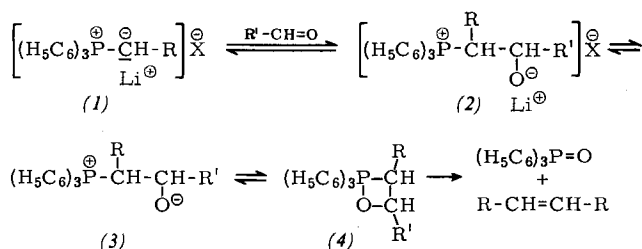


	R	R ¹	R ²	R ³	(3)		(2)	
					λ _{max} [mμ]	ε [a]	Fp [°C]	NH-Bande [μ] [d]
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	403	187	149	2,95 3,07
b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	406	194	116–118	2,97 3,02
c	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	404	159	[e]	
d	(o)HO–C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	400	184	165	2,94 3,07
e	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	406	154	[e]	
f	C ₆ H ₅	(m)CH ₃ –C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	405	192	135	2,95 3,07
g	(o)NO ₂ –C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	[b]		141	2,95 3,07
h	(m)NO ₂ –C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	[c]		176 [f]	2,95 3,07
i	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₂ –C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₂ –C ₆ H ₅	405	192	103	2,95 3,06

[a] In Methanol. — [b] Schuler. — [c] Die Substanz isomerisierte in Lösung so schnell, daß ihr UV-Spektrum nicht exakt vermessen werden konnte. [d] In CCl₄. — [e] Das Hydrazidin konnte nicht dargestellt werden. Bei der Isomerisierung der Azohydrazino-Verbindung erhielten wir sogleich das Dihydrotriazol-Derivat. — [f] Von M. Busch und Mitarbeitern [2] im unreinen Zustand beim Zusammenschmelzen der Komponenten erhalten und als Tetrazan beschrieben.

als Betain-Lithium-Ionenpaar (2) vorliegt und daß nur das freie Betain (3) den Vierring schließen kann (4). Kalium-t-butanolat tauscht offenbar in (2) Li⁺ gegen K⁺ aus und fördert so die Dissoziation (2) → (3).



Wenn der Übergang (2) → (3) wirklich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt vieler Wittig-Olefinierungen ist, wird plausibel, weshalb polare Solventien wie Tetrahydrofuran [1] oder Wasser [2] diese Reaktionen beschleunigen. Für das intermediäre Auftreten von (2) sprechen auch folgende Beobachtungen: die Lithium-Verbindungen von β-Hydroxyphosphinoxyden sind stabiler als ihre Kalium-Derivate [3], und es wurde ein Addukt (2) oder (3) [R = R' = C₆H₅] isoliert, das fest gebundenes LiBr [4] enthielt.

Eingegangen am 29. Juni 1964 [Z 765]

[1] G. Wittig, H. D. Weigmann u. M. Schlosser, Chem. Ber. 94, 676 (1961); weitere Zitate siehe dort.

[2] C. F. Hauser, T. W. Brooks, M. L. Miles, M. A. Raymond u. G. B. Butler, J. org. Chemistry 28, 372 (1963).

[3] L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel u. G. Klahre, Chem. Ber. 92, 2499 (1959).

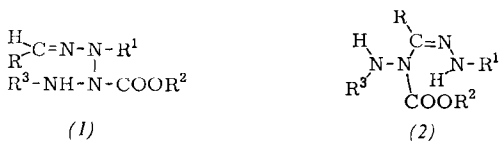
[4] S. Fliszar, R. F. Hudson u. G. Salvadori, Helv. chim. Acta 46, 1580 (1963).

