

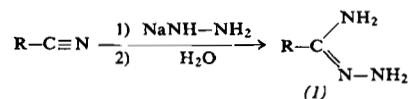
Synthese von Amidrazonen aus Nitrilen und Natriumhydrazid

Von Doz. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. S. Spaude und Dipl.-Chem. Dieter Wolf

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Amidrazone (1) waren bisher verhältnismäßig schlecht zugänglich [1]. Dies spiegelt sich besonders darin, daß in der Reihe der Fettsäure-amidrazone offenbar nur das Acetamidrazon [2] beschrieben ist.

Wir fanden nun, daß Amidrazone durch aufeinanderfolgende Einwirkung von Natriumhydrazid [3] (bei 0–20 °C unter N₂) und Wasser auf aliphatische und aromatische Nitrile bequem und in guter Ausbeute erhältlich sind.



Es wurden dargestellt (bereits beschriebene Verbindungen ohne Fp-Angabe): Acetamidrazon (als Hydrochlorid; 63%), Caprinsäure- (Fp = 82 °C; 87%), Laurinsäure- (Fp = 86 °C; 85%), Myristinsäure- (Fp = 91 °C; 100%), Heptadecanocarbonsäure- (Fp = 95 °C; 93%), Stearinsäure- (Fp = 96 °C; 74%) und Phenylessigsäure-amidrazon (ölig, Pikrat Fp = 151–153 °C; 78%), Benzamidrazon (99%), o-Hydroxybenzamidrazon [4] (Fp = 173 °C; 100%), α-Naphthoesäure- (Fp = 121–123 °C; 57%) und β-Naphthoesäure-amidrazon (88%).

Entsprechende Synthesen mit Dinitrilen und Polynitrilen sowie von Fettsäure-amidrazonen ausgehende Synthesen heterocyclischer Verbindungen werden bearbeitet.

Eingegangen am 5. März 1963 [Z 459]

[1] Am besten hat sich die Darstellung aus Imidoäthern und Hydrazin bewährt. Vgl. A. Pinner, Liebigs Ann. Chem. 297, 221 (1897), sowie [2].

[2] W. Oberhammer, Mh. Chem. 63, 285 (1933).

[3] Vgl. Th. Kauffmann, Ch. Kosel u. D. Wolf, Chem. Ber. 95, 1540 (1962).

[4] H. Henkler, Dissertation, TH Darmstadt, 1962.

Bildung von 2-Oxazolidonen aus β-Jodurethanen Stereospezifische Synthese von cis-β-Aminoalkoholen [1]

Von Dr. C. Heathcock [2] und Prof. Dr. A. Hassner [3]

Department of Chemistry, University of Colorado, Boulder, Colorado (USA)

Jodisocyanat reagiert mit Olefinen (1) zu β-Jodisocyanaten, die mit Alkoholen β-Jodurethane bilden [1,4]. Aus cyclischen Olefinen entstehen trans-Addukte (2) [1,5], die sich in 2-Oxazolidone (3) überführen lassen.

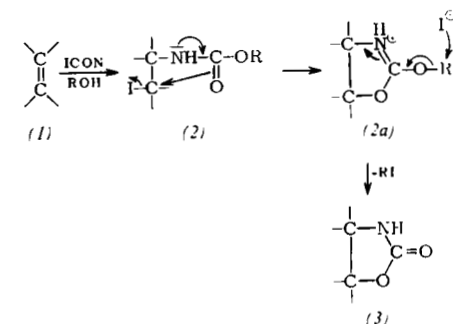


Tabelle 1 zeigt die bisherigen Ergebnisse. Die 2-Oxazolidone wurden aus den Urethanen durch Erhitzen auf 100 bis 190 °C (unverdünnt oder in einem bei der Erhitzungstemperatur siedenden Lösungsmittel) gewonnen. Daß gemäß (2) Inversion am jodierten C-Atom eintritt, zeigt die Bildung von cis-Cyclohexano[b]-2-oxazolidon [6] bei der Pyrolyse von Äthyltrans-2-jodcyclohexan-carbamat. Bei allen Reaktionen wurden Alkyljodide in fast quantitativer Ausbeute als Nebenprodukte isoliert.

