

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).

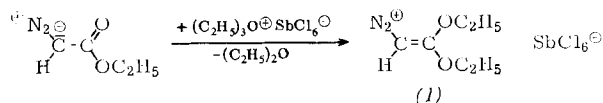
[4] Diskussionsbemerkung zum Vortrag von H. Zimmer in Bonn am 6. Juli 1964.

Stabile aliphatische Diazonium-Ionen [1]

Von Dr. K. Bott

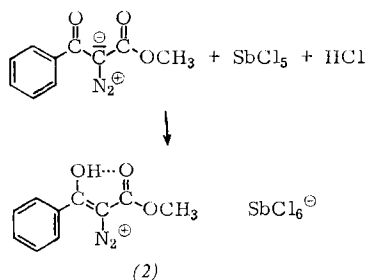
Institut für Organische Chemie der Universität München

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.

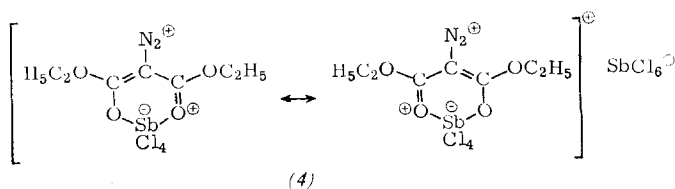
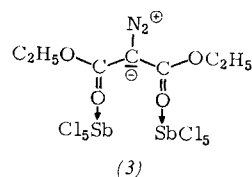
b) Aus einer äquimolaren Lösung von Benzoyldiazoessigsäure-methylester und Antimonpentachlorid in Methylenchlorid kristallisiert beim Einleiten von HCl das Diazoniumsalz (2) aus, welches sich von der Enolform des Benzoylessigsäure-methylesters ableitet. Ausbeute: 78 %, farblose Nadeln, Fp = 114 °C (Zers.) 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 Diazomalonesters in Methylenchlorid mit CCl₄, so kristallisiert überraschenderweise eine aus zwei Mol Antimonpentachlorid und einem Mol Diazomalonesters 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.