

Die Struktur von (4) wurde durch Synthese auf unabhängigen Wege bewiesen. Aus Alloxan und Aminoguanidinhydrogencarbonat wurde (7) erhalten, das in verdünntem Ammoniak zu (4) cyclisierte [7].

Eingegangen am 11. Februar 1964 [Z 680]

[1] Die Arbeit wurde gefördert durch Zuwendungen des National Cancer Institute des National Institutes of Health, Public Health Service (Grant No. CA-02251) an die Universität Princeton.

[2] NIH Predoctoral Fellow 1961–1964.

[3] G. Doyle Daves, Jr., R. K. Robins u. C. C. Cheng, J. Amer. chem. Soc. 84, 1724 (1962); dort weitere Literatur.

[4] R. A. Carboni, Org. Syntheses 39, 64 (1959).

[5] Diese Verbindung ist früher auf einem weniger direkten Wege von H. M. Taylor, (Dissertation, University of North Carolina, 1959; Univ. Microfilms, L. C. card. no. MIC 59–5587) hergestellt worden; sie wurde aber nicht für weitere Synthesen benutzt.

[6] Die Verbindung (4) wollen L. Heinisch, W. Ozegowski u. M. Mühlstädt, Chem. Ber. 97, 5 (1964) durch Einwirkung von Ammoniak auf 3-Äthylmercapto-6,8-dioxo-5,6,7,8-tetrahydropyrimido[4,5-e]-as-triazin (hergestellt aus Alloxan und S-Äthyl-isothiosemicarbazid-hydrochlorid) erhalten haben. Die Autoren erhielten ihr Produkt nur als Hydrat, während wir keine Schwierigkeit hatten, (4) in wasserfreier Form zu gewinnen. Die Identität der beiden Produkte muß dahingestellt bleiben.

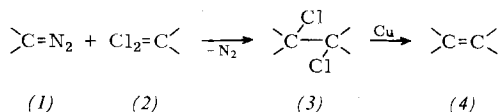
[7] In früheren Versuchen, diese Cyclisierung mit stärkeren Basen herbeizuführen, wurde nur der erste Ring ebenfalls gespalten [5].

Über Umsetzungen von Diaryl-diazomethanen mit Halogen-Verbindungen [*]

Von Prof. Dr. A. Schönberg und Dipl.-Chem. E. Frese

Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin

Wir fanden, daß Diaryl-diazomethane (1) sich in Benzol oder Benzin ohne Bestrahlung und ohne Zersetzungskatalysatoren bei Raumtemperatur mit einigen Halogen-Verbindungen lebhaft umsetzen, z. B. mit Diaryl-dichlormethanen (2).

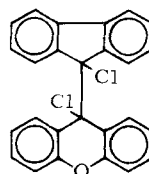


Die 1,2-Dichloräthane (3) ließen sich in siedendem Benzin (100–140°C) mit Kupferpulver leicht in die Äthylene (4) (ca. 90 % Ausbeute) überführen.

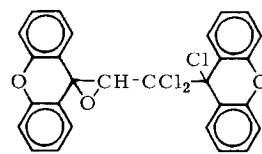
Beispielsweise erhielten wir aus Diazofluoren und 9,9-Dichlorxanthen in 75 % Ausbeute das 9-(o-Biphenyl-chlormethyl)-9-chlorxanthen (5), Fp = 176°C, das in o-Biphenyl-methylen-xanthen [1] umgewandelt wurde; aus 4,4'-Dimethoxy-diphenyl-diazomethan und 9,9-Dichlorxanthen das 9-(4,4'-Dimethoxy-diphenyl-chlormethyl)-9-chlorxanthen, Fp = 76°C, [umgelöst aus absolutem Benzin (60–70°C) unter N₂, Ausbeute ca. 50 %], und daraus das 4,4'-Dimethoxy-diphenyl-methylenxanthen [2], Fp = 179°C (aus Chloroform/Äthanol). Das mit Kupferpulver behandelte Reaktionsprodukt aus Diazoxanthen und 9,9-Dibromfluoren ergab ebenfalls o-Biphenyl-methylen-xanthen.

