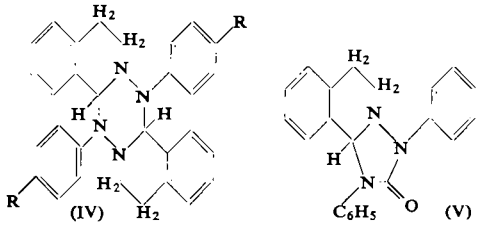
R	R′	R″	% Ausb.
H	H	H	88
H	CH_3	H	79
H	CCl_3	H	84
NO_2	CCl_3	H	99
H	C_6H_5	H	93
H	C_6H_4p-OCH_3	H	92
H	C_6H_4o—Cl	H	90
H	C_6H_4p—Cl	H	92
H	C_6H_4p—NO_2	H	84
H	2-Pyridyl	H	98
H	4-Pyridyl	H	87
H	2-Furyl	H	85
H	$COOC_2H_5$	$COOC_2H_5$	88
NO_2	$COOC_2H_5$	$COOC_2H_5$	98
H	$COOC_2H_5$	H	93
NO_2	$COOC_2H_5$	H	100

Tabelle 1. Dargestellte 1.3.4-Oxdiazolidine

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 = NO_2 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 Oxdiazolidin III (R = R′ = R″ = H) wurde mit $LiAlH_4$ zum 2-(Phenyl-methyl-amino)-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin (95 %) reduziert, das unabhängig synthetisiert wurde.

Eingegangen am 24. März 1962 [Z 245]

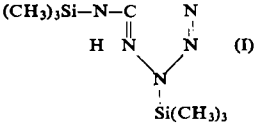
[1] *R. Huisgen, R. Grashey, P. Laur* u. *H. Leitermann*, Angew. Chem. *72*, 416 (1960); *R. Huisgen*, Naturwiss. Rundschau *14*, 43 (1961); *R. Huisgen*, Proc. chem. Soc. (London) *1961*, 357.

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, $(CH_3)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$ (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 $(CH_3)_3SiN_3$ (III), zu synthetisieren. III ist eine wasserklare, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit (Kp_{760} 92–93 °C).

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

Ein Versuch, III aus wasserfreier Stickstoffwasserstoffsäure und II zu synthetisieren

$$3\,HN_3 + \underset{(II)}{(CH_3)_3Si-\underset{H}{N}-Si(CH_3)_3} \longrightarrow 2\,\underset{(III)}{(CH_3)_3SiN_3} + NH_4N_3$$

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 $(CH_3)_3Si-N=C=N-Si(CH_3)_3$.

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 Kaliumarsendihydrid im Molverhältnis 1:1 bildet sich in 48-proz. Ausbeute Trisilylarsin:

$$3\,SiH_3Br + 3\,KAsH_2 \rightarrow As(SiH_3)_3 + 2\,AsH_3 + 3\,KBr.$$

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. $As(SiH_3)_3$ zeigt ein dem $P(SiH_3)_3$ [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 $P(SiH_3)_3$: 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).