

Triphenylphosphinazin bildet granatrote Kristalle,  $F_p = 184^\circ\text{C}$  (Zers.), die sich in Benzol, Tetrahydrofuran, Alkoholen und Cyclohexan gut lösen. Die Lösung in Cyclohexan weist ein Absorptionsmaximum bei  $4000\text{ \AA}$  auf. Die Substanz ist diamagnetisch. Sie ist unter Stickstoff stabil, mit Luftsauerstoff reagiert sie rasch zu Triphenylphosphinoxid und  $\text{N}_2$ . Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfällt sie quantitativ in Triphenylphosphin und  $\text{N}_2$ . Mit Chlorwasserstoff bildet sich (3) zurück, mit Methyljodid entsteht nur das Monomethylderivat,  $F_p = 140^\circ\text{C}$  (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 Forschungs-Gemeinschaft für eine Sachbeihilfe.

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

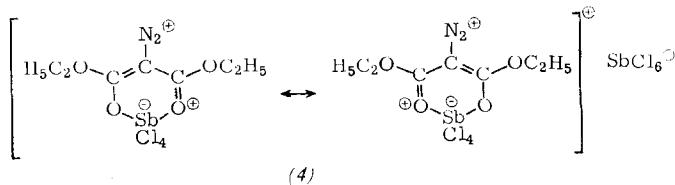
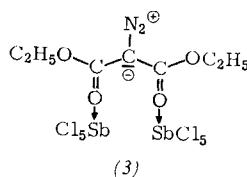
[3] H. Zimmer u. G. Singh, J. org. Chemistry 29, 1579 (1964).

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

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

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  $\text{HCl}$  gesättigte Lösung äquimolaren Mengen Antimonpentachlorid und Diazomalonester in Methylenchlorid mit  $\text{CCl}_4$ , so kristallisiert überraschenderweise eine aus zwei Mol Antimonpentachlorid und einem Mol Diazomalonester bestehende Substanz aus. Zur gleichen Verbindung gelangt man in besserer Ausbeute (73 %), wenn die Komponenten im stöchiometrischen Verhältnis zusammengegeben werden. Farblose Nadeln,  $F_p = 107-108^\circ\text{C}$  (Zers.) im geschlossenen Rohr.

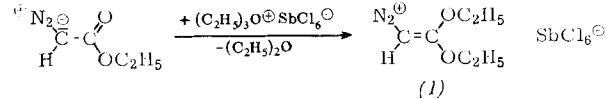


Zwischen den möglichen Strukturen (3) und (4) entscheidet die Leitfähigkeitsmessung in flüssigem  $\text{SO}_2$  zugunsten des Diazoniumchelates (4) mit Salzcharakter [2]. Im IR-Spektrum erscheint die scharfe Diazoniumbande bei  $2220\text{ cm}^{-1}$ .

Eingegangen am 23. Oktober 1964 [Z 844]

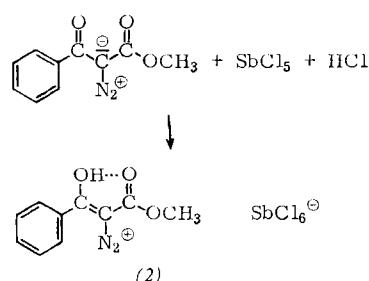
[1] Über die Darstellung eines stabilen, nichtaromatischen Diazonium-Ions berichtete H. Reimlinger, Angew. Chem. 75, 788 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 482 (1963).

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



Die 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,  $\nu_1$  bei  $2180\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2$  bei  $2160\text{ cm}^{-1}$ .

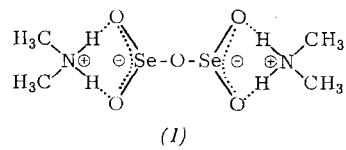
b) Aus einer äquimolaren Lösung von Benzoyldiazoessigsäure-methylester und Antimonpentachlorid in Methylenchlorid kristallisiert beim Einleiten von  $\text{HCl}$  das Diazoniumsalz (2) aus, welches sich von der Enolform des Benzoylessigsäure-methylesters ableitet. Ausbeute: 78 %, farblose Nadeln,  $F_p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



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  $-20^\circ\text{C}$  sowohl mit reinem Dimethylamin als auch mit einer ätherischen Lösung desselben behandelt. Vollständige Umsetzung findet bei einem Molverhältnis  $\text{SeO}_2:(\text{CH}_3)_2\text{NH} = 3:4$  statt. In beiden Fällen löst sich das Selendioxyd unter Bildung zweier flüssiger Phasen. Die spezifisch schwere Phase ist zähflüssig und schmilzt bei ca.  $-35^\circ\text{C}$ . Sie ist in Wasser sehr gut, in Alkohol wenig löslich, in allen organischen Lösungsmitteln dagegen unlöslich.

