab. Nach dem Trocknen bei 110° liegt der Schmp. des Rohproduktes bei 245–250°. Die Ausbeute beträgt 85–90% d. Th., bezogen auf den Pyridin-dicarbonensäure-(3.5)-diäthylester, der das erste Ausgangsmaterial darstellt. Das Rohprodukt kann in dieser Form für die Cyclisierung zu IV verwendet werden.

2.4-Dioxo-7-tosyl-bispidin (IV)

a) 50 g des rohen *Diamids II* werden in 700 ccm α -Methyl-naphthalin unter Rühren und Rückfluß in der früher beschriebenen Weise erhitzt und aufgearbeitet. Da lokale Überhitzungen die Ausbeuten vermindern, verwendet man zweckmäßig eine elektrisch beheizte Heizhaube. Ausb. 80% d. Th., bezogen auf das rohe Diamid, und 68–72% d. Th., bezogen auf Pyridin-dicarbonensäure-(3.5)-diäthylester als erste Stufe.

b) Man engt die Lösung von 35 g roher *N-Tosyl-piperidin-dicarbonensäure-(3.5)*²⁾ in 150 ccm konz. wäßrigem *Ammoniak* i. Vak. ein und erhitzt den sirupösen Rückstand nach Zugabe von 500 ccm α -Methyl-naphthalin unter Rühren auf 130–150° unter Verwendung einer elektrisch beheizten Heizhaube, wobei das gebildete Wasser kontinuierlich abdestilliert wird (Dauer: etwa 8 Stdn.). Während des Erhitzens leitet man *Ammoniak* über das Reaktionsgemisch. Wenn kein Wasser mehr übergeht, heizt man im Verlauf von 3 Stdn. bis zum Sieden des Lösungsmittels, beendet das Überleiten des *Ammoniaks* und hält noch weitere 4 Stdn. unter Rühren auf 250°. Die Aufarbeitung erfolgt wie früher ²⁾ beschrieben. Ausb. 77% d. Th., bezogen auf die Dicarbonensäure, und 65–70% d. Th., bezogen auf Pyridin-dicarbonensäure-(3.5)-diäthylester als Ausgangsmaterial.

Bispidin (V): Man reduziert IV mit Lithiumalanat, wie früher ²⁾ beschrieben, und destilliert das Rohprodukt in einer mit einem gekühlten Schwertansatz versehenen Apparatur, die nur Schliffverbindungen enthält. Bereits beim Abdestillieren der letzten Mengen Lösungsmittel

beginnt eine starke Sublimation. Die Hauptmenge des *Bispidins* destilliert als farbloses, zähes Öl, das in der Vorlage erstarrt. Die Badtemperatur darf bei dieser Destillation 260° nicht überschreiten. Durch Ansetzen eines Schliffkolbens an den Schwertansatz läßt sich das *Bispidin* leicht aus der Destillationsapparatur herausschmelzen, ohne daß es mit der Außenluft in Berührung kommt. Sdp.₁ 154–156°, Sdp.₉ 190–195°. Das Siedeverhalten einer durch längeres Erhitzen über Natrium getrockneten Probe weist nur den Unterschied auf, daß die Sublimation noch etwas stärker ist. Eine durch Verseifen von reinem *N,N'*-Ditosyl-*bispidin* mit Phenol/Bromwasserstoffsäure⁶⁾ erhaltene Probe zeigt die gleichen Eigenschaften.

N,N'-*Diacetyl-bispidin*: 2 g rohes *Bispidin* werden in 10 ccm Benzol gelöst und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 10 ccm *Acetanhydrid* in 5 ccm Benzol versetzt. Nach 3 stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad und Stehenlassen über Nacht destilliert man das Lösungsmittel und den Eisessig möglichst weitgehend ab und setzt 30 ccm Wasser hinzu. Nach längerem Stehenlassen filtriert man ab und engt das Filtrat i. Vak. ein. Das zurückbleibende Öl erstarrt beim Anreiben mit 1 ccm Chloroform kristallin. Ausb. an Rohprodukt: 60% d. Th., Schmp. 151–160°. Die Reinigung ist verlustreich. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus einem Ligroin/Benzol-Gemisch (1:1) erhält man weiße, zentimeterlange Nadeln, die hygroskopisch sind und nur schwer lösungsmittelfrei erhalten werden können. Schmp. 163°.

