

[3] I. A. Peterson, D. Basu u. M. J. Coon, J. biol. Chemistry 241, 5162 (1966).

[4] I. Chouteau, E. Azoulay u. I. C. Senez, Nature (London) 194, 576 (1962).

[5] 100 ml Hexadecan purum (Olefingehalt ca. 0,001 %; Fa. Fluka, Buchs, Schweiz) werden mit 100 ml einer 1-proz. methanolischen Hg(II)-acetat-Lösung 15 Std. bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach dem Abtrennen der methanolischen Phase wird die Hexadecanphase mit Wasser gewaschen, auf eine Kieselgel-Säule (4 cm Durchmesser, 20 cm Länge) gebracht und mit 500 ml Petroläther (Kp = 40 bis 60 °C) eluiert. Das Eluat wird im Vakuum von Petroläther befreit. Der Rückstand besteht aus Hexadecan, das weniger als 0,0001 % Alken enthält, wie der chromatographische Nachweis des Hg-Adduktes mit Diphenylcarbazon [6] ergibt.

[5a] Zusammensetzung: 1 l Leitungswasser enthält 2 g NH_4NO_3 , 1 g KH_2PO_4 , 2 g K_2HPO_4 , 2 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ und 0,2 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.

[6] K. Randerath: Dünnschichtchromatographie. Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 215.

[6a] Gewinnung: 20 g Bakterienfeuchtmasse bei -25 °C mit der X-Press (Fa. Biox, Schweden) aufgeschlossen, dreimal mit je 25 ml 0,1 M Phosphatpuffer (pH = 7,0) extrahiert und bei 20000 g (+4 °C, 20 min) zentrifugiert. Überstand = roher Enzymextrakt.

[7] I. C. Chatt, Chem. Reviews 48, 7 (1951); sowie in [6] S. 136.

2,4-Dimethylcarbonohydrazid

Von L. Raphaelian, H. Hooks und G. Ottmann[*]

Für die Herstellung von 1,5-disubstituierten Carbonohydraziden gibt es mehrere Methoden^[1]. Dagegen sind 2,4-Dialkyl- und 2,4-Diarylcarbonohydrazide offenbar noch unbekannt. Wir erhielten 2,4-Dimethylcarbonohydrazid (5) aus Methylhydrazin und Phosgen.

Die primäre Aminogruppe des Methylhydrazins wurde durch Überführung in das Benzyliden-Derivat (1) blockiert. Die Reaktion von (1) mit Phosgen führt je nach den Bedingungen zum 1,5-Bis(benzyliden)-2,4-dimethylcarbonohydrazid (2) oder zum 1-Benzyliden-2-methylchlorformohydrazid (3)^[2]. Verbindung (2) erhält man durch langsames Einleiten einer stöchiometrischen Menge Phosgen in eine Aufschlammung von (1) oder dessen Hydrochlorid in Äther bei 25–35 °C. Verbindung (3) bildet sich mit 93 % Ausbeute, wenn das Phosgen schnell und in großem Überschuß bei 0–5 °C zugefügt wird. Aus (2) entsteht durch Transhydrazinolyse mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin oder durch Hydrolyse mit 25–37 % Salzsäure (5). Eine 20-prozentige Säure liefert neben (5) das 1-Benzyliden-2,4-dimethylcarbonohydrazid (4), Fp = 139,5–140,5 °C [Mengenverhältnis (5):(4) = 1:1,5].

1-Benzyliden-2-methylchlorformohydrazid (3), das aus Äthanol umkristallisiert werden kann, reagiert leicht mit Methyl-

hydrazin unter Bildung eines öligen Gemisches. Die Hydrolyse dieses Produktes führte mit 23 % Ausbeute zur reinen Verbindung (5).

Die Reaktion von Methylhydrazin mit Phosgen in Äther lieferte (5) in weniger als 2-proz. Ausbeute.

Versuche, (5) aus Diäthylcarbonat und Methylhydrazin herzustellen, gaben lediglich den Äthylester der Methylcarbaminsäure^[3].

Arbeitsvorschrift:

Phosgen (175 g) wird während 8 Std. in eine gerührte Aufschlammung von 473 g Benzaldehyd-methylhydrazon in 6 Liter Äther bei 25–30 °C (Kühlung) eingeleitet. Nach 15- bis 18-stündigem Stehen bei Raumtemperatur wird der Niederschlag abgetrennt und vom Hydrochlorid der Verbindung (1) durch Waschen mit Wasser befreit. Der wasserunlösliche Anteil wird getrocknet und aus Heptan umkristallisiert. Ausbeute: 465 g (89 %) 1,5-Bis(benzyliden)-2,4-dimethylcarbonohydrazid (2), Fp = 159–160 °C.

