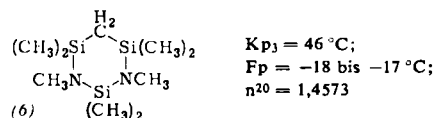


R = CH<sub>3</sub>: Kp<sub>12</sub> = 91 °C; Fp = 36 °C (4) [2]  
 R = Cl: Kp<sub>3</sub> = 71–72,5 °C; Fp = 55–58 °C (5)  
 R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: Kp<sub>3</sub> = 151–152 °C; Fp = 62–64 °C

(5) entsteht auch bei Anwendung von zwei Äquivalenten (2) pro SiCl<sub>4</sub>. (3) läßt sich mit Katalysatoren wie NH<sub>4</sub>Br in (4) umwandeln, während (4) auch unter verschärften Reaktionsbedingungen unverändert bleibt. Desgleichen reagiert (3) mit H<sub>2</sub>O und CH<sub>3</sub>OH weit heftiger als (4). Im IR-Spektrum der Cyclodisilazane ist die Bande ν<sub>as</sub>(SiNSi) gegenüber der entspr. Bande beim Cyclotrisilazan um 70–80 cm<sup>-1</sup> nach niedrigeren Frequenzen verschoben. Dies bedeutet, daß die SiN-Bindung hier durch den erzwungenen kleineren Valenzwinkel und der hierdurch bedingten Verminderung des d<sub>π</sub>-p<sub>π</sub>-Bindungsanteils geschwächt ist.



(6) wurde aus (1) und BrSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br (7) [3] (Kp<sub>27</sub> = 102–103 °C) erhalten. In (6) ist die geschlossene Resonanz der Stickstoff-π-Elektronen mit den d-Orbitalen des Si, die man in den Cyclotrisilazanen annimmt, durch die CH<sub>2</sub>-Gruppe unterbrochen. Dennoch ist (6) gegenüber katalytischen Mengen NH<sub>4</sub>Br ebenso beständig wie (4).

Von den dargestellten Verbindungen wurden außer den IR-Spektren auch die NMR-Spektren aufgenommen und die τ-Werte der chemischen Verschiebung der Protonenresonanz ermittelt.

Eingegangen am 5. April 1963 [Z 486]

[1] E. Larson u. B. Smith, Acta chem. scand. 3, 487 (1949).

[2] (4) wurde erstmals von Th. W. Ray u. R. E. Burks, jr. beschrieben; vgl. Annual Report, Southern Research Institute, Birmingham, Alabama, 20. Februar 1961, S. 23.

[3] (7) wurde dargestellt durch Kondensation des nach G. Fritz u. H. Burdt, Z. anorg. allg. Chem. 314, 51 (1962), erhaltenen C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>Li mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl und anschließende Spaltung der Si-Phenyl-Bindungen mit Br<sub>2</sub>.

## Photoisomerisierung von 1.3-Cyclohexadienen. II.

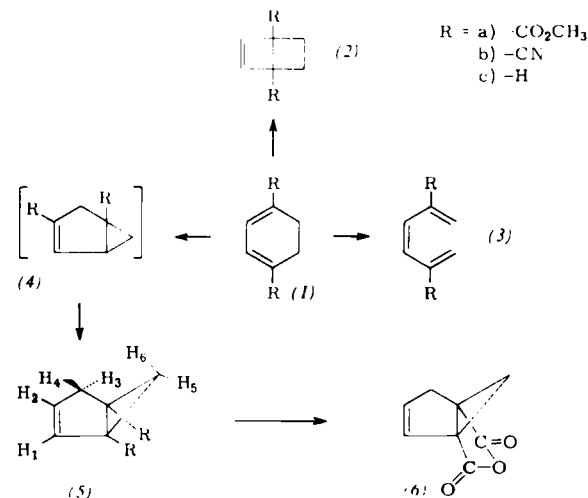
Von Dozent Dr. H. Prinzbach und  
 Dipl.-Chem. J. H. Hartenstein

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Die intramolekulare CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-sensibilisierte Photoisomerisierung des Cyclohexadien-diester (1a) in das Bicyclo-[2.2.0]-Derivat (2a) [1] wird nicht durch spezifische geometrische oder optische Eigenschaften der Estergruppe bedingt: Unter denselben Bedingungen liefert auch die Bestrahlung einer ätherischen Lösung des Dinitrils (1b) λ<sub>max</sub> (Äthanol) 306 mμ ε: 11100; 296 mμ ε: 11150; im PR-Spektrum je ein Singulett bei τ = 3,25 (2 Protonen) und τ = 7,45 (4 Protonen) in Gegenwart von CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> das Bicyclo-[2.2.0]-hexen (2b) in ca. 70% Ausbeute (farbloses Öl, Kp<sub>0,001</sub> = 90–91 °C; bei 220 mμ nurmehr Endabsorption; PR-Spektrum: ein Singulett bei τ = 4,63 und ein A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Multipllett bei τ = 8,57; im IR-Spektrum liegt δ = C–H des Cyclobutens bei 741 cm<sup>-1</sup> [2].

