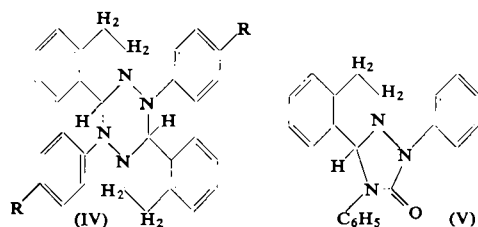


R	R'	R''	% Ausb.
H	H	H	88
H	CH ₃	H	79
H	CCl ₃	H	84
NO ₂	CCl ₃	H	99
H	C ₆ H ₅	H	93
H	C ₆ H ₄ p-OCH ₃	H	92
H	C ₆ H ₄ o-Cl	H	90
H	C ₆ H ₄ p-Cl	H	92
H	C ₆ H ₄ p-NO ₂	H	84
H	2-Pyridyl	H	98
H	4-Pyridyl	H	87
H	2-Furyl	H	85
H	COOC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	88
NO ₂	COOC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	98
H	COOC ₂ H ₅	H	93
NO ₂	COOC ₂ H ₅	H	100

Tabelle 1. Dargestellte 1.3.4-Ox Diazolidine

gibt sich auch durch Thermochromie zu erkennen; beim Erwärmen in inerten Lösungsmitteln tritt die für I charakteristische rotbraune bis tiefrote Farbe auf. Vor allem die Addukte mit R = NO₂ sind so labil, daß ihre Reindarstellung nur in Ausnahmefällen gelang. Diese Befunde lehren, daß 1.3-Dipolare Additionen grundsätzlich reversibel sind.



Soweit nicht R' und R'' zusätzliche Carbonyl-Funktionen enthalten, sind die IR-Spektren von III frei von Carbonyl-Banden. Das Ox Diazolidin III (R = R' = R'' = H) wurde mit LiAlH₄ zum 2-(Phenyl-methyl-amino)-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin (95 %) reduziert, das unabhängig synthetisiert wurde.

Eingegangen am 24. März 1962 [Z 245]

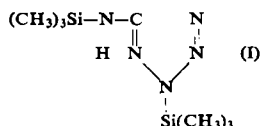
[1] R. Huisgen, R. Grashey, P. Laur u. H. Leittermann, Angew. Chem. 72, 416 (1960); R. Huisgen, Naturwiss. Rundschau 14, 43 (1961); R. Huisgen, Proc. chem. Soc. (London) 1961, 357.

Darstellung von Trimethyl-silylazid

Von Prof. Dr. L. Birkofer, Dr. A. Ritter und Dipl.-Chem. P. Richter [1]

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

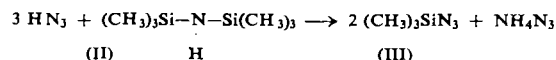
Durch Thermolyse des 1 N-Trimethylsilyl-amino-N-trimethylsilyl-tetrazols (I)



welches wir aus 1-Amino-tetrazol durch Kochen mit Hexamethyldisilazan, (CH₃)₃Si-NH-Si(CH₃)₃ (II), in 60 % Ausbeute als weiße, in Prismen kristallisierende Verbindung erhalten konnten (Fp 69–70 °C), gelang es erstmals, ein Derivat der Stickstoffwasserstoffsäure mit einem siliciumorganischen Rest, das Trimethylsilylazid (CH₃)₃SiN₃ (III), zu synthetisieren. III ist eine wasserklare, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit (Kp₇₆₀ 92–93 °C).

Nach unseren bisherigen Erfahrungen ist das Produkt thermisch bemerkenswert stabil, was uns ein Hinweis auf eine rein organischen Aziden gegenüber erhöhte Mesomerie-stabilisierung zu sein scheint.

Ein Versuch, III aus wasserfreier Stickstoffwasserstoffsäure und II zu synthetisieren



führte in 62 % Ausbeute zu dem gewünschten Produkt, welches mit dem durch Thermolyse von I entstandenen völlig identisch war.

Die Thermolyse von I liefert neben III das von J. Pump und U. Wannagat [2] als auch von uns [3] beschriebene Bis-(trimethylsilyl)-carbodiimid (CH₃)₃Si-N=C=N-Si(CH₃)₃.

Eingegangen am 23. März 1962 [Z 244]

[1] 14. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; 13. Mitteil.: L. Birkofer, A. Ritter u. P. Richter, Tetrahedron Letters, im Druck.

[2] Angew. Chem. 74, 117 (1962).

[3] L. Birkofer, A. Ritter u. P. Richter, Tetrahedron Letters, im Druck.

