

chenkultur, daß von den daraus isolierten Alkaloiden Chanoclain, Agroclavin, Elymoclain und Penniclavine das Chanoclain eine wesentlich höhere spezifische Aktivität hatte als die drei anderen Alkaloide [42]. Es kann somit nicht aus diesen entstanden sein. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, daß nach

[42] F. Weygand, H.-G. Floß u. U. Mothes, unveröffentlicht.

*Arigoni* [43] die Hydroxymethylgruppe des Chanoclavins zum Ring C trans-ständig ist. Wir vermuten daher, daß Chanoclavin auch durch eine Nebenreaktion gebildet werden kann, indem die sonst zur Umwandlung von Agroclavin in Elymoclavin dienende Oxydation stattfindet, bevor der Ring D geschlossen wird.

Eingegangen am 11. Dezember 1962 [A 282]

[43] *D. Arigoni*, Persönliche Mitteilung.

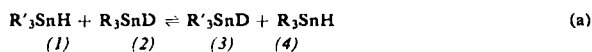
## ZUSCHRIFTEN

# Zur Beweglichkeit des Hydrid-Wasserstoffs in Trialkyl-zinn-, -germanium- und -silicium-hydriden

Von Priv.-Doz. Dr. W. P. Neumann und  
Dipl.-Chem. R. Sommer

Chemisches Institut der Universität Gießen

Organozinnhydride werden leicht an Olefine, Alkine, Azomethine und Carbonylverbindungen addiert [1], radikalisch [2,3] oder auch polar [3,4]. Dies veranlaßte uns, die Beweglichkeit des Hydridwasserstoffs im Organozinnhydrid-Molekül zu untersuchen. Mischt man äquimolare Mengen Triisobutylzinnhydrid (1) und Triäthylzinndeuterid (2) bei 40 °C, so ist ohne Katalysatoren (z. B. Spuren von Al-alkylen) bereits nach 25 min eine völlige Gleichverteilung nach (a) eingetreten (Tabelle 1):



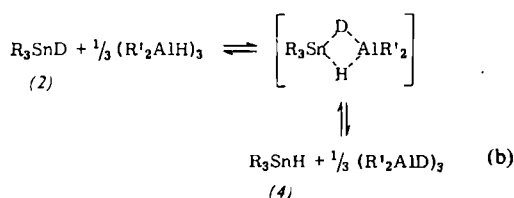
**Tabelle 1. H-D-Austausch nach (a) zwischen äquimolaren Mengen  $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnD}$**

[min]	1,8	5,4	10,9	22,7
$C_2H_5)_3SnH$ (4), Mol.-%	4,2	11	19	24

Die vorgewärmten Substanzen wurden unter Argon in eine temperierte Destillationsapparatur pipettiert und dann gerührt. Nach einer vorgegebenen Zeit (s. Tabelle 1) verminderten wir plötzlich den Druck auf 12 Torr, wobei innerhalb einiger Sekunden etwas (2) und Triäthylzinnhydrid (4) übergingen. Letzteres wurde IR-spektroskopisch ( $1805\text{--}1815\text{ cm}^{-1}$ ) bestimmt. Jeder Meßpunkt in Tabelle 1 stammt aus einem eigenen Ansatz. Die Trialkylzinn-deuteride stellten wir analog den Hydriden [5] aus den Trialkylzinn-chloriden und Diäthylaluminium-deuterid [6] dar:

(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnD (2): Kp<sub>11</sub> 35–37 °C, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4702, νSnD 1304 cm<sup>-1</sup>; (i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>SnD (3): Kp<sub>11</sub> 104–106 °C, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4697, νSnD 1302 cm<sup>-1</sup>; (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnD [7]: Kp<sub>0,002</sub> 152–156 °C (kristallin bei 20 °C), n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,6318, νSnD 1323 cm<sup>-1</sup>.

