

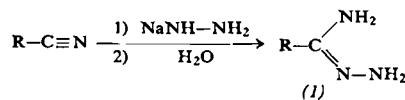
Synthese von Amidrazen aus Nitrilen und Natriumhydrazid

Von Doz. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. S. Spaude und Dipl.-Chem. Dieter Wolf

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Amidrazen (1) waren bisher verhältnismäßig schlecht zugänglich [1]. Dies spiegelt sich besonders darin, daß in der Reihe der Fettsäure-amidrazen offenbar nur das Acetamidazon [2] beschrieben ist.

Wir fanden nun, daß Amidrazen durch aufeinanderfolgende Einwirkung von Natriumhydrazid [3] (bei 0–20 °C unter N₂) und Wasser auf aliphatische und aromatische Nitrile bequem und in guter Ausbeute erhältlich sind.



Es wurden dargestellt (bereits beschriebene Verbindungen ohne Fp-Angabe): Acetamidazon (als Hydrochlorid; 63 %), Caprinsäure- (Fp = 82 °C; 87 %), Laurinsäure- (Fp = 86 °C; 85 %), Myristinsäure- (Fp = 91 °C; 100 %), Heptadecancarbonsäure- (Fp = 95 °C; 93 %), Stearinsäure- (Fp = 96 °C; 74 %) und Phenylessigsäure-amidrazen (ölig, Pikrat Fp = 151–153 °C; 78 %), Benzamidrazen (99 %), o-Hydroxybenzamidrazen [4] (Fp = 173 °C; 100 %), α -Naphthoësäure- (Fp = 121–123 °C; 57 %) und β -Naphthoësäure-amidrazen (88 %).

Entsprechende Synthesen mit Dinitrilen und Polynitrilen sowie von Fettsäure-amidrazenen ausgehende Synthesen heterocyclischer Verbindungen werden bearbeitet.

Eingegangen am 5. März 1963 [Z 459]

[1] Am besten hat sich die Darstellung aus Imidoäthern und Hydrazin bewährt. Vgl. A. Pinner, Liebigs Ann. Chem. 297, 221 (1897), sowie [2].

[2] W. Oberhummer, Mh. Chem. 63, 285 (1933).

[3] Vgl. Th. Kauffmann, Ch. Kosek u. D. Wolf, Chem. Ber. 95, 1540 (1962).

[4] H. Henkler, Dissertation, TH Darmstadt, 1962.

Bildung von 2-Oxazolidonen aus β -Jodurethanen Stereospezifische Synthese von cis- β -Aminoalkoholen [1]

Von Dr. C. Heathcock [2] und Prof. Dr. A. Hassner [3]

Department of Chemistry, University of Colorado, Boulder, Colorado (USA)

Jodisocyanat reagiert mit Olefinen (1) zu β -Jodisocyanaten, die mit Alkoholen β -Jodurethane bilden [1,4]. Aus cyclischen Olefinen entstehen trans-Addukte (2) [1,5], die sich in 2-Oxazolidone (3) überführen lassen.

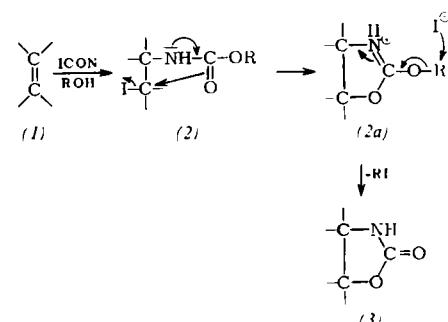


Tabelle 1 zeigt die bisherigen Ergebnisse. Die 2-Oxazolidone wurden aus den Urethanen durch Erhitzen auf 100 bis 190 °C (unverdünnt oder in einem bei der Erhitzungstemperatur siedenden Lösungsmittel) gewonnen. Daß gemäß (2) Inversion am jodierten C-Atom eintritt, zeigt die Bildung von cis-Cyclohexano[b]-2-oxazolidon [6] bei der Pyrolyse von Äthyl-trans-2-jodcyclohexan-carbamid. Bei allen Reaktionen wurden Alkyljodide in fast quantitativer Ausbeute als Nebenprodukte isoliert.