Die Struktur der aus α-Carbonylazo-Verbindungen und Aldehyd-phenylhydrazonen entstehenden „Tetrazane“

Von Priv.-Doz. Dr. E. Fahr und Dipl.-Chem. H.-D. Rupp [1]

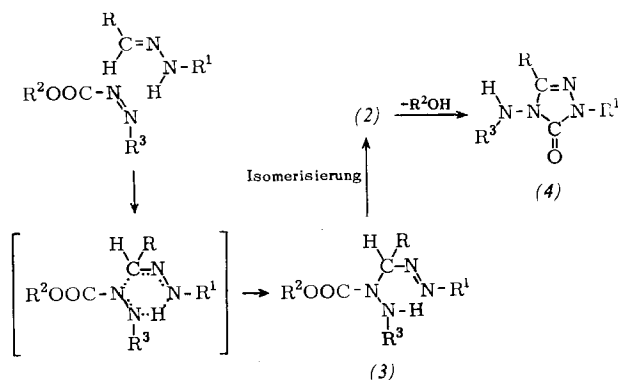
Chemisches Institut der Universität Würzburg

Bei der Umsetzung von Azodicarbonsäureestern oder Phenylazocarbonsäure-äthylester mit Aldehyd-phenylhydrazonen entstehen 1:1-Addukte, für die Tetrazan-Struktur (1) [2] und die Hydrazidin-Struktur (2) [3] vorgeschlagen wurde. Wir konnten durch UV-, IR- und ¹H-NMR-spektroskopische



Untersuchungen sowie durch die Synthese der bisher unbekannten Hydrazidine (2) (R³=COOR² oder C₆H₅) zeigen, daß den Addukten die Azohydrazino-Struktur (3) (R³=COOR² oder C₆H₅) zukommt.

Die Addukte zeigen bei ca. 400 mμ eine Bande, die nur dem n → π*-Übergang der in (3) vorliegenden Azogruppierung, nicht jedoch der Tetrazan- oder Hydrazidin-Struktur zugeordnet werden kann (Tabelle). Ihre Extinktion entspricht der anderer Azoverbindungen. Weiter zeigt die Bande mit wachsender DK des Lösungsmittels die für einen n → π*-Übergang zu erwartende Verschiebung ins Kürzerwellige. Die IR-Spektren weisen entsprechend Struktur (3) nur eine NH-Bande auf. Die ¹H-NMR-Spektren der Substanzen (3a) und (3g) enthalten ein Signal bei τ = 3,17 bzw. 3,19 ppm, das dem Benzyl-H-Atom von (3) entspricht. Bei der Hydrierung von (3a) mit Diimin, die nur an der N=N-Bindung von Struktur (3), nicht jedoch an der C=N- oder N=N-Bindung von (2) bzw. (1) angreifen kann [4], erhält man Benzaldehyd-phenylhydrazon und Hydrazindicarbonsäure-diäthylester, was gleichfalls Struktur (3) beweist.



Die Azohydrazino-Verbindungen (3) (R³=COOR² oder C₆H₅) lassen sich zu den Hydrazidinen (2) (R³=COOR² oder C₆H₅) isomerisieren: Sie werden bei Raumtemperatur in wenig Pyridin gelöst, dieses nach einigen Minuten im Hochvakuum abgesaugt und das verbleibende Öl durch Anreiben mit Ligroin zur Kristallisation gebracht. Die Hydrazidine (2) sind instabil und gehen beim Erwärmen in Lösung und beim Behandeln mit Säure oder Lauge unter Alkohol-Abspaltung in die Dihydrotriazol-Derivate (4) [3] über. Ihre Struktur ergibt sich aus der Elementaranalyse, der Molekulargewichtsbestimmung und dem IR-Spektrum, das die für (2) zu erwartenden zwei NH-Banden zeigt (Tabelle).

Eingegangen am 29. Juni 1964 [Z 776]

[1] H.-D. Rupp, Teil der Dissertation, Universität Würzburg, 1964.

[2] M. Busch, H. Müller u. E. Schwarz, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1600 (1923).

[3] B. T. Gillis u. F. A. Danther, J. org. Chemistry 27, 4001 (1962).

[4] Vgl. die Zusammenfassung von S. Hünig, H. R. Müller u. W. Thier, Angew. Chem., im Druck.