

CCl_3SOCl [1]: $\nu_{\text{SO}} = 1190 \text{ cm}^{-1}$; CCl_3SONCO : $\nu_{\text{SO}} = 1190 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NCO}} = 2250 \text{ cm}^{-1}$; $\text{CCl}_3\text{SONHCONH}_2$: $\nu_{\text{SO}} = 1110 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CO}} = 1680-1700 \text{ cm}^{-1}$; $\text{CCl}_3\text{SONHCOOC}_2\text{H}_5$: $\nu_{\text{SO}} = 1110 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CO}} = 1740 \text{ cm}^{-1}$; $\text{CCl}_3\text{SONHC}_6\text{H}_5$ [1]: $\nu_{\text{SO}} = 1085-1095 \text{ cm}^{-1}$.

Eingegangen am 6. und 17. Oktober 1966 [Z 350]

[1] U. Schöllkopf u. P. Hilbert, *Angew. Chem.* 74, 431 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 401 (1962); vgl. A. Senning, *Chem. Reviews* 65, 385 (1965).

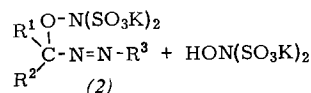
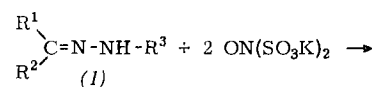
[2] Vgl. G. Kemmner, G. Nonnenmacher, W. Wucherpfennig u. G. Kresze, 8. Europäischer Kongreß für Molekülspektroskopie, Kopenhagen 1965.

Zur Reaktion von Phenylhydrazonen mit Dikalium-nitrosobissulfat

Von Prof. Dr. Dr. H.-J. Teuber und Dipl.-Chem. K.-H. Dietz

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/Main

Dikalium-nitrosobissulfat, $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$, reagiert mit Phenolen zu chinitrolartigen Substitutionsprodukten^[1], die spontan oder säurekatalysiert in Chinone und Dikalium-imidobissulfat, $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$, zerfallen. Phenylhydrazone (1) ($\text{R}^1 = \text{H}$, Alkyl, Aryl, $\text{R}^2 = \text{Alkyl}$, Aryl, $\text{R}^3 = \text{Aryl}$) reagieren nach Dehydrierung am Stickstoff zu gelben, vorzüglich kristallisierten Azoverbindungen (2).



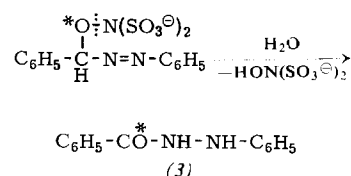
Reaktionsbedingungen: 5 mmol Phenylhydrazon in 120 ml Aceton und 10 mmol Dikalium-nitrosobissulfat in 120 ml Wasser + 0,5 g Natriumacetat werden zu einer orangegelben Lösung vereinigt, die nach etwa 10 min bei 50°C auf die Hälfte eingengt, mit Äther gewaschen und dann eingetrocknet wird. Methanol-Extraktion des Rückstands, Eindampfen und Umkristallisieren aus 80-proz. Äthanol liefern die gelbe, im Kristall Lösungsmittel enthaltende Verbindung (2) in fast quantitativer Ausbeute.

In gleicher Weise lassen sich die Phenylhydrazone von Furfural, Zimtaldehyd, Salicylaldehyd, *o*-Chlorbenzaldehyd, *o*-, *m*-, *p*-Nitrobenzaldehyd, Aceton, Benzophenon, Acetophenon, Isobutyraldehyd, Cyclohexanon und Cyclopentanon zu (2) umsetzen; auch der Substituent im Hydrazonrest [2,3-, 2,4-, 2,5-(CH_3) $_2\text{C}_6\text{H}_3$, 2- ClC_6H_4 , 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, 4-(CH_3) $_2\text{C}_6\text{H}_4$] läßt sich variieren. Eine 2-Nitrophenyl-, 2,4-Dinitrophenyl- oder Benzolsulfonylgruppe im Hydrazonrest unterbindet die Reaktion aber, ebenso der Ersatz des an Stickstoff gebundenen Wasserstoffs durch eine Methylgruppe; auch Semicarbazone reagieren nicht.

