

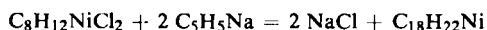
RUDOLF CRIEGEE und PETER LUDWIG

Die Reaktion von Tetramethyl-cyclobutadien-nickelchlorid mit Cyclopentadiennatrium¹⁾

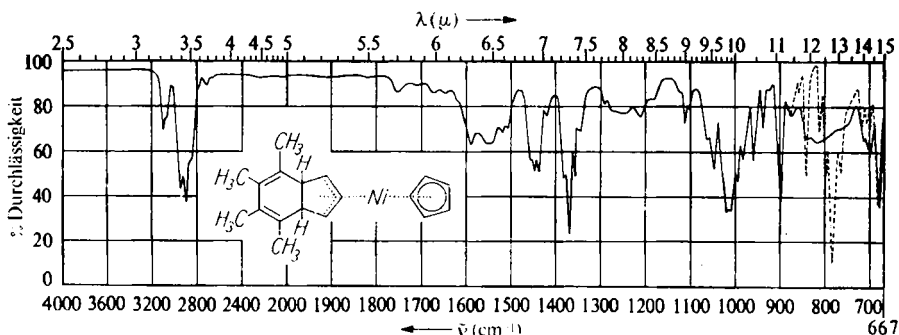
Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe
(Eingegangen am 24. Januar 1961)

Bei der genannten Reaktion entsteht ein neuer Komplex $C_{18}H_{22}Ni$, der bei der Säureersetzung außer Cyclopentadien ein Tetramethyl-dihydroinden (III), bei der Hydrierung Cyclopentan und Tetramethyl-hydrindan liefert. Es hat also am Nickel eine Synthese des Indensystems stattgefunden. Die Verbindung ist als gemischter π -Allyl-Aromaten-Komplex aufzufassen.

Bei Versuchen zum Ersetzen der beiden Chloratome im Tetramethyl-cyclobutadien-nickelchlorid (Ia)²⁾ durch andere Anionen ließen wir Cyclopentadiennatrium in Tetrahydrofuran auf Ia einwirken. Nach der Gleichung



entstand dabei in guter Ausbeute ein neuer Nickelkomplex der erwarteten Zusammensetzung. Die rote Verbindung läßt sich sublimieren, aus Pentan umkristallisieren und schmilzt bei 75°. Sie ist gut löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkoholen und unlöslich in Wasser. Im festen Zustand ist sie an der Luft einige Tage, unter Stickstoff im Kühlschrank unbeschränkt haltbar; ihre Lösungen müssen unter Luftabschluß behandelt werden.



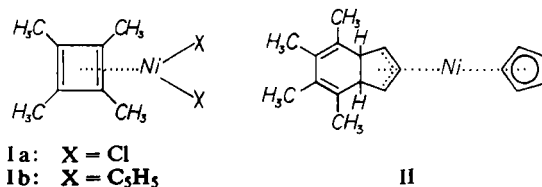
IR-Spektrum von $C_{18}H_{17}NiC_5H_5$ in CCl_4 (oberhalb von 11.2μ in KBr)

Im UV-Spektrum finden sich folgende Maxima in $m\mu$ (in Klammern $\log \epsilon$): 219 (4.3), 255 (4.25), 287 (4.2), 387 (2.8), 495 (2.1).

¹⁾ Vorgetragen beim „Festlichen Kolloquium“ zum 70. Geburtstag von W. TREIBS in Leipzig am 10. November 1960.

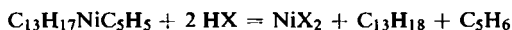
²⁾ R. CRIEGEE und G. SCHRÖDER, Liebigs Ann. Chem. 623, 1 [1959].

Der neue Komplex ist diamagnetisch³⁾. Bei der thermischen Zersetzung bildet sich in kleiner Menge Nickelocen ((C₅H₅)₂Ni). Trotzdem kann kein Tetramethyl-cyclobutadien-nickel mit 2 gebundenen Cyclopentadienylresten (Ib) vorliegen. Vielmehr muß der neuen Verbindung die im folgenden zu beweisende Konstitution II (C₁₃H₁₇NiC₅H₅) zukommen.



