

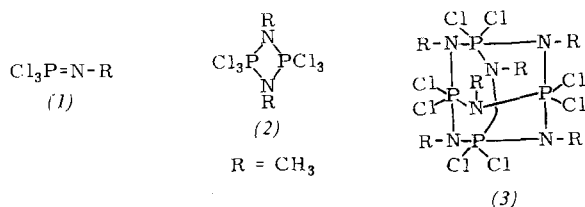
- [1] H. Schäfer: Chemische Transportreaktionen. Verlag Chemie Weinheim/Bergstr. 1962.
 [2] F. Schulte, Dissertation, Universität Münster, 1962.
 [3] Zur Bezeichnung und zur Darstellung der Stoffe vgl. H. Schäfer, F. Schulte u. R. Gruehn, Angew. Chem. 76, 536 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 511 (1964); sowie [5].
 [4] H. Schäfer u. M. Huesker, Z. anorg. allg. Chem. 317, 321 (1962).
 [5] R. Gruehn u. H. Schäfer, Naturwissenschaften 50, 642 (1963).
 [6] H. Schäfer, R. Gruehn, F. Schulte u. W. Mertin, Vortrag Bordeaux 1964, im Druck.
 [7] Eine spezielle Analysenmethode gestattet die Bestimmung dieser kleinen Nb(IV)-Gehalte in einzelnen Kristallen mit der Genauigkeit von z. B. $\text{NbO}_{2,490} \pm 0,001$; vgl. R. Gruehn, Dissertation, Universität Münster, 1962.
 [8] H. Schäfer, E. Sibbing u. R. Gerken, Z. anorg. allg. Chem. 307, 163 (1961).

Über einen neuen Typ von Phosphor-Stickstoff-Verbindungen mit fünfbindigem Phosphor

Von Prof. Dr. M. Becke-Goehring und L. Lechner

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

Bei der Umsetzung von PCl_5 mit Aminen sind bisher Produkte vom Typ (1) oder (2) beobachtet worden [1]. Verbindung (2) entsteht bei der Reaktion von $[(\text{CH}_3)_3\text{N}]\text{H}_3\text{Cl}$ mit PCl_5 . Setzt man bei dieser Umsetzung Methylammoniumchlorid ein, das einige Prozent Wasser enthält, so bildet sich neben (2) ein braunes Öl, aus dem sich langsam Kristalle abscheiden, die aus Benzol umkristallisiert werden können. Die reine Substanz besitzt nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung (ebullioskopisch in Dichloräthan) die Formel $\text{P}_4[\text{N}(\text{CH}_3)]_6\text{Cl}_8$. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt nur ein Signal bei $+74,3 \cdot 10^{-6}$ (bezogen auf 85-proz. Phosphorsäure). Die P-Atome in der Verbindung sind also fünfbindig und chemisch gleichwertig; dies zeigt besonders ein Vergleich



mit der an (2) beobachteten chemischen Verschiebung von $+78,2 \cdot 10^{-6}$. Für die Verbindung kann die Käfigstruktur (3) diskutiert werden. Die Substanz ist im zugeschmolzenen Rohr bis etwa 400°C ohne zu schmelzen beständig.

Eingegangen am 2. Juli 1964 [Z 766]

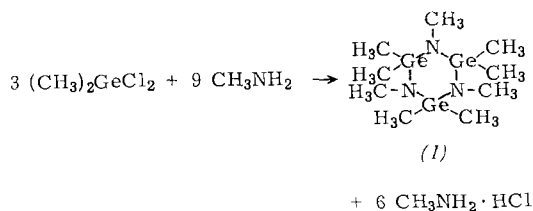
- [1] I. N. Zhmurova u. A. V. Kirsanov, J. angew. Chem. (russ.) 30, 3044 (1960); P. A. Fowell u. C. T. Mortimer, Chem. and Ind. 1960, 444; A. C. Chapman, W. S. Holmes, N. L. Paddock u. H. T. Searle, J. chem. Soc. (London) 1961, 1825.

Synthese und Spaltung eines Germanium-Stickstoff-Sechsrings

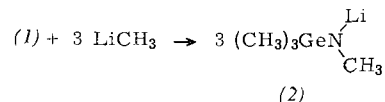
Von Dr. Ingeborg Ruidisch und Prof. Dr. Max Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

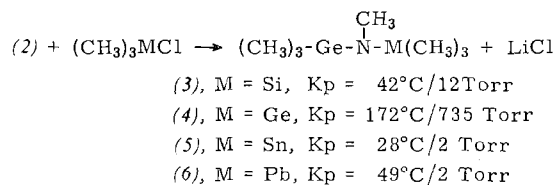
Aus Methylamin und Dimethyldichlorgerman in Äther erhält man trimeres Dimethylgermanyl-methylamin (1) [Ausbeute: 75 %, farblose, feuchtigkeitsempfindliche, viskose Flüssigkeit, $K_p = 80^\circ\text{C}/2$ Torr, gut in organischen Lösungsmitteln löslich].