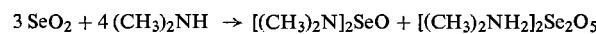
Se-Gehalt: 27,8 %,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gehalt: 48,1 %. Im IR-Spektrum sind NH-Valenzbanden isolierter  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ -Ionen nicht nachweisbar, wohl aber starke, breite Banden von Brücken N—H···O mit Maxima bei 2450, 2780 und 2970  $\text{cm}^{-1}$ . Die  $\text{SeO}_2$ -Valenzschwingungsbanden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



Man darf daraus auf eine Struktur der Formel (1) schließen. Zur Sicherung des Ergebnisses haben wir Dimethylammonium-diselenit auch durch Umsetzung einer wäßrigen Lösung von  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  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  $-20^\circ\text{C}$  eine bei  $42^\circ\text{C}$  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  $\text{SeOCl}_2$  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  $\text{SeOSe}$ -Brücke aminolysiert. Offenbar erhöhen anionische Endgruppen die Solvolysestabilität benachbarter  $\text{SeOSe}$ -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. Rönsch, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

## Eine einfache Nitrovinylierungs-Reaktion

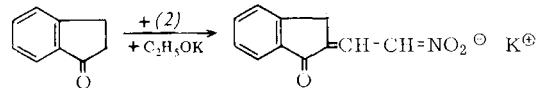
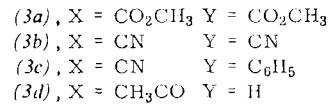
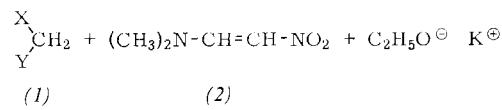
Von Doz. Dr. Th. Severin und Apotheker B. Brück

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

$\beta$ -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  $70^\circ\text{C}$ . 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  $\omega$ -Nitrostyrol. Bei der Einwirkung von



Säuren auf die Salze (3a) bis (3d) erhält man zersetzbare Öle, deren Reinigung Schwierigkeiten bereitet. In 1-Stellung disubstituierte 3-Nitropropene wurden schon früher durch Umsetzung von Nitromethan mit den Äthoxymethylen-Derivaten einiger  $\beta$ -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. Lüpfert, Liebigs Ann. Chem. 606, 56 (1957).

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

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-oxyd mit  $\text{KNH}_2$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  entsteht neben undefinierten Produkten und 5 % 2-Aminopyridin-N-oxyd auch 1 % 3-Aminopyridin-N-oxyd, was auf intermediäres Auftreten von (1) hinweist; 3-Chlorpyridin-N-oxyd bildet dagegen nur die 3-Amino-Verbindung [1]. Wir erhielten bei achttägigem Erhitzen von 3-Chlorpyridin-N-oxyd mit Piperidin in wasserfreiem Benzol auf  $100^\circ\text{C}$  neben ca. 80 % Ausgangsverbindung, nicht identifizierten Produkten und 3-Piperidinopyridin-N-oxyd (82 % [2]; Pikrat:  $\text{Fp} = 189^\circ\text{C}$ ) auch 4-Piperidinopyridin-N-oxyd (4 % [2]; Pikrat:  $\text{Fp} = 153-154^\circ\text{C}$ ), dagegen nicht das 2-Isomere. Analog lieferte dreitägiges Erhitzen von 3-Bromchinolin-N-oxyd mit Piperidin auf  $115^\circ\text{C}$  neben wenig Ausgangssubstanz, nicht identifizierten Produkten und 3-Piperidinochinolin-N-oxyd (20 % [2]; Pikrat:  $\text{Fp} = 165-166^\circ\text{C}$ ) auch 4-Piperidinochinolin-N-oxyd [3] (22 % [2]; Pikrat:  $\text{Fp} = 132$  bis  $133^\circ\text{C}$ ), jedoch wiederum nicht das 2-Isomere.

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

