

dungsbereiches ab. (Systeme mit Sn und Bi besitzen nur kleine Glasbildungsbereiche^[86].)

Aus den relativ hohen Erweichungspunkten (bis 500 °C) kann man schließen, daß die in den Abbildungen 8 und 9 angegebenen Gläser Netzwerke enthalten. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß in den Systemen mit P und S oder As und S auch Molekeln wie P₄S₁₀ oder As₄S₄ im Netzwerk eingebettet sein können. Diese Molekeln setzen den Erweichungspunkt in gleicher Weise wie Weichmacher in einem Kunststoff herab.

Überraschend ist die Glasbildung in Gebieten mit hohen Tellur-Konzentrationen, da bei den binären Chalkogenidgläsern keine Glasbildung in diesem Bereich beobachtet wird. Aus der Dichte der Gläser kann man berechnen, daß die Te-Atome ähnlich den Sb-Atomen im explosiven Sb neben zwei fester gebundenen Nachbarn mehrere locker gebundene haben, so daß die Umgebung verzerrt oktaedrisch sein dürfte. Die lockernde Wirkung des Tellurs wird durch die stärkere Vernetzung mit den vierwertigen Elementen Si oder Ge offensichtlich kompensiert.

In Abbildung 9 fällt auf, daß die glasbildenden Bereiche mit Phosphor kleiner sind als die mit dem schwereren Arsen. Dies widerspricht der Regel, daß die Kristallisation mit schwerer werdendem Atom leichter eintritt. Vermutlich hängt dies damit zusammen, daß Si und Ge definierte Verbindungen mit As bilden, aber nicht mit P und Sb^[87]. Man kann daher annehmen, daß sich Si und Ge auch im Glas nicht mit P verbinden, sondern stattdessen die Chalkogenide als Nachbarn bevorzugen. Die Bildung eines dreidimensionalen Netzwerkes wird dadurch erschwert.

[86] A. R. Hilton u. M. J. Brau, persönliche Mitteilung.

[87] M. Hansen: Constitution of Binary Alloys. McGraw-Hill, New York 1959, S. 1124.

Die genannten ternären Chalkogenidgläser dürften die gleiche Nahordnung wie ihre Schmelzen besitzen, da sie aus diesen leicht entstehen. Die Brückenatome – wenn wir von den zusätzlichen schwachen Bindungen absehen – ermöglichen eine Beweglichkeit in der Schmelze auch dann, wenn die Molekeln größer werden. Die Beweglichkeit in der Schmelze wird durch Halogenzusatz ganz besonders begünstigt. Sind nicht genügend ein- oder zweiwertige Elemente in der Schmelze vorhanden, so muß das Netzwerk auseinanderbrechen, um eine Beweglichkeit zu ermöglichen. Die Atome werden dann zu höheren Koordinationszahlen gezwungen. Der Unterschied zwischen bevorzugter und benachteiligter Bindungsrichtung wird mehr oder weniger verwischt, wie beim Schmelzen des Germaniums oder Antimons. Es entstehen mehr metallartige Schmelzen, was durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit nachprüfbar sein sollte. Beim Abkühlen bleiben diese Atomanordnungen nichtbeständig; es muß eine völlige Umordnung eintreten, die zu den begünstigten kristallinen Formen führt.

Die obenstehenden Untersuchungen wurden mir dankenswerterweise durch einen längeren Gastaufenthalt in den Forschungslaboratorien der Texas Instruments, Inc. (Dallas, Texas/USA) ermöglicht. Finanziell unterstützt wurden die Arbeiten durch The Advanced Systems Research Projects Agency of the United States Government (Program No. 3810(00)), Office of Naval Research, Washington. Besonderer Dank gilt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die laufende Förderung meiner Arbeiten über die Struktur und Eigenschaften der Halbmetalle. Den Herren A. Ray Hilton und Maurice J. Brau gilt mein herzlicher Dank für anregende Diskussionen und wertvolle Hinweise.

Eingegangen am 15. April 1965 [A 513]