(1) läßt sich mit Methylolithium quantitativ zu einer ätherischen Lösung von Lithium-trimethylgermanyl-methylamid (2) spalten:



Das sehr reaktionsfähige (2) liefert mit Trimethylchlorsilan, -german, -stannan und -plumban neben LiCl in sehr guten Ausbeuten die gemischten Ammoniakderivate Trimethylsilyl- (3), Trimethylgermanyl- (4), Trimethylstannyl- (5) und Trimethylplumbyltrimethylgermanyl-methylamin (6). (2) reagiert nicht mit t-Butylchlorid.



Alle neuen Verbindungen sind farblose, gut in organischen Lösungsmitteln lösliche Flüssigkeiten, die mit Wasser rasch Methylamin und die entsprechenden Metalloxane liefern. Ihre PMR- und IR-Spektren sowie die Elementaranalyse bestätigen ihre Zusammensetzung.

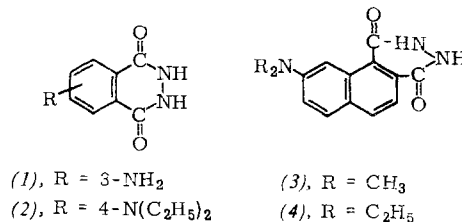
Eingegangen am 6. Juli 1964 [Z 772]

7-Dialkylaminonaphthalin-1.2-dicarbonsäurehydrazide, neue stark chemilumineszierende Verbindungen

Von Prof. Dr. K.-D. Gundermann und Dr. W. Horstmann [1]

Organisch-Chemisches Institut der Bergakademie Clausthal, Technische Hochschule

Die Chemilumineszenz des 3-Aminophthalsäure-hydrazids (Luminol) (1) wurde bisher nur vom 4-Diäthylaminophthalsäure-hydrazid (2) [2] sowie vom 3-Amino-5.6-di- und -4.5.6-trimethoxyphthalsäure-hydrazid [3] übertroffen; sie beträgt bei diesen Verbindungen das 1,30-, 1,13- bzw. 1,30-fache der Chemilumineszenz von (1). Die neu dargestellten 7-Dialkylaminonaphthalin-1.2-dicarbonsäurehydrazide (3) und (4), die als Vinyloge der 3-Dialkylaminophthalsäure-hydrazide angesehen werden können, zeigen bei der hämin-katalysierten Oxydation mit H_2O_2 in wäßrig-alkalischer Lösung eine intensive, grüne Chemilumineszenz [*] ($\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ m}\mu$) mit dem ca. 2-fachen der Maximalintensität und Lichtmenge, die (1) unter optimalen Bedingungen liefert.



(3) und (4) wurden aus 7-Methoxynaphthalin-1.2-dicarbonsäureanhydrid [4] über 7-Hydroxy- und 7-Aminonaphthalin-1.2-dicarbonsäure synthetisiert.

Während bei (1) Alkalikonzentrationen über 0,03 N zu einem starken Abfall der Lichtintensität und -menge führen [1,5], erreicht die Lichtmenge bei (2), (3) und (4) bei einer Alkalinität von ca. 0,1 N einen Maximalwert, der bis zu 1,0 N praktisch konstant bleibt. Die Fluoreszenzspektren von (3) und (4) während der Chemilumineszenzreaktion zeigen, daß analog zu (1) [3] offenbar die bei der Leuchtreaktion aus (3) und (4) gebildeten angeregten 7-substituierten Naphthalin-1.2-dicarbonsäure-Anionen chemilumineszieren.

Eingegangen am 6. Juli 1964 [Z 771]

[*] Wir danken Priv.-Doz. G. Bergmann, Institut für Chemische Technologie und Brennstofftechnik der TH Clausthal, für die Chemilumineszenzmessungen.

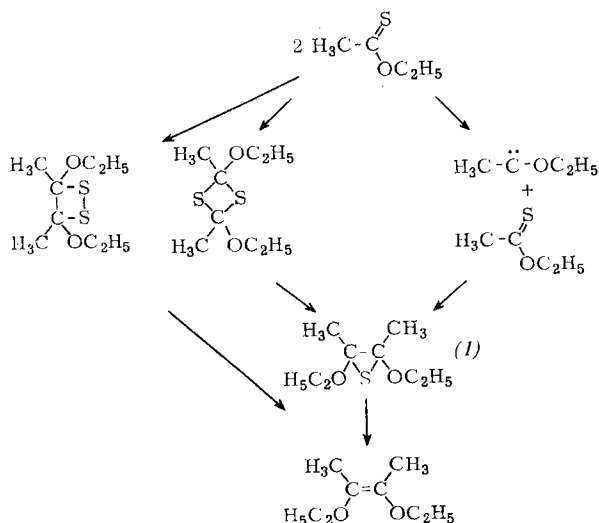
- [1] W. Horstmann, Dissertation, Universität Münster, 1964.
 [2] K.-D. Gundermann u. M. Drawert, Chem. Ber. 95, 2018 (1962).
 [3] E. H. White u. M. M. Bursey, J. Amer. chem. Soc. 86, 941 (1964).
 [4] L. F. Fieser u. E. B. Hershberg, J. Amer. chem. Soc. 58, 2319 (1936).
 [5] K. Weber, A. Režek u. V. Vouk, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1141 (1942).

