

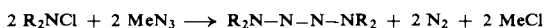
Über Dimethylamin-azid

Anorganische Azide I

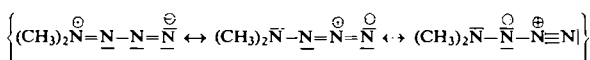
Von Dr. H. Bock und cand. chem. K. L. Kompa

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Bei Versuchen zur Ausarbeitung einer neuen Tetrazen-Synthese nach der Bruttogleichung



wurde N-Chlor-dimethylamin mit Natriumazid in inerten Lösungsmitteln umgesetzt. Nach mehrtägigem Rühren bei Raumtemperatur ließ sich das als instabiles Zwischenprodukt vermutete Dimethylamin-azid (1.1-Dimethyltetrazin) in 25-proz. Ausbeute isolieren. Die recht explosive Verbindung



(Kp₁₁ = 32 °C) konnte durch Molekulargewichtsbestimmung im Dampfzustand, durch die Azid-Banden im IR-Spektrum (2110 cm⁻¹ (ss) und 1210 cm⁻¹ (ss)) sowie durch eine angenäherte Stickstoff-Bestimmung charakterisiert werden.

Eingegangen am 30. Oktober 1961 [Z 251]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

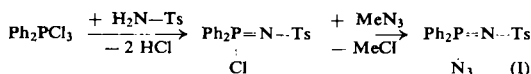
Über ein Phosphazen-azid

Anorganische Azide II

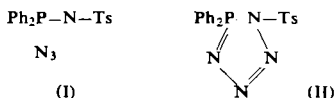
Von Dr. H. Bock und Dipl.-Chem. W. Wiegräbe [1]

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Untersuchungen über die Reaktivität der P-N-Doppelbindung führten zur Synthese eines P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazen-azides

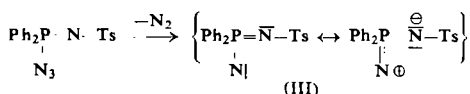


in 83-proz. Ausbeute. Entgegen der formalen Analogie zum Carbonsäureimid-azid/Tetrazol-Gleichgewicht [2] beweist das IR-Spektrum das ausschließliche Vorliegen der Azid-Form (I),



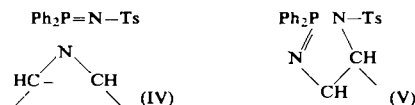
für eine Phospha-tetrazol-Struktur (II) fanden sich keine Hinweise.

Das P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazen-Azid (Fp = 86 °C) zerfällt oberhalb 220 °C unter Freisetzung der berechneten Stickstoffmenge; Kupfer-Katalyse erniedrigt den Zersetzungspunkt auf 120 °C. Das bei der thermischen Zersetzung als instabiles Zwischenprodukt hinterbleibende Azen (III) ist in einer mesomeren Struktur als 1.3-Dipol [3] zu formulieren.



Umsatz mit der gespannten Doppelbindung des Di-cyclopentadiens ergab ein wohlkristallisiertes 1:1-Addukt (Fp = 144 °C), dessen Struktur – durch Azen-Angriff entstandenes

Aziridin (IV) oder bei 1.3-dipolarer Addition resultierendes Δ^1 -1.2.5-Phosphadiazolin (V) – noch offen ist.



Eingegangen am 21. November 1961 [Z 252]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[1] II. Mitt. über Anorg. Azide. I. Mitt.: H. Bock u. K. L. Kompa, vorstehend.

[2] Vgl. W. G. Finnegan, R. A. Henry u. E. Lieber, J. org. Chemistry 18, 779 (1953). J. H. Boyer u. E. J. Miller, J. Amer. chem. Soc. 81, 4671 (1959).

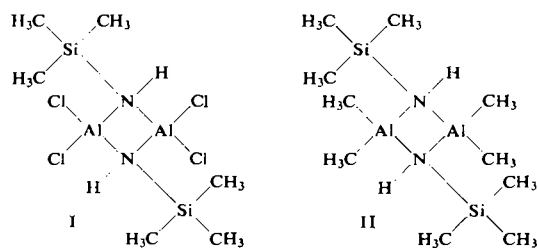
[3] Vgl. R. Huisgen, Naturw. Rundschau 14, 43 (1961).

Über Alkylsilazalane [1]

Von Dr. H. Schmidbaur und Priv.-Doz. Dr. Max Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Die bemerkenswerten Eigenschaften der Alkylsiloxalane [1] veranlaßten uns, analoge Alkylsilazalane darzustellen. Wir gingen aus von Trialkylsilaza-dihalogenalanen [2]. Trimethylsilaza-dichlor-alan entsteht aus Hexamethyldisilazan und Aluminiumtrichlorid in Form eines Dimeren (I), das sich aus Benzol umkristallisieren läßt (Fp 163 °C, Zers.). I kann in ätherischer Lösung mit 4 Mol Methyllithium zu dimerem Pentamethylsilazalan II methyliert werden.