$C_{11}H_{18}O_2N_2$ (210.3) Ber. C 62.83 H 8.63 N 13.33 Gef. C 62.75 H 8.73 N 13.54

N,N'-*Dibenzoyl-bispidin*: 500 mg *Bispidin*, 2 ccm *Benzoylchlorid* und 4 g Kaliumcarbonat werden in 50 ccm Benzol unter Rühren 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Benzol-Lösung wird heiß filtriert und der Rückstand mit heißem Benzol nachgewaschen. Nach dem Einengen und Erkalten des Filtrates scheidet sich die Verbindung kristallin aus. Schmp. 233–235° (aus Benzol/Ligroin (1:1)).

$C_{21}H_{22}O_2N_2$ (334.4) Ber. N 8.37 Gef. N 8.07

N,N'-*Dinitroso-bispidin* (VI): Man neutralisiert die Lösung von 500 mg *Bispidin* in 10 ccm Wasser mit verd. Salzsäure, gibt 2 g *Natriumnitrit* in 15 ccm Wasser und 1 ccm 1 n HCl hinzu. Nach 3 stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad engt man auf die Hälfte ein und sättigt die Lösung mit festem Kaliumcarbonat, wobei sich die Dinitrosoverbindung abscheidet. Nach Umkristallisieren aus Toluol schmilzt VI im geschlossenen Röhrchen bei 268.5–269° (Zers.).

$C_7H_{12}O_2N_4$ (184.2) Ber. C 45.64 H 6.56 N 30.42 Gef. C 45.59 H 6.37 N 30.27

Verwendet man an Stelle von *Bispidin* in dieser Vorschrift 1.3-Diaza-adamantan²⁾, so bildet sich VI ebenfalls in gleicher Menge.

N,N'-*Ditosyl-bispidin* (VII) aus 1.3-Diaza-adamantan: Läßt man *p*-Toluolsulfochlorid in der gleichen Weise, wie es für die Herstellung der Ditosylverbindung aus *Bispidin* beschrieben wurde²⁾, auf 1.3-Diaza-adamantan einwirken, so bildet sich ebenfalls VII in 83-proz. Ausbeute.

Umsetzung von *Bispidin* mit Kohlensäure-diphenylester: 1.6 g *Bispidin* werden mit 2.75 g Kohlensäure-diphenylester innerhalb von 2 Stdn. bis auf 165° erhitzt. Man hält dann die Temperatur noch 3 Stdn. auf 165–175°. Nach dem Erkalten nimmt man in Chloroform auf und schüttelt mehrfach mit verd. Natronlauge aus. Nach dem Waschen mit Wasser und Behandeln mit Tierkohle kristallisieren auf Zugabe von wenig Methanol geringe Mengen von weißen Kristallen aus, die sich bei längerem Stehenlassen im Eisschrank vermehren. Das Rohprodukt kann aus Ligroin umkristallisiert werden. Schmp. 172.5–174°. Die Analyse zeigt das Vorliegen von *Bispidin-dicarbonsäure-(N,N')*-diphenylester (VIII). Ausb. 40% d. Th.

$C_{21}H_{22}O_4N_2$ (366.4) Ber. N 7.64 Gef. N 7.86

⁶⁾ Nach der Methode von H. R. SNYDER und R. E. HECKERT, J. Amer. chem. Soc. 74, 2006 [1952].

Die weitere Aufarbeitung der Lösungen ergab keinen Anhaltspunkt für das Vorliegen einer weiteren kristallinen Verbindung. Ebenso waren Versuche zur Cyclisierung mit Phosgen ergebnislos. Es konnten in diesen Versuchen überhaupt keine definierten Verbindungen isoliert werden.