Photochemische Synthese von Endioläthern aus Thionestern

Von Prof. Dr. Ulrich Schmidt und Dr. K. H. Kabitzke

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Breisgau

Auf der Suche nach einem Reaktionsmedium, das unter milden Bedingungen monomolekularen Schwefel abspaltet, fanden wir eine neue photochemische C-C-Verknüpfung: Bestrahlt man Thioessigsäure-O-äthylester bei 40 °C ohne Lösungsmittel mit UV-Licht der Wellenlänge 254 mμ, so bildet sich bei 25-proz. Umsatz 2.3-Diäthoxy-2-buten (Kp = 83 bis 84 °C/80 Torr, n_D²⁰ = 1,4161, cis:trans ≈ 2:3) mit 65 % Ausbeute.



Die Verbindung bildet in stark saurer Lösung mit Dinitrophenylhydrazin das Bis-dinitrophenylhydrazon des Diacetyls. Bei der Bestrahlung von Thiopropionsäure-O-äthylester entsteht bei 20-proz. Umsatz mit 60 % Ausbeute 3.4-Diäthoxy-3-hexen (Kp = 64–66 °C/12 Torr, n_D²⁰ = 1,4263).

Wir untersuchen, ob sich die Endioläther durch Dimerisierung der Thionester zum 1.2- oder 1.3-Dithiacyclobutan und stufenweise Schwefelabspaltung über das Äthylensulfid (1) bilden, oder ob ein primär gebildetes Äthoxycarbon mit dem Thionester zu (1) reagiert. Das Äthylensulfid (1) [Fp = 50 bis 52 °C, λ_{max} = 254 mμ] wurde aus einem Bestrahlungsansatz in geringer Menge isoliert.

C=S-Verbindungen, deren π-π*-Übergang bei ca. 250 mμ liegt, scheinen beim Bestrahlen leicht Schwefel abzuspalten. Aus Isothiocyanaten entstehen Isonitrile.

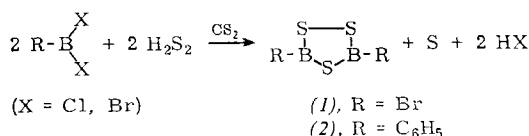
Eingegangen am 19. Mai 1964, ergänzt am 22. Juni 1964 [Z 775]
 Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

1.2.4-Trithia-3.5-diborolan

Von Prof. Dr. Max Schmidt und Dipl.-Chem. Walter Siebert

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

Beim Versuch, aus Borhalogenid und Disulfan einen Sechsring aus vier Schwefel- und zwei Bor-Atomen aufzubauen, entstand überraschenderweise mit ca. 60 % Ausbeute ein Fünfring aus drei Schwefel- und zwei Bor-Atomen (1.2.4-Trithia-3.5-diborolan):



Wie die PMR-spektroskopische Kontrolle der Reaktion zeigt, ist H₂S (eventuell aus H₂S₂ entstanden) an der Ringbildung nicht beteiligt [1].

(1) und (2) sind sehr empfindlich gegenüber protonenaktiven und vielen sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln sowie gegen Sauerstoff. Dagegen sind sie thermisch überraschend beständig. So kann (1), eine farblose Flüssigkeit (Kp = 50–52 °C/1,5 Torr, Fp = –17 °C), 6 Stunden lang unzersetzt auf 190 °C erhitzt werden. (2), farblose Blättchen, Fp = 110–112 °C, ist bei dieser Temperatur ebenfalls noch sehr beständig. Diese gegenüber B₃S₃Br₃ [2] erhöhte Stabilität läßt sich, im Einklang mit spektroskopischen Daten [3], durch eine Art Resonanzstabilisierung deuten. Über die IR- und ¹¹BMR-Spektren sowie über entsprechende Untersuchungen mit Silicium- und Aluminiumhalogeniden wird an anderer Stelle berichtet.

Eingegangen am 6. Juli 1964 [Z 773]

[1] H. Schmidbaur, M. Schmidt u. W. Siebert, Chem. Ber., im Druck.

[2] E. Wiberg u. W. Sturm, Z. Naturforsch. 8b, 529 (1953).

[3] Vgl. H. Nöth u. W. Regnet, Z. Naturforsch. 18b, 1138 (1963).