Darstellung und Eigenschaften von Trisilylarsin

Von Dr. E. Amberger und H. Boeters

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Bei der Umsetzung von Monobromsilan mit Kaliumarsensdihydrid im Molverhältnis 1:1 bildet sich in 48-proz. Ausbeute Trisilylarsin:



Dazu werden die Reaktionspartner zusammen mit dem zunächst eingefrorenen Reaktionsmedium Dimethyläther langsam erwärmt. Die Reaktion beginnt bei –122 °C; sie ist bei –38 °C (nach 2 h) beendet. Arsin, Äther und nicht umgesetztes Silylbromid werden durch Hochvakuumdestillation vom Trisilylarsin abgetrennt.

Trisilylarsin ist bei Raumtemperatur eine farblose, an der Luft brennende Flüssigkeit. Im Bereich von –15 °C bis +14 °C gilt die Dampfdruckgleichung:

$$\log p [\text{Torr}] = -(2142,6/T) + 8,333.$$

Die molekulare Verdampfungsenthalpie beträgt 9798 [cal/Mol], der extrapolierte Siedepunkt 120 °C. As(SiH₃)₃ zeigt ein dem P(SiH₃)₃ [1] analoges IR-Absorptionsspektrum mit Banden bei 2165, 930, 874, 598, 546 und 456 [cm⁻¹].

Eingegangen am 24. März 1962 [Z 246]

[1] E. Amberger u. H. Boeters, Angew. Chem. 74, 32 (1962). Berichtigung einer IR-Bande des P(SiH₃)₃: 941 statt 1159 cm⁻¹.

C-Acylierung von Phosphin-alkylenen

Von Priv.-Doz. Dr. H. J. Bestmann

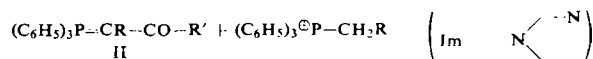
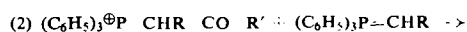
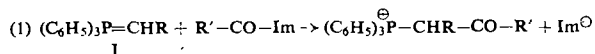
Organisch-chemisches Institut der T.H. München

sowie

Dipl.-Chem. N. Sommer und Prof. Dr. Dr. H. A. Staab

Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

Unabhängig voneinander wurde in München und Heidelberg gefunden, daß sich Triphenylphosphin-alkylene (I, R = H oder Alkyl) mit Imidazoliden bei Raumtemperatur in Benzol oder Benzol/Tetrahydrofuran in sehr guten Ausbeuten C-acylieren lassen. Die Umsetzung von I mit Imidazoliden erfordert das Molverhältnis 2:1; das zweite Mol I dient bei der „Umylidierung“ (2) als Protonacceptor [1] und bildet das entspr. Phosphoniumbromid, wenn die Umsetzung wie üblich in Gegenwart von LiBr erfolgt (gleichzeitig entsteht dabei Imidazol-lithium, das sich durch Reaktion mit Äthylbromid zu N-Äthylimidazol nachweisen ließ).



Beispiel: Triphenylphosphin- α -benzoylmethylen (II, R = H; R' = C₆H₅): Zu einer I-Lösung, die aus 2,14 g (6 mMol) Triphenylmethylenphosphonium-bromid in 150 ml Benzol mit 6 mMol einer eingestellten (~ 1 n) ätherischen Phenyllithium-Lösung hergestellt wird, werden bei Raumtemperatur 0,52 g (3 mMol) N-Benzoyl-imidazol in 50 ml Benzol eingetropft. Die übliche Aufarbeitung ergibt 1,13 g (99 %) II, Fp 181 bis 185 °C (Lit. 181 °C); Fp nach Umkristallisation aus Aceton 186–187 °C.

Eingegangen am 30. März 1962 [Z 247]

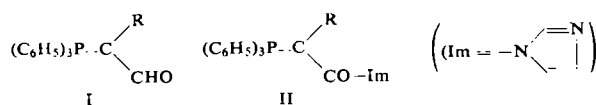
[1] S. a. H. J. Bestmann, Chem. Ber. 95, 58 (1962).

Triphenylphosphin- α -formylalkylene und Triphenylphosphin-alkylen- α -carbonsäure-imidazolide

Von Prof. Dr. Dr. H. A. Staab und Dipl.-Chem. N. Sommer
Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

Analog der vorstehend [1] beschriebenen C-Acylierung von Phosphinalkylenen lassen sich mit N-Formylimidazol [2] die α -Formyl-Derivate (I) erhalten, z. B. Triphenylphosphin- α -

formylmethylen (I, R = H) in 81 % Ausbeute; bei der Wittig-Reaktion ergeben diese Verbindungen α,β -ungesättigte Aldehyde [3], bei der Hydrolyse entstehen die Aldehyde R-CH₂-CHO.



Mit N,N'-Carbonyl-di-imidazol [4] entstehen bei Raumtemperatur Triphenylphosphin-alkylen- α -carbonsäureimidazolide (II, R = H: Fp 184–186 °C, 81 % Ausbeute; II, R = CH₃: Fp 172–175 °C, 60 % Ausbeute). Hydrolyse dieser Verbindungen ergibt die betreffenden Carbonsäuren R-CH₂-COOH in guten Ausbeuten; die Wittig-Reaktion mit II führt trotz verschärfter Reaktionsbedingungen in nur mäßiger Ausbeute über die α,β -ungesättigten Carbonsäureimidazolide zu α,β -ungesättigten Carbonsäuren.

