

4. Umsetzung von I mit Brom in Eisessig/Methanol:

Darstellung von 4-Methoxy-4-phenyl-2,6-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2,5)-on-(1) (VI)

1.41 g (0.005 Mol) Phenol I werden in einem Gemisch von 20 ccm Eisessig und 20 ccm Methanol gelöst. Die Lösung wird in einer Eis/Kochsalz-Mischung auf -10° gekühlt und unter kräftigem Schütteln tropfenweise mit 1 g Brom versetzt. Die Tropfgeschwindigkeit wird so reguliert, daß die Innentemperatur nicht über -5° ansteigt. Auf Zugabe von Wasser zu der gelben Lösung scheidet sich ein gelbes Öl ab, das nach mehreren Std. im Eisschrank krist. erstarrt. Die braungelben Kristalle werden abgesaugt und aus niedrigsiedendem Petroläther umkristallisiert.

Dabei scheiden sich 2 Verbindungen ab, eine gelbliche und eine farblose, die, nachdem die üblichen Trennungsvorfahren nicht zum Ziele führten, durch Auslesen getrennt wurden. Die farblose Substanz wurde als *Phenol I* identifiziert. Die gelblichen Kristalle (VI) sind, nach 3 maligem Umkristallisieren aus Petroläther, ebenfalls farblos und schmelzen bei $70-72^{\circ}$. Ausb. 650 mg (42% d. Th.).

$C_{21}H_{28}O_2$ (312.4) Ber. C 80.73 H 9.03

Gef. C 80.75 H 8.95 Mol.-Gew. 298 (nach RAST in Camphen)

ERNST OTTO FISCHER und HERMANN P. HOFMANN

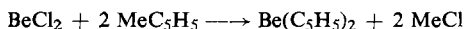
Über Aromatenkomplexe von Metallen, XXV¹⁾

Di-cyclopentadienyl-beryllium

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität München

(Eingegangen am 28. Oktober 1958)

Durch Umsetzung von Alkalicyclopentadienyl mit Berylliumchlorid in Di-äthyläther oder Benzol gemäß



wurde leichtflüchtiges, farbloses $Be(C_5H_5)_2$ erhalten. Die Darstellung in Tetrahydrofuran gelingt nicht. Die monomer lösliche, extrem hydrolysenempfindliche Verbindung weist im Gegensatz zu $Mg(C_5H_5)_2$ ein Dipolmoment auf.

Für die bis heute bekannten ungeladenen Metall-di-cyclopentadienyle des Typs $Me(C_5H_5)_2$ steht bei den Übergangselementen V, Cr, Fe, Co, Ni, Ru und Os eine dipollose, streng symmetrische Molekelgestalt, wie sie als „Doppelkegel“ bzw. „sandwich“-Struktur zuerst am $Fe(C_5H_5)_2$ erkannt wurde, fest. Für $Mn(C_5H_5)_2$ ist sie gleichfalls äußerst wahrscheinlich²⁾. Überraschenderweise fand sich auch für das im Gegensatz zu den vorgenannten kovalenten Metallorganyle im wesentlichen ionogen auf-

1) XXIV. Mittel.: E. O. FISCHER, K. ÖFFLE, H. ESSLER, W. FRÖHLICH, J. P. MORTENSEN und W. SEMMLINGER, Chem. Ber. 91, 2763 [1958].

2) E. WEISS und E. O. FISCHER, Z. Naturforsch. 10b, 58 [1955].

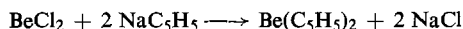
gebaute $Mg(C_5H_5)_2$ eine analoge Struktur³⁾. Bei zwei weiteren Metall-di-cyclopentadienylen von Hauptgruppenelementen, $Sn(C_5H_5)_2$ und $Pb(C_5H_5)_2$, wurden in Benzol hingegen Dipolmomente von 1.02 bzw. 1.63 Debye festgestellt⁴⁾.