Umsetzung von Bispidin mit Sulfamid: 600 mg *Bispidin* und 470 mg *Sulfamid* werden innerhalb von 2 Stdn. auf 115° und darauf weitere 4 Stdn. auf 135° erhitzt. Die Ammoniakentwicklung ist dann beendet. Nach dem Abkühlen erhält man eine gelbe Masse, die mit 2 ccm verd. Salzsäure behandelt wird. Die grau-weiße Masse kristallisiert man unter Kohlezusatz aus Wasser um. Schmp. 229–231°. Ausb. 70–75% d. Th.; nach der Analyse handelt es sich um *Bispidin-N,N'-disulfamid* (IX).

$C_7H_{16}O_4N_4S_2$ (284.3) Ber. N 19.70 S 22.55 Gef. N 19.57 S 22.16

2-Thia-1.3-diaza-adamantan (X): In einem 100-ccm-Rundkolben werden 4.5 g *Bispidin* in 35 ccm wasserfreiem Äthanol gelöst und mit einer Lösung von 6.7 g *Sulfoxylsäure-diäthylester*⁷⁾ in 25 ccm wasserfreiem Äthanol versetzt. Nun erwärmt man langsam auf dem Wasserbad zum Sieden, kocht 3 Stdn. unter Rückfluß (Feuchtigkeitsausschluß!) und läßt über Nacht stehen. Man filtriert von ausgefallenem Schwefel ab, wäscht mit wenig Alkohol und engt das Filtrat i. Vak. bis zur beginnenden Kristallisation ein, die durch Kühlen auf 0° vervollständig wird. Die Mutterlauge kann nochmals eingengt werden, so daß man insgesamt 4–4.5 g Rohprodukt erhält. Ein zu weitgehendes Einengen der Mutterlauge ist allerdings nicht zu empfehlen, da die letzten Kristallisationen zu stark verunreinigt sind. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch mehrfache Sublimation bei 100°. Die schwach gelbe Verbindung sublimiert bereits bei Zimmertemperatur. Ausb. 2.5–2.8 g (45–50% d. Th.). Schmp. unter Zersetzung bei ca. 160° (im zugeschmolzenen Röhrchen).

Leicht löslich in Äthanol, Benzol, Chloroform und Äther; unlöslich in Wasser. In wäbr. Säuren löst sich die Verbindung sofort, wobei sie sich nach kurzer Zeit unter Ausscheidung elementaren Schwefels zersetzt; auch in wäbr. Alkali geht die Substanz unter Zersetzung langsam in Lösung.

$C_7H_{12}N_2S$ (156.3) Ber. C 53.81 H 7.74 N 17.93 S 20.52

Gef. C 54.03 H 7.70 N 18.11 S 20.36

Versuche zur Oxydation dieser Verbindung mit Selendioxyd, Wasserstoffperoxyd, Perbenzoesäure und Permanganat führten zu keinem faßbaren Oxydationsprodukt.

Komplexsalzbildung Kupferacetat + Bispidin: 2 g frisch dest. *Bispidin* werden zu einer Lösung von 0.8 g *Kupferacetat* in 300 ccm Wasser gegeben. Nach dem Erwärmen mit Aktivkohle filtriert man und dampft das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Der violett-blaue, zähe Rückstand wird mehrmals mit absol. Äthanol angerieben und erneut eingedampft. Beim Erkalten erstarrt das Öl zu einer krist. Masse, die über P_2O_5 getrocknet wird. Zur weiteren Reinigung wird die Verbindung mit wasserfreiem Tetrahydrofuran ausgekocht. Man saugt heiß ab, wäscht mit wenig Tetrahydrofuran und trocknet 24 Stdn. bei 65°/15 Torr. Man erhält rein blaue Kristalle, die schwach hygroskopisch sind und bei 140–141° unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse zeigt, daß es sich um ein Komplexsalz der Zusammensetzung $[Cu\ Bispidin_2]^{2\oplus} 2\ CH_3\cdot COO^{\ominus}$ handelt.

