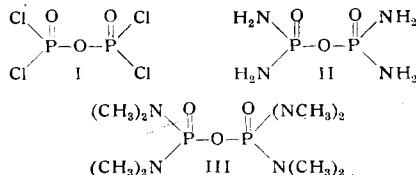


Diphosphorsäure-tetrakis-dimethylamid

Von Prof. Dr. MARGOT GOEHRING
und Dipl.-Chem. K. NIEDENZU

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Von dem Tetrachlorid der Diphosphorsäure (I) ausgehend kann man durch Umsetzen mit NH_3 leicht zu Diphosphorsäuretetramid (II) gelangen¹⁾. Verwendet man bei der Reaktion an Stelle von Ammoniak wasserfreies Dimethylamin, so entsteht mit fast 100 proz. Ausbeute die zuerst von G. Schrader auf anderem Wege²⁾ hergestellte Verbindung III.



Zu ihrer Darstellung tropft man zweckmäßig das Säurechlorid entweder in eine gekühlte Lösung des Amins in einem indifferenten organischen Lösungsmittel oder in das verflüssigte Amin selbst ein. Es entsteht in exothermer Reaktion Dimethylammoniumchlorid neben der Verbindung III. Tetrakis-dimethylamino-diphosphorsäure (III) kann mit einem Lösungsmittel wie Äther aus dem Gemisch der Reaktionsprodukte herausgelöst werden. Sie kann durch Destillation im Hochvakuum gereinigt werden.

Eingegangen am 23. Oktober 1956 [Z 402]

Extraktion von Metall(II)-oxinaten
bei Gegenwart von Aminen

Von Dr. F. UMLAND
und Dipl.-Chem. WERNER HOFFMANN
Institut für Anorganische Chemie der T.H. Hannover

Die Mitteilung von Ziegler und Glemser³⁾ über die Extrahierbarkeit von Schwermetallverbindungen in Form substituierter Ammoniumsalze veranlaßt uns, über eine weitere Anwendung von Aminen zur Verbesserung der Extraktion von Metallkomplexen mit organischen Lösungsmitteln vorläufig zu berichten.

Die 8-Oxychinolin-Verbindungen von zweiwertigen Metallionen, die in Komplexen die Koordinationszahl 6 bevorzugen, können aus wäßriger Lösung nicht oder nur unvollständig mit Chloroform oder ähnlichen Lösungsmitteln ausgeschüttelt werden, bzw. ergeben mit diesen instabile Lösungen, die sich nach kurzer Zeit trüben. Es handelt sich dabei um solche Oxinate, die sehr stabile, in beiden Phasen schwer lösliche Dihydrate bilden. Wir versuchten nun, dieses offenbar zur Komplexschale gehörende Wasser⁴⁾ durch polare organische Verbindungen zu ersetzen und die Komplexe dadurch in organischen Lösungsmitteln löslich zu machen. Das gelingt, wenn man der wäßrigen Lösung vor der Extraktion etwa 2% eines aliphatischen primären oder sekundären Amins zusetzt. Als besonders geeignet erwies sich n-Butylamin. Unter diesen Umständen sind die Oxinate von Magnesium, Zink, Cadmium und anderen zweiwertigen Metallen bei geeigneten pH -Werten der wäßrigen Phase quantitativ mit Chloroform extrahierbar und bei ausreichendem Amin-Gehalt ist die Chloroform-Phase vollkommen stabil. Augenscheinlich ist aber diese Wirkung auf aliphatische Amine beschränkt, denn aromatische Amine, wie Anilin und Pyridin, zeigen den Effekt nicht.

Auch aliphatische Alkohole oder Monoglykoläther haben eine ähnliche Wirkung, doch ist diese beim Ausschütteln aus wäßriger Lösung geringer als die der Amine. Immerhin gelingt es z. B. durch Zusatz von ca. 5% Methanol zu Chloroform-Lösungen der Oxinate eine Trübung zu verhindern und stabile Lösungen zu erhalten. Einfache Äther und Ketone zeigen diese Wirkung nicht.