Das Problem der Molekelgestalt und der Bindungsverhältnisse der Metallderivate des C_5H_5 -Ringes führte uns in letzter Zeit nun auch zur Darstellung und Untersuchung des bisher noch unbekanntenen Di-cyclopentadienyl-berylliums.

In Anlehnung an die vor einiger Zeit beschriebene Synthese des $Mg(C_5H_5)_2$ durch Überleiten von C_5H_6 über Magnesiumpulver⁵⁾ hatten wir zunächst eine entsprechende Umsetzung von Berylliummetall versucht. Wir konnten jedoch im Bereich von 150 bis 550° bei normalem wie auch vermindertem Druck mit gasförmigem C_5H_6 keinerlei flüchtig zu erwartendes $Be(C_5H_5)_2$ erhalten; Indium und Thallium reagierten bereits bei 400° in guter Ausbeute zu InC_5H_5 und TlC_5H_5 .

Wir griffen daher auf die Reaktion von Berylliumchlorid mit Alkalicyclopentadienyl zurück. In dem sonst so vorteilhaft anwendbaren Lösungsmittel Tetrahydrofuran blieb uns zunächst wiederum der Erfolg versagt. Es bildete sich darin bei Umsetzung von NaC_5H_5 mit $BeCl_2$ eine tiefgrüne Lösung, in welcher nach der Filtration neben überschüssigem NaC_5H_5 Beryllium, jedoch kein Halogen nachzuweisen war. Eine Sublimation des Rückstandes erbrachte kein $Be(C_5H_5)_2$.

Um die zu vermutende, wohl unter Anlagerung des Metalls ablaufende Spaltung des Ringäthers zu vermeiden, griffen wir auf Diäthyläther als Medium zurück. Schon beim Abziehen des diesmal hellgelblichen Lösungsmittels war eine sich verflüchtigende Berylliumverbindung zu beobachten. Der Rückstand ergab bei 25–60° im Hochvak. sublimierbare, farblose Kristalle, die auffällig an $Mg(C_5H_5)_2$ erinnerten. Sie erwiesen sich als hochempfindliches, nach



entstandenes $Be(C_5H_5)_2$. Äther war nicht komplex gebunden. Die Verbindung ließ sich späterhin auch aus $BeCl_2$ und KC_5H_5 in Benzol in einer praktisch völlig heterogenen Reaktion in allerdings geringerer Ausbeute gewinnen.

EIGENSCHAFTEN

$Be(C_5H_5)_2$ löst sich bei peinlichem Luftausschluß gut in Benzol, Diäthyläther und Petroläther. Aus letzterem läßt es sich durch Abkühlen auf –60° besonders vorteilhaft umkristallisieren. Man erhält dabei schöne weiße Nadeln. In einigen weiteren Solvenzen, wie CS_2 , CCl_4 , CH_2Cl_2 und Tetrahydrofuran, tritt hingegen langsam Zersetzung der zunächst klaren Lösungen unter Gelbfärbung ein. So erhält man z. B. aus Tetrahydrofuran nach 15 Min. beim Abziehen des Solvens und Sublimieren des Rückstandes noch unverändertes $Be(C_5H_5)_2$ in guter Ausbeute zurück. Über Nacht bildet sich hingegen ein gelbliches Gel, aus welchem dies nicht mehr gelingt. Damit erklärt sich auch das frühere Mißlingen von Darstellungsversuchen in Tetrahydrofuran.

³⁾ E. O. FISCHER, Z. Naturforsch. **9b**, 619 [1954]; E. WEISS und E. O. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **278**, 219 [1955]; F. A. COTTON und L. T. REYNOLDS, J. Amer. chem. Soc. **80**, 269 [1958].

⁴⁾ E. WEISS, Z. anorg. allg. Chem. **287**, 236 [1956].

⁵⁾ W. A. BARBER, J. inorg. nucl. Chem. **4**, 373 [1957].