II läßt sich in Methanol hydrieren. Bricht man die Hydrierung nach Aufnahme von 2 Moll. Wasserstoff ab, so gewinnt man bei der Aufarbeitung einen Tetrahydro-Komplex C₁₃H₂₁NiC₅H₅ vom Schmp. 51° und fast gleichem Aussehen. Auch das Elektronenspektrum ist fast unverändert. Offenbar sind nur die beiden an der Komplexbildung unbeteiligten Doppelbindungen des Sechsrings hydriert worden. Führt man die Hydrierung zu Ende, so werden unter völliger Entfärbung insgesamt 6 Moll. Wasserstoff aufgenommen. Die Aufarbeitung ergab neben Cyclopentan, das gaschromatographisch nachgewiesen wurde, eine Fraktion vom Sdp._{0.4} 48°; diese ist gesättigt und gibt für die Formel C₁₃H₂₄ stimmende Werte. Nach der Gaschromatographie besteht die Substanz aus drei sehr ähnlichen Verbindungen im Verhältnis 4:80:16. Es dürften stereoisomere Tetramethyl-hydrindane vorliegen (s. u.).

Der neue Komplex wird durch Säuren zerstört. Bei der Behandlung mit *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol bei Raumtemperatur erfolgt innerhalb einer Stunde Farbumschlag nach Braungrün. Außer Cyclopentadien läßt sich aus den Reaktionsprodukten mit 60% Ausbeute ein Kohlenwasserstoff C₁₃H₁₈ vom Sdp._{0.25} 38° isolieren, der nach seinem Gaschromatogramm völlig einheitlich ist. Die Reaktion ist also nach folgender Gleichung verlaufen:



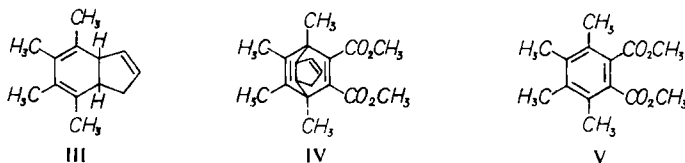
Bei dem Kohlenwasserstoff C₁₃H₁₈ handelt es sich um 4.5.6.7-Tetramethyl-8.9-dihydroinden (III)⁴⁾. Er nimmt bei der Hydrierung 3 Moll. Wasserstoff auf. Das Hydrierungsprodukt C₁₃H₂₄ ist sterisch nicht ganz einheitlich. 90% besitzen aber im Gaschromatogramm denselben R_F-Wert wie das Hauptprodukt der Hydrogenolyse des Komplexes (s. o.).

Von den 3 Doppelbindungen sind zwei konjugiert, wie aus dem UV-Spektrum (λ_{max} 248 mμ, log ε 3.88) hervorgeht. Mit Maleinsäureanhydrid und mit Tetracyanäthylen entstehen kristallisierte Addukte. Das Addukt mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (IV) zerfällt bei 300° in Cyclopentadien und 3.4.5.6-Tetramethylphthalsäure-dimethylester (V). Dieser wurde zum Vergleich aus 1.2.3.4-Tetramethyl-

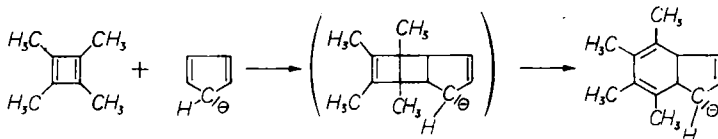
³⁾ Wir danken Herrn Prof. HIEBER und Herrn D. KRUCK, München, sehr für die Durchführung der magnetischen Messung.

⁴⁾ 8.9-Dihydroinden wurde von K. ALDER und F. H. FLOCK, Chem. Ber. 87, 1916 [1954], gewonnen.

butadien⁵⁾ und Acetylendicarbonsäure-dimethylester durch Diensynthese mit nachfolgender Dehydrierung synthetisiert.