Durch die Anlagerung der Amine oder Alkohole verschiebt sich das Absorptionsmaximum der Oxinate, das je nach Metall etwa zwischen 360 und 400 μm liegt, um 10 bis 20 μm zum langwelligen Gebiet hin.

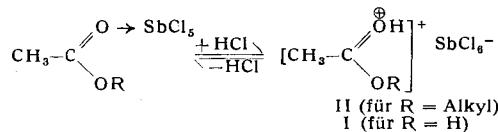
Eingegangen am 22. Oktober 1956 [Z 397]

¹⁾ M. Goehring u. K. Niedenzu, Chem. Ber. 89, 1771 [1956]; R. Kleemann u. L. Benek, Z. anorg. allg. Chem. 287, 12 [1956].
²⁾ G. Schrader: Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphorverbindungen. Verlag Chemie, Weinheim 1952.
³⁾ M. Ziegler u. O. Glemser, diese Ztschr. 68, 620 [1956].
⁴⁾ Vgl. L. L. Merritt, Analytic. Chem. 25, 718 [1953].

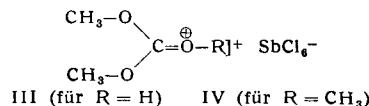
Über Acidium-Salze
der Carbonsäuren und der Kohlensäure¹⁾

Von Prof. Dr. F. KLAGES und Dipl.-Chem. E. ZANGE²⁾
Organisch-Chemisches Institut der Universität München

Die Acidium-Salze der organischen Säuren (z. B. das Acetat-acidium-Salz³⁾ I) konnten bisher noch nicht in Substanz dargestellt werden. Ihre Gewinnung gelang in Analogie zu der anderer Oxonium-Salze⁴⁾ durch Umsetzen der Carbonsäuren mit HCl und SbCl_5 bzw. der SbCl_5 -Addukte der Carbonsäuren mit HCl :



Ähnlich erhält man bei der Einwirkung von HCl auf die SbCl_5 -Addukte der Ester die Monoalkyl-acidium-Salze (II), die sich in der Carbonsäure-Reihe mit Diazomethan nicht weiter methylieren



lassen. Bei dem Carbonat-acidium-Salzen (z. B. III), die sich von den Kohlensäureestern ableiten, gelingt die Methylierung dagegen und führt von III aus zu dem symmetrisch gebauten Trimethylcarbonatacidium-hexachlorantimonat (IV).

Die am Sauerstoff noch Wasserstoff-haltigen Acidium-Salze werden wie die nicht-tertiären Oxonium-Salze durch Wasser unmeßbar rasch zersetzt und rauchen an der Luft. Ferner spalten sie in Umkehrung ihrer Bildungsreaktion (aus den SbCl_5 -Addukten) Chlorwasserstoff ab, wobei sich ein reproduzierbarer Zersetzungsdruk einstellt, aus dessen Temperaturabhängigkeit sich die Bildungswärme zu 10–11 kcal/Mol für die nicht-alkylierten Salze und zu 13–14 kcal/Mol für die Ester-Salze errechnet.

Die persubstituierten Carbonat-acidium-Salze reagieren wie die tertiären Oxonium-Salze nicht mehr sauer und werden durch Wasser nur langsam zersetzt. Neuartig ist ein irreversibler Zerfall, der bei Zimmertemperatur einsetzt und bei 70 °C mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft, wobei ein hauptsächlich aus Methylchlorid bestehendes Gasgemisch entwickelt wird.

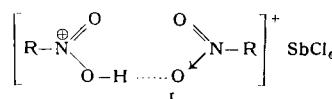
Eingegangen am 19. September 1956 [Z 398]

Über Onium-Salze von Verbindungen mit semipolar gebundenem Sauerstoff⁵⁾

Von Prof. Dr. F. KLAGES, Dipl.-Chem. E. MÜHLBAUER⁶⁾
und Dipl.-Chem. W. UHL⁷⁾
Organisch-Chemisches Institut der Universität München

Die relativ geringe Basizität des semipolar gebundenen O in den Amin- und Sulfoxiden wird nochmals geschwächt, wenn weitere sie herabsetzende Mesomerie- (z. B. in der NO_2 -Gruppe und im SO_2) oder Induktionseffekte hinzukommen. Mit SbCl_5 und HCl ⁸⁾ lassen sich aber auch solche sehr schwach basischen Stoffe in Salze überführen, die als Onium-Salze des Zentralatoms angesehen werden müssen.