II ist durch Vakuumsublimation und Umkristallisieren gut zu reinigen (Fp 78–9 °C). Die Verbindung erreicht durch koordinative Absättigung der reaktiven Zentren des Mole-

küls in einem ebenen $\text{Al}_2\text{N}_2\text{Si}_2$ -Vierring beachtliche

thermische Stabilität und ist überraschend reaktionsträge. Neben der chemischen Analyse, der Molgewichtsbestimmung (kryosk. in Benzol) und dem IR-spektrum erlaubt vor allem das protonenmagnetische Resonanzspektrum einen Einblick in die Bindungsverhältnisse.

	Chem. Shift [in ppm] [3]	
	(CH ₃) ₃ Si–	(CH ₃) ₃ Al–
(CH ₃) ₄ Si	0	–
(CH ₃) ₃ SiNHSi(CH ₃) ₃	–0,033	–
[(CH ₃) ₃ SiNHSi(CH ₃) ₂] ₂	0,200	+0,870
[(CH ₃) ₃ SiNHSi(CH ₃) ₂] ₂	–0,420	–

Tabelle 1 Chem. Shift-werte im ¹H-NMR-spektrum von Silazanen und Silazalanen

Das ¹H-NMR-spektrum von II zeigt zwei Signale, deren Flächen sich wie 3:2 verhalten [4]. Die beim Vergleich mit Hexamethyldisilazan und Tetramethylsilan (Tabelle 1) geringe Abschirmung der Protonen der Silyl-Gruppe deutet die Löschung der d_πp_π-Bindungsanteile der Si–N-Bindung an, welche sich durch die Beanspruchung der freien Elektronen-

paare an den Stickstoffatomen durch Koordination zum Aluminium ergibt. Diesem Effekt überlagert sich in I noch die induktive Wirkung der beiden Chloratome.

Eingegangen am 21. Februar 1962 [Z 257]

[1] Über Heterosiloxane, VII., VI. Mitteil. *H. Schmidbaur u. M. Schmidt*, J. Amer. chem. Soc., **84**, 1069 (1962).

[2] *M. Becke-Goehring u. H. Krill*, Chem. Ber. **94**, 1059 (1961); unsere Substanzen besaßen zum Teil andere Eigenschaften als dort mitgeteilt.

[3] Varian A 60 (60 MHz). Alle Substanzen in CCl₄-Lösung mit Konzentrationen von 1–5%. TMS als ext. Standard, Hexamethyldisilazan als zusätzlicher int. Standard.

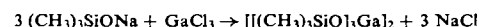
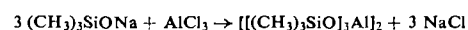
[4] Das Signal der Protonen am Stickstoff ist nicht berücksichtigt.

¹H-NMR-Untersuchungen an tris-Trimethylsiloxy-Verbindungen des Bors, Aluminiums und Galliums [1]

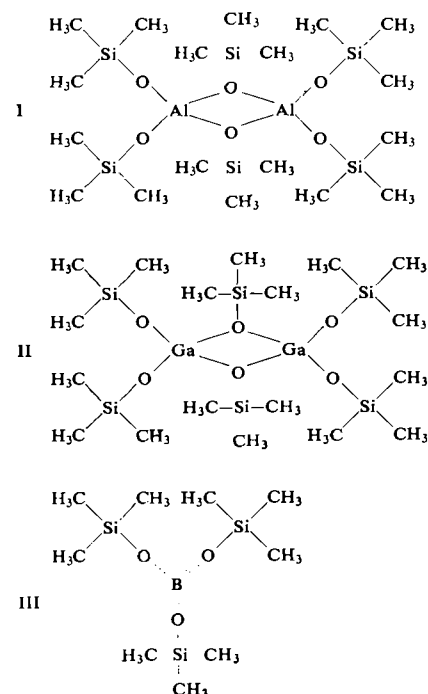
Von Dr. H. Schmidbaur und Priv.-Doz. Dr. Max Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Die Umsetzungen von Natriumtrimethylsilanolat mit Aluminium- bzw. Galliumtrichlorid im Molverhältnis 3:1 führen nach



in guten Ausbeuten zu farblosen kristallinen wachsartigen Verbindungen der Bruttozusammensetzung (Me₃SiO)₃Al [2] bzw. (Me₃SiO)₃Ga. Beide sind hochschmelzende, sublimierbare Festkörper auffallend geringer chemischer Reaktivität und hoher thermischer Stabilität und in allen organischen Lösungsmitteln ausgezeichnet löslich. Kryoskopische Molegewichtsbestimmungen in Benzol ergeben für I und II jeweils das doppelte Molegewicht.