Ein Gemisch aus 226 g (2), 335 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin, 5 Liter Äthanol und 165 ml konz. Salzsäure wird 48–72 Std. zum Sieden erhitzt. Das Dinitrophenylhydrazon des Benzaldehyds wird abfiltriert, das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Wasser extrahiert. Die wäßrige Lösung wird neutralisiert, das Wasser verdampft und der trockene Rückstand aus Äther oder Acetonitril umkristallisiert. Ausbeute: 55 g (60,5 %) reines 2,4-Dimethylcarbonohydrazid (5), Fp = 65 °C.

Eingegangen am 6. Februar 1967 [Z 448]

[*] Dr. L. Raphaelian, H. Hooks und Dr. G. Ottmann

Olin Mathieson Chemical Corporation, Chemical Division
275 Winchester Ave., New Haven, Conn. 06504 (USA)

[1] M. Freund u. F. Kuh, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 2831 (1890); S. Skinner u. S. Ruhemann, J. chem. Soc. (London) 1888, 551; P. Cazeneuve u. Moreau, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 129, 1256 (1899); E. Bamberger, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 3746 (1911); E. P. Nesynov u. P. S. Pel'kis, Ž. obšč. Chim. 34, 2672 (1964); M. Mistry u. P. C. Guha, J. Indian chem. Soc. 7, 793 (1930).

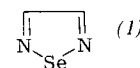
[2] Brit. Pat. 898419 (6. Juni 1962).

[3] C. Th. Pedersen, Acta chem. scand. 18, 2199 (1964).

1,2,5-Selenadiazol

Von L. M. Weinstock, P. Davis, D. M. Mulvey und
J. C. Schaeffer[*]

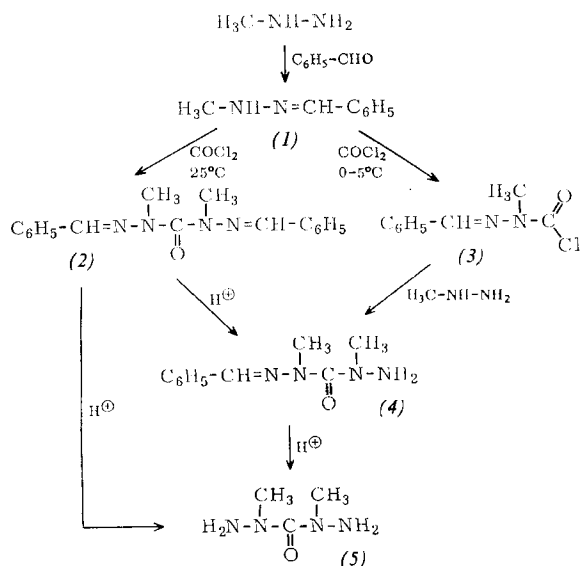
3,4-Dicyanselenadiazol^[1] und Derivate der 4-Amino-1,2,5-selenadiazol-3-carbonsäure^[2] sind bekannt. Uns gelang jetzt die Synthese der bisher unbekannten Grundverbindung (1).



1,2,5-Selenadiazol läßt sich in Analogie zur einstufigen Synthese des 1,2,5-Thiadiazols^[3] darstellen. Man läßt Äthylen-diamin-dihydrochlorid mit Selenmonochlorid (Mengenverhältnis 1:8) 1 Std. bei -20 °C und 6 Std. bei 0 °C reagieren und kann dann durch Wasserdampfdestillation 1,2,5-Selenadiazol mit 7 % Ausbeute abtrennen.

IR-Spektrum (flüssiger Film): 3030 (s), 1359 (st), 1230 (st), 1005 (m), 878 (st), 838 (st), 725 (st) cm^{-1} ^[4].

Das 12-eV-Massenspektrum von (1) hat eine Spitze bei $m/e = 134$, die dem Molekülion des Selenadiazols, $^{12}\text{C}_2\text{H}_2^{14}\text{N}_2^{80}\text{Se}$, entspricht. Die Intensitäten von vier Satellitenspitzen bei $m/e = 136, 132, 131$ und 130 entsprechen den Häufigkeiten der Isotope ^{82}Se , ^{78}Se , ^{77}Se und ^{76}Se . Im 70-eV-Massenspektrum sind HCNSe^+ , HCN^+ und Se^+ die Hauptfragmente, was den Verhältnissen beim 1,2,5-Thiadiazol^[5] entspricht.



