

[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. Hüesker, 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.

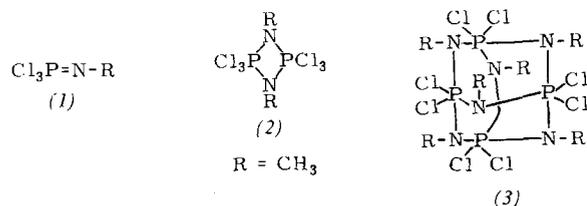
[8] H. Schäfer, E. Sibbing u. R. Gerken, Z. anorg. allg. Chem. 307, 163 (1961).

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 $[(\text{CH}_3)\text{NH}_3]\text{Cl}$ 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]

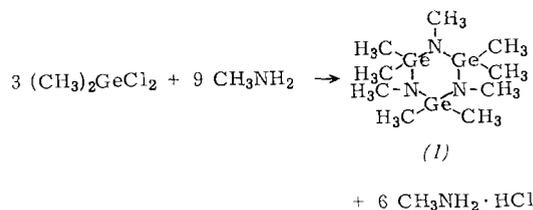
[1] I. N. Zhmurova u. A. V. Kirsanov, J. angew. Chem. (russ.) 30, 3044 (1960); P. A. Fowell u. C. T. Mortimer, Chem. and Ind. 1960, 444; A. C. Chapman, W. S. Holmes, N. L. Paddock u. H. T. Searle, J. chem. Soc. (London) 1961, 1825.

Synthese und Spaltung eines Germanium-Stickstoff-Sechsrings

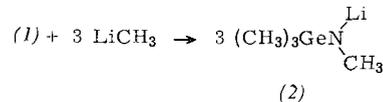
Von Dr. Ingeborg Ruidisch und Prof. Dr. Max Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

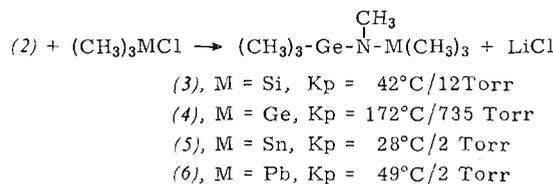
Aus Methylamin und Dimethyldichlorgerman in Äther erhält man trimeres Dimethylgermanyl-methylamin (1) [Ausbeute: 75 %, farblose, feuchtigkeitsempfindliche, viskose Flüssigkeit, $K_p = 80^\circ\text{C}/2$ Torr, gut in organischen Lösungsmitteln löslich].



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



Das sehr reaktionsfähige (2) liefert mit Trimethylchlorosilan, -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.

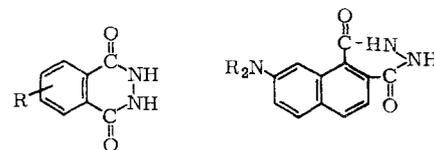
Eingegangen am 6. Juli 1964 [Z 772]

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.