Tabelle 1. Bisher dargestellte 2-Oxazolidone

Olefin	2-Oxazolidon	Fp [°C]	Ausb. [%] [*]
Δ ² -Cholesten	Cholestano[3β,2β-b]-	227	53
1,2-Dihydronaphthalin	cis-Tetralino[2.1-b]-	141	35
Inden	cis-Indano[2.1-b]-	160	61
Styrol	4-Phenyl-	136 [7]	81
Cyclohexen	cis-Cyclohexano[b]-	55 [6]	41

[*] Bezogen auf eingesetztes Olefin. Die intermediär gebildeten β-Jodurethane wurden isoliert und gereinigt.

Die Hydrolyse der 2-Oxazolidone führt zu cis-β-Aminoalkoholen. Beispielsweise ergab die Hydrolyse des Cholestano[3β,2β-b]-2-oxazolidons mit methanolischer Kalilauge mit 93% Ausbeute 2β-Aminocholestan-3β-ol, Fp = 166 °C; N,O-Diacetyl-Derivat: Fp = 194 °C. Mit Basen reagieren β-Jodurethane (2) zu Äthyleniminen, deren Ring sich mit Säure unter Bildung von trans-β-Aminoalkoholen öffnen läßt [1]. Somit können cis- sowie trans-β-Aminoalkohole aus Olefinen stereospezifisch hergestellt werden.

Eingegangen am 5. Februar 1963 [Z 452]

[1] 2. Mitteilung über „Die Chemie der Urethane“. 1. Mitteilung: A. Hassner u. C. Heathcock, Tetrahedron Letters, im Druck.

[2] National Science Foundation Predoctoral Fellow.

[3] Der Verfasser dankt den U.S. National Institutes of Health für finanzielle Unterstützung (Grant CY - 4474).

[4] L. Birckenbach u. M. Lindhard, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 1076 (1931); G. Drefahl u. K. Ponsold, Chem. Ber. 93, 519 (1960).

[5] R. Wittekind, J. Rosenau u. G. Poos, J. org. Chemistry 26, 444 (1951).

[6] M. Mousseron et al., Bull. Soc. chim. France 1953, 737.

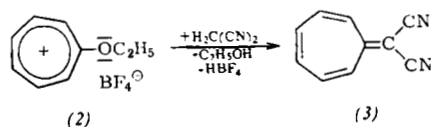
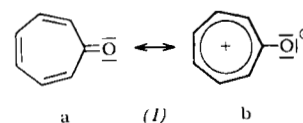
[7] M. S. Newman u. A. Kulner, J. Amer. chem. Soc. 73, 4199 (1951).

Neue Heptafulven-Derivate

Von Prof. Dr. K. Hafner, Dr. H. W. Riedel und Dipl.-Chem. M. Danielisz

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

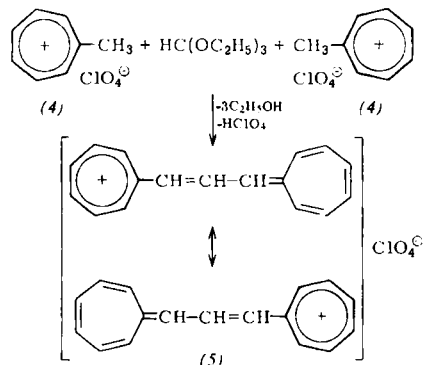
Wir fanden, daß die Reaktionsbereitschaft der Carbonylgruppe von (1) durch O-Alkylierung erhöht werden kann. (1) liefert mit Triäthylxonium-fluorborat [1] quantitativ



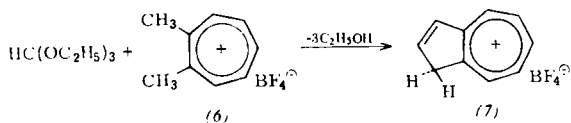
Äthoxy-tropyliumfluorborat (2) (Fp = 40 °C), welches in Gegenwart von Basen mit Malodinitril glatt das thermisch stabile, orange 8.8-Dicyan-heptafulven (3) bildet (Fp =

200 °C; λ_{\max} 252 (3,98), 368 (4,26), 374 (4,27), 381 (4,27) m μ (lg ϵ) in n-Hexan) [2]. Auch andere reaktive Methylenverbindungen lassen sich so mit (2) zu Heptafulven-Derivaten umsetzen.