Unterschiedliches Verhalten zeigen (1a) und (1b) hingegen bei der unsensibilisierten Bestrahlung (Hg-Hochdruckbrenner Q 81 Hanau): Während (1b) Ringöffnung zu dem nur in Lösung beständigen Hexatrien (3b) erfährt (λ<sub>max</sub> 260, 252, 247 mμ), gibt (1a) neben einem sterisch nicht einheitlichen Dimeren (Fp = 184–189 °C) in ca. 20–25% Ausbeute ein monomeres Photoprodukt, dem wir die Struktur des Bicyclo-

[3.1.0]-hexen-Derivates (5a) zuordnen [nur Endabsorption bei 220 mμ (ε: 1700), Cyclopropanringdeformationsschwingung bei 1020 cm<sup>-1</sup>, im PR-Spektrum für H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub> und H<sub>4</sub> je zwei Triplets (τ = 3,98; 4,07–4,42; 4,51–6,61; 6,90–7,40; 7,69 J<sub>12</sub> = 6,0 Hz; J<sub>13</sub> ≈ J<sub>23</sub> ≈ J<sub>14</sub> ≈ J<sub>24</sub> ≈ 1,9 Hz), für H<sub>5</sub> und H<sub>6</sub> je ein Dublett (τ = 7,58 und 9,18; J = 4,0 Hz), sowie das CH<sub>3</sub>O-Singulett (τ = 6.33)]. Der Diester (5a) läßt sich



in die Dicarbonsäure und in das tricyclische Anhydrid (6) überführen. Die Bestrahlung von (1a) unter Bedingungen, die eine Anregung des chromophoren Systems in (4a) ausschließen, hat bislang keinen Hinweis auf das intermediäre Auftreten von (4a) erbracht [3]. Wir müssen annehmen, daß die Reorganisation des angeregten Zustandes von (1a) nach (5a) direkt eintritt. Bezeichnenderweise ist CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> als Sensibilisator für die Valenzisomerisierung des unsubstituierten Cyclohexadiens (1c) wirkungslos. Wie bei der unsensibilisierten Bestrahlung wird (1c) zum Hexatrien geöffnet [4]. Möglicherweise ist eine Aktivierung der Doppelbindungen im Cyclohexadien-1.3 durch elektronegative Substituenten Voraussetzung für die sensibilisierende Wirkung des Diazomethans.

Eingegangen am 16. Mai 1963 [Z 509]

[1] H. Prinzbach u. J. H. Hartenstein, Angew. Chem. 74, 651 (1962).

[2] W. G. Dauben u. R. L. Cargill, Tetrahedron 12, 186 (1961).

[3] H. Prinzbach u. H. Hagemann, unveröffentlicht.

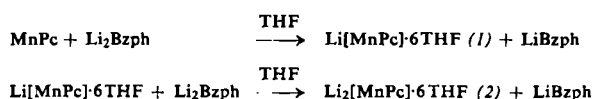
[4] D. H. R. Barton, Helv. chim. Acta 42, 2604 (1959); R. J. de Kock, N. G. Minnaard u. E. Havinga, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 79, 922 (1960).

## Lithium-phthalocyaninato-manganat(I) und (0)

Von Dr. R. Taube und cand. chem. H. Munke

Institut für Anorganische Chemie der Universität Greifswald

Manganphthalocyanin (MnPc) und eine Lösung von Dilithiumbenzophenon (Li<sub>2</sub>Bzph) in Tetrahydrofuran (THF) ergeben unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsschluß nach



(1) als hellgrüne und (2) als dunkelgrüne Kristalle. Sie geben beim thermischen Abbau im Vakuum das Tetrahydrofuran quantitativ ab und zersetzen sich an der Luft sofort unter Dunkelfärbung und Tetrahydrofuran-Abspaltung. Außer in Tetrahydrofuran lösen sie sich auch in Acetonitril mit intensiv violetter Farbe. Jod in Tetrahydrofuran oxydiert quantitativ zu LiJ und MnPcJ.