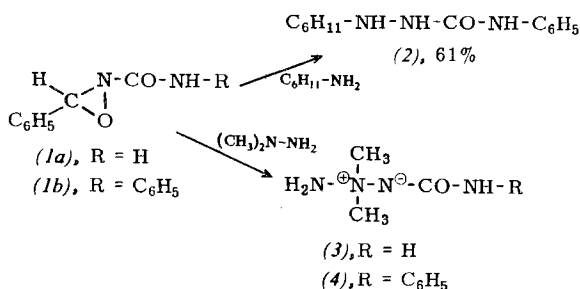
ZUSCHRIFTEN

Aminierung von Hydrazinen zu Triazanen

Von Prof. Dr. Ernst Schmitz, Dipl.-Chem. S. Schramm und Dipl.-Chem. Heide Simon

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

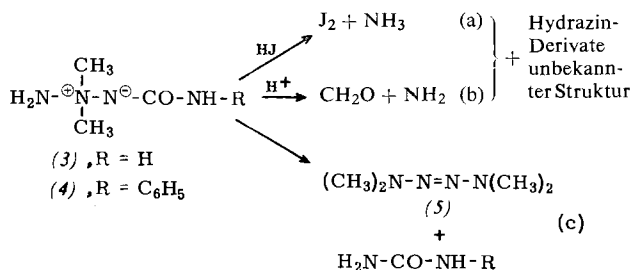
Versuche mit ¹⁵N hatten gezeigt, daß Hydrazin durch Hydroxylamin-O-sulfonsäure aminiert werden kann. Die Reaktion verläuft über Triazan^[1].



In den 2-Acyloxaziridinen^[2] fanden wir außerordentlich wirksame Aminierungsmittel. Die Verbindung (1b) aminiert Cyclohexylamin bei Raumtemperatur innerhalb einer Minute zum Hydrazinderivat (2) (Fp und Misch-Fp^[3] = 141 °C). Dadurch wurden Versuche angeregt, Hydrazine zu Triazanen zu aminieren.

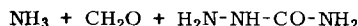
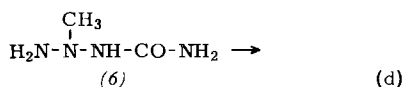
In Benzol aufgeschlämmtes 2-Acyloxaziridin (1a), (1b) ging auf Zusatz von N,N-Dimethylhydrazin sofort in Lösung. Bei 5–10 °C schieden sich nach 1–2 Minuten mit 70–80% Ausbeute kristalline Verbindungen ab.

Die Elementaranalysen zeigten, daß unter Abspaltung von Benzaldehyd Verbindungen entstanden waren, die vier N-Atome enthalten. Sie setzen aus saurer Jodidlösung in der Kälte Jod frei [Gl. (a)]. Ähnlich wie in Peroxiden, Oxaziridinen und Diaziridinen läßt sich durch Säure eine intramolekulare Redoxreaktion auslösen, bei der die Lösung der N–N-Bindung mit einer Entalkylierung gekoppelt ist: Verdünnte Säure spaltet aus (3) innerhalb einer Sekunde Ammoniak (0,7 Mol) und Formaldehyd (0,5 Mol) ab [Gl. (b)]. Wegen dieser Konkurrenzreaktion beträgt die Ausbeute der Jodidreaktion nur 70–75%. Neutrale wäßrige Lösungen der Verbindungen (3) und (4) zersetzen sich bei Raumtemperatur innerhalb fünf Minuten, wobei Tetramethyltetrazen (5) und

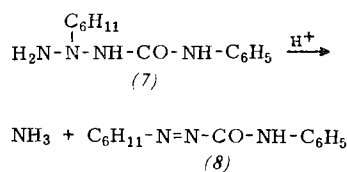


Harnstoff bzw. Phenylharnstoff gebildet werden [Gl. (c)]. Die Verbindung (5) wurde gaschromatographisch, Phenylharnstoff durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt, Harnstoff mit Xanthidol nachgewiesen. Die gleichen Verbindungen bilden sich beim Aufbewahren der kristallinen Substanzen (3) und (4) bei Raumtemperatur innerhalb einer Stunde. Bei der Schmelzpunktsbestimmung reagiert (4) bei 80–85 °C gemäß Gleichung (c) und zeigt dann den Schmelzpunkt des Phenylharnstoffs.

In Analogie zu den von R. Gösl^[4] aus N,N-Dialkylhydrazinen und Hydroxylamin-O-sulfonsäure erhaltenen 2,2-Dialkyltriazanum-Salzen formulieren wir die Verbindungen (3) und (4) als Triazanumbetaine. Der endgültige Strukturbeweis gelang bei den analog aus Monoalkylhydrazinen hergestellten Triazanen. Eine Lösung von (1a) und Methylhydrazin in Tetrahydrofuran scheidet kristallines (6) aus (Ausbeute 30%; Fp = 63–65 °C). Auch (6) oxidiert Jodid zu Jod. Die thermische oder säurekatalysierte Zersetzung führt zu Ammoniak, Formaldehyd und Semicarbazid [Gl. (d)]; letzteres enthält die bei der Triazanbildung geknüpfte N–N-Bindung.



Die Verbindung (1b) bildet mit Cyclohexylhydrazin das Triazan (7) (Ausbeute 70%). Die für (6) nicht streng bewiesene Stellung der Alkylgruppe ist bei (7) sichergestellt: Die farblosen Kristalle von (7) gehen bei Berührung mit Säure in Sekundenschnelle in gelbe Kristalle (Fp = 89 °C) über; unter NH₃-Abspaltung entsteht die Azoverbindung (8). Der Cyclohexylrest nimmt in (8) die Stellung ein, die von der Triazanstruktur (7) gefordert wird.



