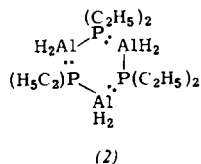


$[\text{H}_2\text{Al}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ und $\text{Li}[\text{AlH}_2\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$

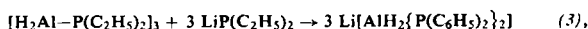
Von Prof. Dr. G. Fritz und Dipl.-Chem. G. Trenczek

Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Gießen

H_2AlCl bildet mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (1) in Äther das trimere $[\text{H}_2\text{Al}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ (2), eine bei Raumtemperatur flüssige, um $1-2^\circ\text{C}$ kristallisierende, an der Luft nicht selbstentzündliche Substanz; Molgewicht berechnet 356, gefunden 350 (kryoskopisch in Benzol).



(2) entspricht dem aus AlCl_3 mit einem Mol $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ erhaltenen $[\text{Cl}_2\text{Al}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ [1]. (2) reagiert mit (1) nach



(3) entsteht auch nach



(3) ist eine gut kristallisierende, farblose, an der Luft selbstentzündliche, gut in THF lösliche, in Äther schwerer lösliche Substanz, die dem $\text{Li}[\text{Al}\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_4]$ [2] sehr ähnlich ist.

Eingegangen am 18. Juni 1963 [Z 526]

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

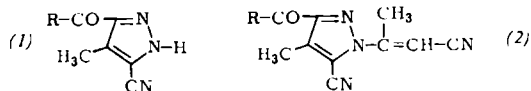
[2] G. Fritz u. G. Trenczek, Angew. Chem. 74, 942 (1962).

Addukte 1:1 und 1:2 aus Diazoketonen und Cyanallen

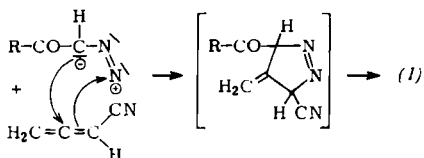
Von Prof. Dr. W. Ried und Dipl.-Chem. H. Mengler [1]

Institut für Organische Chemie der Universität
Frankfurt am Main

Aus Diazoketonen und Cyanallen [2] konnten erstmals die substituierten Pyrazole (1) und (2) dargestellt werden.



Unter 1.3-dipolarer Addition des Diazoketons an das Cyanallen bildet sich über ein Exomethylen-pyrazolin das energiearme, aromatische Pyrazolsystem.



Der Imin-Wasserstoff des Adduktes 1:1 (1) kann sich an ein weiteres Molekül Cyanallen anlagern, dabei entsteht das Addukt 1:2 (2). Aus einigen Ansätzen konnten (1) und (2) nebeneinander isoliert werden.

Aliphatische, aromatische und heterocyclische Diazoketone reagieren gleichermaßen; aus Bis-diazoketonen wurden Bis-pyrazole erhalten.

| | R | Fp [°C] |
|-----------------|---|---------|
| Beispiele: | $\text{H}_3\text{C}-$ | 122,5 |
| Addukte 1:1 (1) | $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-$ | 106 |
| | $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{16}-$ | 92 |
| | $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ (1.4) | 147 |
| Addukte 1:2 (2) | $\text{H}_3\text{C}-$ | 86-87 |
| | $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{16}-$ | 45 |
| | C_6H_5- | 158,5 |
| | $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ (1.4) | 165 |
| | C_{10}H_7- (2) (β -Naphthyl) | 147 |
| | $-\text{C}_4\text{H}_2\text{S}-$ (2.5) (Bis-Pyrazol) | 241 [3] |

Diazoalkane $\text{R}-\text{CHN}_2$ reagieren ebenfalls mit Cyanallen zu definierten Verbindungen. Die IR-Spektren machen eine Analogie zu (1) und (2) sehr wahrscheinlich.

Cyanallen mit Diazomethan: Typ (1) Fp 130°C ; Typ (2) Fp 114°C .

Cyanallen mit Diazoessigester: Typ (1) Fp $77-78^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 24. Juni 1963 [Z 531]

[1] Aus der Dissertation H. Mengler, Universität Frankfurt a.M., 1963.

[2] Darstellung nach P. Kurtz, H. Gold u. H. Disselnkötter, Liebigs Ann. Chem. 624, 1 (1959).

[3] Aus 2.5-Bis-diazoacetyl-thiophen, Fp 193°C (Zers.), das erstmals aus Thiophen-2.5-dicarbonsäure erhalten wurde. Allgem. Methode s. B. Eistert in W. Foerst: Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie I. Verlag Chemie, Weinheim 1949, S. 399.

Diazirine als Carben-Bildner

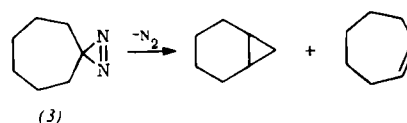
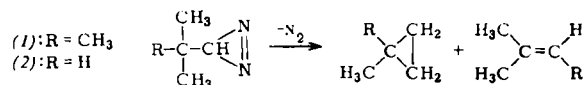
Von Doz. Dr. Ernst Schmitz, Dipl.-Chem. D. Habisch und
cand. chem. A. Stark

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie
der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

Der sicherste Hinweis auf das Auftreten von Carbenen ist die intramolekulare Cyclopropan-Bildung durch Einschlebung in eine γ -C-H-Bindung [1, 2]. Wir konnten nachweisen, daß die thermische Spaltung von Diazirinen neben Stickstoff Carbene liefert.

Wir haben die Diazirine (1), (2) und (3) hergestellt. Sie zersetzten sich beim Eintropfen in siedendes Nitrobenzol. Die dabei zu 92-95 % gebildeten flüchtigen Verbindungen wurden gaschromatographisch getrennt und mit Vergleichssubstanzen identifiziert.

(1) (Kp $61-62^\circ\text{C}$) ergab 1.1-Dimethyl-cyclopropan (80 %) neben Trimethyläthylen (20 %), (2) (Kp $38-42^\circ\text{C}$) entspr. Methylcyclopropan (51 %) und Isobutylen (49 %); Hexamethylen-diazirin (3) (Kp₁₂ $41-41,5^\circ\text{C}$) lieferte Norcaran (18 %) und Cyclohepten (82 %).



Die Produkte und die Größenordnung der Ausbeuten an Cyclopropanen entsprechen denen der Bildungsweisen von Carbenen durch alkalische Zersetzung von Tosylhydrazonen [1, 3] und durch Einwirkung von Natrium auf primäre Alkylchloride [2].

Bei den Carben-Reaktionen der Diazirine wird eine definierte Verbindung unter neutralen Bedingungen umgesetzt. Im Ge-