$C_{18}H_{34}O_4N_4Cu$ (434.1) Ber. C 49.81 H 7.90 N 12.91 Cu 14.65

Gef. C 49.83 H 7.90 N 12.74 Cu 14.52

Die Molekulargewichtsbestimmung, kryoskop. in Wasser, ergibt einen Wert von 160, der einem Zerfall in drei Ionen entspricht. Mit Karl-Fischer-Lösung läßt sich kein Wasser nachweisen.

7) Darst.: A. MEUWSEN und H. GEBHARDT, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 941 [1936].

Komplexsalzbildung Nickelchlorid + Bispidin: Man versetzt die Lösung von 1.3 g frisch dest. *Bispidin* in 100 ccm Wasser mit 1.1 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 50 ccm Wasser und verdampft die leuchtend gelbe Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne. Man erhält lange, gelbe Nadeln, die über P_2O_5 entwässert werden. Beim Erhitzen auf einem Kupferblock im zugeschmolzenen Röhrchen werden sie von 60° ab allmählich rotgelb, bei 270° ist die Farbe hellrot. Bei 325° sintern sie zu einer grauen Masse zusammen.

Die Kristalle sind gut löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Sie werden mit absol. Äthanol ausgekocht, heiß abfiltriert und mit Äther gewaschen. Dann wird das gepulverte Material 48 Stdn. bei $65^\circ/15$ Torr über P_2O_5 getrocknet.

Die Analyse des Komplexsalzes bestätigt die Formel $[\text{Ni Bispidin}]_2^{2+} 2\text{Cl}^-$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Ni}$ (382.0) Ber. C 44.02 H 7.39 N 14.67 Cl 18.56 Ni 15.36
Gef. C 43.95 H 7.35 N 14.71 Cl 18.57 Ni 15.24

Eine in Wasser kryoskopisch durchgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergibt einen Wert von 155, der für den Zerfall in 3 Ionen spricht.

Die Versuche, eine Komplexbildung des Bispidins mit Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} und Pd^{2+} zu erreichen, blieben ergebnislos. Bei Zugabe des Bispidins erhält man in diesen Fällen nur das Ausfallen der entsprechenden Metallhydroxyde.

Die Bestimmung der Stabilität des Kupfer- und Nickel-Komplexes erfolgte polarographisch nach der Methode von LAITINEN⁵⁾ mit Hilfe des Polarographs 54 der Firma Leybold.

Als Leitsalz wurde 0.1 *m* Kaliumnitrat verwendet. Zur Unterdrückung des Maximums waren die verwendeten Lösungen 0.01-proz. an Gelatine. Zum Vergleich wurden auch die Äthylendiamin-Komplexe mituntersucht. Die Konzentrationen der Metallsalze betragen $1.00 \cdot 10^{-3}$, die Konzentrationen an Äthylendiamin $6.83 \cdot 10^{-3}$, an Bispidin $7.14 \cdot 10^{-3}$. Es wurden Polarogramme für reine Metallsalzlösungen, für Metallsalz-Amin-Lösungen und zur Eichung für Metallsalz-Äthylendiamin-Lösungen aufgenommen. Die Konzentration an Amin betrug etwa 7 Mol Amin pro Mol Metallsalz. Die Auswertung der Polarogramme brachte folgende Halbstufenpotentiale:

Cu^{2+} — 0.056 V; —0.054 V

Cu en_2^{2+} — 0.496 V; —0.494 V; —0.497 V

Cu Bp_2^{2+} — 0.528 V; —0.522 V (letzterer Wert wurde bei geringerer Empfindlichkeit aufgenommen)

Ni^{2+} — 1.067

Ni en_2^{2+} wegen des Auftretens einer katalytischen Welle ist keine Bestimmung möglich

Ni Bp_2^{2+} — 1.429 V; —1.426 V (die Polarogramme zeigen ein Maximum, aus dem durch graphische Interpolation leicht das Halbstufenpotential erhalten wird).