Nach den Ergebnissen der Hydrogenolyse und der Säurezersetzung des Komplexes kann dieser also kein Tetramethyl-cyclobutadien mehr enthalten. Vielmehr muß dieses am Nickel mit einem Cyclopentadienylianion folgendermaßen reagiert haben:



Diese Synthese erinnert stark an diejenige des 1.2.3.4-Tetramethyl-naphthalins von W. HERWIG, W. METLESICS und H. ZEISS⁶⁾ aus $(C_6H_5)_3Cr(THF)_3$ (THF = Tetrahydrofuran) und Butin-(2). Die Autoren nehmen zur Erklärung die Verdrängung zweier THF-Moleküle am Zentralatom durch zwei Butinmoleküle an, die sich dann im Komplex zunächst zu Tetramethyl-cyclobutadien vereinigen, das schließlich mit einem Phenylrest das Naphthalin-system bildet.

Außerdem besteht Ähnlichkeit mit dem soeben publizierten Befund von M. DUBECK^{6a)}, nach welchem Nickelocen mit Acetylen-dicarbonsäureester in einer Art Diensynthese einen neuen, roten π -Cyclopentadienyl- π -homo-allyl-Komplex liefert.

In der neuen Verbindung liegt offenbar ein π -Allyl-Aromaten-Komplex des Nickels vor, wie er nach H. P. FRITZ⁷⁾ im $C_5H_7NiC_5H_5$ (das früher als $(C_5H_6)_2Ni$ formuliert wurde⁸⁾) vorhanden ist. Er dürfte als $C_{13}H_{17} \rightleftharpoons Ni \rightleftharpoons C_5H_5$ zu formulieren sein⁹⁾. π -Allylkomplexe von anderen Metallen wurden in den letzten Jahren von verschiedenen Seiten gewonnen¹⁰⁾.

Wir danken vor allem der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK sowie dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für großzügige Unterstützung.

⁵⁾ R. CRIGEE und K. NOLL, Liebigs Ann. Chem. **627**, 1 [1959].

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. **81**, 6203 [1959]. ^{6a)} J. Amer. chem. Soc. **82**, 6193 [1960].

⁷⁾ Chem. Ber. **94**, 1217 [1961].

⁸⁾ E. O. FISCHER und H. WERNER, Chem. Ber. **92**, 1423 [1957].

⁹⁾ Das unsubstituierte 8.9-Dihydroindolen ist übrigens von R. B. KING und F. G. A. STONE (J. Amer. chem. Soc. **82**, 4557 [1960]) komplex an Molybdän und Wolfram gebunden worden. Jedoch scheint hier ein anderer Komplextyp vorzuliegen.

¹⁰⁾ J. SMIDT und W. HAFNER, Angew. Chem. **71**, 284 [1959]; H. C. DEHM und J. C. W. CHIEN, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4429 [1960]; H. B. JONASSEN, R. I. STEARNS und J. KENT-TÄMAA, ebenda **80**, 2586 [1958]; F. R. HECK und D. S. BRESLOW, ebenda **82**, 4438 [1960]; H. D. KAESZ, R. B. KING und F. G. A. STONE, Z. Naturforsch. **15b**, 682 [1960].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

4.5.6.7-Tetramethyl-8.9-dihydroindenyl-cyclopentadienyl-nickel (II): In einen 1-l-Vierhalskolben, versehen mit Thermometer, Tropftrichter mit Druckausgleich, Dreivegehahn, Quecksilberventil und magnetischer Rührung, brachte man 200 ccm absol. Tetrahydrofuran und 14.8 g (0.64 Grammatom) kleine Natriumschnitzel. Unter reinem Stickstoff ließ man dann bei ständigem Rühren und Kühlen (Temp. 28°) 68 ccm (0.83 Mol) frisch destilliertes Cyclopentadien zutropfen.