Die Eigenschaften des 1,2,5-Selenadiazols sind in der Tabelle denen des 1,2,5-Oxadiazols (Furazans)^[6] und des 1,2,5-Thiadiazols^[3,7] gegenübergestellt. Die Daten lassen erkennen, daß das 1,2,5-Selenadiazol wie das 1,2,5-Thiadiazol und das Selenophen ein thermisch beständiges, aromatisches Ringsystem ist.

	1,2,5-Oxadiazol [6]	1,2,5-Thiadiazol [7]	1,2,5-Selenadiazol
Kp (°C)	98	94	138
Fp (°C)	−28	−50,1	20,5–21
d (g/ml)	1,168 (20 °C)	1,268 (25 °C)	2,10 (24 °C)
n _D	1,4077 (20 °C)	1,5150 (25 °C)	1,6158 (24 °C)
λ _{max} (mμ) [Lösungsm.]	nur Endabsorption [H ₂ O]	253 7800 [CH ₃ OH]	285 6300 [CH ₃ OH]
NMR in CCl ₄	1,34	1,24 [6]	0,72
J _{13C–H} (Hz)	199	192 [6]	188
Massenspektrum, Hauptfragmente	HCNO ⁺ , HCN ⁺ C ₂ H ₂ N ⁺ , NO ⁺	HCNS ⁺ , HCN ⁺ , S ⁺ [5]	HCNSE ⁺ , HCN ⁺ Se ⁺

Eingegangen am 6. Februar 1967 [Z 450]

[*] Dr. L. M. Weinstock, P. Davis, Dr. D. M. Mulvey und J. C. Schaeffer
Merck Sharp and Dohme, Research Laboratories
Rahway, New Jersey 07065 (USA)

[1] D. Shew, Ph. D. Thesis, Indiana University, 1959; Dissertation Abstr. 20, 1593 (1959).

[2] Y. E. Shealy, J. D. Clayton, G. J. Dixon, E. A. Dulmadge, R. F. Pittillo u. D. E. Hunt, Biochem. Pharmacol. 15, 1610 (1966).

[3] L. M. Weinstock, P. Davis, B. Handelsman u. R. Tull, Tetrahedron Letters 1966, 1263.

[4] s = schwach, m = mittel, st = stark.

[5] F. H. Marquardt, Ph. D. Thesis, Indiana University, 1960; Dissertation Abstr. 21, 3272 (1961).

[6] R. A. Olofson u. J. S. Michelman, J. org. Chemistry 30, 1854 (1965).

[7] L. M. Weinstock, Ph. D. Thesis, Indiana University, 1958; Dissertation Abstr. 19, 3136 (1959).

Darstellung von Tetrachlorodicyanophosphaten und zur Existenz von Tetrachlorodifluorophosphaten

Von H. W. Roesky^[*]

Obwohl das Hexachlorophosphat-Ion, [PCl₆][−], und das Hexafluorophosphat-Ion, [PF₆][−], seit langem bekannt sind, gelang es bisher nicht, gemischte Hexahalogen- oder Hexapseudohalogen-Ionen des Phosphors herzustellen.

Zur Synthese des Tetrachlorodicyanophosphat-Ions [PCl₄(CN)₂][−] wurde Phosphorpentachlorid mit Kaliumcyanid (Molverhältnis 1:5) in wasserfreiem Acetonitril umgesetzt. Bei kräftigem Rühren läuft die Reaktion unter Selbsterwärmung ab. Danach erhitzt man das Gemisch 30 min auf 40–50 °C. Anschließend wird filtriert und zum Filtrat eine 1-proz. wäßrige Tetrabutylammoniumchlorid-Lösung im Überschuß zugegeben. Der entstehende Niederschlag wird aus Aceton / Wasser umgefällt. 2 g PCl₅ ergeben 0,6 g (CH₃CH₂CH₂CH₂)₄N⁺[PCl₄(CN)₂][−] vom Fp = 142 °C. Unter gleichen Bedingungen erhält man mit Tetrapropylammoniumchlorid (CH₃CH₂CH₂)₄N⁺[PCl₄(CN)₂][−] vom Fp = 157 °C. Die Verbindungen sind weiß und fest und geben im feuchten Zustand langsam HCN ab. Im IR-Spektrum treten zwischen 700 und 420 cm^{−1} die für [PCl₄(CN)₂][−] zu erwartenden Absorptionsbanden auf. Sie sind Schwingungen ν(P–C), ν(P–Cl) und δ(PCN) zuzuordnen. Eine eindeutige Zuordnung und die Bestimmung der Struktur ist erst nach der Messung des Ramanspektrums möglich. Im Fall der Symmetrie D_{4h} würde dann das Alternativverbot gelten.