Eingegangen am 30. März 1962 [Z 248]

[1] H. J. Bestmann, N. Sommer u. H. A. Staab, Angew. Chem. 74, 293 (1962) (vorstehend).

[2] H. A. Staab u. B. Polenski, Liebigs Ann. Chem. (im Druck).

[3] Vgl. S. Trippett u. M. Walker, J. chem. Soc. (London) 1961, 1266.

[4] H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. 609, 75 (1957).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Symposium über Koordinationsverbindungen

Schweizerische Chemische Gesellschaft, am 17. Februar 1962 in Bern

Struktur und Lichtabsorption des Hydroxyds der Halogenide und Hydroxydhalogenide des Kobalts

A. Ludi, H. R. Oswald und W. Feitknecht, Bern

Bekanntlich bestehen die Spektren der Übergangsmetallkomplexe aus zwei Gebieten. Die Absorption zwischen 400 und 2000 m μ rührt von Elektronenübergängen innerhalb der d-Schale des Zentralatoms her. Die Übergänge zwischen Ligand und Zentralatom (*charge transfer*) bewirken Absorptionen unterhalb 400 m μ .

Vortr. messen die Reflexionsspektren der festen Kobalt(II)-Halogenide, Hydroxyhalogenide und des Hydroxyds. In diesen ist das Kation jeweils von 6 Liganden umgeben; H₂O, Halogen, OH⁻ und Halogen oder nur OH⁻. Die Absorptionsbanden entsprechen im allgemeinen den Aussagen der Ligandfeldtheorie mit folgender Reihe zunehmenden Ligandfeldes: J⁻, Br⁻, Cl⁻, F⁻, OH⁻, OH₂. Nur bei starker Verzerrung des Koordinationsoktaeders (Hydroxydhalogenide) wirkt sich diese im Auftreten neuer Absorptionsbanden aus. Bei den entsprechenden Nickel- und Kupferverbindungen sind die Plätze von OH⁻ und OH₂ in der spektrochemischen Serie vertauscht.

Kristallstruktur der β -Form des Zinkhydroxyd-(2,4)-dinitrophenolats

W. Nowacki, H. Bürki und S. Locchi, Bern

Die Verbindung hat die Zusammensetzung:

Zn(DnPh)_{0,32}(OH, H₂O)_{2,347} (DnPh = Dinitrophenolat).

Von den Röntgenaufnahmen an Einkristallen wurden ca. 2000 Reflexe ausgewertet, womit die Struktur geklärt werden

konnte. Es handelt sich um eine einschichtige Gitterstruktur vom C₆-Typ, welche rhomboedrisch verzerrt ist. Pro Elementarzelle sind 13 Formeleinheiten notwendig: Zn₉(OH)₂₂Zn₄(OH, H₂O)₈(DnPh)₄. Die 9 Zinkatome einer Schicht sind oktaedrisch von 22 Hydroxylionen umgeben, welche zwei parallelen Schichten mit je 11 Ionen angehören. Außerhalb dieser Hydroxylschichten befinden sich noch 4 tetraedrisch von Sauerstoff umgebene Zinkatome, welche teilweise Phenolatsauerstoffe sind. Die Dinitrophenolat-Gerüste liegen außerhalb der tetraedrisch umgebenen Zinkatome. Die Farbe der Kristalle stammt vom Dinitrophenolat-Ion her.

Struktur des Nickelkomplexes des 1.2.3.4-Tetramethyl-cyclobutadiens

H. Ch. Mez und J. D. Dunitz, Zürich

Die Existenzfähigkeit von Cyclobutadien innerhalb von Metallkomplexen wurde 1954 von Orgel und Longuet-Higgins auf Grund einer stark vereinfachten Form der Molekülorbital-Theorie vorausgesagt und 1959 von Criegee gefunden. Es handelt sich um die erste röntgenographisch gut und sicher aufgeklärte Cyclobutadien-Verbindung.

Die Auswertung der Röntgenaufnahmen mittels 2- und 3-dimensionaler Fourier-Analysen führt zu einer dimeren Struktur des NiCl₂·C₄(CH₃)₄. Die zwei Nickelatome sind dabei über zwei gemeinsame Chlor-Atome miteinander verbunden. Oberhalb, resp. unterhalb des Nickelatoms befindet sich je eine Cyclobutadien-Molekel. Die beiden 4-Ringe sind vollkommen planar, aber etwas drachenförmig verzerrt, und die 4 Methylgruppen treten aus sterischen Gründen um eine Kleinigkeit aus der Ringebene heraus.