Der H-D-Austausch zwischen (2) und der äquimolaren Menge Diisobutylaluminium-hydrid nach (b) führt bei 50°C schon nach 3 min – unserem ersten Meßwert – zu äquimolaren Mengen (2) und (4):



Einen analogen Übergangszustand möchten wir auch bei (a) annehmen, jedoch muß seine Konzentration klein sein:

kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen an Trialkylzinnhydriden ergaben das einfache Formelgewicht [1].

Ein zu (b) analoges Gleichgewicht trat selbst bei 60°C nicht auf, als wir Triäthylsilicium- und Triäthylgermanium-hydrid mit der äquimolaren Menge Diäthylaluminium - deuterid rührten. Als Ursache für diese Unterschiede möchten wir die stärkere Polarisierbarkeit der Sn-H-Gruppe und die so erleichterte Bildung der Übergangskomplexe annehmen.

Eingegangen am 24. Juni 1963 [Z 528]

[1] Zusammenfassung: W. P. Neumann, Angew. Chem. 75, 225 (1963).

[2] W. P. Neumann, H. Niermann u. R. Sommer, Angew. Chem. 73, 768 (1961); Liebigs Ann. Chem. 659, 27 (1962); R. Calas, J. Valade u. J. C. Pommier, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 255, 1450 (1962).

[3] W. P. Neumann u. E. Heymann, Angew. Chem. 75, 166 (1963).

[4] Für die nicht katalysierte Addition an Olefine nehmen J. G. Noltes u. G. J. M. van der Kerk [Chimia 16, 122 (1962); dort weitere Literatur] einen polaren Mechanismus an.

[5] W. P. Neumann, *Angew. Chem.* 73, 542 (1961); W. P. Neumann u. H. Niermann, *Liebigs Ann. Chem.* 653, 164 (1962).

[6] G. Wilke u. H. Müller, Liebigs Ann. Chem. 618, 267 (1958).

[7] H. G. Kuivila, L. W. Menapace u. C. R. Warner [J. Amer. chem. Soc. 84, 3584 (1962)] erwähnen diese Substanz, jedoch ohne Angaben über Darstellung und Eigenschaften.

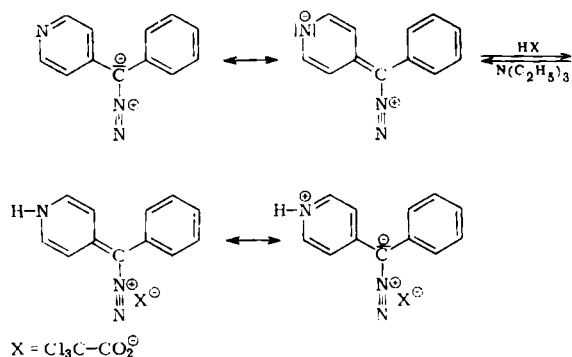
## Über die Darstellung eines stabilen, nicht aromatischen Diazoniumsalzes

Von Dr. H. Reimlinger

**Union Carbide European Research Associates, S. A., Brüssel**

Aliphatische Diazoniumsalze sind hypothetische Zwischenprodukte der Desaminierungsreaktion. Auf Grund der Cyclisierungsreaktion des  $\alpha$ -Pyridinylphenyl-diazomethans zum Triazolderivat war anzunehmen [1], daß beim  $\gamma$ -Pyridinylphenyl-diazomethan die Möglichkeit besteht, bei Zugabe einer starken Säure ein stabiles nichtaromatisches Diazoniumsalz zu erhalten.

Die durch Oxydation des Hydrazons von 4-Benzoylpyridin mit Silberoxyd in Pentan erhaltene rote Lösung der Diazoverbindung wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Petroläther (Kp 40–60°C) umkristallisiert. Fp 64,5–66°C (IR-Absorption in KBr:  $\text{N}\equiv\text{N}$  4,90  $\mu$ ). Die analysenreine Diazoverbindung wurde in Äther gelöst und Trichloressigsäure zugegeben, wobei das Diazoniumsalz als gelboranger Niederschlag ausfiel. Zersp. 97°C (IR-Absorption in KBr:  $\text{N}\equiv\text{N}$  4,85  $\mu$ ;  $=\text{N}^+\text{C}_\text{H}$  breite Bande 3,5–4,4  $\mu$ ). Die Elementaranalyse liefert Werte, die die Bruttoformel  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}_3$  bestätigen. Die gelbe Lösung des Salzes in Wasser ist relativ stabil.



