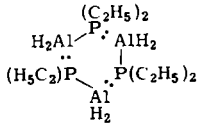
$[H_2Al-P(C_2H_5)_2]_3$ und $Li[AlH_2\{P(C_2H_5)_2\}_2]$

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

Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Gießen

H_2AlCl bildet mit $LiP(C_2H_5)_2$ *(1)* in Äther das trimere $[H_2Al-P(C_2H_5)_2]_3$ *(2)*, eine bei Raumtemperatur flüssige, um 1–2 °C kristallisierende, an der Luft nicht selbstentzündliche Substanz; Molgewicht berechnet 356, gefunden 350 (kryoskopisch in Benzol).



(2)

(2) entspricht dem aus $AlCl_3$ mit einem Mol $LiP(C_2H_5)_2$ erhaltenen $[Cl_2Al-P(C_2H_5)_2]_3$ [1]. *(2)* reagiert mit *(1)* nach

$$[H_2Al-P(C_2H_5)_2]_3 + 3\ LiP(C_2H_5)_2 \rightarrow 3\ Li[AlH_2\{P(C_6H_5)_2\}_2] \qquad (3),$$

(3) entsteht auch nach

$$H_2AlCl + 2\ LiP(C_2H_5)_2 = LiCl + Li[AlH_2\{P(C_6H_5)_2\}_2].$$

(3) ist eine gut kristallisierende, farblose, an der Luft selbstentzündliche, gut in THF lösliche, in Äther schwerer lösliche Substanz, die dem $Li[Al\{P(C_2H_5)_2\}_4]$ [2] sehr ähnlich ist.

Eingegangen am 18. Juni 1963 [Z 526]

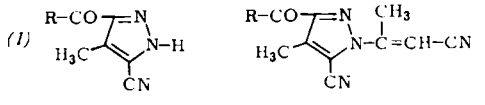
[1] *G. Fritz* u. *G. Trenczek*, Z. anorg. allg. Chem. *313*, 236 (1961).
[2] *G. Fritz* u. *G. Trenczek*, Angew. Chem. *74*, 942 (1962).

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

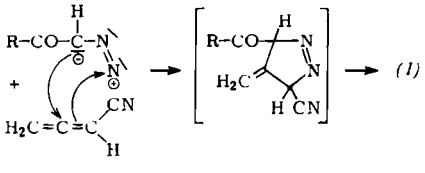
Von Prof. Dr. W. Ried und Dipl.-Chem. H. Mengler [1]

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 Bispyrazole erhalten.

	R	Fp [°C]
Beispiele:	H_3C-	122,5
Addukte 1:1 *(1)*	H_3C-CH_2-	106
	$H_3C-(CH_2)_{16}-$	92
	$H_3C-O-C_6H_4-$ (1.4)	147
Addukte 1:2 *(2)*	H_3C-	86–87
	$H_3C-(CH_2)_{16}-$	45
	C_6H_5-	158,5
	$H_3C-O-C_6H_4-$ (1.4)	165
	$C_{10}H_7-$ (2) (β-Naphthyl)	147
	$-C_4H_2S-$ (2.5) (Bis-Pyrazol)	241 [3]

Diazoalkane $R-CHN_2$ 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 °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

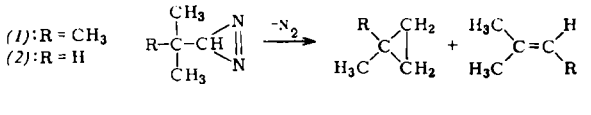
Von Doz. Dr. Ernst Schmitz, Dipl.-Chem. D. Habisch und cand. chem. A. Stark

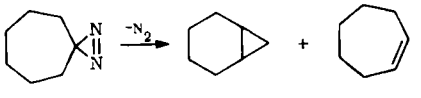
Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie
der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

Der sicherste Hinweis auf das Auftreten von Carbenen ist die intramolekulare Cyclopropan-Bildung durch Einschiebung 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 °C) ergab 1.1-Dimethyl-cyclopropan (80 %) neben Trimethyläthylen (20 %), *(2)* (Kp 38–42 °C) entspr. Methylcyclopropan (51 %) und Isobutylen (49 %); Hexamethylen-diazirin *(3)* (Kp_{12} 41–41,5 °C) lieferte Norcaran (18 %) und Cyclohepten (82 %).





(3)

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-