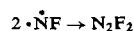
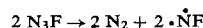


triumazid (98–99 % rein) mit elementarem Fluor in einem Drehrohrreaktor aus Nickel umgesetzt. Das als Zwischenprodukt auftretende N_3F wird nicht isoliert, sondern in einer Nickelspirale durch Erhitzen auf 70–75 °C zersetzt, wobei gemäß



die Reaktion ohne Explosion über das Biradikal $\cdot\text{NF}$ zu N_2F_2 verläuft. Bei der thermischen Zersetzung des N_3F darf Fluor nicht im Überschuß vorhanden sein, da sonst N_2F_2 zu NF_3 fluoriert wird. Dies wird durch einen großen Überschuß von Natriumazid im Drehrohrreaktor verhindert. Zumischung von etwas Wasserdampf oder besser Fluorwasserstoff zum Fluorstrom erhöht die Ausbeute an N_2F_2 . Das mit etwas N_2O verunreinigte [6] Produkt zeigt im IR-Spektrum die charakteristische Bande von trans- N_2F_2 bei 995 cm^{-1} ; nach der Destillation im Hochvakuum wurde die Molmasse zu 66,5 bestimmt (berechnet für N_2F_2 : 66,0). Wird die Nickelspirale auf etwa 85 °C erhitzt, so tritt neben trans- auch cis- N_2F_2 [7] auf [8].

Mit Wasser schwach angefeuchtetes Natriumazid reagiert im Drehrohrreaktor bei Raumtemperatur mit Chlor zu Chlorazid, das in der Nickelschlange durch Erhitzen auf 110 °C vollständig zersetzt wird. Mischt man dem Chlorstrom Fluor zu ($\text{Cl}_2:\text{F}_2 = 1:1$) und bringt die Nickelschlange auf 120 °C, dann entsteht ein gasförmiges Produkt, das in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle zu einer festen Substanz kondensiert, deren Farbe wesentlich intensiver gelb als die von Chlorazid ist. Eine Reinigung war nicht möglich, da bei der Kondensation und Destillation im Hochvakuum heftige Explosionsaufraten. Das IR-Spektrum des gasförmigen Produktes zeigte neben den Banden von cis- und trans- N_2F_2 sowie von N_2O Banden bei 1540, 1060 und 670 cm^{-1} , die sich den $\nu_{\text{N}-\text{F}}$ -, $\nu_{\text{N}=\text{N}}$ - und $\nu_{\text{N}-\text{Cl}}$ -Frequenzen zuordnen lassen. Demnach liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit die neue Verbindung Chlorfluordiazin $\text{F}-\text{N}=\text{N}-\text{Cl}$ vor.

Eingegangen am 9. Juli 1964 [Z 778]

[1] J. F. Haller, Dissertation, Cornell University, Ithaca, N.Y. (USA), 1942.

[2] US-Pat. 3 109 711 (15. Juni 1960), Erf.: E. A. Lawton u. D. Pilipovich.

[3] C. B. Colburn, F. A. Johnson, A. Kennedy, K. McCallum, L. C. Metzger u. C. O. Parker, J. Amer. chem. Soc. 81, 6397 (1959).

[4] M. Schmeisser u. P. Sartori, Angew. Chem. 71, 523 (1959).

[5] S. Morrow, P. D. Perry u. M. S. Cohen, J. Amer. chem. Soc. 81, 6338 (1959).

[6] Wird dem Fluorstrom HF beigemischt, so ist der N_2O -Gehalt im Produkt gering.

[7] R. L. Kuczkowski u. E. Br. Wilson, J. chem. Physics 39, 1030 (1963).

[8] Auch beim Erhitzen von trans- N_2F_2 entsteht cis- N_2F_2 . Bei 285 °C liegt ein Gleichgewicht zwischen 13 % trans- und 87 % cis- N_2F_2 vor. Bei 300 °C zerfällt N_2F_2 in N_2 und F_2 [3].

