

Darstellung gemischter flüchtiger Hydride des Phosphors, Arsens, Stickstoffs und Germaniums sowie von Triphosphin und Triarsin

Von Prof. Dr. P. Royen, Dipl.-Chem. C. Rocktäschel und Dr. W. Mosch

Institut für anorganische Chemie der Universität Frankfurt/Main

Die saure Hydrolyse von Phosphiden, Arseniden, Nitriden und Germaniden des Magnesiums und Calciums liefert Phosphine, Arsine, Ammoniak und Germane. Gemischte Hydride entstehen bei der Zersetzung der entsprechenden Mischkristalle [1] (Magnesiumphosphid/-arsenid, Magnesiumphosphid/-nitrid bzw. Magnesiumarsenid/-nitrid). Da die Reaktion radikalisch verläuft, gelingt die Bildung gemischter Hydride des Phosphors, Arsens, Stickstoffs und Germaniums in guter Ausbeute auch, wenn eine gepreßte oder getemperte Mischung der feinkristallinen Salze hydrolysiert wird.

Die Phosphide, Arsenide und Germanide des Calciums und Magnesiums erhielten wir aus Magnesium-Pulver (99,85 % rein, Fa. Schuchardt) oder Calcium-Spänen (99,5 % rein, gleiche Firma) und rotem Phosphor, mehrfach sublimiertem Arsen bzw. Germanium (99,999 % rein, Fa. Schuchardt) in stöchiometrischem Verhältnis durch 24-stündiges Erhitzen (1100 °C) in evakuierter Quarzampullen. Magnesium- und Calciumnitrid wurden durch Überleiten von gasförmigem Ammoniak über Magnesium- oder Calcium-Späne bei 850 °C dargestellt.

Diese Ausgangsphasen wurden im Verhältnis 1:1 gemischt und mit 10000 kg/cm² gepreßt oder in evakuierter Quarzampullen 48 Stunden bei 1000 °C getempert.

Die bei der Hydrolyse entstandenen Gase wurden massenspektroskopisch identifiziert [2]. Um den Zerfall leicht zerstörender Hydride vor der Messung zu vermeiden, wurden die kristallinen Mischphasen mit 2 N HCl unter Kühlung (0 °C) in einer evakuierten Apparatur direkt am Massenspektrometer zersetzt. Außer den bereits bekannten Hydriden des Phosphors, Arsens, Stickstoffs und Germaniums entstanden aus Mg₃P₂/Mg₃As₂: P₃H₅, As₃H₅ und PH₂AsH₂, aus Mg₃P₂/Mg₃N₂: P₃H₅, PH₂NH₂, PH(NH₂)₂, P(NH₂)₃ und P₂H₃NH₂, aus Mg₃As₂/Mg₃N₂: As₃H₅, AsH₂NH₂, AsH(NH₂)₂ und As(NH₂)₃, aus CaGe/Ca₃P₂: P₃H₅ und GeH₃PH₂ [3], aus CaGe/Ca₃As₂: As₃H₅ und GeH₃AsH₂ [3], aus CaGe/Ca₃N₂: GeH₃NH₂ und GeH₂(NH₂)₂.

Eingegangen am 29. Juli 1964 [Z 821]

[1] P. Royen u. C. Rocktäschel, Angew. Chem. 76, 302 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 314 (1964). Die in dieser Veröffentlichung als „bisher nicht dargestellt“ beschriebenen gemischten Hydride Si₂GeH₈ und SiGe₂H₈ waren bereits von C. S. G. Phillips, P. Powell, J. A. Semlyen u. P. L. Timms, Z. analyt. Chem. 197, 202 (1963), aus einer Legierung von Mg/Si/Ge dargestellt und chromatographisch identifiziert worden. Vgl. auch C. S. G. Phillips u. P. L. Timms, Analyt. Chem. 35, 505 (1963); P. L. Timms, C. C. Simpson u. C. S. G. Phillips, J. chem. Soc. (London) 279, 1467 (1964).