Tabelle 1. Bisher dargestellte 2-Oxazolidone

Olefin	2-Oxazolidon	Fp [°C]	Ausb. [%] [*
Δ ² -Cholesten	Cholestano[3β,2β-b]-	227	53
1,2-Dihydronaphthalin	cis-Tetralino[2,1-b]-	141	35
Inden	cis-Indano[2,1-b]-	160	61
Styrol	4-Phenyl-	136 [7]	81
Cyclohexen	cis-Cyclohexano[b]-	55 [6]	41

[*] Bezug auf eingesetztes Olefin. Die intermediately gebildeten β -Jodurethane wurden isoliert und gereinigt.

Die Hydrolyse der 2-Oxazolidone führt zu cis- β -Aminoalkoholen. Beispielsweise ergab die Hydrolyse des Cholestano-[3β,2β-b]-2-oxazolidons mit methanolischer Kalilauge mit 93 % Ausbeute 2β-Aminocholest-3-β-ol, Fp = 166 °C; N,O-Diacetyl-Derivat: Fp = 194 °C. Mit Basen reagieren β -Jodurethane (2) zu Äthyleniminen, deren Ring sich mit Säure unter Bildung von trans- β -Aminoalkoholen öffnen läßt [1]. Somit können cis- sowie trans- β -Aminoalkohole aus Olefinen stereospezifisch hergestellt werden.

Eingegangen am 5. Februar 1963 [Z 452]

[1] 2. Mitteilung über „Die Chemie der Urethane“. 1. Mitteilung: A. Hassner u. C. Heathcock, Tetrahedron Letters, im Druck.

[2] National Science Foundation Predoctoral Fellow.

[3] Der Verfasser dankt den U.S. National Institutes of Health für finanzielle Unterstützung (Grant CY - 4474).

[4] L. Birckenbach u. M. Lindhard, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1076 (1931); G. Drefahl u. K. Ponsold, Chem. Ber. 93, 519 (1960).

[5] R. Wittekind, J. Rosenau u. G. Poos, J. org. Chemistry 26, 444 (1951).

[6] M. Mousseron et al., Bull. Soc. chim. France 1953, 737.

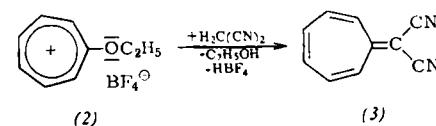
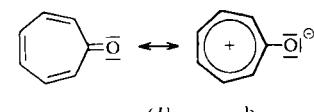
[7] M. S. Newman u. A. Kulner, J. Amer. chem. Soc. 73, 4199 (1951).

Neue Heptafulven-Derivate

Von Prof. Dr. K. Hafner, Dr. H. W. Riedel und Dipl.-Chem. M. Danielisz

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

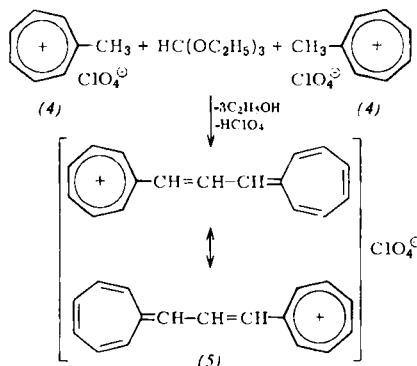
Wir fanden, daß die Reaktionsbereitschaft der Carbonylgruppe von (1) durch O-Alkylierung erhöht werden kann. (1) liefert mit Triäthylxonium-fluoroborat (1) quantitativ



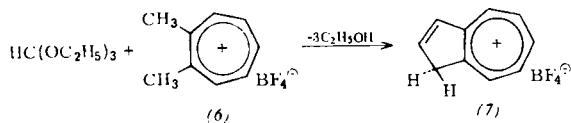
Äthoxy-tropyliumfluoroborat (2) (Fp = 40 °C), welches in Gegenwart von Basen mit Malodinitril glatt das thermisch stabile, orange 8,8-Dicyan-heptafulven (3) bildet (Fp =

200 °C; λ_{\max} 252 (3,98), 368 (4,26), 374 (4,27), 381 (4,27) m μ (lg e) in n-Hexan [2]. Auch andere reaktive Methylenverbindungen lassen sich so mit (2) zu Heptafulven-Derivaten umsetzen.