Die Dikalium-*N*-(phenylazo-alkoxy)imidobissulfate (2) entsprechen den bekannten, durch Autoxidation gebildeten Phenylazoalkyl-hydroperoxiden ((2) mit $-\text{OOH}$ statt $-\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$)^[2], den mit Bleitetraacetat erhaltenen Phenylazocarinolacetaten ((2): $-\text{OAc}$ statt $-\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$)^[3] sowie den mit Benzoylperoxid^[4], Salpetriger Säure^[5] oder Diazoniumsalzen (Formazan-Bildung) gewonnenen Produkten. Die Azo-Konstitution für (2) folgt aus den fast identischen UV-Spektren (λ_{max} in Methanol: 400, 265–270, 215–218 m μ ; $\log \epsilon = 2,7, 4,7, 4,8$) sowie aus der Instabilität entsprechender Alkylazo-Derivate ((2) mit $\text{R}^3 = \text{Alkyl}$). Eine Substitution an den Gruppen R^1 , R^2 oder R^3 durch den

Nitrosobissulfat-Rest ist auf Grund des NMR-Spektrums auszuschließen. Mit Natriumdithionit, Zink/Essigsäure oder an Pd/BaSO_4 aktiviertem Wasserstoff werden – wie bei den Phenylazo-hydroperoxiden – die Hydrazone (1) zurückgebildet. Für die Osotriazolbildung aus Osazonen^[6] ist möglicherweise eine (2) entsprechende Zwischenstufe anzunehmen.

Verbindung (2), mit $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$, zersetzt sich in wäßriger Lösung bei 90°C in $1/2$ Std. zu Benzoessäure-phenylhydrazid (3) und Hydroxylimidobisschwefelsäure^[6,7]; außerdem entstehen Benzoessäure und Phenylhydrazin. Die Zersetzung in ^{18}O -haltigem Wasser zeigt, daß 6% des Sauerstoffs des Säurehydrazids aus dem Wasser stammen (das einmal gebildete Hydrazid (3) tauscht mit Wasser nicht aus!). Das mit $^{18}\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$ ^[8] gewonnene Substitutionsprodukt (2) liefert nach der Zersetzung hingegen ein Benzoessäure-phenylhydrazid (3), dessen Sauerstoff zu mehr als 70% aus der Nitrosobissulfat-Gruppe stammt, woraus auf folgenden Mechanismus geschlossen werden darf:



Die hydrolytische Abspaltung des Nitrosobissulfat-Restes verläuft am chinitrolartigen Substitutionsprodukt des 1-Methyl-2-naphthols analog^[9].

Die unvollständige Markierung von (3) könnte außer auf einer Hydrolyse der C–O- statt der O–N-Bindung darauf beruhen, daß der Nitrosobissulfat-Rest in (2) zum Teil über den Stickstoff an den organischen Rest gebunden ist. – Die aus *o*-Chlorbenzaldehyd über (1) \rightarrow (2) \rightarrow (3) nach weitergehender Hydrolyse letzten Endes gebildete *o*-Chlorbenzoessäure zeigt die gleiche Markierung wie das *o*-Chlorbenzoessäure-phenylhydrazid.

Eingegangen am 9. August 1966, ergänzt am 17. November 1966 [Z 333]

[1] H.-J. Teuber u. W. Rau, *Chem. Ber.* 86, 1036 (1953); H.-J. Teuber u. N. Götz, *ibid.* 89, 2654 (1956); H.-J. Teuber u. G. Thaler, *ibid.* 92, 667 (1959).

[2] K. H. Pausacker, *J. chem. Soc. (London)* 1950, 3478; R. Criegee u. G. Lohaus, *Chem. Ber.* 84, 219 (1951).

[3] D. C. Iffland, L. Salisbury u. W. R. Schafer, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 747 (1961).

[4] J. T. Edward u. S. A. Samad, *Canad. J. Chem.* 41, 1638 (1963).

[5] E. Bamberger u. W. Pemsel, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 36, 347 (1903).

[6] H.-J. Teuber u. G. Jellinek, *Chem. Ber.* 85, 95 (1952).