Die IR-Spektren [3] der Verbindungen (in Lösung und in Nujol-Emulsion) stehen mit dieser Struktur ebenso in Einklang wie das ¹H-NMR-Spektrum. I und II zeigen darin je zwei scharfe Resonanzsingulets mit relativ hohen Shift-Differenzen (Tabelle 1) [4], ihre Flächen verhalten sich jeweils wie 2:1. Die auffallend geringe Abschirmung der Protonen der Brückensiloxy-Gruppen kennzeichnet die Löschung der d_πp_π-Bindungsanteile der betroffenen Si–O-Bindungen durch Koordination [1, 5].

	Fp	Subl.T./Torr	Chem. Shift der Siloxy-Gruppen (endständ.) [ppm]	(Brücken) [ppm]
III	– 35 °	34 °/1	0,120	–
II	+ 238 °	155 °/1	– 0,058	– 0,275
I	+ 208 °	135 °/1	– 0,070	– 0,283

Tabelle 1. Phys. Daten und Chem. Shift-Werte [4]

Im Gegensatz zu I und II ist das bekannte [6] III eine leicht flüchtige monomere Verbindung. Sein von uns vermessen NMR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß nur ein scharfes Signal, dessen Lage das Vorhandensein von Si–O-Bindungen anzeigt, deren d_πp_π-Bindungsanteile durch mesomere π-Bindungsanteile zwischen Bor und Sauerstoff nur partiell aufgehoben sind.

Eingegangen am 21. Februar 1962 [Z 258]

[1] Über Heterosiloxane, VIII., VII. Mitteil. vorstehend.

[2] Frühere Angaben über diese Verbindung konnten wir nicht bestätigen: *K. A. Andrianov, A. A. Zhdanov u. K. Kazakova*, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. techn. Wiss. **1959**, 466; *C. A. 53*, 17561 (1959).

[3] Vgl. *C. G. Barraclough, D. C. Bradley, J. Lewis u. J. M. Thomas*, J. chem. Soc. (London) **1961**, 2601.

[4] Varian A 60 (60 MHz). Alle Substanzen in CCl₄-Lösung mit Konzentrationen von 3–5%, TMS als int. Standard.

[5] *H. Schmidbaur u. M. Schmidt*, J. Amer. chem. Soc., **84**, 1069 (1962).

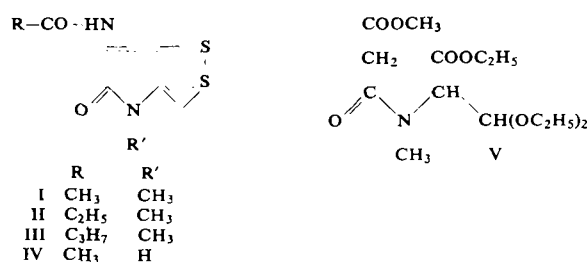
[6] *E. W. Abel u. Apar Singh*, J. chem. Soc. (London) **1959**, 690 und dortige Literaturangaben.

Totalsynthese der Antibiotica Thiolutin, Aureothricin und Holomycin

Von Doz. Dr. Ulrich Schmidt und Dipl.-Chem. F. Geiger

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/BrsG.

Thiolutin [1] (I) und Aureothricin [2] (II) sind Antibiotica mit Wirkung gegen pathogene Pilze, gramnegative und grampositive Bakterien. Zwei weitere eng verwandte Antibiotica – iso-Butyro-pyrrothrin [3] (III) und Holomycin [4] (IV) – wurden in den letzten Jahren von *D. S. Bhate et al.* und von *V. Prelog* und einer Ciba-Forschungsgruppe aus *Streptomyces*-Arten isoliert. Totalsynthesen in dieser Gruppe der Antibiotica mit einem kondensierten Pyrrolon-Dithiol-Ringsystem sind bisher nicht bekannt.



Ausgehend vom N-Methyl-serinaldehydester-acetal gelang uns die Totalsynthese des Thiolutins: Umsetzung mit Malonsäuremethylesterchlorid führte zum Amid (V). Nitrosierung und acetylierende Reduktion lieferte das Peptid (VI), welches bei der Esterkondensation unter Eliminierung der Carboethoxy-Gruppe das Δ³-Pyrrolon (VII) bildete. Die enolische Hydroxylgruppe in 4-Stellung reagierte glatt mit Benzolsulfochlorid zu VIII.

