

Koordinationszahl 6 angestrebt werden, da wie dort mesomere  $\sigma$ -Bindungen möglich sind. Als Folge müßte metallische Leitfähigkeit auftreten; darüber hinaus wären die Atome dann sehr beweglich, da durch einen lokalen Übergang in einseitig bindende sp-Hybridquantenzustände Bindungen leicht gelöst und andere dafür verstärkt werden können [2, 3]. Die große Beweglichkeit der Elektronen und – damit verbunden – der Atome selbst sollte eine hohe Reaktionsfähigkeit und damit Kristallisation der Schmelzen bewirken.

Die genannten Zusammenhänge konnten in den Systemen Ge–Sb–Se und Ge–As–Se experimentell bestätigt werden. Die elektrische Leitfähigkeit der Proben konnte auch bei hoher Temperatur nach einer neuen Methode elektrodenlos sehr schnell gemessen werden [4].

Abbildung 1 zeigt den Glasbildungsbereich für langsames und schnelles Abkühlen im System Ge–Sb–Se. Glasbildende Schmelzen sind halbleitend, charakterisiert durch eine breite verbotene Zone (Symbol  $\circ$ ). Weit außerhalb des Glasgebietes sind die Schmelzen metallisch leitend ( $\bullet$ ). In einem Übergangsgebiet werden relativ hohe, jedoch nicht metallische Leitfähigkeiten ( $\otimes$ ) gefunden; die Schmelzen scheinen dort in Mikrobereichen zweiphasig zu sein mit metallisch leitenden

Micellen (die angereichert sind an Ge und Sb) in einer halbleitenden Matrix (angereichert an Se). Die Kristallisation antimonhaltiger Selenschmelzen wird durch einen katalytischen Einfluß des Antimons erleichtert.

Eingegangen am 21. August 1968 [Z 884b]

[\*] Dr. R. W. Haisty

Texas Instruments Inc.

Dallas, Texas 75222 (USA)

Prof. Dr. H. Krebs

Institut für anorganische Chemie der Universität

7 Stuttgart N, Schellingstraße 26

[\*\*] Vgl. R. W. Haisty, Dissertation, Universität Stuttgart, 1968.

R. W. Haisty u. H. Krebs, J. non-cryst. Solids, im Druck.

[1] H. Krebs, Angew. Chem. 78, 577 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 544 (1966).

[2] H. Krebs: Grundzüge der anorganischen Kristallchemie. Enke, Stuttgart 1968; übersetzt von H. P. L. Walter: Fundamentals of Inorganic Chemistry. McGraw-Hill, London 1968.

[3] H. Krebs, V. B. Lazarev u. H. Winkler, Z. anorg. allg. Chem. 352, 277 (1967).

[4] R. W. Haisty, Rev. sci. Instruments 38, 262 (1967); 39, 778 (1968).

[5] R. J. Patterson u. J. M. Brau, Vortrag, Electrochem. Soc. Meeting, Cleveland, Ohio 1966.

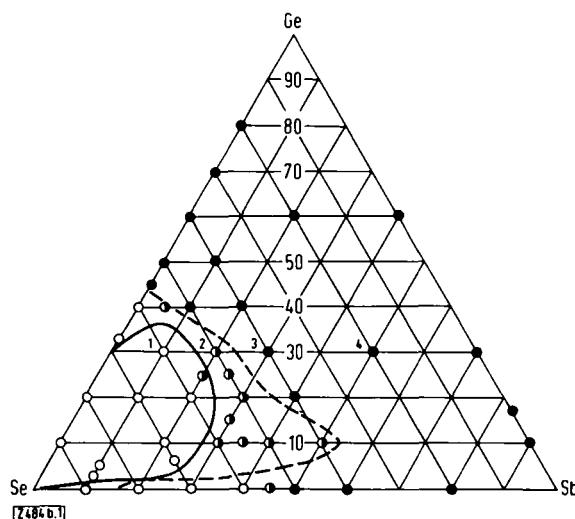


Abb. 1. Glasbildungsbereich im System Ge–Sb–Se bei langsamem (—) [5] und schnellem (— —) Abkühlen. Typische Meßkurven für die Zusammensetzungen 1, 2, 3 und 4 sind in Abb. 2 wiedergegeben.