Das sehr reaktive Diazoxanthen reagierte exotherm bei Raumtemperatur und ohne Bestrahlung mit überschüssigem CCl₄; 9,9'-Dichlor-dixanthen, Fp = 203°C (aus Benzin (90–100°C)) konnte in ca. 35 % Ausbeute isoliert werden. Mit Kupferpulver ließ es sich fast quantitativ in das bekannte Dixanthylen überführen. Ebenso leicht verlief die Umsetzung von Diazoxanthen und überschüssigem CHCl₃; das entstandene 9-Chlor-dixanthen wurde mit Äthanol in 9-Äthoxy-dixanthen, Fp = 145°C (aus Äthanol, Ausbeute ca. 50 %), umgewandelt.

Diazofluoren und Diphenyl-diazomethan reagierten unter den gegebenen Bedingungen weder mit CHCl₃ noch mit CCl₄. Das etwas reaktivere Phenyl-benzyl-diazomethan wurde lediglich unter Bildung von über 90 % Ketazin zersetzt. Diazoxanthen und Chloral setzten sich in Benzol unter Stickstoffentwicklung zu einer Verbindung C₂₈H₁₇Cl₃O₃ um (Zersetzung oberhalb 180°C), für die wir Formel (6) vorschlagen. Das IR-Spektrum von (6) in Nujol oder CCl₄ weist keine Carbonylbande auf.



(5)



(6)

Eingegangen am 13. Februar 1964 [Z 668]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[*] Die soeben erschienene Veröffentlichung von H. Reimlinger, Chem. Ber. 97, 339 (1964), hat uns veranlaßt, einen Teil unserer Ergebnisse bekanntzugeben.

[1] A. Schönberg u. M. M. Sidky, J. Amer. chem. Soc. 81, 2262 (1959).

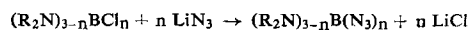
[2] 4,4'-Dimethoxy-diphenyl-methylenxanthen erhielten wir auch durch Umsetzung von 4,4'-Dimethoxy-diphenyl-diazomethan mit Xanthion und Entschwefelung des entstandenen Äthylensulfides mit Kupferpulver.

Amidoborazide [1]

Von Dr. P. I. Paetzold und cand. chem. Gert Maier

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

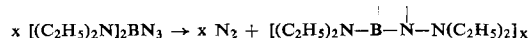
Dialkylamido-borazide bilden sich aus Dialkylamido-borchloriden und Lithiumazid bei 20-stündigem Rühren in siedendem Benzin in fast quantitativer Ausbeute. Sie werden durch Destillation im Wasserstrahl-Vakuum isoliert.



Verbindung	R	n	Kp [°C/12 Torr]	ν_1 [cm ⁻¹]	ν_2 [cm ⁻¹]
(1)	CH ₃	1	40	2151	1531
(2)	C ₂ H ₅	1	90–93	2137	1495
(3)	CH ₃	2	53–55	2146	1534
(4)	C ₂ H ₅	2	75–77	2155	1504

Dialkylamido-borazide sind farblose, äußerst hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten, die thermisch stabiler sind als Diarylborazide [2] und sich unzersetzt destillieren lassen. Die asymmetrischen Azid-Valenzschwingungen (ν_1) liegen bei höheren Werten als bei Diarylboraziden, die BN-Valenzschwingungen der Bor-Amid-Bindung (ν_2) liegen im erwarteten Bereich.

Beim 17-stündigen Erhitzen von (1) im Einschlußrohr auf 270°C entstehen pro Mol (1) 1 Mol Stickstoff und 1 Mol Dimethylamin neben unlöslichen Harzen; bei tieferen Temperaturen wird der Stickstoff nicht vollständig abgespalten. Um 1 Mol (2) quantitativ zu zersetzen, muß 18h auf 280°C erhitzt werden; neben 1 Mol Stickstoff entstehen dabei 0,15 Mol Bor-trisdiäthylamid und braune Produkte, aus denen sich keine einheitlichen Substanzen isolieren lassen, die aber bei der Verseifung 10 % 1,1-Diäthylhydrazin ergeben, bezogen auf eine Umlagerung nach



bei der eine Diäthylamino-Gruppe vom Bor- an das Stickstoff-Atom wandert; analoge Reaktionen von Dichlorborazid [3] und Diphenylborazid [4] führen zu sehr hohen Ausbeuten an Umlagerungsprodukt.

