

Triphenylphosphinazin bildet granatrote Kristalle, Fp = 184 °C (Zers.), die sich in Benzol, Tetrahydrofuran, Alkoholen und Cyclohexan gut lösen. Die Lösung in Cyclohexan weist ein Absorptionsmaximum bei 4000 Å auf. Die Substanz ist diamagnetisch. Sie ist unter Stickstoff stabil, mit Luftsauerstoff reagiert sie rasch zu Triphenylphosphinoxid und N₂. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfällt sie quantitativ in Triphenylphosphin und N₂. Mit Chlorwasserstoff bildet sich (3) zurück, mit Methyljodid entsteht nur das Monomethylderivat, Fp = 140 °C (Zers.).

Eingegangen am 23. Oktober 1964 [Z 845]

[1] XVII. Mitteilung zur Kenntnis nichtmetallischer Imin-Verbindungen. – XVI. Mitteilung R. Appel, G. Köhnlein u. R. Schöllhorn, Chem. Ber., im Druck. – Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe.

[2] L. Horner u. H. Oediger, Liebigs Ann. Chem. 627, 161 (1959).

[3] H. Zimmer u. G. Singh, J. org. Chemistry 29, 1579 (1964).

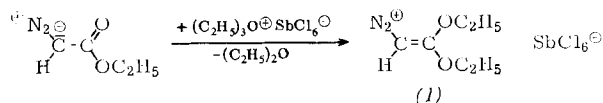
[4] Diskussionsbemerkung zum Vortrag von H. Zimmer in Bonn am 6. Juli 1964.

Stabile aliphatische Diazonium-Ionen [1]

Von Dr. K. Bott

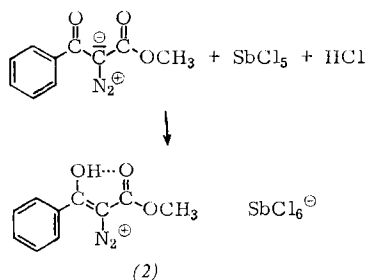
Institut für Organische Chemie der Universität München

a) Läßt man Triäthylxonium-hexachloroantimonat auf überschüssigen Diazoessigester in Äthylenchlorid einwirken, so wird der Carbonylsauerstoff alkyliert. Das bei Raumtemperatur stabile 2,2-Diäthoxyäthylendiazonium-hexachloroantimonat (1) wird durch Ausfällen mit Tetrachlorkohlensstoff isoliert [Reinausbeute etwa 50 %, farblose Nadeln, Fp = 115 °C (Zers.)].



Die Struktur von (1) geht aus der Elementaranalyse und dem IR-Spektrum hervor. Das Gebiet der Carbonylabsorption ist bandenfrei. Die NN-Schwingung der Diazogruppe ist gegenüber dem Diazoessigester nach höheren Frequenzen verschoben, wie man es für ein Diazoniumsalz erwartet. Die aufgespaltene Bande zeigt zwei scharfe Maxima, ν_1 bei 2180 cm⁻¹, ν_2 bei 2160 cm⁻¹.

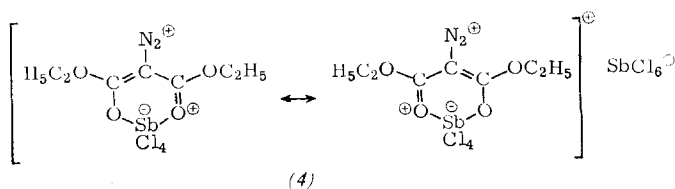
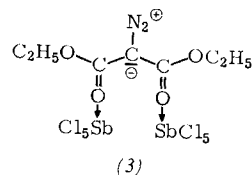
b) Aus einer äquimolaren Lösung von Benzoyldiazoessigsäure-methylester und Antimonpentachlorid in Methylenchlorid kristallisiert beim Einleiten von HCl das Diazoniumsalz (2) aus, welches sich von der Enolform des Benzoylessigsäure-methylesters ableitet. Ausbeute: 78 %, farblose Nadeln, Fp = 114 °C (Zers.) im geschlossenen Rohr.



Chlor- und Antimon-Analyse stehen mit (2) im Einklang. Der geringe HCl-Dampfdruck und die Stabilität der Diazoniumgruppe legen die Struktur eines H-Brückenchelates nahe. Das Absorptionsmaximum der NN-Dreifachschwingung liegt bei 2180 cm⁻¹.

Die Umsetzung von (2) mit der stöchiometrischen Menge Triäthylamin in Methylenchlorid liefert neben Triäthylammonium-hexachloroantimonat quantitativ den Benzoyldiazoessigsäure-methylester zurück.

c) Versetzt man eine mit HCl gesättigte Lösung äquimolarer Mengen Antimonpentachlorid und Diazomalonestern in Methylenchlorid mit CCl₄, so kristallisiert überraschenderweise eine aus zwei Mol Antimonpentachlorid und einem Mol Diazomalonestern bestehende Substanz aus. Zur gleichen Verbindung gelangt man in besserer Ausbeute (73 %), wenn die Komponenten im stöchiometrischen Verhältnis zusammengegeben werden. Farblose Nadeln, Fp = 107–108 °C (Zers.) im geschlossenen Rohr.