Das selbst gegen Spuren von Luftsauerstoff extrem empfindliche Metallorganyl, (es überzieht sich an der Luft sofort mit einer Oxydschicht, die größere Kristalle einige Zeit schützt), wird von Wasser heftig zu $\text{Be}(\text{OH})_2$ und C_5H_6 zersetzt. Die dabei frei werdende Reaktionswärme bringt die Kristalle rasch zum Schmelzen. Sie bewegen sich dann ähnlich wie Natriummetall lebhaft auf der Wasseroberfläche umher, bis schließlich völlige Hydrolyse eingetreten ist.

Die auch durch Hochvakuumsublimation bereits bei $25-40^\circ$ sehr rein in farblosen Kristalldrüsen erhältliche, sehr leicht flüchtige Verbindung schmilzt unter N_2 bzw. im Hochvakuum bei $59-60^\circ$. Der extrapolierte Sdp. liegt bei 233° . Der Dampfdruck wird nach Messungen im Bereich von $110-190^\circ$ durch die Gleichung

$$\log p = 8.2242 - \frac{2671.9}{T}$$

wiedergegeben⁶⁾. Kryoskopische Messungen in Benzol ergaben einfaches Molekulargewicht.

Nach magnetischen Untersuchungen liegt der zu erwartende Diamagnetismus entsprechend molaren Suszeptibilitäten von

$$\chi_{\text{Mol}}^{291^\circ\text{K}} = (-107 \pm 4) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol} \quad \text{bzw.} \quad \chi_{\text{Mol}}^{190^\circ\text{K}} = (-99 \pm 4) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

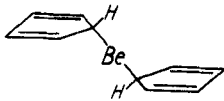
$$\text{und} \quad \chi_{\text{Mol}}^{77^\circ\text{K}} = (-86 \pm 4) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

vor.

Dipolmessungen in Benzol bewiesen im Gegensatz zu $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, für welches sich entsprechend dessen $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -analoger Molekelgestalt das Moment $\mu_{25^\circ} = 0 \pm 0.35$ Debye fand⁷⁾, eine erhebliche Unsymmetrie der Molekel. Es wurde das Moment $\mu_{25^\circ} = 2.46 \pm 0.06$ Debye gemessen. Da es noch denkbar erschien, daß ein Eingreifen von π -Elektronen des als Solvens an sich dipollosen Aromaten in freie p -Zustände des Metalls zur Aufzwingung des Dipolmomentes für $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ führen könnte⁸⁾, wurden auch Messungen in Cyclohexan ausgeführt. Das Moment fand sich mit $\mu_{25^\circ} = 2.24 \pm 0.09$ Debye noch nahezu innerhalb der Fehlergrenzen auch hier bestätigt⁷⁾. Es führt zu Überlegungen über die Molekelstruktur.

MOLEKELGESTALT UND BINDUNGSFRAGE

Zur weiteren Klärung wurde das IR-Spektrum von $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in KBr-Preßlingen aufgenommen. Es deutet durch das Vorhandensein mehrerer intensiver Banden im C=C-, Doppelbindungsbereich“ bei 1524, 1610, 1669, 1715 und 1733/cm darauf hin, daß die Molekelgestalt nicht mehr der hochsymmetrischen von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ oder auch $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ entspricht⁹⁾.



Eine rein metallorganisch herkömmliche Struktur im Sinne nebenstehender Formel, bei welcher eine gestreckte sp -Hybridisierung am Beryllium anzunehmen wäre, ist andererseits auf Grund des experimentell gefundenen Dipolmomentes bei der wohl resultierenden „*trans*“-Struktur auszuschließen. Bei einer solchen wären auch Asso-

6) Nach Untersuchungen von F. SCHERER.

7) Nach Messungen von S. SCHREINER.

8) Vgl. z. B. W. STROHMEIER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 58 [1956].