Der Ionen-Charakter von (1) und (2) wurde durch Überführungsversuche in Acetonitril bewiesen. Die bei 293 °K

gemessenen magnetischen Momente  $\mu_{\text{eff.}} = 2,86$  B.M., entsprechend zwei ungepaarten Elektronen, bzw.  $\mu_{\text{eff.}} = 4,13$  B.M., entsprechend drei ungepaarten Elektronen, bestätigen die für eine ein- bzw. zweistufige Reduktion des MnPc zu erwartende gerade bzw. ungerade Gesamtelektronenzahl. Formal kann man dem zentralen Mangan die Oxydationsstufe +1 bzw. 0 zuschreiben.

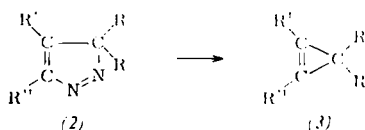
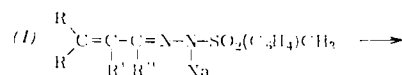
Eingegangen am 14. Mai 1963 [Z 507]

## Darstellung von Pyrazoleninen und ihre Photolyse zu Cyclopropenen

Von Prof. Dr. G. L. Closs und Dr. W. Böhl

George Herbert Jones Laboratory, The University of Chicago, Chicago (USA)

Wir fanden, daß Natrium-Salze von Toluolsulfonylhydrazonen  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonylverbindungen (1) [1] beim vorsichtigen Erhitzen unter Ringschluß und Eliminierung von Natriumtoluolsulfonat Pyrazolenine (2) bilden können. Erhitze man (1a) in Triäthylenglykol-dimethyläther im Hochvakuum langsam auf 110 °C, so destillierte in 36-proz. Ausbeute (2a) über. Der Strukturbeweis von (2a) ( $K_{p51} = 75$  °C) [2] gründet sich auf das IR-Spektrum (starke Bande bei 1640  $\text{cm}^{-1}$ ,  $=\text{C}-\text{H}$  bei 3095  $\text{cm}^{-1}$ ), das UV-Spektrum mit Absorptionsbanden bei 257  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 2250$ ) und 350  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 270$ ) und das NMR-Spektrum, das ein Singulett bei 8,67  $\tau$ , ein Dublett bei 7,63  $\tau$  und ein Quadruplett bei 3,70  $\tau$  ( $J = 1,6$  Hertz) zeigt. Beim Erhitzen von festem (1b) im Hochvakuum auf 130 °C erhielt man (2b) in 68-proz. Ausbeute ( $K_{p0,025} = 63$  °C) [2], charakterisiert durch sein IR-Spektrum (starke Bande bei 1652  $\text{cm}^{-1}$ ), sein UV-Spektrum mit Absorptionsbanden bei 272  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 3530$ ) und 347  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 300$ ) und sein NMR-Spektrum (Singulett bei 8,78  $\tau$  und Multipletts bei 8,28  $\tau$ , 7,72  $\tau$  und 7,03  $\tau$ ).



a:  $\text{R} = \text{R}'' = \text{CH}_3$ ;  $\text{R}' = \text{H}$   
b:  $\text{R} = \text{CH}_3$ ;  $\text{R}' = \text{R}'' = -(\text{CH}_2)_5-$

Unter Bedingungen, die zur thermischen Umlagerung phenyl-substituierter Pyrazolenine in die Pyrazol-Derivate führen [3], sind (2a) und (2b) stabil: (2a) siedete unzersetzt bei  $K_{p760} = 147-148$  °C und (2b) ließ sich ohne Veränderung durch eine auf 225 °C erhitzte Glasspirale im Vakuum destillieren.

Dagegen führte die Bestrahlung mit einer Hanovia UV-Lampe bei 13 °C zur Abspaltung von Stickstoff unter Bildung der Cyclopropene (3). Aus (2a) erhielt man in 65-proz. Ausbeute das bekannte 1.3.3-Trimethyl-cyclopropen (3a) [4]. (2b) lieferte fast quantitativ die neue bicyclische Verbindung (3b) ( $K_{p12} = 56$  °C). Die Struktur von (3b) [2] ergab sich eindeutig aus dem IR-Spektrum (Bande bei 1840  $\text{cm}^{-1}$ , ein für Cyclopropene charakteristischer Absorptionsbereich der Doppelbindung [4]) und dem NMR-Spektrum (Singulett bei 8,85  $\tau$  und Multipletts bei 8,25 und 7,70  $\tau$ ).

