

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).

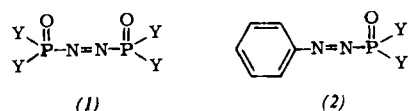
[2] H. Reimlinger, A. v. Overstraeten u. H. G. Viehe, Chem. Ber. 94, 1036 (1961).

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 π -Systeme entspricht einer beträchtlichen bathochromen Verschiebung des intensitätsschwachen $n \rightarrow \pi^*$ -Überganges der Azo-Gruppe im sichtbaren Spektralbereich (zum Vergleich ν_{\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 ν_{\max} und Oszillatorstärken f von (1) und (2) in Dioxan oder Wasser (W)

Y	(1)		(2)	
	ν_{\max} [cm^{-1}]	f ($\cdot 10^{-4}$)	ν_{\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 abge- 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 ν_{\max} verschieden substituierter Azo-Verbindungen in Dioxan

A	B	A-N=N-A ν_{\max} [cm^{-1}]	A-N=N-B ν_{\max} [cm^{-1}]	B-N=N-B ν_{\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 substituentspezifischer Absorptions-Inkrementen nahe. Der Mechanismus der Substituentenwirkung – Anhebung des n-Terms oder Senkung des π^* -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).

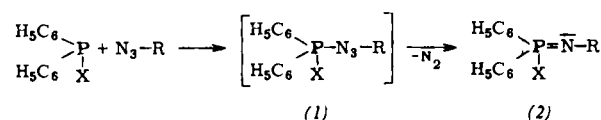
[2] H. Bock, E. Baltin, J. Kroner u. G. Rudolph, unveröffentlicht.

Stabile Primäraddukte der Staudinger-Reaktion

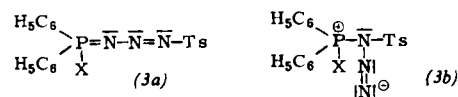
Von Dr. Hans Bock und Dipl.-Chem. W. Wiegäbe [1]

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.

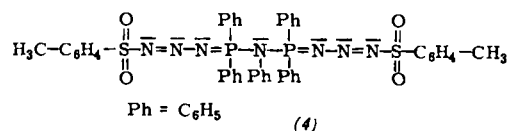


Die bislang nur in wenigen Fällen [2] gefaßten Primäraddukte (1) isolierten wir bei Umsetzungen mit Tosylazid in nahezu quantitativen Ausbeuten als zitronengelbe Verbindungen (3a) oder (3b) mit den Zersetzungspunkten $88^\circ C$ ($X=C_6H_5$),



$80^\circ C$ ($X=NH-C_6H_5$) 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. $103^\circ C$)



in dem dreizehn Atome von Elementen der V. und VI. Hauptgruppe des Periodensystems aneinandergereiht sind.

Eingegangen am 1. Juli 1963 [Z 534]

[1] II. Mitt. über Untersuchungen zur Reaktivität der P=N-Doppelbindung, I. Mitt.: H. Bock u. W. Wiegräbe, *Angew. Chem.* 74, 327 (1962).

[2] H. Staudinger u. J. Meyer, *Helv. chim. Acta* 11, 635 (1919); E. Bergmann u. H. A. Wolff, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 360, 1176 (1930); L. Horner u. A. Gross, *Liebigs Ann. Chem.* 591, 117 (1955); G. Wittig u. K. Schwarzenbach, *Liebigs Ann. Chem.* 650, 1 (1961); J. E. Leffler, U. Honsberg, Y. Tsuno u. J. Forsblad, *J. org. Chemistry* 26, 4810 (1961).

[3] H. Bock u. W. Wiegräbe, unveröffentlicht.

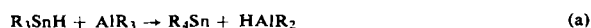
[4] T. Moeller u. A. Vandi, *J. org. Chemistry* 27, 3511 (1962).