[7] Die Ausbeute an Benzoessäure-phenylhydrazid beträgt nur 20 bis 30%, weil leicht Hydrolyse zu Benzoessäure und Phenylhydrazin eintritt; beim *o*-Chlorbenzoessäure- und Zimtsäure-phenylhydrazid beträgt die Ausbeute 71% bzw. 85%.

[8] H.-J. Teuber u. K.-H. Dietz, *Angew. Chem.* 77, 913 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 871 (1965).

[9] H.-J. Teuber u. N. Götz, *Chem. Ber.* 89, 2654 (1956), dort S. 2662, unten. – Die Chinol-Carbonylgruppe muß hier allerdings durch den *p*-Nitrophenylhydrazon-Rest blockiert sein.

Die Kristallstruktur des Hittorfschen Phosphors

Von Dipl.-Chem. H. Thurn und Prof. Dr. H. Krebs

Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

Der rote (Hittorfsche^[1]) Phosphor kristallisiert monoklin, Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$, $a = 9,19$, $b = 9,13$, $c = 22,55 \text{ kX}$, $\beta = 106,1^\circ$, mit 84 Atomen in der Elementarzelle.

Die Struktur baut sich aus zwei Grundbausteinen auf: einer P_8 -Gruppe, in der die Atome wie im As_4S_4 [2] angeordnet sind, und einer P_9 -Gruppe. Diese sind abwechselnd über je zwei weitere Phosphoratom linear verknüpft (Abb. 1). Dabei bilden sich unendlich lange, röhrenförmige Gebilde mit fünfeckigem Querschnitt, die an den Stellen der P_8 -Gruppen etwas nach „unten“ durchgebogen sind. Durch diese Art der Verknüpfung entstehen an den Seiten der Röhre zwei ebene Zickzack-Ketten von Phosphoratom (in Abb. 1 die Atome 1 bis 8 und 9 bis 16). Dieses Bauprinzip war schon früher im roten Phosphor vermutet [3] und in ähnlicher Art im $HgPbP_{14}$ [4] gefunden worden.

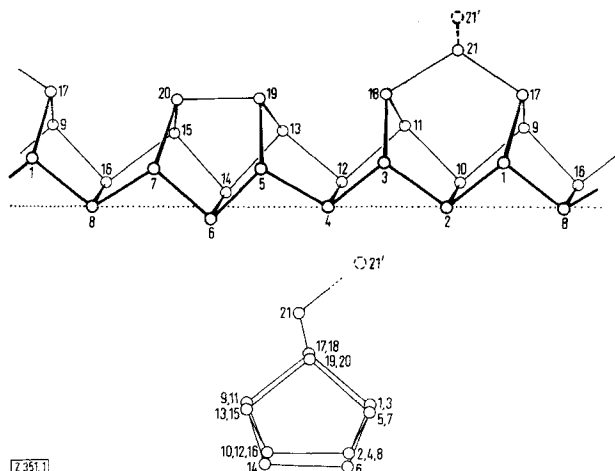


Abb. 1. Ausschnitt aus einer Röhre des Hittorfschen Phosphors. unten: Projektion in Richtung der Röhrenachse, oben: perspektivisches Bild.

Die Röhren liegen in ebener Packung parallel nebeneinander und bilden Schichten. Je zwei solcher Schichten (z.B. aAaA und bBbB in Abb. 2) sind über die Atome 21 der P_9 -Gruppen so miteinander verbunden, daß die Röhrenrichtungen in beiden Schichten einen Winkel von $89,6^\circ$ miteinander bilden. Wie in Abb. 2 gezeigt, sind jeweils nur die mit a und A gekennzeichneten Röhren der einen Schicht mit den Röhren b bzw. B der zweiten Schicht verbunden. Eine Doppelschicht besteht also aus zwei ineinandergestellten, aber nicht durch chemische Bindungen verknüpften Systemen.

In Richtung der c-Achse liegen diese Doppelschichten auf Lücke übereinander und werden nur durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten.

