

Die Eigenschaften des 1,2,5-Selenadiazols sind in der Tabelle denen des 1,2,5-Oxadiazols (Furazans)<sup>[6]</sup> und des 1,2,5-Thiadiazols<sup>[3, 7]</sup> 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
K <sub>p</sub> (°C)	98	94	138
F <sub>p</sub> (°C)	-28	-50,1	20,5-21
d (g/ml)	1,168 (20 °C)	1,268 (25 °C)	2,10 (24 °C)
n <sub>D</sub>	1,4077 (20 °C)	1,5150 (25 °C)	1,6158 (24 °C)
λ <sub>max</sub> (mμ) [Lösungsm.]	nur Endabsorption [H <sub>2</sub> O]	253 7800 [CH <sub>3</sub> OH]	285 6300 [CH <sub>3</sub> OH]
NMR in CCl <sub>4</sub>	1,34	1,24 [6]	0,72
J <sub>13</sub> C-H (Hz)	199	192 [6]	188
Massenspektrum, Hauptfragmente	HCNO <sup>+</sup> , HCN <sup>+</sup> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sup>+</sup> , NO <sup>+</sup>	HCNS <sup>+</sup> , HCN <sup>+</sup> S <sup>+</sup> [5]	HCNSE <sup>+</sup> , HCN <sup>+</sup> Se <sup>+</sup>

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. Handelman 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<sup>[\*]</sup>

Obwohl das Hexachlorophosphat-Ion, [PCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, und das Hexafluorophosphat-Ion, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, seit langem bekannt sind, gelang es bisher nicht, gemischte Hexahalogen- oder Hexapseudothalogen-Ionen des Phosphors herzustellen.

Zur Synthese des Tetrachlorodicyanophosphat - Ions [PCl<sub>4</sub>(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> wurde Phosphorpentachlorid mit Kaliumcyanid (Molverhältnis 1:5) in wasserfreiem Acetonitril umgesetzt. Bei kräftigem Rühren läuft die Reaktion unter Selbstwärmung 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 PCl<sub>5</sub> ergeben 0,6 g (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>[PCl<sub>4</sub>(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> vom Fp = 142 °C. Unter gleichen Bedingungen erhält man mit Tetrapropylammoniumchlorid (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>[PCl<sub>4</sub>(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 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<sup>-1</sup> die für [PCl<sub>4</sub>(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 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<sub>4h</sub> würde dann das Alternativverbot gelten.

Versuchsweise Zuordnung: ν(PCN): 655(st); ν(PCl): 480(sst); δ(PCN): 435 (sst) cm<sup>-1</sup>. Eindeutig ist die Zuordnung von ν(CN) bei 2200 cm<sup>-1</sup> (s) [1].

Phosphortrifluoriddichlorid, PF<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub><sup>[2]</sup>, reagiert in trockenem Acetonitril bei Raumtemperatur mit CsF:



Es gelang nicht, das Cäsiumhexafluorophosphat vollständig vom Cäsiumtetrachlorodifluorophosphat abzutrennen<sup>[3]</sup>. 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<sup>-1</sup>.

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.

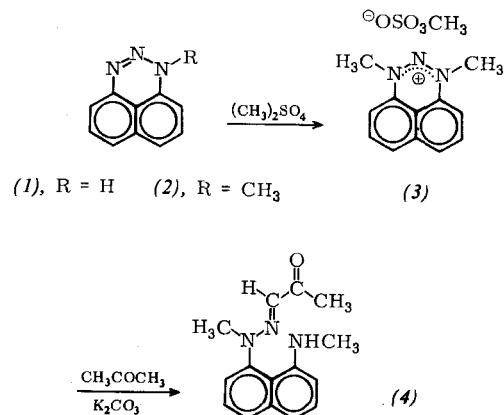
[2] W. Kwasnik, in G. Brauer: Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie, 2. Auflage. F. Enke Verlag, Stuttgart 1960, 1. Band, S. 182.

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

## Neuartige Ringöffnung eines 1*H*-1,3-Dimethyl-naphtho[1,8-de]-1,2,3-triazinium-Salzes

Von H. Beecken<sup>[\*]</sup>

Führt man die Methylierung von 1*H*-Naphtho[1,8-de]-1,2,3-triazin (1) mit Dimethylsulfat nicht in alkoholischem Alkali<sup>[1]</sup>, sondern in Aceton/Kaliumcarbonat<sup>[2]</sup> durch, so findet man neben den beiden bekannten Methylderivaten – dem orangefarbenen (2) und dem blauen 2-Methyl-Isomeren – in Abhängigkeit vom Methylierungsmittel-Überschuß und von der Reaktionsdauer größere Mengen des 1*H*-1,3-Dimethyl-naphtho[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<sub>F</sub>-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<sup>[2]</sup>.

(3): Braunviolette Kristalle, Fp = 263-265 °C (aus Acetonitril, Zers.); λ<sub>max</sub> (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<sub>max</sub> = 454, 337, 276, 230 mμ mit log ε = 2,99, 4,07, 3,59, 4,63; (1) absorbiert in methanolischer Salzsäure bei λ<sub>max</sub> = 505, 332,