Nach völliger Auflösung des Natriums ersetzte man (alles unter Stickstoff) den Tropftrichter durch ein Spezialzulaufgefäß nach THIELERT¹¹⁾, in dem sich eine Suspension von 76 g (0.32 Mol) *Komplex Ia* in 450 ccm Tetrahydrofuran befand. Man gab diese im Verlauf einer Stde. unter ständigem Rühren langsam in den Reaktionskolben, wobei die Temperatur unter 22° gehalten wurde. Man rührte noch eine weitere halbe Stde., bis eine herausgenommene Probe, die man mit Wasser und Petroläther schüttelte, die Wasserschicht ungefärbt ließ (*Komplex Ia* löst sich bei dieser Behandlung rot in der wäbr. Schicht).

Nun zog man unter Luftabschluß das Lösungsmittel i. Vak. möglichst schnell und vollständig ab (Badtemperatur unter 25°) und extrahierte — immer unter Stickstoff — den braunen Rückstand mehrmals mit Petroläther (Sdp. 30–50°), indem man das Lösungsmittel unter starkem Rühren zugab, den Niederschlag kurz absitzen ließ und die überstehende rote Lösung dekantierend durch eine Glasfritte saugte. Die vereinigten Extrakte wurden unter Stickstoff rasch auf 100 ccm eingengt. Beim langsamen Abkühlen auf –75° entstanden rote Kristallbrocken, die unter N₂ abgesaugt und i. Hochvak. getrocknet wurden. Rohausb. 77.5 g (81.6% d. Th.). Schmp. 72–74°.

Die Reinigung geschah durch Umkristallisieren aus Pentan und Sublimieren i. Hochvak. (0.01 Torr, Bad 60°). Rote, zusammengewachsene Prismen, Schmp. 74.5–75°.

C₁₈H₂₂Ni (297.0) Ber. C 72.78 H 7.47

Gef. C 72.71 H 7.50 Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 285.5

Die Substanz läßt sich auch aus Methanol kristallisieren.

Thermische Zersetzung von II: Im Hochvakuum begann die therm. Zersetzung bei etwa 140°. Aus 3 g Subst. konnten 100 mg grünes Sublimat gewonnen und als Nickelocen identifiziert werden. Daneben entstand ein viskoses tiefdunkelrotes Öl; in der Kühlfalle fand sich etwas durch Gaschromatographie identifizierbares Cyclopentadien.

Partielle Hydrierung von II: 17.8 g II in 300 ccm Methanol wurden bei Gegenwart von 0.42 g PtO₂ hydriert. Nach 16.5 Stdn. waren 90% der für 2 Moll. berechneten Menge Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator kristallisierten bei –30° 12.9 g (71.5% d. Th.) 4.5.6.7-Tetramethyl-4.5.6.7.8.9-hexahydroindenyl-cyclopentadienyl-nickel aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol mit nachfolgender Sublimation (0.01 Torr, 35° Bad) rote Kristalle, Schmp. 51–51.5°.

C₁₈H₂₆Ni (301.1) Ber. C 71.80 H 8.70 Gef. C 72.14 H 8.63

Die Substanz ist auch in festem Zustand an der Luft nur kurze Zeit haltbar. Sie wird auch durch Säuren zersetzt und liefert bei der weiteren Hydrierung über Pd auf Kohle dieselben Produkte wie die Totalhydrierung von II (s. u.). Das UV-Spektrum ist nahezu identisch mit dem von II, während das IR-Spektrum, vor allem im langwelligen Bereich, starke Unterschiede zeigt.

¹¹⁾ Normag AG, Hofheim a. T.