Die Struktur von (8) folgt aus der Säurespaltung zu Cyclohexanon (2,4-Dinitrophenylhydrazon: Fp = 162 °C) und 4-Phenylsemicarbazid (Benzylidenverbindung: Fp und Misch-Fp = 180 °C).

Eingegangen am 21. März 1966 [Z 178]

[1] E. Schmitz, R. Ohme u. G. Kozakiewicz, Z. anorg. allg. Chem. 339, 44 (1965).

[2] E. Schmitz, R. Ohme u. S. Schramm, Tetrahedron Letters 1965, 1857.

[3] E. Schmitz u. D. Habisch, Rev. Chim. (Bucarest) 7, 1281 (1962).

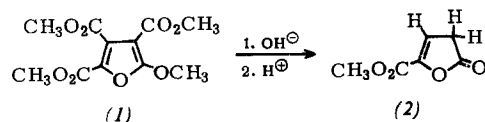
[4] R. Gösl, Angew. Chem. 74, 470 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. I, 268 (1962).

Bildung von 5-Methoxy-2,3,4-furantricarbonsäure-trimethylester aus Acetylendicarbonsäure-dimethylester

Von Priv.-Doz. Dr. E. Winterfeldt und cand. chem. G. Giesler
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin

Bei Additionsreaktionen mit dem Acetylendicarbonsäure-dimethylester isolierten wir in wechselnden Ausbeuten den Triester (1).

Wir konnten jetzt zeigen, daß dieser Ester sich auch bildet, wenn man Acetylendicarbonsäure-dimethylester allein auf 180 °C erhitzt und daß sich die Ausbeute auf 25% steigern läßt, wenn man das Bombenrohr mit Sauerstoff füllt und die Reaktion mit Kupferpulver katalysiert. Damit wird der etwas komplizierte Mechanismus, den C. F. Huebner et al.^[1] nach der Isolierung von (1) bei Diensynthesen mit Acetylendicarbonsäureester vorschlugen und der das Dien einbezieht, höchst unwahrscheinlich.



(1): Fp = 121 °C

IR: 1750, 1620, 1590, 1160, 1110, 1070 cm⁻¹

UV: 273 mμ (ε = 15400), Schulter bei 248 mμ (ε = 10900) in Äther

NMR: 5,72 [3], 6,02 [3], 6,12 [3], 6,17 [3] τ.

(2): Fp = 71 °C

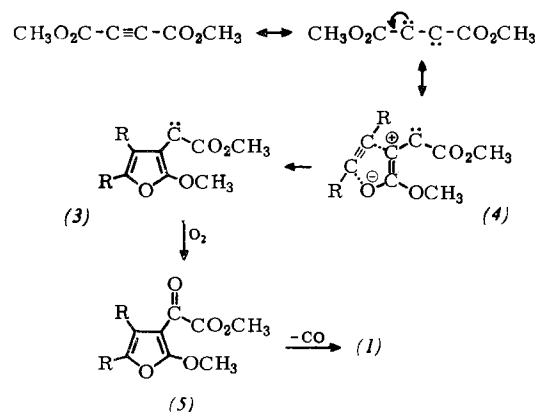
IR: 1850, 1830, 1740, 1640 cm⁻¹

UV: 232 mμ (ε = 9850)

NMR: 6,22 [3], 6,60 [2] τ, Dublett-J = 2,5, 2,43 τ, [1] Triplett-J = 2,5.

Die Konstitution (1) wird u.a. durch die Bildung von (2) bei der Hydrolyse und durch die spektralen Daten belegt.

Die Bildung von (1) kann verstanden werden, wenn man annimmt, daß der Acetylendicarbonsäureester in der 1,3-dipolaren Grenzform (4) reagiert.



Die Abfangreaktion zum Carben (3) findet Parallelen in Untersuchungen von R. Huisgen et al.^[2] an Diazoderivaten. Der α-Ketoester (5) kann dann durch Decarboxylierung in (1) übergehen. Folgende Befunde stützen diese Annahme: Sauerstoffausschluß senkt die Ausbeute an (1) auf 0,01%, das freigesetzte Kohlenmonoxid kann man nachweisen, (4) läßt sich auch durch andere Acetylenverbindungen und (3) auch durch Schwefel abfangen.

Eingegangen am 21. März 1966 [Z 181]

[1] C. F. Huebner, E. Donoghue, L. Dorfman, F. A. Stuber, N. Danieli u. E. Wenkert, Tetrahedron Letters 1966, 1185.

[2] R. Huisgen et al., Chem. Ber. 97, 2864 (1964).