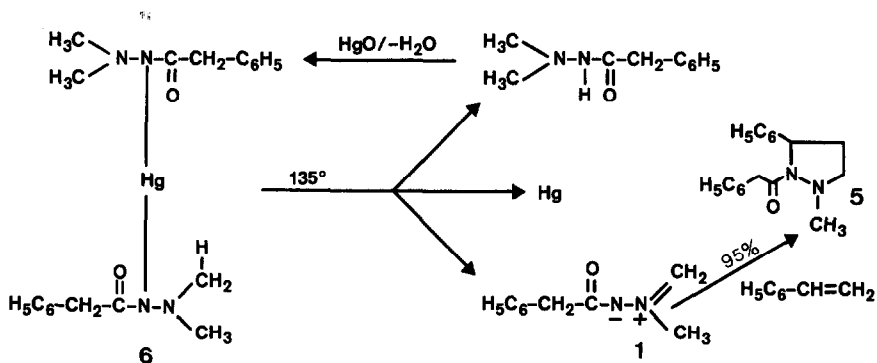
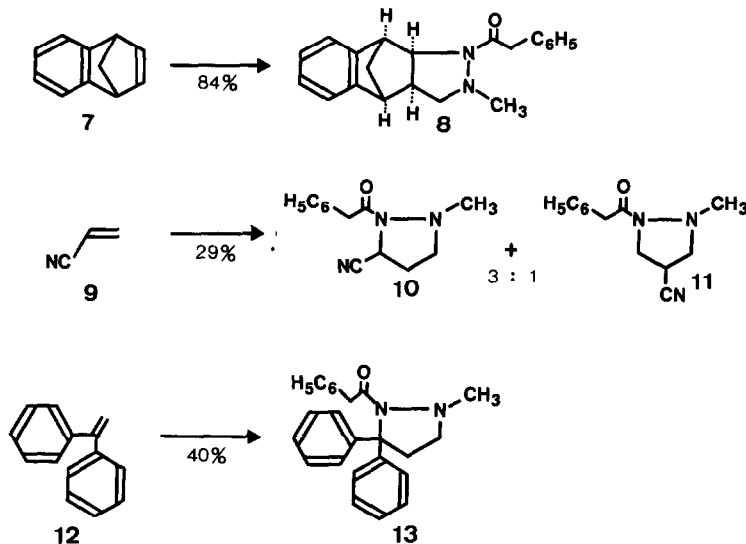


Mit dieser Hypothese in Uebereinstimmung ergab die Oxidation von 10 mMol N,N-Dimethyl-N'-phenacetylhydrazin mit 11,5 mMol Bleitetraacetat in einem Gemisch von 10 ml Styrol und 20 ml Methylenchlorid bei 25°/20 Std das erwartete Addukt **5** ⁽¹⁾ (15% Ausbeute). Dagegen führte die Umsetzung von 140 g N,N-Dimethyl-N'-phenacetylhydrazin mit 190 g Quecksilberoxid bei 25°/16 Std in 1,6 l Methanol nicht zu Folgeprodukten des Dipols **1**, sondern nach Filtration des Reaktionsgemisches und Kristallisation des eingedampften Filtrates aus Methanol/Aether zu einer Verbindung C₂₀H₂₆HgN₄O₂, (Smp 129-130°/Zers., IR(CH₂Cl₂): kein NH, 1585 cm⁻¹). Das NMR-spektrum (CDCl₃) des Produktes zeigt ein Singulett bei δ=2,52 (4 CH₃), ein Singulett bei δ=3,87 (2 CH₂) und einen Signalhaufen von δ=7,1 bis δ=7,5 ppm (10 aromatische H). Das Signal bei δ=2,52 ppm ist von zwei Satelliten flankiert mit je 10% der Gesamtintensität, was eine Kopplung der Methylprotonen mit ¹⁹⁹Hg von J=16,5 Hz anzeigt ⁽⁶⁾. Diese Daten sind im Einklang ⁽⁷⁾ mit der zentrosymmetrischen Struktur **6**, welche durch die unten beschriebene Röntgenstrukturanalyse überprüft werden konnte.



Wurde die oberhalb von 130° instabile Verbindung **6** in einem siedendem Gemisch von Xylol und Styrol (2:1) zersetzt, so konnten 1 Mol metallisches Quecksilber und nach chromatographischer Auftrennung 1 Mol N,N-Dimethyl-N'-phenacetylhydrazin, sowie 1 Mol Pyrazolidin **5** (95% Ausbeute) isoliert werden. Offensichtlich erfolgte im Laufe der thermischen Disproportionierung der Molekel **6** eine Wasserstoffübertragung von einem Hydrazidrest zu dem anderen, worauf sich der gebildete Dipol **1** durch Cycloaddition an Styrol abfangen liess. Führt man die Thermolyse von **6** in Gegenwart von Styrol und überschüssigem Quecksilberoxid durch, so kann das laufend gebildete N,N-Dimethyl-N'-phenacetylhydrazin vollständig in den Dipol **1** bzw. in dessen Addukt **5** überführt werden.

Wie die analoge Umsetzung der Verbindung **6** mit anderen konjugierten oder gespannten Olefinen ($7 \rightarrow 8^{(1)}$, $9 \rightarrow 10^{(1)} + 11^{(1,*)}$, $12 \rightarrow 13^{(1)}$) zeigt, steht somit ein neuer Zugang zu Pyrazolidinen zur Verfügung.