Totalhydrierung von II: 12.78 g II in 200 ccm Methanol wurden bei Gegenwart von 3.0 g 5-proz. Palladium-Kohle hydriert, bis die Reaktion nach Aufnahme von 6.2 Moll. Wasserstoff zum Stillstand kam. Die nun farblose Lösung wurde durch Zentrifugieren vom Katalysator und dem entstandenen Nickel befreit. Die Hauptmenge des Methanols wurde an einer Kolonne abdestilliert. In den ersten Anteilen des Destillats konnte Cyclopentan gaschromatographisch nachgewiesen werden. Der Destillationsrückstand wurde in Pentan aufgenommen, zur Entfernung von Methanol mehrmals mit Wasser geschüttelt, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Die durch Schäumen erschwerte Vakuumdestillation lieferte 5.1 g (66% d. Th.) an 4.5.6.7-Tetramethyl-hydrindan vom Sdp._{0.4} 48°, n_D^{20} 1.4683.

$C_{13}H_{24}$ (180.3) Ber. C 86.60 H 13.42 Gef. C 86.51 H 13.56

Die Substanz besteht nach dem Gaschromatogramm aus 3 Komponenten im Verhältnis 4:80:16. Sie ist gegen Tetranitromethan gesättigt.

Reaktion von II mit p-Toluolsulfonsäure: 5.94 g (20 mMol) Komplex II in 10 ccm absol. Benzol wurden unter Stickstoff und unter Rühren mit 8.36 g (44 mMol) wasserfreier p-Toluolsulfonsäure versetzt. Die rote Lösung erwärmte sich dabei bis auf 40° (bei größeren Ansätzen muß gekühlt werden) und färbte sich braungrün. Nach 1 Stde. wurden 10 ccm Pentan, 20 ccm verd. Essigsäure und soviel Wasser zugegeben, daß zwei klare Phasen entstanden. Die schwach gelbe organische Schicht wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das nun abdestillierte Pentan enthielt nach dem Gaschromatogramm 0.45 g (34.5%) Cyclopentadien. Die Destillation des Rückstandes lieferte 2.1 g (66%) 4.5.6.7-Tetramethyl-8.9-dihydroindan (III) vom Sdp._{0.25} 37–38°. Nach nochmaliger Hochvakuumdestillation (Sdp._{0.03} 20°) war die Subst. völlig farblos und gaschromatographisch einheitlich; n_D^{20} 1.5146.

$C_{13}H_{18}$ (174.3) Ber. C 89.59 H 10.41 Gef. C 89.67 H 10.23

Im IR-Spektrum finden sich zwei Banden bei 6.0 μ (1666/cm) und 6.2 μ (1615/cm) für nichtkonjugierte bzw. konjugierte Doppelbindungen. Im UV ist λ_{max} 248 m μ (log ϵ 3.88).

Maleinsäure-Addukt: Aus den Komponenten in Benzol bei 80°. Schmp. (aus Methylenchlorid/Pentan) 138°.

$C_{17}H_{20}O_3$ (272.3) Ber. C 74.94 H 7.40 Gef. C 74.42 H 7.60

Addukt mit Tetracyanäthylen: Aus den Komponenten in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur. Schmp. (aus Methylenchlorid/Pentan) um 200° (Zers. und Rotfärbung).

$C_{19}H_{18}N_4$ (302.4) Ber. C 75.46 H 6.00 N 18.53 Gef. C 74.94 H 6.30 N 18.59

Addukt mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (IV): 2.92 g III in 3 ccm Methanol wurden tropfenweise mit 2.28 g des Esters versetzt. Die Temperatur wurde zwischen 40 und 60° gehalten. Nach 2 Stdn. wurden durch starke Kühlung 3.56 g (69% d. Th.) IV erhalten. Schmp. (aus Methanol/Wasser, dann Sublimation bei 0.005 Torr und 80° Badtemperatur) 55–56°.

$C_{19}H_{24}O_4$ (316.4) Ber. C 72.12 H 7.65 O 20.23 Gef. C 71.61 H 7.84 O 20.7

Thermische Zersetzung von IV: Ein langhalsiges Kölbchen war mit einem auf 42° gehaltenen Kühlfinger sowie mit Gas-ein- und -austrittsstutzen versehen; dieser führte zu einer auf –75° gekühlten Falle. Man erhitzte nun mit einem Metallbad 2.0 g IV im langsamen Stickstoffstrom auf 300–350°. In der Falle kondensierten sich 150 mg (36% d. Th.) Cyclopentadien, das durch Gaschromatographie sowie durch sein Addukt mit Maleinsäureanhydrid identifiziert wurde. Am Kühlfinger und im Verbindungsrohr zur Kühlfalle fanden sich 700 mg (44.3% d. Th.) 3.4.5.6-Tetramethyl-phthalsäure-dimethylester (V), Schmp. (aus Cyclohexan) 127–127.5°.