1.) Nitro-Verbindungen bilden mit SbCl_5 und HCl „Nitronium⁹⁾-hexachlorantimonate“, die nur in Form der Additionsverbindungen (I) mit einem zweiten Mol des Nitro-Körpers existenzfähig sind. Aber auch diese Addukte spalten HCl bei 0 °C



¹⁾ 6. Mitteil. über Onium-Salze; 5. Mitteil. vgl. Liebigs Ann. Chem. 594, 21 [1955].

²⁾ E. Zange, Dissertat. München 1957.

³⁾ Bezugl. Nomenklatur vergl. H. Remey, diese Ztschr. 68, 613 [1956].

⁴⁾ F. Klages u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 592, 81 [1955].

⁵⁾ 7. Mitteil. über Onium-Salze, 6. Mitteil. vorstehend.

⁶⁾ E. Mühlbauer, Dissertat. München 1957.

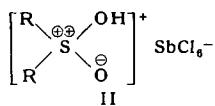
⁷⁾ W. Uhl, Diplomarbeit München 1956.

⁸⁾ Vgl. F. Klages u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 592, 81 [1955].

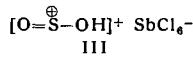
⁹⁾ Statt „Nitro-ium“ im Sinne der Nomenklaturvorschläge von H. Remey, diese Ztschr. 68, 613 [1956].

schon unter Zersetzungsdrukken zwischen 300 Torr und mehr als Atmosphärendruck ab. Aus der Wärmetönung dieser Zerfallsreaktion von nur 5–6 kcal/Mol folgt, daß die Bildung der H-Brückenaddukte zur Stabilisierung der Salze erforderlich ist.

2.) Sulfone bilden mit SbCl_5 Addukte, die mit HCl in „Sulfonium¹⁰⁾-hexachloroantimonate“ (II) übergehen. Diese zeigen in flüssigem SO_2 die erwartete Leitfähigkeit.



3.) In flüssigem Schwefelkohlenstoff leitet weder eine Lösung von SbCl_5 noch eine solche von HCl allein nennenswert den elektrischen Strom. Löst man aber gleichzeitig HCl und SbCl_5 , so steigt die Leitfähigkeit stark an, was für die Bildung des Salzes III in Lösung spricht. Versuche zur Isolierung von III als Eindampf-



rückstand scheiterten, weil alles HCl vor dem überschüssigen SO_2 abdestilliert. In Lösung scheint dagegen das Bildungsgleichgewicht zugunsten des Salzes verschoben zu sein. Denn 1. wird die Leitfähigkeit durch überschüssiges HCl nicht mehr viel gesteigert, 2. sind die λ -Werte mit denen anderer Salze vergleichbar und 3. ordnen sie sich gegen \sqrt{c} auf einer Geraden an.

Eingegangen am 19. September 1956 [Z 399]

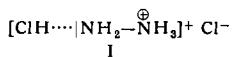
Über Hydrazinium(2+)-Salze^{11, 12)}

Von Prof. Dr. F. KLAGES und Dr. HANS WOLF¹³⁾

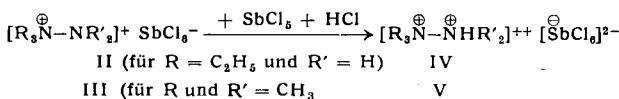
Organisch-Chemisches Institut der Universität München

Die Frage der Existenzfähigkeit von Hydrazinium(2+)-Salzen ist im Hinblick auf die „adjacent charge rule“¹⁴⁾ von Interesse, denn in Anlehnung an diese Regel sollten auch mesomeriefreie Moleküle mit gleichnamig geladenen Nachbaratomen, wie z. B. das $\text{H}_3\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\oplus}{\text{NH}_3}$ -Ion, energiereich und damit relativ unbeständig sein.