Heptafulven-Derivate gibt auch die Kondensation von methylierten Tropylium-Salzen mit Carbonsäureorthoestern oder deren Vinylogen in Essigsäureanhydrid [3]. Aus Methyltropylium-perchlorat (4) und Orthoameisensäureester ent-



steht das tiefblaue Heptafulven-polymethin-carbonium-perchlorat (5) (Zers.-P. > 200 °C; λ_{\max} 604 m μ (lg ϵ 4,1) in Acetonitril), ein nichtbenzoides Isomeres der Diaryl-polymethin-carbonium-Salze [4]. Ähnliche Farbsalze entstehen aus (4) und Azulen-1-aldehyd (tiefblaue Kristalle, Zers.-P. > 150 °C; λ_{\max} 632 m μ (lg ϵ 3,7) sowie p-Dimethylamino-benzaldehyd (tiefblaue Kristalle, Zers.-P. > 150 °C; λ_{\max} 657 m μ (lg ϵ 3,76).



1,2-Dimethyl-tropylium-fluoroborat (6) reagiert mit Orthoameisensäureester in Essigsäureanhydrid unter Bildung des bekannten Azulenium-fluoroborats (7) [5].

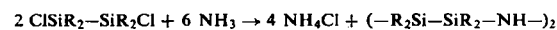
Eingegangen am 13. Februar 1963 [Z 448]

- [1] Vgl. H. Meerwein et al., Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961).
 [2] (3) wurde auf anderem Wege auch von T. Nozoe et al. dargestellt. (s. J. W. Cook: Progress in Organic Chemistry 5, S. 159, (1961).
 [3] K. Hafner et al., Liebigs Ann. Chem. 624, 37 (1959); 650, 80 (1961); Angew. Chem. 71, 378 (1959).
 [4] K. Hafner u. H. Pelster, Angew. Chem. 73, 342 (1961).
 [5] K. Hafner et al., Liebigs Ann. Chem. 650, 62 (1961).

Tetrasilapiperazin, ein neues SiN-Ringsystem [1]

Von Prof. Dr. U. Wannagat und Dipl.-Ing. O. Brandstätter
 Graz, Technische Hochschule,
 Institut für Anorganische Chemie

Siliciumstickstoff-Vier-, Sechs- und Achtringe mit abwechselnden SiN-Einheiten sind schon länger bekannt [2-4]. Wir fanden nach der Darstellung eines Si₂N₄-Ringes im (-R₂Si-NH-NH-)₂ und seinen Derivaten [5,6] nun bei der Behandlung von 1,2-Dichlor-tetramethyldisilan mit gasförmigem Ammoniak in Petrolätherlösung

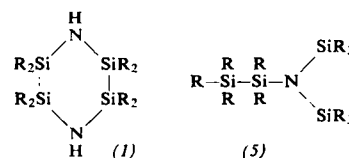


(R in der Folge stets = CH₃) im 2.3.5.6-Oktamethyl-1.4-diaza-2.3.5.6-tetrasilacyclohexan (1) (Fp = +1 °C, Kp₂ = 61 °C, n_D^{20} = 1,4760, D₄²⁰ = 0,8458) auch einen Si₄N₂-Ring („Tetrasilapiperazin“).

Die Ammonolyse des Pentamethyl-chlordisilans (2) führt glatt zum Bis-pentamethyl-disilanyl-amin (R₃SiSiR₂)₂NH