Zwischen den möglichen Strukturen (3) und (4) entscheidet die Leitfähigkeitsmessung in flüssigem SO₂ zugunsten des Diazoniumchelates (4) mit Salzcharakter [2]. Im IR-Spektrum erscheint die scharfe Diazoniumbande bei 2220 cm⁻¹.

Eingegangen am 23. Oktober 1964 [Z 844]

[1] Über die Darstellung eines stabilen, nichtaromatischen Diazonium-Ions berichtete H. Reimlinger, Angew. Chem. 75, 788 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 482 (1963).

[2] Ein Chelat-Diazoniumsalz mit Cr als Zentralatom beschrieben J. P. Collman u. M. Yamada, J. org. Chemistry 28, 3017 (1963).

Die Aminolyse von Selendioxyd [1]

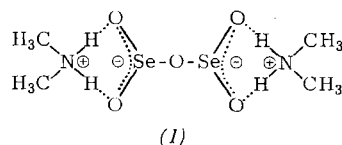
Von Doz. Dr. R. Paetzold und Dipl.-Chem. E. Rönsch

Institut für Anorganische Chemie der Universität Jena und Institut für Anorganische und Anorganisch-Technische Chemie der Technischen Universität Dresden

Bei der Ammonolyse von Selendioxyd entstehen infolge von Redox- und Kondensationsreaktionen zahlreiche Produkte (u.a. Selenstickstoff und Selen) [2,3], was die Deutung der primären Solvolysereaktionen sehr erschwert. Mit Dimethylamin an Stelle von Ammoniak sollte die Umsetzung nach der Solvolyse zum Stillstand kommen.

Wir haben Selendioxyd bei –20 °C sowohl mit reinem Dimethylamin als auch mit einer ätherischen Lösung desselben behandelt. Vollständige Umsetzung findet bei einem Molverhältnis SeO₂:(CH₃)₂NH = 3:4 statt. In beiden Fällen löst sich das Selendioxyd unter Bildung zweier flüssiger Phasen. Die spezifisch schwere Phase ist zähflüssig und schmilzt bei ca. –35 °C. Sie ist in Wasser sehr gut, in Alkohol wenig löslich, in allen organischen Lösungsmitteln dagegen unlöslich.

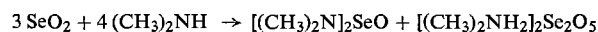
Se-Gehalt: 27,8 %, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gehalt: 48,1 %. Im IR-Spektrum sind NH-Valenzbanden isolierter $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ -Ionen nicht nachweisbar, wohl aber starke, breite Banden von Brücken $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ mit Maxima bei 2450, 2780 und 2970 cm^{-1} . Die SeO_2 -Valenzschwingungsbanden liegen um ca. 30 cm^{-1} tiefer als in den Spektren der Alkalidiselenite [4].



Man darf daraus auf eine Struktur der Formel (1) schließen. Zur Sicherung des Ergebnisses haben wir Dimethylammoniumdiselenit auch durch Umsetzung einer wäßrigen Lösung von H_2SeO_3 mit $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (Molverhältnis 1:1) dargestellt. Es besitzt dieselben Eigenschaften (Schmelzpunkt, Se- und $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gehalt, IR-Spektrum) wie die Verbindung (1).

Aus der spezifisch leichteren Phase kann man bei -20°C eine bei 42°C schmelzende, farblose, kristallisierte Verbindung, oder bei Raumtemperatur eine bei $32,5^\circ\text{C}/14$ Torr siedende farblose Flüssigkeit isolieren. Aus den Se- und $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Analysen sowie den IR-Spektren ergibt sich für die kristallisierte Verbindung die Formel $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$, für die Flüssigkeit die Formel $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Se}$. Das $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$ ist thermisch instabil und geht unter Sauerstoffabspaltung in das $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{Se}$ über. $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$ haben wir auch aus SeOCl_2 und $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ synthetisiert [5].

$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SeO}$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{Se}_2\text{O}_5$ (1) entstehen stets im Molverhältnis 1:1. Für die Aminolyse des Selendioxyds ergibt sich somit die Gleichung:



Danach wird in der Selendioxyd-Kette nicht jede SeOSe-Brücke aminolysiert. Offenbar erhöhen anionische Endgruppen die Solvolysenstabilität benachbarter SeOSe-Brücken. Dafür spricht, daß nicht nur $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{Se}_2\text{O}_5$, sondern auch die Diselenite $(\text{NH}_4)_2\text{Se}_2\text{O}_5$ und $\text{K}_2\text{Se}_2\text{O}_5$ selbst bei Raumtemperatur gegenüber flüssigem Dimethylamin und auch flüssigem Ammoniak stabil sind.