Die Struktur des $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \frac{5}{3} \text{H}_2\text{O}$

Von Prof. Dr. E. Thilo, Dr. K.-H. Jost
und Dipl.-Chem. H. Worzala

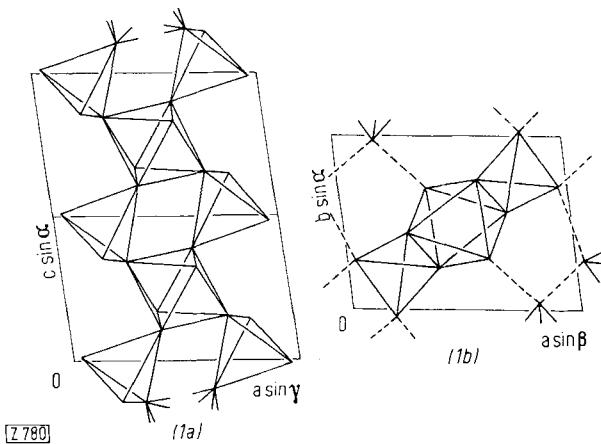
Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Das $\frac{5}{3}$ -Hydrat des Arsen(V)-oxyds, $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \frac{5}{3} \text{H}_2\text{O}$ [1, 2], wurde röntgenographisch untersucht (Einkristalle der hygrokopischen Substanz in Markröhren eingeschmolzen). Die Dimensionen der Elementarzelle ergaben sich zu:

$$\begin{array}{lll} a = 7,31 \text{ \AA} & \alpha = 100^\circ \\ b = 5,73 \text{ \AA} & \beta = 98^\circ & \text{Dichte}_{\text{pykn.}} = 3,39 \text{ g/cm}^3 \\ c = 4,66 \text{ \AA} & \gamma = 100^\circ \end{array}$$

Sie entsprechen einem Zellinhalt von 1,5 Formeleinheiten (exp.: 1,45). Die Raumgruppe ist wahrscheinlich $P\bar{1}$, doch kann $P\bar{1}$ noch nicht völlig ausgeschlossen werden.

Es wurden Weißenberg-Aufnahmen der 0. und 1. Schichten um [100], [010] und [001] angefertigt, die Koordinaten der Arsenatome aus Patterson-Projektionen und die ungefähren Koordinaten der Sauerstoffatome aus normalen und verallgemeinerten Projektionen der Elektronendichteverteilung ermittelten. Die Verfeinerung der Koordinaten über Differenz-Elektronendichten führte für alle drei Projektionsrichtungen zu einem Reliability-Faktor $R = 0,13$ (unter Berücksichtigung der nicht beobachteten Reflexe). Genauere Intensitätsmessungen (integrierte Aufnahmen) für die $(kh0)$ -Reflexe führen zu $R = 0,10$.



(1a) Projektion in Richtung der b-Achse.
(1b) Projektion in Richtung der c-Achse.

Aus den Daten folgt, daß $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \frac{5}{3} \text{H}_2\text{O}$ hochmolekular ist und aus Arsen-Sauerstoff-Tetraedern und -Oktaedern besteht, die zu parallel z verlaufenden Bändern verknüpft sind (1a). Die Elementarzelle enthält zwei AsO_4 -Tetraeder und ein AsO_6 -Oktaeder. Jedes AsO_4 -Tetraeder ist mit zwei AsO_6 -Oktaedern, das AsO_6 -Oktaeder mit vier AsO_4 -Tetraedern verknüpft und die Bänder sind durch Wasserstoffbrücken [gestrichelte Linien in (1b)] verbunden.

Der mittlere As–O-Abstand beträgt im AsO_4 -Tetraeder 1,70 Å, im AsO_6 -Oktaeder 1,82 Å, der mittlere Valenzwinkel As–O–As am Brückensauerstoff 127°, der Winkel zwischen Oktaederebene und Oktaederdiagonale 87°. Die Längen der Wasserstoffbrücken (5 pro Elementarzelle) liegen zwischen 2,53 Å und 2,78 Å.