Beim Erhitzen der Diazide (3) und (4) auf 210 °C spaltet nur aus einer der beiden Azidgruppen Stickstoff ab. Neben polymeren Harzen entstehen Salze, welche die unersetzten Azidgruppen enthalten, und zwar Ammoniumazid aus (3) und Diäthylammoniumazid aus (4).

Eingegangen am 24. Februar 1964 [Z 676]

[1] Beiträge zur Chemie der Bor-Azide, 5. Mitteilung. — 4. Mitteilung: P. I. Paetzold, Z. anorg. allg. Chem. 326, 64 (1963).

[2] P. I. Paetzold, unveröffentlicht.

[3] P. I. Paetzold, Z. anorg. allg. Chem. 326, 47 (1963).

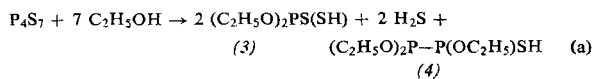
[4] P. I. Paetzold, Z. anorg. allg. Chem. 326, 53 (1963).

Zur Alkoholyse des Phosphorsulfids P₄S₇

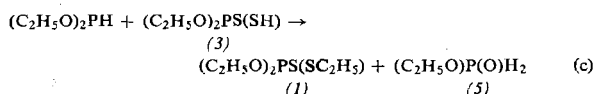
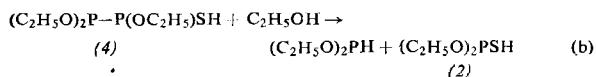
Von Dipl.-Chem. H. Petschik und Prof. Dr. E. Steger

Institut für Anorganische und Anorganisch-technische Chemie und Institut für Spezielle Analytische Chemie der Technischen Universität Dresden

Als Alkoholyseprodukte von P₄S₇ wurden die Ester (RO)₂PSSH, (RO)₂PSH und (RO)₂PS(SR) neben H₂S und etwas PH₃ beschrieben [1]. Das Kernresonanz-Spektrum des Reaktionsgemisches aus P₄S₇ und n-Butanol zeigt 9 Signale [2]. Wir setzten P₄S₇ bei ≈ 20 °C in CS₂ mit Äthanol um und untersuchten die Gemische nach dünn-schichtchromatographischer Trennung quantitativ. (C₂H₅O)₂PS(SC₂H₅) (1) und (C₂H₅O)₂PSH (2) erwiesen sich als Sekundärprodukte. Weil nach unseren Versuchen P₄S₇ angenähert 2 S als H₂S abspaltet, (C₂H₅O)₂PS(SH) (3) durch das IR-Spektrum sofort nachweisbar ist und anfangs rund die Hälfte des in Lösung gegangenen Phosphors enthält, betrachten wir als Primärvorgang:



Thio-diphosphorsäure-triäthylester (4), von dem vorerst nur Position auf dem Chromatogramm, Wasserempfindlichkeit und starkes Reduktionsvermögen bekannt sind, zerfällt in wenigen Stunden. Gleichzeitig steigt der Anteil von (2), bis knapp ein Viertel des Gesamtphosphors als (2) vorliegt. (1) erreicht erst nach 1–2 Tagen diesen Wert. Bei der Spaltung von (4) muß daher ein Stoff entstehen, der (3) zu (1) alkylert [Äthanol reagiert unter diesen Bedingungen nicht mit (1)]. Auf Grund von Chromatogrammen und IR-Spektren nehmen wir die Umsetzungen (b) und (c) an:



Das als unbeständig bei Zimmertemperatur beschriebene [3] (C₂H₅O)P(O)H₂ (5) läßt die Bildung von PH₃ verstehen; der in dieser Form gefundene Anteil von 5–7 % [4] des Gesamtphosphors steht im Einklang mit dem aus (5) zu erwartenden Höchstwert von 8,33 %. Das andere Disproportionierungsprodukt, (C₂H₅O)₂POH (6), liegt in den meisten beschriebenen Präparaten von (2) unerkant als Beimengung vor: n_D²⁰ < 1,4695 [1,5], IR-Banden bei 550 und 1270 cm⁻¹ [6]. (6) kann durch Ausschütteln mit Wasser aus (2) entfernt werden; durch Destillation sind (2) und (6) schwer zu trennen. Wir erhielten so etwa 98-proz. (C₂H₅O)₂PSH (2), K_p = 72,5 °C/13,5 Torr, mit dem angegebenen Brechungsindex.