Heptafulven-Derivate gibt auch die Kondensation von methylierten Tropylium-Salzen mit Carbonsäureorthoestern oder deren Vinylogen in Essigsäureanhydrid [3]. Aus Methyl-tropylium-perchlorat (4) und Orthoameisensäureester ent-



steht das tiefblaue Heptafulven-polymethin-carbonium-perchlorat (5) (Zers.-P. > 200 °C; λ_{\max} 604 m μ (lg e 4,1) in Acetonitril), ein nichtbenzoides Isomeres der Diaryl-polymethin-carbonium-Salze [4]. Ähnliche Farbsalze entstehen aus (4) und Azulen-1-aldehyd (tiefblaue Kristalle, Zers.-P. > 150 °C; λ_{\max} 632 m μ (lg e 3,7) sowie p-Dimethylamino-benzaldehyd (tiefblaue Kristalle, Zers.-P. > 150 °C; λ_{\max} 657 m μ (lg e 3,76).



1,2-Dimethyl-tropylium-fluoroborat (6) reagiert mit Orthoameisensäureester in Essigsäureanhydrid unter Bildung des bekannten Azulenium-fluoroborats (7) [5].

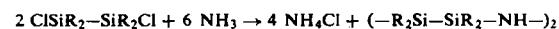
Eingegangen am 13. Februar 1963 [Z 448]

- [1] Vgl. H. Meerwein et al., Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961).
- [2] (3) wurde auf anderem Wege auch von T. Nozoe et al. dargestellt. (s. J. W. Cook: Progress in Organic Chemistry 5, S. 159, (1961)).
- [3] K. Hafner et al., Liebigs Ann. Chem. 624, 37 (1959); 650, 80 (1961); Angew. Chem. 71, 378 (1959).
- [4] K. Hafner u. H. Pelster, Angew. Chem. 73, 342 (1961).
- [5] K. Hafner et al., Liebigs Ann. Chem. 650, 62 (1961).

Tetrasilapiperazin, ein neues SiN-Ringsystem [1]

Von Prof. Dr. U. Wannagat und Dipl.-Ing. O. Brandstätter
Graz, Technische Hochschule,
Institut für Anorganische Chemie

Siliciumstickstoff-Vier-, Sechs- und Achtringe mit abwechselnden SiN-Einheiten sind schon länger bekannt [2–4]. Wir fanden nach der Darstellung eines Si_2N_4 -Ringes im $(-\text{R}_2\text{Si}-\text{NH}-\text{NH}-)_2$ und seinen Derivaten [5, 6] nun bei der Behandlung von 1,2-Dichlor-tetramethyl-disilan mit gasförmigem Ammoniak in Petrolätherlösung

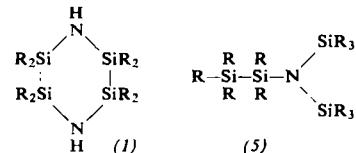


(R in der Folge stets = CH_3) im 2,3,5,6-Oktamethyl-1,4-diaza-2,3,5,6-tetrasila-cyclohexan (1) ($\text{Fp} = +1^\circ\text{C}$, $\text{Kp}_2 = 61^\circ\text{C}$, $\text{n}_D^{20} = 1,4760$, $\text{D}_4^{20} = 0,8458$) auch einen Si_4N_2 -Ring („Tetrasilapiperazin“).

Die Ammonolyse des Pentamethyl-chlordin-silans (2) führt glatt zum Bis-pentamethyl-disilanyl-amin ($\text{R}_3\text{SiSiR}_2\text{NH}$