9) Nach Untersuchungen von H. P. FRITZ.

ziationseffekte zu erwarten, die sich bei der Mol.-Gewichtsbestimmung nicht bestätigt fanden.

Damit verbleibt als eine weitere Möglichkeit, daß nicht beide Ringe σ -gebunden und mit ausgeprägten C=C-Doppelbindungen vorliegen, sondern nur mehr einer, während der zweite zentrisch sitzt und über seine π -Elektronen das Metall bindet. Das Auftreten zweier C—H-Deformationsschwingungen bei 738 und 744/cm, also im Bereich derselben bei den übrigen Metallcyclopentadienylen, für welche zentrisch gebundene Ringe angenommen werden, stünde damit in guter Übereinstimmung. Doch bleibt auch noch die Vorstellung einer Art „geknickter“ Sandwich- bzw. Doppelkegelstruktur, wie sie für die gleichfalls Dipolmomente aufweisenden Metall-di-cyclopentadienyle $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ auf Grund des IR-Spektrums anzunehmen ist⁹⁾, zur Diskussion offen.

Zur Erklärung des überraschenden Unterschiedes gegenüber dem in der Molekülgestalt $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -analogen $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ möchten wir annehmen, daß sich das Fehlen besetzbarer *d*-Zustände bei der Be-Verbindung auswirkt. Während wir für $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit seiner vorwiegend ionogenen Struktur doch auch bereits kovalente Bindungsanteile im Sinne einer sp^3d^2 -Hybridisierung des Metalls annehmen möchten¹⁰⁾, welche zur Parallelstellung der Ringe führen, sind bei $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ solche auszuschließen. Die für Beryllium häufige sp^3 -Hybridisierung könnte hingegen bei der vor allem in Betracht zu ziehenden Molekülgestalt mit einem σ - und einem π -gebundenen Ring, welche auch ein Dipolmoment zur Folge haben müßte, resultieren. Für eine derartige vollkommene Besetzung der Metallschale spricht auch die Tatsache, daß keine stabilen Ätherate von $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ erhalten werden konnten.

Im Fortschreiten befindliche Untersuchungen über das bei Raumtemperatur bereits flüssige Di-methylcyclopentadienyl-beryllium, $\text{Be}(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_4)_2$, sollen weiteren Aufschluß erbringen.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für ein Stipendium für den einen von uns (H. P. H.) sowie dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für eine wertvolle Sachbeihilfe. Herr cand. phys. E. RIEGER, Physikal. Institut der Techn. Hochschule München, führte freundlicherweise die magnetischen Messungen durch.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung von $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$: In einem 1-l-Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Rückflußkühler, N_2 -Einleitung und Hg-Ventil versehen ist, werden unter N_2 in 750 ccm absol. Diäthyläther 7 g (ca. 0.3 Mol) unter Petroläther feingeschnittenes Na mit 35 ccm (26.4 g, 0.4 Mol) frisch dest. C_5H_6 bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Reaktion setzt nur langsam ein; später wird sie sehr lebhaft, weswegen zeitweises Kühlen mit Eis empfehlenswert ist. Nach 8—12 Stdn. hat sich im Kolben ein weißer, steifer Brei von NaC_5H_5 gebildet. Hierzu gibt man nun 12 g (0.15 Mol) wasserfreies, frisch sublimiertes BeCl_2 , welches vorher unter Kühlung in ca. 100 ccm absol. Diäthyläther gelöst worden ist. Man rührt die unter schwacher Wärmeentwicklung sofort dünnflüssig werdende gelbliche Reaktionsmischung ca. 3—4 Stdn. bei Raumtemperatur, zieht dann das Lösungsmittel an der Wasserstrahlpumpe ab und unterwirft den trockenen Rückstand der erschöpfenden Hochvakuumsublimation unter langsamer

¹⁰⁾ Vgl. hierzu J. W. LINNETT, Trans. Faraday Soc. 52, 904 [1956].