Um die Möglichkeit der Vortäuschung eines Hydrazinium(2+)-Salzes durch eine H-Brücken-Verbindung, wie sie etwa beim



Hydrazin-dihydrochlorid im Sinne von I gegeben ist, streng auszuschließen, wurde die Darstellung der Hexachloroantimonate IV und V in Analogie zu der der nicht-tertiären Oxonium-Salze¹⁵⁾ im Sinne der folgenden Gleichung in Angriff genommen:



Die noch intakte Hydrazin-Struktur wurde für IV durch Regeneration von II bestätigt. Beide Salze erwiesen sich bis zu ihrem Fp (189 °C für IV; 258 °C für V) als beständig. In kristallisiertem Zustand ist also keine besondere Labilität der $\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\oplus}{\text{N}}$ -Bindung zu erkennen.

Trotz dieser Befähigung des Hydrazin-Systems zur Bildung von Dionium-Salzen scheiterten Versuche, das II entsprechende Chlorid mit Dimethylsulfat am nicht geladenen N-Atom zu methylieren, weil bei etwa 150 °C Zersetzung eintritt. Die Reaktionsprodukte deuten darauf hin, daß zwar zunächst Methylierung zum Hydrazinium(2+)-Salz erfolgt, daß dieses aber sofort zerfällt. Danach ist die $\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\oplus}{\text{N}}$ -Bindung in Lösung merklich unbeständiger als in den festen Salzen und als die ungeladene $\text{N}-\text{N}$ -Bindung der freien Hydrazin-Basen¹⁶⁾ (Zersetzungsbereich 200–250 °C).

In dem aus Tetramethyl-hydrazin¹⁷⁾ und CH_3J zugänglichen Pentamethylhydrazinium(1+)-jodid und den aus diesem gewonnenen Salzen III und V ist der bisher höchste Alkylierungsgrad des

¹⁰⁾ Statt des schon für andere Zwecke gebräuchlichen Ausdrucks „Sulfonium“ im Sinne der Nomenklaturvorschläge von H. Reiny, ebenda.

¹¹⁾ 8. Mitteil. über Onium-Salze; 7. Mitteil. vorstehend.

¹²⁾ Bezügl. Nomenklatur vgl. H. Remy, diese Ztschr. 68, 613 [1956].

¹³⁾ H. Wolf, Dissert. München 1956.

¹⁴⁾ L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond, New York, S. 199 f.

¹⁵⁾ Vgl. F. Klages u. Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 592, 81 [1955].

¹⁶⁾ O. Westphal, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 765 [1941].

¹⁷⁾ J. B. Class, J. G. Aston u. T. S. Woodward, J. Amer. chem. Soc. 75, 2937 [1953].

Hydrazins erreicht. Versuche, V mit Diazomethan zum Hexamethyl-hydrazinium(2+)-Salz mit dem höchstmöglichen Alkylierungsgrad zu methylieren, scheiterten bisher.

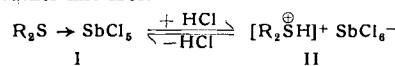
Eingegangen am 19. September 1956 [Z 400]

Über nicht-tertiäre Sulfonium-Salze¹⁾

Von Prof. Dr. F. KLAGES und A. GLEISSNER²⁾

Organisch-Chemisches Institut der Universität München

Im Gegensatz zum Sauerstoff zeigt der zweiwertige Schwefel bei einer merklich größeren Beständigkeit der trialkylierten Onium-Salze eine nur sehr geringe Tendenz, mit Säuren unter Bildung nicht-tertiärer Onium-Salze zu reagieren. Die Darstellung der zunächst untersuchten Dialkyl- und Diaryl-sulfonium-hexachloroantimonate geschieht in Analogie zu der der entsprechenden Oxonium-Salze³⁾ entweder durch Umsetzen der SbCl_5 -Addukte (I) der Thioäther mit HCl :



oder (besser) unter Umgehung der Stufe der SbCl_5 -Addukt durch gleichzeitige Einwirkung von SbCl_5 und HCl auf die Thioäther.