$\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \frac{5}{3} \text{H}_2\text{O}$ ist danach eine hochmolekulare Verbindung definierter Zusammensetzung und nicht eine Triarsensäure $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$.

Die Struktur wird weiter verfeinert.

Eingegangen am 10. Juli 1964 [Z 780]

[1] V. Auger, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 146, 585 (1908).

[2] A. Simon u. E. Thaler, Z. anorg. allg. Chem. 161, 143 (1927); 246, 19 (1941).

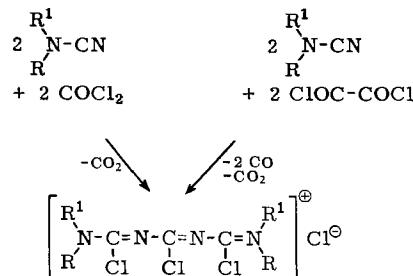
Umsetzung von disubstituierten Cyanamiden mit Phosgen und Oxalylchlorid

Von Dr. K. Bredereck und Dipl.-Chem. R. Richter

Institut für Textilchemie und Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

Es ist bekannt, daß sich Säurechloride, z.B. Benzoylchlorid, an die Molekülverbindungen aus Nitrilen und elektrophilen Metallchloriden zu N-Acylnitrium-Salzen addieren [1]. Wir fanden, daß Phosgen besonders glatt und ohne Katalyse durch Metallchloride mit disubstituierten Cyanamiden rea-

giert, d.h. mit Nitrilen, in denen die Cyangruppe mit elektronenliefernden Gruppen verbunden ist. Überraschenderweise addiert sich das Phosgen nicht einfach an das Nitril, sondern die Reaktion verläuft unter Kohlendioxyd-Entwicklung. Dabei entstehen sehr reaktionsfähige Verbindungen, für die auf Grund der Eigenschaften, der Elementaranalyse und der weiteren Umsetzungen die Struktur (1) angenommen wird. Die gleichen Verbindungen entstehen bei Verwendung von Oxalylchlorid an Stelle von Phosgen.



(1a), R = R¹ = CH₃

(1b), R + R¹ = -(CH₂)₅-

$$(Ic), R + R^1 = -(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$$

(1) reagiert mit Aminen zu Triazin-Derivaten. Zum Beispiel gibt das (5-Dimethylamino-1,3,5-trichlor-2,4-diazapenta-2,4-dien-1-yilden)-dimethylammoniumchlorid (*1a*), Fp = 125 °C, unter milden Bedingungen mit Ammoniak in Chloroform 2,4-Dimethylamino-6-chlor-1,3,5-triazin [2]. Bei der Umsetzung von (*1a*) mit wäßrigem Ammoniak entsteht 2-Amino-4,6-dimethylamino-1,3,5-triazin [3].

Zur Darstellung von (1) läßt man die Komponenten im Molverhältnis 1:1 in einem indifferenten Lösungsmittel bei Raumtemperatur 20 Std. stehen. Wird in Äther oder Benzol gearbeitet, so scheiden sich die Verbindungen kristallin oder ölig ab. Verwendet man Chloroform oder Methylenchlorid als Lösungsmittel, so bleiben die Verbindungen gelöst und werden beim Einengen erhalten. Die Ausbeuten betragen über 90 %.

Andere Säurechloride führen ebenfalls zu definierten Reaktionsprodukten, mit deren weiteren Umsetzungen wir zur Zeit beschäftigt sind.

Eingegangen am 14. Juli 1964 [Z 784]

[1] H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch u. J. Spille, Chem. Ber. 89, 209 (1956).

[2] W. Pearlman u. C. Banks, J. Amer. chem. Soc. 70, 3726 (1948).

