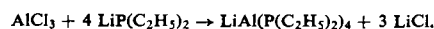


Das $\text{LiAl}(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$

Von Prof. Dr. G. Fritz [1] und Dipl.-Chem. G. Trenczek

Anorgan.-chemisches Institut der Universität Münster/W.

Während AlCl_3 mit einem Mol $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (1) das kristalline, trimere $[\text{Cl}_2\text{Al}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ [2] bildet, entsteht mit drei Mol (1) eine viskose Substanz (2), in der die Elemente Al und P im Verhältnis 1:3 vorliegen. Mit 4 Mol (1) erfolgt bei Raumtemperatur in Äther die Umsetzung nach



$\text{LiAl}(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$ (3) kristallisiert beim Einengen der ätherischen Lösung in Form farbloser, gut ausgebildeter Kristalle; umkristallisiert aus Diäthyläther mit Pentanzusatz $\text{Fp} = 224$ bis 226°C (im abgeschmolzenen Röhrchen), Ausbeute 71 %. (3) entsteht auch aus dem viskosen Umsetzungsprodukt (2) mit einem weiteren Mol (1). (3) ist an der Luft selbstentzündlich, unter N_2 beständig, in Äther gut löslich, unlöslich in Benzol und Pentan. Das Debyeogramm von (3) unterscheidet sich deutlich von dem des $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Eingegangen am 26. Oktober 1962 [Z 376]

[1] Neue Anschrift: Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Gießen.

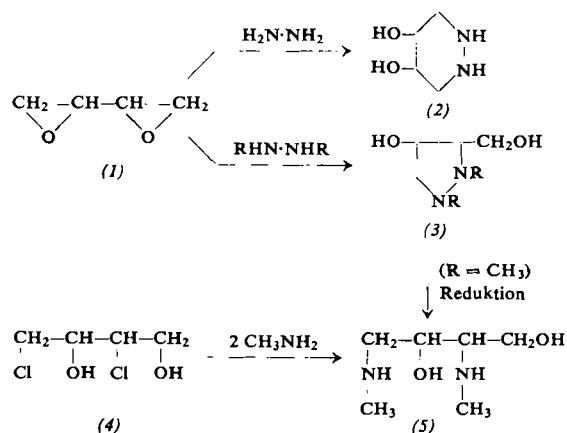
[2] G. Fritz u. G. Trenczek, Z. anorg. allg. Chem. 313, 236 (1961).

Ringschlußreaktion des Butadiendioxyds mit Hydrazinen zu neuen Derivaten des Pyrazolidins und Piperidazins

Von Dr. R. Gabler und Dr. H. R. Meyer

Forschungslaboratorium der Dewey & Almy AG., Zürich (Schweiz)

Nach bisheriger Kenntnis lagert Butadiendioxyd (1) Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen, z. B. auch primäre oder sekundäre Amine, bei einem molaren Verhältnis $\leq 1:2$ ausschließlich in 1.4-Stellung an. Es sollte danach möglich sein, durch Addition von Hydrazin oder von substituierten Hydrazinen an Butadiendioxyd zu 4.5-Dioxypiperidazinen (2) zu gelangen.



Mit Hydrazin selbst wird in wäßriger Lösung bei 20°C tatsächlich das 4.5-Dioxypiperidazin gebildet, dessen Identität durch reduktive Ringspaltung zu 1.4-Diaminobutandiol-2.3 bewiesen wurde. Ausgehend von D,L-Butadiendioxyd entsteht dabei das trans-4.5-Dioxypiperidazin ($\text{Fp} = 233^\circ\text{C}$, Zers.) während aus der meso-Verbindung das cis-Isomere ($\text{Fp} = 146^\circ\text{C}$) gebildet wird.

Unerwarteterweise führte die Addition von sym. Dimethylhydrazin an Butadiendioxyd (D,L) zu einem Addukt, das mit der durch N,N'-Methylierung von (2) mit Formaldehyd erhaltenen Verbindung nicht identisch war. Die Konstitutionsaufklärung ergab, daß in diesem Falle eine 1.3-Addition zum Pyrazolidinderivat (3) stattgefunden hat (Ausbeute 80 %). Der Beweis für die Fünfring-Struktur der Verbindung (3) wurde erbracht, indem (3) ($\text{R} = \text{CH}_3$) durch hydrierende Ringspaltung in die Verbindung (5) ($\text{Fp} = 110^\circ\text{C}$) überführt wurde. (5) erwies sich als identisch mit dem aus 1.3-Dichlorbutandiol-2.4 und Methylamin erhältlichen Umsetzungsprodukt.