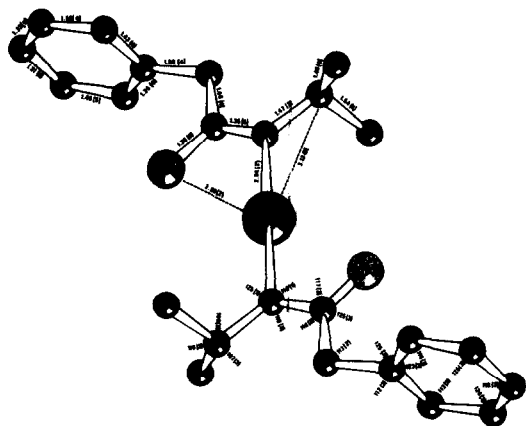
Röntgenstrukturanalyse von Quecksilber-bis(N,N-dimethyl-N'-phenacetylhydrazin):

Verbindung **6**, $\text{Hg}(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O})_2$, $M=555,07$, kristallisiert im monoklinen System $P2_1/n$ mit der Zelle $a = 15,29(2)$, $b = 5,89(1)$, $c = 12,84(2)$ Å, $\beta = 116^\circ 34'$ (5), Volumen = 1034 Å³, mit zwei Formeleinheiten pro Zelle. Etwa 1600 Reflexe ($\sin \theta / \lambda \leq 0,56$ Å⁻¹) wurden mit "balanced" Filterpaartechnik (Zr/Y) und Mo-strahlung auf einem linearen Diffraktometer ausgemessen, wovon 1036 Reflexe eine signifikante Intensität aufwiesen, die nach einer empirischen Methode⁽⁸⁾ für Absorption korrigiert wurden. Aus einfachen Symmetriebetrachtungen folgt, dass die Quecksilberatome auf den speziellen Punktlagen $x=y=z=0$ liegen und dass die Molekel zentrosymmetrisch ist. Nach Subtraktion des Quecksilberbeitrages von den (positiven) Struktur Faktoren mit $h + k + l = 2n$ konnte die Struktur durch Anwendung der symbolischen Additionsmethode⁽⁹⁾ gelöst werden. Nach LS-Verfeinerung der Atom-

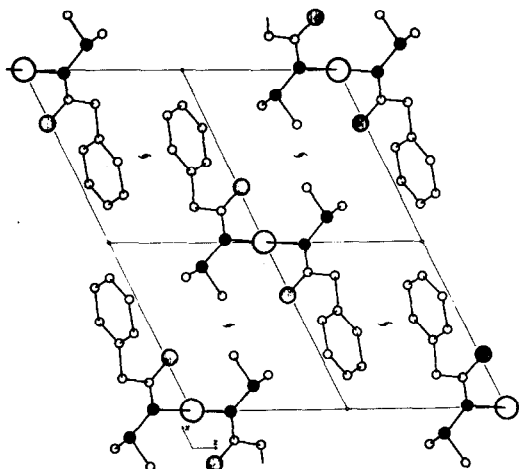
(*) Die kinetisch kontrollierte Addition an Acrylnitril führte erwartungsgemäss unabhängig von der Herstellung der Azomethinimin-Zwischenstufe **1**⁽¹⁾ zu den stellungsisomeren Addukten **10** und **11** im gleichen 3:1-Verhältnis.

parameter (C,N,O isotrope, Hg anisotrope Temperaturfaktoren) und eines Masstabfaktors wurde unter Einschluss aller signifikanten Struktur Faktoren ein R-wert von 0,073 erreicht.

Struktur von Quecksilber-bis(N,N-dimethyl-N'-phenacetylhydrazin)



Molekulare Geometrie



Packungsdiagramm

Wie aus den Abbildungen ersichtlich, stehen die Ebenen durch die Benzolringe und die N,N-Dimethylgruppen senkrecht zur Ebene, in der alle restlichen Atome liegen. Dadurch erhält die Molekel über die kristallographisch geforderte Punktsymmetrie $\bar{1}$ hinaus angenähert die Symmetrie $2/m$. Die Bindungsverhältnisse zwischen Quecksilber und Stickstoff sind sehr ähnlich wie beim Quecksilber-bis(acetamid) (7).

L I T E R A T U R

- (1) W. Oppolzer, Tetrahedron letters, (1970) 2199
- (2) P. Hope and L.A. Wiles, J. Chem. Soc., (C), (1967) 2636
- (3) J. H. Cooley und J. W. Atchinson, Jr., Tetrahedron letters, (1969) 4449
- (4) H. Dorn und H. Dilcher, Liebigs Ann. Chem., 717 (1968) 104
- (5) E. Müller und W. Rundel, Chem. Ber. 90 (1957) 1299
- (6) K. Flatau und H. Musso, Angew. Chem., 82 (1970) 390
- (7) B. Kamenar und D. Grdenić, Inorg. Chim. Acta, (Padova) 3 (1969) 25. Für eine Uebersicht zur Chemie von Hg-N-Verbindungen siehe auch: D. Breitingen und K. Brodersen, Angew. Chem., 82 (1970) 379
- (8) A.C.T. North, D.C. Philips and F.S. Mathews, Acta Cryst., (1968) A24 351
- (9) I.L. Karle, K. Britts und P. Gum, *ibid.*, (1964) 17 496