Bei Zugabe einer Lösung von Triäthylamin in  $CCl_4$  zu einer Suspension des Diazoniumsalzes im gleichen Solvens löste sich das Produkt sofort unter Rückbildung der Diazoverbindung. Diese Reversibilität erinnert an das System Diazopyrazol/Diazoniumpyrazol [2].

Eingegangen am 21. Juni 1963 [Z. 527]

[1] J. H. Boyer, R. Borgers u. L. T. Wolford, J. Amer. chem. Soc. 79, 678 (1957); J. D. Bower u. G. R. Ramage, J. chem. Soc. (London) 1957, 4506; J. H. Boyer u. N. Goebel, J. org. Chemistry 25, 304 (1960).

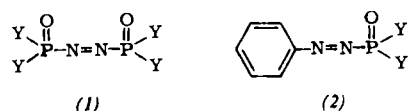
[2] H. Reimlinger, A. v. Overstraeten u. H. G. Viehe, Chem. Ber. 94, 1036 (1961).

## Über Zusammenhänge zwischen Farbe und Konstitution bei Azo-phosphonsäure-Derivaten

Von Dr. Hans Bock, Dr. E. Baltin und Dr. G. Rudolph [1]

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Azo-diphosphonsäure-Derivate (1) sind violett. Phenyl-azo-phosphonsäure-Derivate (2) rot.



Die unerwartete Farbe dieser wenig ausgedehnten  $\pi$ -Systeme entspricht einer beträchtlichen bathochromen Verschiebung des intensitätsschwachen  $n \rightarrow \pi^*$ -Überganges der Azo-Gruppe im sichtbaren Spektralbereich (zum Vergleich  $\nu_{max}$  ( $cm^{-1}$ ): Azomethan 29000, Azo-dicarbonsäure-Anion 25000, Azobenzol 22750, Phenylazo-phosphonsäure-Anion 20700 und Azo-diphosphonsäure-Anion 18800. Variation von Y verschiebt das langwellige Absorptionsmaximum in (1) und (2) mit annähernd konstanter Wellenzahl-Differenz ( $\Delta\nu_{max}$  (2)-(1)  $\approx 2000\text{ cm}^{-1}$ ) und in der Folge  $C_6H_5 \sim NR_2 > OR > O^-$  hypsochrom.

Tabelle 1. Langwellige Absorptionsmaxima  $\nu_{max}$  und Oszillatorstärken  $f$  von (1) und (2) in Dioxan oder Wasser (W)

Y	(1)		(2)	
	$\nu_{max}$ [ $cm^{-1}$ ]	$f \cdot 10^{-4}$	$\nu_{max}$ [ $cm^{-1}$ ]	$f \cdot 10^{-4}$
$-C_6H_5$	17700	3,5	19950	17
$-NR_2$	17700	2,3	19800	16
$-OR$	18000	2,6	20300	16
$-O^-$	18850 (W)	1,8	20700 (W)	11

Die innerhalb der Verbindungsreihen (1) und (2) geringfügig absinkenden Intensitäten  $f$  sind zwischen diesen deutlich abgeklungelt und steigen mit dem zweiten Phenylkern des Azobenzols auf  $f \approx 100 \cdot 10^{-4}$ . Gleichgerichtete Substituenteneffekte auch auf die Bandenlage werden durch ungleich substituierte Azo-Verbindungen  $A-N=N-B$  belegt, deren lang-

Tabelle 2. Langwellige Absorptionsmaxima  $\nu_{max}$  verschieden substituierter Azo-Verbindungen in Dioxan