Die Ausrechnung erfolgte nach folgender Formel:

$$E_K - E_M = 0.0296 \cdot \log K - 0.0296 \cdot z \cdot \log c_A$$

E_K = Halbstufenpotential der komplexgebundenen Metallionen

E_M = Halbstufenpotential der einfachen Metallionen

K = Konstante der Sekundärdissoziation

z = Anzahl der Liganden

c_A = Konzentration an überschüss. Amin.

Die Anzahl der Liganden beträgt 2, die Konzentration an überschüss. Amin $4.83 \cdot 10^{-3}$ bzw. $5.14 \cdot 10^{-3}$.

Aus obigen Werten errechnen sich folgende Konstanten:

Art des Komplexes	$E_K - E_M$	c_A	K
$[\text{Cu en}_2]^{2\oplus}$	-0.441 V	$4.83 \cdot 10^{-3}$	$2.96 \cdot 10^{-20}$
$[\text{CuBp}_2]^{2\oplus}$	-0.472 V	$5.14 \cdot 10^{-3}$	$2.96 \cdot 10^{-21}$
$[\text{NiBp}_2]^{2\oplus}$	-0.361 V	$5.14 \cdot 10^{-3}$	$1.66 \cdot 10^{-17}$

LATTINEN findet für den Kupfer-Äthylendiamin-Komplex $K = 1.9 \cdot 10^{-20}$.

GEORG WITTIG und GÜNTHER LEHMANN

IV. Mitteil. über neuartige Synthesen von Cyclopolyenen¹⁾

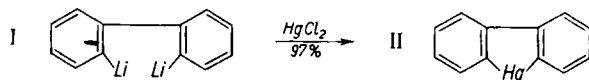
ÜBER DIE REAKTIONSWEISE VON 2,2'-DILITHIUM-DIPHENYL GEGENÜBER METALLCHLORIDEN; GLEICHZEITIG EIN BEITRAG ZUR SYNTHESE VON POLY-o-PHENYLENEN

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen
(Eingegangen am 5. Januar 1957)

Herrn Professor Dr. Burckhardt Helferich zu seinem 70. Geburtstag gewidmet

In Fortführung früherer Untersuchungen wurde 2,2'-Dilithium-diphenyl mit weiteren Metallchloriden umgesetzt. Während die Salze von Metallen mit abgeschlossener Elektronenkonfiguration stabile Derivate lieferten, konnten diese bei Einwirkung von $\text{Me}^{2\oplus}$ -Ionen mit unvollständig besetzten 3d-Niveaus nicht isoliert werden. Die vermutlich primär entstehenden Metall-Organika zerfielen in Metall und aromatische Kohlenwasserstoffe, die je nach dem eingesetzten Metallchlorid verschieden konstituiert sind. Besonderes Interesse bieten neben dem entstehenden Tetraphenylen die noch unbekanntenen Phenylen-homologen Hexaphenylen und Oktaphenylen, deren Strukturen festgelegt werden und deren Bildungsweise erörtert wird.

Die nahezu quantitativ sich vollziehende Umsetzung von 2,2'-Dilithium-diphenyl (I) mit Quecksilber(II)-chlorid zum Diphenylen-quecksilber (II)²⁾:



lud dazu ein, weitere heterocyclische Verbindungen mit Metallatomen als Ringgliedern darzustellen. Hierbei interessierte die Frage, wieweit die Valenzelektronen von Metallatomen dazu befähigt sind, quasiaromatische Fünfring-Systeme im Zusammenspiel mit den beteiligten π -Elektronen der beiden ankondensierten Benzolkerne zu erzeugen.

¹⁾ III. Mitteil.: G. WITTIG und W. STILZ, Liebigs Ann. Chem. **598**, 93 [1956].

²⁾ G. WITTIG und W. HERWIG, Chem. Ber. **87**, 1511 [1954].