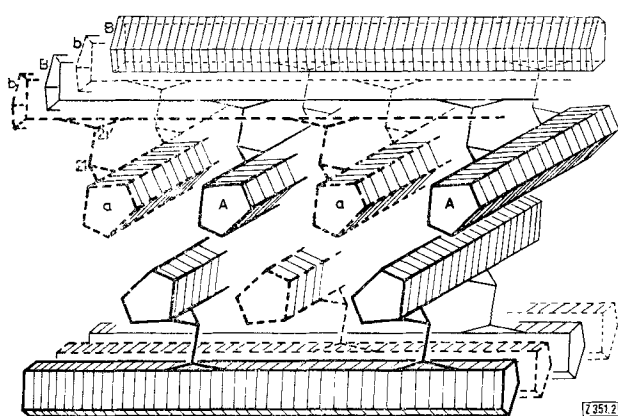


Abb. 2. Schematische Darstellung der Struktur des Hittorfschen Phosphors. Die Röhren sind durch fünfseitige Prismen dargestellt, von denen in der oberen Schicht zum Teil nur eine Kante gezeichnet ist, damit man die Verknüpfung der beiden Hälften einer Doppelschicht über die Atome 21 und 21' erkennen kann.

Das Mittel der Bindungslängen beträgt 2,215 kX, das Mittel der Bindungswinkel $100,9^\circ$. Die vom Mittel am stärksten abweichenden Werte sind:

Abstand	21–21'	2,174 kX
	19–20	2,294 kX
Winkel	5–6–7	$84,5^\circ$
	13–14–15	$86,5^\circ$
	17–21–18	$115,9^\circ$

Der R-Wert beträgt 5,8 %.

Die relativ verwickelte Struktur des Hittorfschen Phosphors ist wohl durch die Schwierigkeit bedingt, alle drei pyramidalen Valenzen des Phosphors unter Einhaltung des normalen Valenzwinkels von etwas über 100° abzusättigen. Bei der Kompliziertheit der Struktur ist es zu verstehen, daß beim Erhitzen des weißen Phosphors zunächst glasige Produkte entstehen und sich erst bei längerem Tempern die geordnete hochpolymere Kristallstruktur bildet.

Eingegangen am 28. September 1966, ergänzt am 26. Oktober 1966 [Z 351]

[1] W. Hittorf, Ann. Physik Chem. (Pogg. Ann.) [2] 126, 193, 215 (1865).

[2] T. Ito, N. Morimoto u. R. Sadanaga, Acta crystallogr. 5, 775 (1952).

[3] I. Pakulla, Dissertation, Universität Bonn, 1953; H. Krebs, K. H. Müller, I. Pakulla u. G. Zürn, Angew. Chem. 67, 524 (1955).

[4] H. Krebs u. Th. Ludwig, Z. anorg. allg. Chem. 294, 257 (1958).

Darstellung von Phosphortribromid aus den Elementen

Von Dr. F. Schröder

Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg

Zur Darstellung von PBr_3 aus den Elementen wird entweder weißer Phosphor oder/und ein Lösungsmittel benötigt [1, 2]; außerdem ist der apparative Aufwand meist beträchtlich [2]. Uns gelang die Umsetzung roten Phosphorpulvers mit Brom zu PBr_3 ohne Lösungsmittel in folgender Anordnung: Dreihalsrundkolben (1 Liter) mit Tropftrichter, Rückflußkühler mit Trockenrohr, kräftigem KPG-Rührer. Gepulverter roter Phosphor (2 mol) wird sehr langsam gerührt und anfangs langsam, später schneller, tropfenweise mit 3 mol Brom versetzt. Das entstehende PBr_3 kann noch suspendierten Phosphor enthalten und wird abdestilliert. Bis zum Auftreten des flüssigen PBr_3 kann mit Wasser gekühlt werden. Spülung der Apparatur mit gereinigtem Stickstoff und vorherige Trocknung des Phosphors vermeidet die Bildung geringer Mengen P_2O_5 .

Eingegangen am 11. Oktober 1966 [Z 346]

[1] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1965, System Nr. 16, Teil C.

[2] Inorg. Synth. 2, 147 (1946).

Eine neue Methode zur Darstellung von Alkali- und Erdalkalihydroxometallaten

Von Prof. Dr. R. Scholder und Dr. F. Schwochow

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

Hydroxometallate oder – allgemeiner – ternäre Hydroxide von schwächer basischen Metallen mit den stark basischen Alkali- und Erdalkalimetallen wurden bisher wohl ausschließlich aus wäßriger Lösung dargestellt. Dabei ist zur Verschiebung des Gleichgewichts gemäß