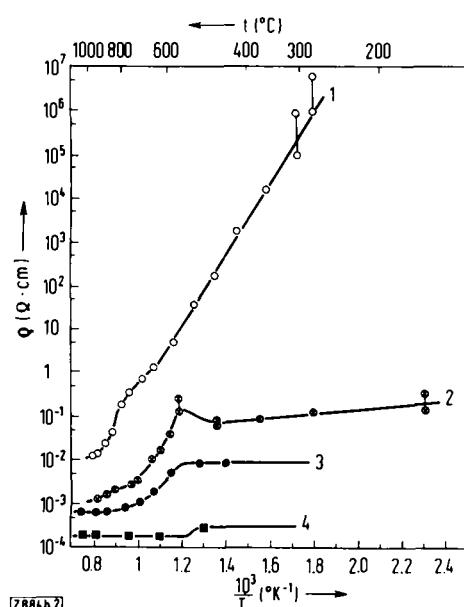


Abb. 2. Elektrische Leitfähigkeit in Ge–Sb–Se-Schmelzen. — Meßkurven für die Zusammensetzungen 1, 2, 3 und 4 (vgl. Abb. 1).

### Ungewöhnliche Bildung des ungewöhnlichen 1,2,8,9-Tetraaza-1,8-cyclotetradecadien-3,10-diol-Systems und seines 5,12-Dioxaanalogen [1,2]

Von S. Hünig und J. Cramer<sup>1\*</sup>

Trägt man 30,0 g 1-Äthoxyiminopiperidinium-tetrafluoroborat (1a) [3,4] in eine auf  $-10^{\circ}\text{C}$  gekühlte Lösung aus 20 ml Wasser, 20 g Soda und 70 g Kochsalz ein, so entsteht eine mit Äther extrahierbare Base vom  $\text{Fp} = 120^{\circ}\text{C}$  (Zers.) (ca. 20 % Ausbeute), die aufgrund der folgenden Befunde sowie der Röntgenstrukturanalyse [5] als 1,2,8,9-Tetraaza-1,8-cyclotetradecadien-3,10-diol (6a) anzusprechen ist. Es wandelt sich also ein sechsgliedriger in einen vierzehngliedrigen Ring um, der zweimal die sehr seltene Kombination [6,7] aus Azo- und  $\alpha$ -Hydroxylalkylgruppe enthält.

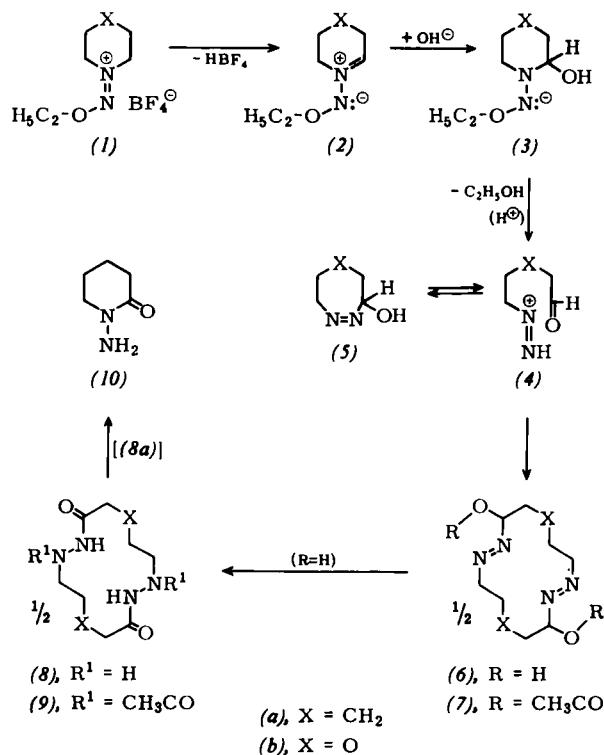
In Bestätigung früherer Befunde [3] zeigt (6a)  $\lambda_{\text{max}} = 360\text{ nm}$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) mit  $\epsilon = 27$ , wie für aliphatische *trans*-Azoverbindungen erwartet [8]. Das zwischen 1570 und  $1500\text{ cm}^{-1}$  leere IR-Spektrum schließt ebenfalls eine *cis*-Azoverbindung aus [9]. Die scharfe, konzentrationsunabhängige Bande bei  $3410\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ) ist einer intramolekularen verbrückten OH-Gruppe zuzuordnen: Sie verschwindet bei der Acetylierung von (6a) in Pyridin/Acetanhydrid. Das entstehende (7a) zeigt nunmehr bei  $1750\text{ cm}^{-1}$  die Ester-Carbonylbande bei unveränderter UV-Absorption. Die komplizierten NMR-Spektren [2] sind ebenfalls mit den Strukturen (6a) und (7a) im Einklang. Die größten im Spektrometer gefundenen Massen betragen für (6a) 210 ( $\text{M}-\text{H}_2\text{O}$ ) und für (7a) 284 ( $\text{M}-\text{N}_2$ ) [10]. In Benzol (osmometrisch) wurde für (7a) ein Mol.-Gew. von 319 gefunden (ber. 312).

