

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 unersetzenen 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).

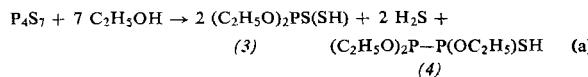
[4] P. I. Paetzold, Z. anorg. allg. Chem. 326, 53 (1963).

Zur Alkoholyse des Phosphorsulfids P_4S_7

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

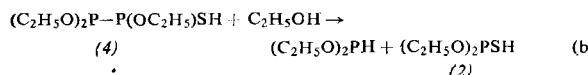
Institut für Anorganische und Anorganisch-technische Chemie und Institut für Spezielle Analytische Chemie der Technischen Universität Dresden

Als Alkoholyseprodukte von P_4S_7 wurden die Ester $(RO)_2PSSH$, $(RO)_2PSH$ und $(RO)_2PS(SR)$ neben H_2S und etwas PH_3 beschrieben [1]. Das Kernresonanz-Spektrum des Reaktionsgemisches aus P_4S_7 und n-Butanol zeigt 9 Signale [2]. Wir setzten P_4S_7 bei $\approx 20^\circ C$ in CS_2 mit Äthanol um und untersuchten die Gemische nach dünnssichtchromatographischer Trennung quantitativ. $(C_2H_5O)_2PS(SC_2H_5)$ (1) und $(C_2H_5O)_2PSH$ (2) erwiesen sich als Sekundärprodukte. Weil nach unseren Versuchen P_4S_7 angenehrt 2 S als H_2S abspaltet, $(C_2H_5O)_2PS(SH)$ (3) durch das IR-Spektrum sofort nachweisbar ist und anfangs rund die Hälfte des in Lösung gegangenen Phosphors enthält, betrachten wir als Primärvorgang:



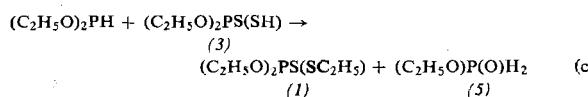
(4)

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) alkyliert [Äthanol reagiert unter diesen Bedingungen nicht mit (1)]. Auf Grund von Chromatogrammen und IR-Spektren nehmen wir die Umsetzungen (b) und (c) an:



(4)

(2)



(3)

(1)

(5)

Das als unbeständig bei Zimmertemperatur beschriebene [3] $(C_2H_5O)P(O)H_2$ (5) läßt die Bildung von PH_3 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, $(C_2H_5O)_2POH$ (6), liegt in den meisten beschriebenen Präparaten von (2) unerkannt als Beimengung vor: $n_D^{20} < 1,4695$ [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. $(C_2H_5O)_2PSH$ (2), $K_p = 72,5^\circ C / 13,5$ 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 $(CH_3O)_2PS(SH)$ durch überschüssiges Methanol Wasser liefert.

In wechselnder Ausbeute (bis zu 6 %) entstand bei der Alkoholyse von P_4S_7 ein grellgelber, feinpulviger Stoff mit $P:S \approx 1:1$, der allem Anschein nach mit dem $(PS)_x$ von Kuchen und Beckers [7] identisch ist. Diesen gelben Stoff, vielleicht vermischt mit nicht umgesetztem P_4S_7 , 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).

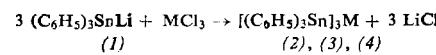
[8] G. Schrader, W. Lorenz u. R. Mühlmann, Angew. Chem. 70, 690 (1958).

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 Arsentrichlorid, Antimontrichlorid oder Wismuttrichlorid 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.



M = As, Sb, Bi

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

(2), (3) und (4) sind farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Festkörper; $F_p = 212-216^\circ C$, $214-215^\circ C$ bzw. Zers.-P. = $138-142^\circ C$.

Bei Verwendung organosubstituierter Metallhalogenide an Stelle der reinen Trichloride erhält man leicht Organozinn-Verbindungen von As, Sb und Bi. $(CH_3)_3Sn-As(C_6H_5)_2$, 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-