Ebenfalls in Ausbeuten von 70–80 % werden N,N'-Diäthylhydrazin und Hydrazobenzol an Butadiendioxyd (meso- oder D,L-Form) addiert, so daß hier eine allgemeine und präparativ interessante Ringschlußreaktion vorzuliegen scheint. Bei den letzten beiden Addukten wurde der Konstitutionsbeweis vorläufig noch nicht durchgeführt, doch sprechen die relativ niedrigen Schmelzpunkte und die NMR-Spektren dafür, daß ebenfalls Fünfringstrukturen (Pyrazolidine) vorliegen.

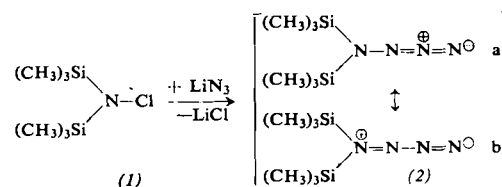
Eingegangen am 8. Oktober 1962 [Z 370]

1.1-Bis(trimethylsilyl)-tetrazdien [1]

Von Dr. Nils Wiberg und cand.-chem. A. Gieren

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Die Umsetzung von N-Chlor-hexamethyl-disilazan, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N}-\text{Cl}$, (1), mit überschüssigem Lithiumazid in Tetrahydrofuran führt bei Raumtemperatur nach zweitägiger Reaktion nahezu quantitativ (gemessen an der Menge gebildeten Lithiumchlorids) zu 1.1-Bis(trimethylsilyl)-tetrazdien (N-Azido-hexamethylsilazan) (2), einer farblosen Flüssigkeit, $\text{Kp}_{11} = 40-42^\circ\text{C}$.



(1) konnte durch Einwirkung von Chlor auf eine ätherische Lösung des N-Natriumsalzes des Hexamethyldisilazans bei -50°C glatt als gelbgrüne, lichtempfindliche und leichtbewegliche Flüssigkeit ($\text{Kp}_{11} = 41-43^\circ\text{C}$) gewonnen werden. Sie zerfällt langsam bei 100°C .

Die vorgeschlagene Struktur von (2) wird durch den Darstellungsweg und das IR-Spektrum ($\nu_{\text{N}=\text{N}=\text{N}}: 2130 \text{ cm}^{-1}$, 1290 cm^{-1} ; $\nu_{\text{as}} \text{N}=\text{N}=\text{N}: 1620 \text{ cm}^{-1}$) wahrscheinlich gemacht. (2) ist thermisch relativ beständig; erst ab 150°C zerfällt (2) langsam unter Stickstoffentwicklung [3]. Maßgebend für die überraschende Beständigkeit scheint neben der Mesomeriemöglichkeit $(2a) \leftrightarrow (2b)$ [2] auch – wie ein Vergleich mit den Verbindungen ON_4 und $(\text{CH}_3)_2\text{N}_4$ [3] lehrt – die Anwesenheit von Silylgruppen zu sein. Der stabilisierende Einfluß von Silylgruppen auf ungesättigte Stickstoffketten wurde schon bei den Silylaziden [1] beobachtet.

Eingegangen am 29. Oktober 1962 [Z 380]

[1] Beiträge zur Chemie des Siliciums: 3. Mitteilung. 2. Mitteilung: Angew. Chem. 74, 716 (1962).

[2] Im Formelbild wurden nur zwei von vielen denkbaren mesomeren Grenzstrukturen berücksichtigt.

[3] Die ähnlich gebauten Tetrazdiene ON_4 (H. W. Lucien, J. Amer. chem. Soc. 80, 4458 (1958)) und $(\text{CH}_3)_2\text{N}_4$ (H. Bock u. K. Kompa, Angew. Chem. 74, 327 (1962)) sind instabiler.