Eingegangen am 23. Oktober 1964 [Z 849]

[1] Über Untersuchungen an Selen-Sauerstoff-Verbindungen, XXIX. Mitteilung. – XXVIII. Mitteilung: Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[2] J. Jander u. V. Doetsch, Angew. Chem. 70, 704 (1958).

[3] J. Jander u. V. Doetsch, Chem. Ber. 93, 561 (1960).

[4] A. Simon u. R. Paetzold, Z. anorg. allg. Chem. 303, 39 (1960).

[5] R. Paetzold u. E. Rösch, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Eine einfache Nitrovinylierungs-Reaktion

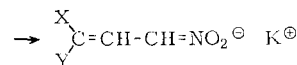
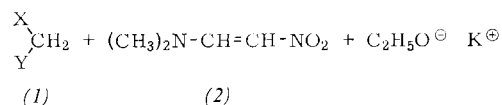
Von Doz. Dr. Th. Severin und Apotheker B. Brück

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn

β -Dimethylamino-nitroäthylen (2) ist aus Nitromethan und Dimethylformamid-diäthylacetal leicht darzustellen [1]. Wir fanden, daß (2) mit CH-aciden Verbindungen (1) in Gegenwart von Alkoholat unter Abspaltung von Dimethylamin zu den Salzen substituierter Nitropropene (3) reagiert.

Man erhitzt stöchiometrische Mengen der Komponenten in Äthanol 3 bis 5 min auf etwa 70°C . Verbindung (3d) erhält man besser, wenn man zu einer siedenden Lösung von (2) in

Aceton eine heiße Lösung von Kalium in Äthanol gibt. Die Ausbeuten liegen in allen Fällen über 75 %. Zur Reinigung kristallisiert man aus Methanol, Äthanol oder Acetonitril um. Analog entsteht aus (2) mit Phenylmagnesiumbromid in 50-proz. Ausbeute ω -Nitrostyrol. Bei der Einwirkung von

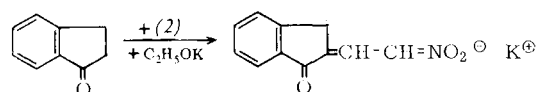


(3a), X = CO_2CH_3 Y = CO_2CH_3

(3b), X = CN Y = CN

(3c), X = CN Y = C_6H_5

(3d), X = CH_3CO Y = H



Säuren auf die Salze (3a) bis (3d) erhält man zersetzliche Öle, deren Reinigung Schwierigkeiten bereitet. In 1-Stellung disubstituierte 3-Nitropropene wurden schon früher durch Umsetzung von Nitromethan mit den Äthoxymethylen-Derivaten einiger β -Dicarbonyl-Verbindungen dargestellt [2].

Eingegangen am 27. Oktober 1964 [Z 846]

[1] H. Meerwein, W. Florian, N. Schön u. G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961).

[2] A. Dornow u. S. Lüpfer, Liebigs Ann. Chem. 606, 56 (1957).

Anzeichen für das intermediäre Auftreten von 3,4-Dehydropyridin-N-oxd und 3,4-Dehydrochinolin-N-oxd

Von Doz. Dr. Th. Kauffmann und cand. chem. R. Wirthwein

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Bei der Umsetzung von 2-Chlorpyridin-N-oxd mit KNH_2 in flüssigem NH_3 entsteht neben undefinierten Produkten und 5 % 2-Aminopyridin-N-oxd auch 1 % 3-Aminopyridin-N-oxd, was auf intermediäres Auftreten von (1) hinweist; 3-Chlorpyridin-N-oxd bildet dagegen nur die 3-Amino-Verbindung [1]. Wir erhielten bei achtstündigem Erhitzen von 3-Chlorpyridin-N-oxd mit Piperidin in wasserfreiem Benzol auf 100°C neben ca. 80 % Ausgangsverbindung, nicht identifizierten Produkten und 3-Piperidinopyridin-N-oxd (82 % [2]; Pikrat: Fp = 189°C) auch 4-Piperidinopyridin-N-oxd (4 % [2]; Pikrat: Fp = $153-154^\circ\text{C}$), dagegen nicht das 2-Isomere. Analog lieferte dreitägiges Erhitzen von 3-Bromchinolin-N-oxd mit Piperidin auf 115°C neben wenig Ausgangssubstanz, nicht identifizierten Produkten und 3-Piperidinochinolin-N-oxd (20 % [2]; Pikrat: Fp = $165-166^\circ\text{C}$) auch 4-Piperidinochinolin-N-oxd [3] (22 % [2]; Pikrat: Fp = 132 bis 133°C), jedoch wiederum nicht das 2-Isomere.

Die Bildung der 4-Piperidino-Verbindungen deutet auf einen Eliminierungs-Additions-Substitutionsmechanismus, der über die Heterin-N-oxyde (2) bzw. (3) verläuft [4].