Die Dialkylsulfonium-Salze rauchen an der Luft und zersetzen sich mit Wasser unmeßbar rasch unter Rückbildung der Thioäther. Ihre Zersetzungsdrücke liegen mit 0°-Werten > 100 Torr wesentlich höher als die der Dialkyl-oxonium-Salze. Die Salznatur konnte durch Leitfähigkeitsmessung in flüssigem SO_2 bestätigt werden. Ein weiterer Strukturbeweis ist in der Methylierbarkeit des Dimethyl- zum Trimethylsulfoniumsalz mittels Diazomethans zu erblicken. Eingegangen am 19. September 1956 [Z 401]

Zur Lösung eines klassischen Problems der organischen Stickstoff-Chemie

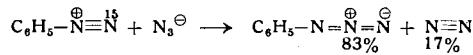
Von Prof. Dr. R. HUISGEN und Dr. I. UGI

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

In der Hoffnung, zu einem Aluminium-chelat des Aryl-pentazols zu gelangen, ließen wir das kovalente Aluminumazid⁴⁾ auf o-Chinon-diazide in abs. Tetrahydrofuran bei –40 °C einwirken. Wenngleich als isolierbares Produkt nur das o-Oxy-aryl-azid auftaute, war auffallend, daß der Diazo-Stickstoff deutlich in zwei Stufen sehr unterschiedlicher Geschwindigkeit freigesetzt wurde.

Das gleiche Phänomen wurde auch beim Umsatz des Benzol-diazonium-chlorids mit Lithiumazid in Methanol beobachtet. Ein System von Parallelreaktionen führte zu dem letztlich in 98,5 % Ausbeute entstehenden Phenyl-azid. In Methanol bei –51,5 °C wurden 75 % des Diazonium-Stickstoffs in einer Reaktion erster Ordnung mit Halbwertszeit von 4,2 min freigesetzt. Erst bei wesentlich höherer Temperatur folgten die restlichen 25 % Stickstoff; bei –0,8 °C wies die volumetrische Verfolgung wieder auf eine Reaktion erster Ordnung mit einer Halbwertszeit von 13,7 min. Die Unabhängigkeit der RG-Konstanten von der Konzentration und vom Lithiumazid-Überschuß zeigte, daß die Vereinigung des Benzol-diazonium-Ions mit dem Azid-Anion in einer unmeßbar raschen, vorgelagerten Stufe geschehen muß; schon nach wenigen sec bei –50 °C war das Kupplungsvermögen gegenüber β -Naphthol erloschen.

Das Ausmaß der beiden Reaktionswege, die sich in der „primären“ und „sekundären“ Stickstoff-Entwicklung zu erkennen geben, erwies sich als lösungsmittelabhängig. Gegenüber 75 : 25 % in Methanol und 74 : 26 % in Methyl-glykol ergab die graphische Approximation eines in Wasser bei 0° ausgeführten Versuchs ein Verhältnis von 65 : 35 % für erste und zweite Reaktion. Dieses Verhältnis zeigt eine klare Beziehung zu den schönen Versuchen von K. Clusius und H. Hürzeler⁵⁾ mit ^{15}N -Markierung, von denen einer angeführt sei. (Die Prozentzahlen kennzeichnen den Weg der Markierung):



Als Hauptweg wurde von diesen Autoren der Zerfall des intermediären Benzol-diazo-azids erkannt. Von der Nebenreaktion, die zum Auftreten des ^{15}N im molekularen Stickstoff führte, konnte lediglich ausgesagt werden, daß sie nicht dem Sandmeyer-Typ entspricht.

¹⁾ 9. Mitteil. über Onium-Salze; 8. Mitteil. vorstehend.

²⁾ A. Gleissner, Diplomarbeit München 1956.

³⁾ F. Klages u. Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 592, 81 [1955].

⁴⁾ E. Wiberg u. H. Michaud, Z. Naturforsch. 9b, 495 [1954].

⁵⁾ Helv. chim. Acta 37, 798 [1954].