Bei der Alkoholyse anwesendes Wasser wandelt (4) in stärker polare Substanz um; die Ausbeute an (2) sinkt. Dies fällt bei der Methanolyse besonders auf, weil die vollständige Ver-

esterung des (CH₃O)₂PS(SH) durch überschüssiges Methanol Wasser liefert.

In wechselnder Ausbeute (bis zu 6 %) entstand bei der Alkoholyse von P₄S₇ ein grellgelber, feinpulvriger Stoff mit P:S ≈ 1:1, der allem Anschein nach mit dem (PS)_x von Kuchen und Beckers [7] identisch ist. Diesen gelben Stoff, vielleicht vermischt mit nicht umgesetztem P₄S₇, scheinen manche Autoren für Schwefel gehalten zu haben [5,8].

Eingegangen am 18. Februar 1964 [Z 681]

[1] M. I. Kabatschnik u. T. A. Masstrjukowa, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1952, 727.

[2] K. Moedritzer u. J. R. Van Wazer, J. inorg. nuclear Chem. 25, 683 (1963).

[3] M. I. Kabatschnik, A. E. Schipow u. T. A. Masstrjukowa, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1960, 196.

[4] T. A. Masstrjukowa, persönliche Mitteilung.

[5] R. A. Mc Ivor, G. D. Mc Carthy u. G. A. Grant, Canad. J. Chem. 34, 1819 (1956).

[6] R. A. Mc Ivor, G. A. Grant u. C. E. Hubley, Canad. J. Chem. 34, 1611 (1956).

[7] W. Kuchen u. H. G. Beckers, Angew. Chem. 71, 163 (1959).

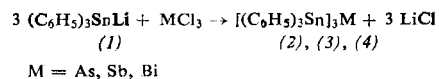
[8] G. Schrader, W. Lorenz u. R. Mühlmann, Angew. Chem. 70, 690 (1958).

Tris-triphenylzinn-arsin, -stibin und -bismutin

Von Dr. H. Schumann und Prof. Dr. Max Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

Tropft man bei Raumtemperatur unter sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß stöchiometrische Mengen Lithium-triphenylstannan (1) [1], gelöst in Tetrahydrofuran, langsam zu intensiv gerührten Lösungen von Arsen-trichlorid, Antimon-trichlorid oder Wismut-trichlorid im gleichen Lösungsmittel, dann entstehen in guten Ausbeuten (ca. 80 %) Tris-triphenylzinn-arsin (2), Tris-triphenylzinn-stibin (3) bzw. Tris-triphenylzinn-bismutin (4). Sie werden isoliert, indem man nach Abzug des Lösungsmittels aus Pentan umkristallisiert.



(1) darf nie im Überschuß vorliegen, da sonst sekundäre Spaltungsreaktionen eintreten.

(2), (3) und (4) sind farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Festkörper; Fp = 212–216 °C, 214–215 °C bzw. Zers.-P. = 138–142 °C.

Bei Verwendung organosubstituierter Metallhalogenide an Stelle der reinen Trichloride erhält man leicht Organozinn-Verbindungen von As, Sb und Bi. (CH₃)₃Sn–As(C₆H₅)₂, der erste Vertreter dieses Typs, wurde von anderer Seite, allerdings auf komplizierterem Weg, dargestellt [2].

Eingegangen am 28. Februar 1964 [Z 683]

[1] G. Wittig u. J. F. Meyer, Liebigs Ann. Chem. 571, 167 (1951); H. Schumann, K. F. Thom u. M. Schmidt, J. organometallic Chem. 1, 167 (1963).

[2] K. Jones u. M. F. Lappert, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 22.

Hydrogenfluorid-Gläser

Von Dr. J. Schröder

Philips Zentrallaboratorium GmbH., Aachen

In den Systemen Metallfluorid/Fluorwasserstoff existieren über weite Konzentrationsbereiche stabile Glasphasen. Es gelang uns, klare, stabile Gläser aus Fluorwasserstoff und folgenden reinen oder in beliebigen Mengenverhältnissen mit-