A	B	A-N=N-A $\nu_{max}$ [ $cm^{-1}$ ]	A-N=N-B $\nu_{max}$ [ $cm^{-1}$ ]	B-N=N-B $\nu_{max}$ [ $cm^{-1}$ ]
$-PO(C_6H_5)_2$	$-C_6H_5$	17700	19950	22750
$-PS(C_6H_5)_2$	$-C_6H_5$	18600	20300	22750
$-PO(C_6H_5)_2$	$-COC_6H_5$	17800	19650	21350
$-CO(C_6H_5)$	$-COOR$	21350	23000	24700

wellige Absorptionsmaxima in allen untersuchten Fällen zwischen denen von  $A-N=N-A$  und  $B-N=N-B$  liegen.

Die an zahlreichen Azo-Verbindungen [2] bestätigten Regelmäßigkeiten legen die Annahme substituentenspezifischer Absorptions-Inkrementen nahe. Der Mechanismus der Substituentenwirkung – Anhebung des  $n$ -Terms oder Senkung des  $\pi^*$ -Niveaus – bleibt noch offen; über Solvatochromie-Untersuchungen sowie über die Dipolmomente symmetrischer Azo-Verbindungen [2] wird gesondert berichtet.

Eingegangen am 1. Juli 1963 [Z. 535]

[1] II. Mitt. über anorganische Azo-Verbindungen, I. Mitt.: H. Bock u. G. Rudolph, Chem. Ber. 94, 1457 (1961). Phenyl-azo-phosphonsäuredimethylester beschrieben zuerst F. Suckfüll u. H. Haubrich, Angew. Chem. 70, 238 (1958).

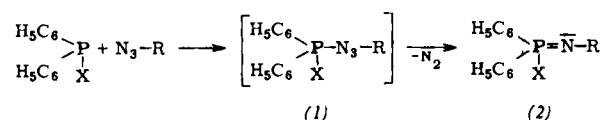
[2] H. Bock, E. Baltin, J. Kroner u. G. Rudolph, unveröffentlicht.

## Stabile Primäraddukte der Staudinger-Reaktion

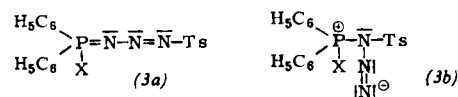
Von Dr. Hans Bock und Dipl.-Chem. W. Wiegäbe [1]

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Untersuchungen über die Reaktivität der  $P=N$ -Doppelbindung führten zur Synthese zahlreicher N-Alkyl-, N-Aryl- und N-Tosyl-Phosphazene (2) durch Staudinger-Reaktionen von Phosphin-Derivaten mit Aziden.



Die bislang nur in wenigen Fällen [2] gefaßten Primäraddukte (1) isolierten wir bei Umsetzungen mit Tosylazid in nahezu quantitativen Ausbeuten als zitronengelbe Verbindungen (3a) oder (3b) mit den Zersetzungspunkten  $88^\circ C$  ( $X=C_6H_5$ ),



$80^\circ C$  ( $X=NH-C_6H_5$ ) und  $72^\circ C$  ( $X=N(C_3H_7)_2$ ). Die lineare Struktur der N-Tosyl-phosphatriazidene (3a) belegen IR-spektroskopische Untersuchungen der  $P=N$ -Valenzschwingungsfrequenz [3]: Bei großer Ähnlichkeit mit den Spektren vergleichbarer N-Tosyl-phosphazene [(2),  $R=Ts$ ] fehlt in (3a) wegen größerer Entfernung die übliche Kopplung mit der asymmetrischen  $SO_2$ -Schwingung [4]; eine Diazo-Bande (3b) im Doppel- oder Dreifachbindungsbereich erscheint nicht.

N,N-Bis(diphenylphosphino)-anilin  $H_5C_6-N(P(C_6H_5)_2)_2$  reagiert mit zwei Mol Tosylazid zu dem goldgelben Bis-phosphatriaziden (4) (Zers.  $103^\circ C$ )