[2] Wir danken Dr. W. Mosch für die massenspektroskopische Untersuchung.

[3] I. E. Drake u. W. L. Jolly, Chem. and Ind. 1962, 1470. Die Verbindungen wurden aus Monogerman und Phosphin bzw. Arsins durch stille elektrische Entladung dargestellt.

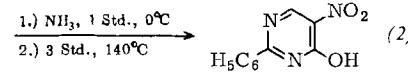
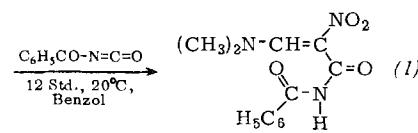
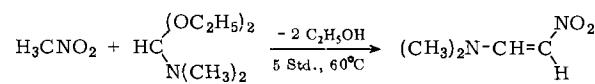
Synthese von 4-Hydroxy-5-nitropyrimidinen

Von Dr. G. Simchen

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart

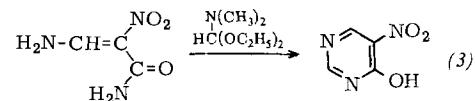
5-Nitropyrimidine, in denen nur die 4-Stellung durch einen Substituenten erster Ordnung substituiert ist, waren bisher durch Direktsynthese nicht zugänglich. Ausgehend von Nitromethan gelang uns die Darstellung des 4-Hydroxy-

5-nitro-2-phenylpyrimidins (2) durch Umsetzung des Zwischenproduktes N-Benzoyl- α -nitro- β -dimethylamino-acrylsäureamid (1) mit Ammoniak in Dimethylformamid.



Die Endausbeute an (2) (Fp = 278 °C) betrug 42 %, bezogen auf Nitromethan.

4-Hydroxy-5-nitropyrimidin (3) (Fp = 192 °C) konnte aus α -Nitro- β -aminoacrylsäureamid durch Umsetzung mit Dimethylformamid-diäthylacetat in Äthanol bei 50 °C zunächst in 20-proz. Ausbeute erhalten werden.



Die Hydroxy-nitropyrimidine (2) und (3) eignen sich für die Synthese kondensierter heterocyclischer Systeme.

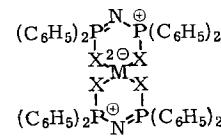
Eingegangen am 17. August 1964 [Z 811]

Imidodiphosphinato-Metallchelate, Neutralkomplexe mit kohlenstoff-freiem Chelatring

Von Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. R. Böhm und cand. chem. H. Groeger

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Nur wenige Metallchelate ohne Kohlenstoff als Ringglied sind bekannt. Im Rahmen unserer Arbeiten über PN-haltige Heterocyclen [1] haben wir einige Vertreter eines neuen Typs (1) dargestellt. Die Donatorfunktionen X sind hier durch die Gruppierung $-(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^{\oplus}\text{N}^{\ominus}\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ verbrückt.



	X	M	Farbe	Fp [°C]
(1a)	NH	Cu	blau	178–180 (Zers.)
(1b)	O	Zn	farblos	228–229,5
(1c)	S	Ni	braun	265–266 (Zers.)
(1d)	S	Cd	farblos	309–311 (Zers.)

Aus einer methanolischen Lösung von Tetraphenyl-imidodiphosphinsäurediimid-hydrochlorid $\text{N}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PNH}_2]_2\text{Cl}$ [2] und $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fällt Natriummethylat einen grünen Niederschlag. Dessen vorsichtige Hydrolyse liefert (1a). Aus Tetraphenyl-imidodiphosphinsäure $\text{N}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}]_2\text{H}$ [3] und Zinkstaub in siedendem Benzonitril bildet sich (1b). (1c) und (1d) werden aus der Lösung von $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Methanol durch Kalium-tetraphenyl-dithioimidodiphosphinat $\text{KN}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PS}]_2$ [4] gefällt.