Verdünnte HCl isomerisiert (6a) zum sehr schwer löslichen (8a) ( $\text{Fp} = 261^{\circ}\text{C}$ ), dessen Struktur sich aus den folgenden Daten herleitet: Reduktion ammoniakalischer Silbersalzlösung bei ausbleibender Reaktion mit *p*-Nitrobenzaldehyd weist auf ein sek. Hydrazid [3]. Dafür sprechen: Keine UV-Absorption bis 210 nm, zwei NH-Banden bei 3290 und  $3250\text{ cm}^{-1}$  (KBr), langwellige CO-Bande ( $1630\text{ cm}^{-1}$ ). Das Auftreten der Amid-II-Bande bei  $1560\text{ cm}^{-1}$  verlangt mehr als zehn Ringglieder, weil die Amidgruppe nur in großen Ringen transoid angeordnet sein kann [11]. Das Massenspektrum [10] liefert das geforderte Molekulargewicht von 228, das nach Behandeln mit  $\text{D}_2\text{O}$  auf 232 steigt.

Durch Acetylieren von (8a) entsteht das zu (7a) isomere (9a) ( $\text{Fp} = 296^{\circ}\text{C}$ ) mit einer NH-Bande ( $3170\text{ cm}^{-1}$ ) und zwei CO-Banden ( $1695$  und  $1630\text{ cm}^{-1}$ ) sowie dem geforderten Molekulargewicht von 312. Konzentrierte HCl „halbiert“

(8a) unter erneutem Ringschluß zum Piperidinderivat (10), das mit authentischem Material übereinstimmt<sup>[3]</sup>.

Die Umwandlungen (1) → (6) → (8) gelingen gleichermaßen mit dem Morpholinderivat (1b) ( $F_p = 97\text{--}98^\circ\text{C}$ ): 1,8-Dioxa-4,5,11,12-tetraaza-4,11-cyclotetradecadien-3,10-diol (6b);  $F_p = 150^\circ\text{C}$  (Zers.), (7b):  $F_p = 218^\circ\text{C}$  (Zers.), (8b):  $F_p = 227^\circ\text{C}$ . Die leichter löslichen Umwandlungsprodukte haben die erwarteten Eigenschaften. Die gezeigte Folge (1) → (6) → (8) skizziert den zur Zeit wahrscheinlichsten Reaktionsweg<sup>[12]</sup>: Durch Deprotonierung entsteht zunächst das mesomere Zwitterion (2), das leicht Nucleophile am  $\alpha$ -C-Atom aufnimmt<sup>[1,3]</sup>. Das OH-Addukt (3) verliert Äthanol, wobei – vermutlich über (4) – zunächst das „Monomere“ (5) entsteht<sup>[13]</sup>, das früher anstelle von (6) formuliert wurde<sup>[3]</sup>.



Bei der Reaktion von (1) mit Basen baut sich nämlich zunächst ein Absorptionsmaximum bei  $375\text{ nm}$  mit höherer Extinktion auf, das einer *cis*-Azoverbindung entspricht<sup>[18]</sup>. Der Abbau zum Maximum von (6a) ( $356\text{ nm}$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ) verzögert sich mit steigender Verdünnung, wie das für eine Dimerisierung zu erwarten ist.

Eingegangen am 18. September 1968 [Z 877a]

[\*] Prof. Dr. S. Hünig und Dr. J. Cramer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] Alkoxydiazoniumsalze, III. Mitteilung. – II. Mitteilung: S. Hünig, Th. Eicher u. P. Nikolaus, Angew. Chem. 79, 682 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 699 (1967).

[2] Aus der Dissertation J. Cramer, Universität Würzburg, 1968.

[3] S. Hünig, E. Lücke u. L. Geldern, Rev. Chim. (Acad. Rep. Populaire Roumaine) 7, 935 (1962).

[4] S. Hünig, E. Lücke u. L. Geldern, Angew. Chem. 75, 476 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 327 (1963).

[5] R. Allmann u. I. Kawada, Angew. Chem. 80, 1001 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, Heft 12 (1968).

[6] Einziges älteres Beispiel: Azocyclohexan-1,1'-diol; E. Schmitz, R. Ohme u. E. Schramm, Angew. Chem. 75, 208 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 157 (1963); Liebigs Ann. Chem. 702, 131 (1967).

[7] Weitere Beispiele: G. Büttner, Diplomarbeit, Universität Würzburg, 1968.

[8] Vgl. R. F. Hutton u. C. Steel, J. Amer. chem. Soc. 86, 745 (1964).