(3), Kp₁₃ = 102-103 °C, n_D^{20} = 1,4609, D₄²⁰ = 0,8154, das mit NaNH₂/Benzol unter NH₃-Entwicklung in das N-metallierte, sehr feuchtigkeits- und auch luftempfindliche NaN(Si₂R₅)₂ (Fp = 58-62 °C) übergeht. Dagegen setzt sich (2) mit Natrium-bis-trimethylsilyl-amid (4) zögernd und uneinheitlich um; aus den Reaktionsprodukten ließ sich annähernd reines (>90 %) Pentamethyl-disilanyl-bis-trimethylsilyl-amin (5) (Kp₁₄ = 90-93 °C, Fp < -70 °C, n_D^{20} = 1,442, D₄²⁰ = 0,822) isolieren. Auch die analoge Reaktion von (4) mit Hexachlordisilan konnte bisher nur zu einem Pentachlordisilanyl-bis-trimethylsilyl-amin (Kp₁ = 78-80 °C) geführt werden, dem noch 20 % des 1,2-Di-(bis-trimethylsilyl-amino)-tetrachlordisilans beigemischt waren.

Die IR-Spektren von (1) und (3) zeigen die charakteristischen, sehr starken Banden von $\nu_{\text{as}}\text{SiNSi}$ bei 925 bzw. 920 cm⁻¹ wie auch von $\delta\text{-NH}$ bei 1141 bzw. 1172 cm⁻¹, wobei die normalerweise in Bis-silyl-aminen bei 1180 cm⁻¹ liegende NH-Bande im (1)-Ring auffallend geschwächt erscheint; sie gleicht damit der $\delta\text{-NH}$ -Bande im planaren (-R₂Si-NH-)₃-Ring (1159 cm⁻¹).



Eingegangen am 1. März 1963 [Z 458]

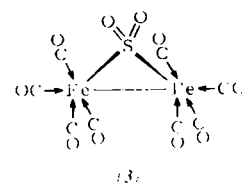
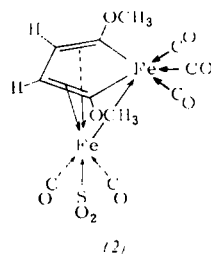
- [1] 29. Mitt. über SiN-Verbindungen. 22. Mitt. Angew. Chem. 75, 95 (1963); 23.-24. Chem. Ber.; 25.-28. Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).
 [2] H. Ernst, Dissertation, TH Aachen, 1958.
 [3] W. Fink, Angew. Chem. 73, 736 (1961).
 [4] S. D. Brewer u. C. P. Haber, J. Amer. chem. Soc. 70, 3888 (1948).
 [5] U. Wannagat u. H. Niederprüm, Angew. Chem. 70, 745 (1958); Z. anorg. allg. Chem. 311, 270 (1961).
 [6] M. V. George, D. Wittenberg u. H. Gilman, J. Amer. chem. Soc. 81, 361 (1959).

SO₂-substituierte Eisencarbonyle

Von Dr. E. H. Braye und Dr. W. Hübel

Union Carbide European Research Associates, Brüssel 18

Kohlenoxydliganden in Eisencarbonyl-Verbindungen lassen sich durch SO₂ substituieren. So entsteht bei eintägigem Belichten einer Lösung von 3 g 1.1.1-Tricarbonyl-2.5-dimethoxy-ferracyclopentadien- π -eisentricarbonyl (1) [1] in 100 ml siedendem Schwefeldioxyd mit UV-Licht (125 Watt-Lampe) eine orangefarbene Komplexverbindung (2) in 55 % Ausbeute. (2) schmilzt unter Zersetzung bei 155-156 °C (aus CH₂Cl₂), ist in Äther unlöslich und wird durch THF oder Acetonitril zersetzt. Die Analyse zeigt, daß in (2) eine CO-Gruppe des Ausgangskomplexes durch SO₂ ersetzt ist. In Analogie zu Fe₂(CO)₅P(C₆H₅)₃(C₆H₅C₂C₆H₅)₂ [2] wird angenommen, daß die Substitution an der π -gebundenen Fe(CO)₃-Gruppe stattfand.



Dieisen-enneacarbonyl, Fe₂(CO)₉, ergibt mit Schwefeldioxyd schon ohne Belichten die gelbgefärbte Verbindung Fe₂(CO)₈SO₂ (3). Die Umsetzung läuft sowohl in Petroläther durch Einleiten von SO₂ ab (Ausb. ca. 18 %) als auch in flüssigem SO₂ bei -10 °C oder im Druckrohr bei 20 °C