$C_{14}H_{18}O_4$ (250.2) Ber. C 67.18 H 7.25 O 25.57 Gef. C 67.41 H 7.41 O 25.3

Synthese von V: 6.61 g (60 mMol) *cis,cis*-Tetramethyl-butadien⁵⁾ wurden mit 7.11 g (50 mMol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester 9 Stdn. auf 100° erwärmt. Die Destillation lieferte 11.6 g (92% d. Th.) 3.4.5.6-Tetramethyl-3.6-dihydro-phthalsäure-dimethylester vom Sdp._{0.03} 90.–93°, n_D^{20} 1.4894. 5.0 g davon wurden mit 3.0 g 5-proz. Palladium-Kohle unter Stickstoff 14 Stdn. auf 220° erhitzt. Nach dem Erkalten lieferte das Auskochen mit Cyclohexan 2.0 g (40% d. Th.) farblose Nadelchen vom Schmp. 127.5°. Die Identität mit dem im vorigen Versuch gewonnenen *V* wurde durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum bewiesen.

ALFRED GINSBERG und JOACHIM GOERDELER

Über 1.2.4-Thiodiazole, XIV¹⁾

Thiodiazol-3- und 5-diazoniumsalze²⁾

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 25. Januar 1961)

Thiodiazol-3- und -5-diazoniumsalze wurden nach vier Methoden dargestellt und in wasserfreiem Medium umgesetzt. Mit Alkoholen entstanden Diazoäther; mit Aminen Triazene (mit Anilin daneben oder ausschließlich Aminoazoverbindung); mit Thioharnstoff Azoisothiuroniumsalz; mit Thioäther Dialkylaryl-sulfoniumsalz; mit Halogenionen mit oder ohne Katalysator Halogenthiodiazole. Thermische Zersetzung der Tetrafluoroborate lieferte 3- und 5-Fluorthiodiazole. — Die z. T. neuartigen Reaktionen belegen erneut die ungewöhnliche Reaktionsfähigkeit dieser Diazoniumverbindungen.

In früheren Veröffentlichungen^{3,4)} war die Diazotierbarkeit von 3- und 5-Amino-1.2.4-thiodiazolen festgestellt worden, auch wurden Hinweise gegeben auf die ungewöhnlich hohe Reaktivität der Thiodiazol-5-diazoniumsalze⁵⁾ und ihren leichten Übergang in Nitrosamine⁶⁾. Beides gab Veranlassung, diese Verbindungen in Substanz herzustellen und mit ihnen außerhalb des üblichen wäßrigen Mediums Versuche anzustellen.

1. DARSTELLUNG

Hierfür wählten wir die umseitigen vier Verfahren:

Allen Wegen ist gemeinsam das Vermeiden oder die Einschränkung von nucleophilen Agentien (Wasser, Alkohol, Halogenionen) und das Anstreben schwerlöslicher Salze mit inaktiven Anionen. Gegenüber den konventionellen Verfahren fällt

1) XIII. Mittell.: J. GOERDELER und M. BUDNOWSKI, Chem. Ber. 94, 1682 [1961].

2) Auszug aus der Dissertat. A. GINSBERG, Univ. Bonn 1957.

3) J. GOERDELER, Chem. Ber. 87, 57 [1954].

4) J. GOERDELER und A. FINCKE, Chem. Ber. 89, 1033 [1956].

5) J. GOERDELER und H. HAUBRICH, Chem. Ber. 93, 397 [1960].

6) J. GOERDELER und K. DESELAERS, Chem. Ber. 91, 1025 [1958].