[9] P. J. Freeman, J. org. Chemistry 29, 1379 (1964); S. G. Cohen u. R. Zand, J. Amer. chem. Soc. 84, 586 (1962); W. Lüttke u. V. Schabaker, Liebigs Ann. Chem. 687, 238 (1965).

[10] Wir verdanken diese Messungen Dr. W. Schäfer, München.

[11] R. Huisgen, Angew. Chem. 69, 347 (1957).

[12] Weitere Möglichkeiten siehe [2, 3].

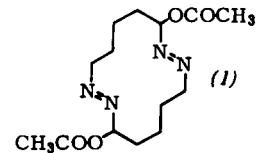
[13] Die Addition von Alkyldiiminen an Carbonylverbindungen ist inzwischen gelungen (vgl. [7]).

## Kristallstruktur des 1,2,8,9-Tetraaza-1,8-cyclotetradecadien-3,10-ylen-diacetats

Von R. Allmann und I. Kawada [\*]

Der von Hünig und Cramer<sup>[1]</sup> dargestellten Verbindung (1) wird aufgrund mehrerer Befunde eine Struktur mit vierzehngliedrigem Ring zugeschrieben. Die vorliegende Röntgenstrukturanalyse konnte dies bestätigen.

Zur Untersuchung standen gut ausgebildete, farblose Kristalle des Diacetats (1) zur Verfügung. Als Begrenzungsfäden treten auf: {100}, {010}, {011} und {111}. Die zur Messung verwendeten kurzprismatischen Kristalle hatten ungefähr  $0,5\text{ mm}$  Durchmesser. Folgende Daten wurden bestimmt: Raumgruppe:  $\text{P}2_1/c$ ;  $a = 8,18 \pm 1$ ,  $b = 14,84 \pm 2$ ,  $c = 7,50 \pm 1\text{ \AA}$ ;  $\beta = 116,1 \pm 1^\circ$ ;  $V = 817 \pm 3\text{ \AA}^3$ ;  $d_{\text{Py}} = 1,265 \pm 2$ ,  $d_{\text{Rö}} = 1,270 \pm 4\text{ g \cdot cm}^{-3}$ ;  $Z = 2$ ;  $F_{000}$  (Elektronen/Zelle) = 336.



Mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung wurden 1448 unabhängige Reflexe auf einem automatischen Zählrohrgoniometer gemessen; 77 davon lagen unter der Beobachtungsgrenze. Die Bestimmung der nicht meßbaren Phasen der 248 stärksten Reflexe ( $E > 1,4$ ) gelang mit der symbolischen Additionsmethode<sup>[2]</sup>. Eine mit diesen Werten berechnete Fouriersynthese ergab die Lage aller elf unabhängigen Atome außer H (wegen der Zentrosymmetrie von (1) brauchen nur die Atomlagen in einer Molekülhälfte bestimmt zu werden). In drei Zyklen zur Verfeinerung der Koordinaten nach der Methode der kleinsten Quadrate sank der R-Wert auf 16,8%. Danach wurden die neun unabhängigen Wasserstoffideallagen des vierzehngliedrigen Rings berechnet und ebenfalls in den folgenden Rechnungen verfeinert. In zwei weiteren Verfeinerungs-

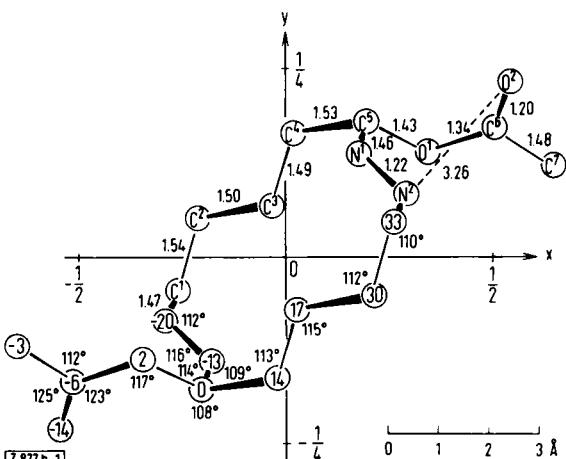


Abb. 1. x,y-Projektion eines Moleküls 1,2,8,9-Tetraaza-1,8-cyclotetradecadien-3,10-ylen-diacetats (1) mit Bindungsabständen und -winkeln. In den Kreisen der einen Molekülhälfte sind die Atombezeichnungen eingetragen, in den Kreisen der anderen Hälfte die Höhen über der Projektionsebene in  $1/10\text{ \AA}$ . Die C–N-Bindungen liegen ungefähr in Projektionsrichtung.