(3), $\text{Kp}_{13} = 102\text{--}103^\circ\text{C}$, $\text{n}_D^{20} = 1,4609$, $\text{D}_4^{20} = 0,8154$, das mit $\text{NaNH}_2/\text{Benzol}$ unter NH_3 -Entwicklung in das N-metallierte, sehr feuchtigkeits- und auch lufotempfindliche $\text{NaN}(\text{Si}_2\text{R}_5)_2$ ($\text{Fp} = 58\text{--}62^\circ\text{C}$) übergeht. Dagegen setzt sich (2) mit Natrium-bis-trimethylsilyl-amid (4) zögernd und uneinheitlich um; aus den Reaktionsprodukten ließ sich annähernd reines (>90%) Pentamethyl-disilanyl-bis-trimethylsilyl-amin (5) ($\text{Kp}_{14} = 90\text{--}93^\circ\text{C}$, $\text{Fp} < -70^\circ\text{C}$, $\text{n}_D^{20} = 1,442$, $\text{D}_4^{20} = 0,822$) isolieren. Auch die analoge Reaktion von (4) mit Hexachlordin-silans konnte bisher nur zu einem Pentachlordin-silanyl-bis-trimethylsilyl-amin ($\text{Kp}_1 = 78\text{--}80^\circ\text{C}$) geführt werden, dem noch 20% des 1,2-Di-(bis-trimethylsilyl-amino)-tetra-chlordin-silans beigemischt waren.

Die IR-Spektren von (1) und (3) zeigen die charakteristischen, sehr starken Banden von $\nu_{as}\text{SiNSi}$ bei 925 bzw. 920 cm^{-1} wie auch von $\delta\text{-NH}$ bei 1141 bzw. 1172 cm^{-1} , wobei die normalerweise in Bis-silyl-aminen bei 1180 cm^{-1} liegende NH-Bande im (1)-Ring auffallend geschwächt erscheint; sie gleicht damit der $\delta\text{-NH}$ -Bande im planaren $(-\text{R}_2\text{Si}-\text{NH}-)_3$ -Ring (1159 cm^{-1}).



Eingegangen am 1. März 1963 [Z 458]

[1] 29. Mitt. über SiN-Verbindungen. 22. Mitt. Angew. Chem. 75, 95 (1963); 23.–24. Chem. Ber.; 25.–28. Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).

[2] H. Ernst, Dissertation, TH Aachen, 1958.

[3] W. Fink, Angew. Chem. 73, 736 (1961).

[4] S. D. Brewer u. C. P. Haber, J. Amer. chem. Soc. 70, 3888 (1948).

[5] U. Wannagat u. H. Niederprüm, Angew. Chem. 70, 745 (1958); Z. anorg. allg. Chem. 311, 270 (1961).

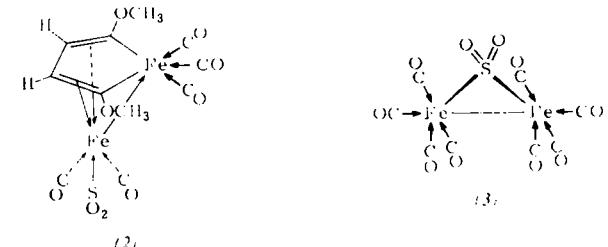
[6] M. V. George, D. Wittenberg u. H. Gilman, J. Amer. chem. Soc. 81, 361 (1959).

SO₂-substituierte Eisencarbonyle

Von Dr. E. H. Braye und Dr. W. Hübel

Union Carbide European Research Associates, Brüssel 18

Kohlenoxydliganden in Eisencarbonyl-Verbindungen lassen sich durch SO_2 substituieren. So entsteht bei eintägigem Belichten einer Lösung von 3 g 1,1,1-Tricarbonyl-2,5-dimethoxy-ferracyclopentadien- π -eisentrichcarbonyl (1) [1] in 100 ml siedendem Schwefelkohlenstoff mit UV-Licht (125 Watt-Lampe) eine orangefarbene Komplexverbindung (2) in 55% Ausbeute. (2) schmilzt unter Zersetzung bei $155\text{--}156^\circ\text{C}$ (aus CH_2Cl_2), ist in Äther unlöslich und wird durch THF oder Acetonitril zersetzt. Die Analyse zeigt, daß in (2) eine CO-Gruppe des Ausgangskomplexes durch SO_2 ersetzt ist. In Analogie zu $\text{Fe}_2(\text{CO})_9\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ [2] wird angenommen, daß die Substitution an der π -gebundenen $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe stattfand.



Dieisen-enneacarbonyl, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, ergibt mit Schwefelkohlenstoff schon ohne Belichten die gelbgefärbte Verbindung $\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{SO}_2$ (3). Die Umsetzung läuft sowohl in Petroläther durch Einleiten von SO_2 ab (Ausb. ca. 18%) als auch in flüssigem SO_2 bei -10°C oder im Druckrohr bei 20°C