

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 \AA auf. Die Substanz ist diamagnetisch. Sie ist unter Stickstoff stabil, mit Luftsauerstoff reagiert sie rasch zu Triphenylphosphinoxid und N_2 . Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfällt sie quantitativ in Triphenylphosphin und 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).

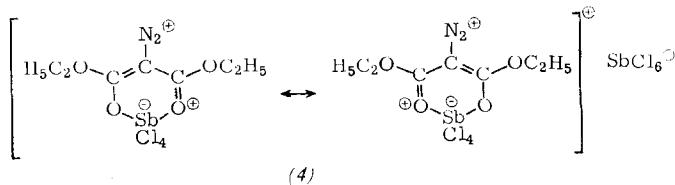
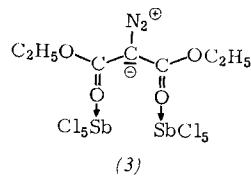
[3] H. Zimmer u. G. Singh, J. org. Chemistry 29, 1579 (1964).

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

Chlor- und Antimon-Analyse stehen mit (2) im Einklang. Der geringe 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 äquimolaren Mengen Antimonpentachlorid und Diazomalonester in Methylenchlorid mit 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.

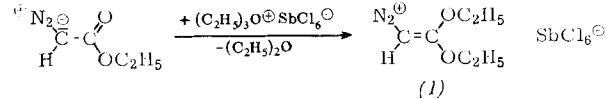


Zwischen den möglichen Strukturen (3) und (4) entscheidet die Leitfähigkeitsmessung in flüssigem SO_2 zugunsten des Diazoniumchelates (4) mit Salzcharakter [2]. Im IR-Spektrum erscheint die scharfe Diazoniumbande bei 2220 cm^{-1} .

Eingegangen am 23. Oktober 1964 [Z 844]

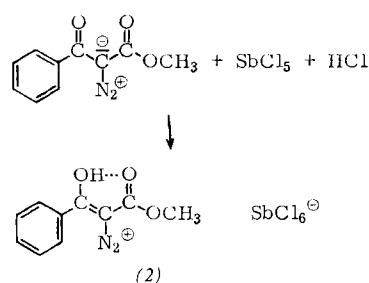
[1] Über die Darstellung eines stabilen, nichtaromatischen Diazonium-Ions berichtete H. Reimlinger, Angew. Chem. 75, 788 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 482 (1963).

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



Die 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, $F_p = 114^\circ\text{C}$ (Zers.) im geschlossenen Rohr.



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 $\text{SeO}_2:(\text{CH}_3)_2\text{NH} = 3:4$ statt. In beiden Fällen löst sich das Selendioxyd unter Bildung zweier flüssiger Phasen. Die spezifisch schwere Phase ist zähflüssig und schmilzt bei ca. -35°C . Sie ist in Wasser sehr gut, in Alkohol wenig löslich, in allen organischen Lösungsmitteln dagegen unlöslich.