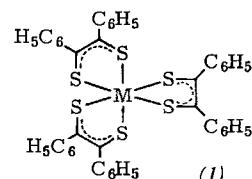
[3] W. Zerweck u. K. Keller, U.S.-Pat. 2 228 161 (1941).

Metall-trisdithiobenzilkomplexe

Von Priv.-Doz. Dr. G. N. Schrauzer,
Dipl.-Chem. H. W. Finck und Dr. V. Mayweg

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Die von uns in Analogie zu den Nickel-bisdithionkomplexen als planar aufgefaßten Dithiobenzilkomplexe des Chroms, Molybdäns, Wolframs, Vanadins, Rheniums, Rutheniums und Osmiums [1, 2] sind, wie wir inzwischen durch Darstellung und Untersuchung größerer Substanzmengen feststellen konnten, sechsfach koordiniert und besitzen die Konstitution (1), ähnlich wie ein bereits bekannter CF_3 -substituierter Molybdänkomplex [3].



Unser ursprünglicher Strukturvorschlag wurde hauptsächlich durch systematisch zu niedrige Resultate der C,H-Analysen und durch die dem Nickel-bisdithiobenzil außerordentlich ähnlichen IR- und UV-Spektren dieser Komplexe verursacht.

Eingegangen am 13. Juli 1964 [Z 783]

- [1] G. N. Schrauzer u. V. Mayweg, Z. Naturforsch. 19b, 192 (1964).
 [2] G. N. Schrauzer, V. Mayweg, H. W. Finck, U. Müller-Westernhoff u. W. Heinrich, Angew. Chem. 76, 345 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 381 (1964).
 [3] R. B. King, Inorg. Chem. 2, 326 (1963).

Lösungsmitteleinfluß auf die Bandenlage des ersten Obertones der OH-Valenzschwingung

Von Dr. G. Habermehl

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt

Kürzlich wurde über die Unterscheidung primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole mit Hilfe der ersten Oberschwingung der OH-Valenzbande berichtet [1]. Die in CCl_4 gemessenen Werte waren für primäre Alkohole $7090\text{--}7115\text{ cm}^{-1}$, für sekundäre $7067\text{--}7078\text{ cm}^{-1}$ und für tertiäre $7042\text{--}7053\text{ cm}^{-1}$. Wie die Tabelle zeigt, sind die drei Gruppen im unpolaren n-Hexan ebenso scharf getrennt. Auch in den übrigen bisher untersuchten Lösungsmitteln ist die Frequenz der 1. Ober-

Lösungsmittel	DK	Bandenlage für primäre sekundäre tertiäre	Alkohole [a]
n-Hexan	1,88	7109—7135 7089—7096 7046—7073	
Cyclooctatetraen	1,94	7048—7070 7039—7048 7026—7043	
Kohlenstofftetrachlorid	2,22	7090—7115 7067—7078 7042—7053	
Benzol	2,28	7061—7067 7031—7047 7011—7039	
Furan	2,95	7064—7083 7035—7055 7015—7041	
Triäthylamin	3,20	7092—7112 7085—7094 7045—7071	
Chloroform	4,84	7066—7091 7043—7060 7026—7047	
Aceton	21,45	7077—7099 7022—7080 6890—6930	
Nitrobenzol	36,45	7032—7072 7023—7039 7016—7031	
Acetonitril	38,80	7076—7099 7021—7028 6957—6989	

[a] *Primäre Alkohole*: Methanol, Äthanol, 1-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, Isoamylalkohol, N-Methylaminoäthanol, 2-Amino-2-methylpropanol.

Sekundäre Alkohole: 2-Propanol, 2-Butanol, Cyclohexanol, 1-Aminopropan-2-ol, Sedamin, Samandarin, Cholesterin.

Tertiäre Alkohole: Trimethylmethanol, Triphenylmethanol, 1-Phenylcyclohexanol, 1-Phenylcyclopentanol, Methyläthylphenylmethanol, Dimethyläthylmethanol.