Eingegangen am 15. Mai 1963 [Z 505]

[1] G. L. Closs u. L. E. Closs, J. Amer. chem. Soc. 83, 2015 (1961).

[2] Die Elementaranalyse ergab zutreffende Werte.

[3] J. van Alphen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 62, 485 (1943); R. Hüttel, J. Riedl, H. Martin u. K. Franke, Chem. Ber. 93, 1425, 1433 (1960).

[4] G. L. Closs u. L. E. Closs, J. Amer. chem. Soc. 83, 1003 (1961).

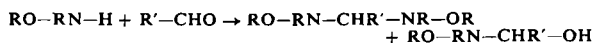
## Destillierbare N-Halbacetale:

### N- $\alpha$ -Hydroxyalkyl-N,O-dialkylhydroxylamine [1]

Von Prof. Dr. G. Zinner und Apotheker W. Ritter

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/L. [2]

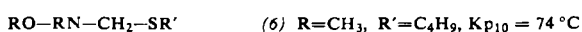
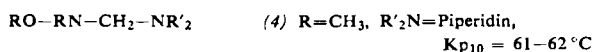
Bei der Umsetzung von N,O-Dimethylhydroxylamin (1) mit Aldehyden erhielten wir, auch bei einem Mol-Verhältnis 2:1, neben den zu erwartenden Vollacetalen (2) die entsprechenden Halbacetale (3) in Ausbeuten von 30–50 %.



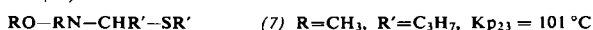
(1)  $\text{R} = \text{CH}_3$  a)  $\text{R}' = \text{H}$  (2) a)  $K_{p30} = 40$  °C (3) a)  $K_{p30} = 50$  °C  
b)  $\text{R}' = \text{C}_3\text{H}_7$  b)  $K_{p12} = 62$  °C b)  $K_{p12} = 28$  °C

Diese neuen Halbacetal-Typen sind im Gegensatz zu den gewöhnlichen N-Halbacetalen unzersetzt destillierbar und neigen nicht dazu, unter Aldehyd-Abspaltung in die symm. Vollacetale (2) überzugehen, auch dann nicht, wenn wie im Falle der Formaldehyd-Verbindung der Siedepunkt des Halbacetals (3a) höher liegt als der des Vollacetals (2a).

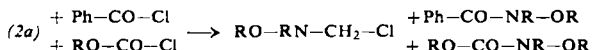
Mit Aminen, Hydrazinen und Mercaptanen bilden sich die entsprechenden gemischten Acetal-Typen (4)–(7), z. B. aus (3a):



aus (3b):



Die Vollacetale lassen sich mit Acylchloriden so aufspalten, wie es Böhme und Hartke [3] bei den Aminen fanden, z. B.:



Eingegangen am 16. Mai 1963 [Z 508]

[1] 15. Mitt. über Hydroxylamin-Derivate; 14. Mitt.: G. Zinner, Arch. Pharmaz. (im Druck); 13. Mitt.: G. Zinner, Arch. Pharmaz. 296, 57 (1963).

[2] Jetzt: Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Münster (Westf.).

[3] H. Böhme u. K. Hartke, Chem. Ber. 93, 1305 (1960).

## Isolierung des Diphenylphosphorradiakals

Von Doz. Dr. Ulrich Schmidt, Dr. F. Geiger, Dipl.-Chem. Asmus Müller und Dipl.-Chem. K. Markau

Chemisches Laboratorium der Universität und Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-Gesellschaft, Freiburg i. Br.

Einfache organische Phosphorradiakale, die keine weiteren Heteroatome enthalten, sind bisher nicht aufgefunden worden [1]. Für ihr kurzzeitiges Auftreten gab es jedoch untrügliche Anzeichen [2].

Mit der gleichen Arbeitsmethodik, die zur Isolierung des Phenylschwefelradikals [3] geführt hatte, gelang es uns, das Diphenylphosphorradiakal nachzuweisen. Bestrahlt man verdampfendes Tetraphenylphosphin bei 0,01 Torr mit kurzwelligem UV und kondensiert kurz hinter der Belichtungsstelle an einem durch flüssigen Stickstoff gekühlten Finger, so schlägt sich Diphenylphosphor als schwach rosa-farbener transparenter Belag nieder, der sich erst bei 170 °K innerhalb 30 min entfärbt. Das Phosphor-Radiakal zeigt also thermisch die Stabilität der durch Phenyl oder Elektronendonatoren substituierten Arylschwefelradikale [4]. Auch durch photolytische Spaltung der P-H-Bindung des Diphenylphosphins