Versuchsweise Zuordnung: ν(PCN): 655(st); ν(PCI): 480(sst); δ(PCN): 435 (sst) cm^{−1}. Eindeutig ist die Zuordnung von ν(CN) bei 2200 cm^{−1} (s) [1].

Phosphortrifluoridchlorid, PF₃Cl₂^[2], reagiert in trockenem Acetonitril bei Raumtemperatur mit CsF:



Es gelang nicht, das Cäsiumhexafluorophosphat vollständig vom Cäsiumtetrachlorodifluorophosphat abzutrennen^[3]. Das Tetrachlorodifluorophosphat ist außerordentlich empfindlich gegen Feuchtigkeit und zersetzt das Acetonitril unter Braunfärbung. Versuchsweise Zuordnung der IR-Banden: ν(P–F): 760; ν(P–Cl): 455 cm^{−1}.

Eingegangen am 9. Februar 1967 [Z 446]

[*] Dr. H. W. Roesky
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

[1] st = stark, sst = sehr stark, s = schwach.

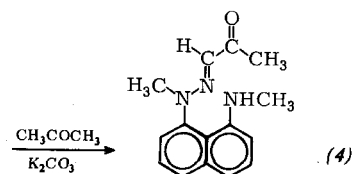
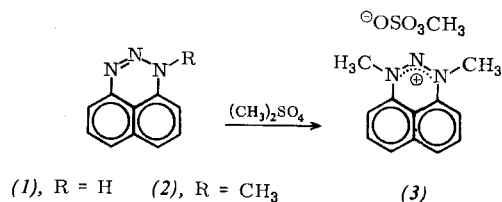
[2] W. Kwasnik, in G. Brauer: Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie, 2. Auflage. F. Enke Verlag, Stuttgart 1960, 1. Band, S. 182.

[3] Das in Acetonitril schwer lösliche Hexafluorophosphat wird abfiltriert. Das Filtrat zersetzt sich in geringem Maße unter erneuter Bildung des Hexafluorophosphates.

Neuartige Ringöffnung eines 1H-1,3-Dimethylnaphtho[1,8-de]-1,2,3-triazinium-Salzes

Von H. Beecken^[*]

Führt man die Methylierung von 1H-Naphtho[1,8-de]-1,2,3-triazin (1) mit Dimethylsulfat nicht in alkoholischem Alkali^[1], sondern in Aceton/Kaliumcarbonat^[2] durch, so findet man neben den beiden bekannten Methylderivaten – dem orange (2) und dem blauen 2-Methyl-Isomeren – in Abhängigkeit vom Methylierungsmittel-Überschuß und von der Reaktionsdauer größere Mengen des 1H-1,3-Dimethylnaphtho[1,8-de]-1,2,3-triazinium-methylsulfats (3) und einer blaßgelben Verbindung (4).



Die Reaktionsprodukte zeigen bei Dünnschichtchromatographie an Kieselgel G (Laufmittel: Benzol/Essigester 14:1 v/v) die R_F-Werte: 0,01 (3); 0,30 (4); 0,45 (2); 0,56 (blaues Isomeres).

Zur Darstellung von (4) geht man besser von reinem (3) aus, das in 96,5-proz. Ausbeute aus (2) und Dimethylsulfat in siedendem Benzol erhalten wird^[2].

(3): Braunviolette Kristalle, Fp = 263–265 °C (aus Acetonitril, Zers.); λ_{max} (in Methanol) = 503, 332, 318, 306, 227 mμ mit log ε = 3,13, 3,86, 3,85, 3,77, 4,89. Die Konstitution von (3) folgt aus der bathochromen Verschiebung der längstwelligen Bande gegenüber (2) [(2) zeigt in Methanol λ_{max} = 454, 337, 276, 230 mμ mit log ε = 2,99, 4,07, 3,59, 4,63; (1) absorbiert in methanolischer Salzsäure bei λ_{max} = 505, 332,