Steigerung der Temperatur von 25° bis auf 120°. Zur Feinreinigung wird die Substanz portionsweise mehrmals i. Hochvak. zwischen 25 und 45° resublimiert. Ausb. 15.5 g (74% d. Th.) $Be(C_5H_5)_2$.

$Be(C_5H_5)_2$ (139.2) Ber. C 86.28 H 7.24 Be 6.48 Gef. C 85.48 H 7.41 Be 6.10
Mol.-Gew. 134 (kryoskop. in Benzol)

Reaktion mit $FeCl_2$: Bei der Umsetzung von $Be(C_5H_5)_2$ mit $FeCl_2$ in Tetrahydrofuran nach der üblichen Methode¹¹⁾ wurden bei einem ca. 0.015 molaren Ansatz der Reaktionspartner nur 19% der theoretischen $Fe(C_5H_5)_2$ -Menge erhalten. Um das Mitreagieren des Lösungsmittels auszuschalten, wurde deshalb das Verfahren modifiziert. Aus 1.09 g (0.0066 Mol) wasserfreiem $FeCl_3$ und 0.224 g (0.004 Mol) Fe-Pulver wurde wie üblich in Tetrahydrofuran $FeCl_2$ dargestellt, dann das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand i. Vak. getrocknet, 50ccm absol. Diäthyläther zugegeben und schließlich mit 1.39 g (0.01 Mol) $Be(C_5H_5)_2$ umgesetzt. Nach anfänglich sehr lebhafter Reaktion wurde noch 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und schließlich das gebildete $Fe(C_5H_5)_2$ nach Entfernen des Lösungsmittels i. Hochvak. sublimiert. Ausb. 1.42 g (76% d. Th.).

¹¹⁾ G. WILKINSON, F. A. COTTON und J. M. BIRMINGHAM, J. inorg. nucl. Chem. 2, 95 [1956].

KARL W. ROSENMUND und GUSTAV KOSITZKE

Synthese hydroaromatischer Ketolactone

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Kiel

(Eingegangen am 31. Oktober 1958)

Es wird über die Synthese von Lactonen der Cyclohexandiol-(2.3)-, der Cyclohexanol-(2)-on-(3)- und der Cyclohexandion-(2.3)-essigsäure-(1) berichtet. Die sterischen Verhältnisse werden geklärt.

In einer Arbeit über die Darstellung von Enol-lactonen verschiedener 1.3-Diketone berichteten K. W. ROSENMUND, H. HERZBERG und H. SCHÜTT¹⁾ über eine Reaktion, die wegen ihrer Eigenart eine nähere Untersuchung rechtfertigt. Bei der Hydrierung des Enol-lactons der in 4-Stellung substituierten Cyclohexandion-(2.6)-essigsäure-(1) (I) mit einem Palladium/Bariumsulfat-Katalysator resultiert eine Mono-keto-cyclohexanessigsäure, d. h. eine der beiden Carbonylgruppen wird in eine CH_2 -Gruppe umgewandelt. Die genannten Autoren machten wahrscheinlich, daß es sich um eine hydrierende Spaltung des Enol-lactons unter Eliminierung der enolisierten Keto-Gruppe im Lactonring handelt, während die freie Keto-Gruppe erhalten bleibt. Zur Sicherung dessen und um zu prüfen, ob auch andere Ketolactone dieser Hydrierung zugänglich sind, untersuchten wir die Reaktion am Enol-lacton der Cyclohexandion-(2.3)-essigsäure-(1) (II)²⁾. Da diese noch nicht beschrieben ist, ihre Synthese jedoch u. E. zu interessanten Ergebnissen führt, möchten wir hier näher darauf eingehen.

¹⁾ Chem. Ber. 87, 1258 [1954].

²⁾ K. W. ROSENMUND, G. KOSITZKE und H. BACH, Chem. Ber. 92, 494 [1959], nachstehend.