Eine metallorganisch katalysierte Anlagerung von Organozinnhydriden an α -Olefine

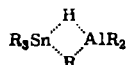
Von Priv.-Doz. Dr. W. P. Neumann, Dr. H. Niermann [1] und cand. chem. B. Schneider

Chemisches Institut der Universität Gießen

Wir fanden, daß beim Mischen von Alkylzinnhydriden mit Aluminiumtrialkylen ein Alkylrest und Wasserstoff nach (a) ausgetauscht werden, z. B. bei äquimolaren Mengen der



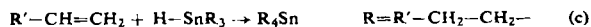
Äthylverbindungen (unter Schutzgas) bei 80 °C nach 20 Minuten. Eine Rückreaktion tritt nicht auf. Äthyl-, n-Butyl- und n-Octylreste reagieren etwa gleich schnell, Isobutylreste langsamer. Äther und tertiäre Amine verhindern die Umsetzung. Demnach ist die Elektronenlücke am Al hier wesentlich und folgender Übergangszustand wahrscheinlich:



Gibt man ein α -Olefin hinzu, so bildet sich nach (b) AlR_3 zurück [2], und als Summe ergibt sich eine Addition des





Organozinnhydrids an das α -Olefin, wobei AlR_3 lediglich als Katalysator wirkt:



Statt AlR_3 eignen sich auch $HAIR_2$, $LiAlR_4$, weitgehend ätherfreies AlH_3 [3] und $LiAlH_4$. In diesen Stoffen sollten R und das Olefin einander entsprechen, andernfalls „verdrängt“ man [4] erst den unerwünschten Rest.

Tabelle 1. Produkte aus α -Olefinen und Alkylzinnhydriden [a]

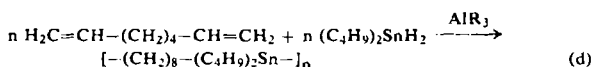
Produkt	erhalten aus:	Kp [°C/Torr]	Reinaus- beute [%]
$C_2H_5)_3SnC_8H_{17}$	n-Octen-(1) + $(C_2H_5)_3SnH$	142/9	90
$C_2H_5)_3Sn(CH_2)_2$ 	$H_2C=CH-$  + $(C_2H_5)_3SnH$	82/0,15	80
$C_2H_5)_3Sn(CH_2)_3Sn(C_2H_5)_3$	$(C_2H_5)_3SnCH_2CH=CH_2$ + $(C_2H_5)_3SnH$	110/0,2	68
$C_4H_9)_2Sn[(CH_2)_6-CH=CH_2]$	Octadien-(1,7) [b] + $(n-C_4H_9)_2SnH_2$	135/10 ⁻³	73
$o-C_4H_9Sn(C_8H_{17})_3$	n-Octen-(1) + $iso-C_4H_9SnH_3$	180/10 ⁻²	59

[a] Bei 60–85 °C unter Luftausschluß mit 1–5 Mol-% Katalysator erhalten.

[b] 8-facher Überschuß; das Dibutylzinn-dihydrid wurde langsam zugegeben.

Umsetzungen gemäß (c) sind bekannt [5] und können durch Radikalbildner beschleunigt werden [6]. Der Vorteil der neuen Zwischenstoff-Katalyse liegt in der besonders glatten Umsetzung aliphatischer Organozinn-hydride mit nicht substituierten α -Olefinen und Dienen. Beispielsweise reagiert Propylen drucklos bei 70–80 °C gemäß (c). Tabelle 1 bringt weitere Beispiele. Die Umsetzungen sind meist innerhalb 3 Std. vollständig. Das erste Wasserstoffatom eines Alkylzinntrihydrids reagiert schneller als das eines Dialkylzinn-dihydrids, und dieses schneller als das eines Trialkylzinn-hydrids.

Mit mehrfach ungesättigten Verbindungen kann man eine katalysierte Polyaddition und damit eine neuartige Gewinnung von organischen Polymeren mit Zinn in der Hauptkette [5, 6] erreichen nach (d), z. B.:



Mit trifunktionellen Partnern, z. B. $iso-C_4H_9SnH_3$, erhält man ganz oder teilweise vernetzte Polymere.

Eingegangen am 1. Juli 1963 [Z 536]

[1] H. Niermann, Dissertation, Universität Gießen, 1961.

[2] K. Ziegler, H.-G. Gellert, H. Martin, K. Nagel u. J. Schneider *Liebigs Ann. Chem.* 589, 91 (1954); dort weitere Literatur.

[3] E. Wiberg, H. Graf, M. Schmidt u. R. Uson, *Z. Naturforsch.* 7b, 578 (1952); G. Chizinsky, G. G. Evans, T. R. P. Gibb jr. u. M. J. Rice jr., *J. Amer. chem. Soc.* 77, 3164 (1955); unsere Präparate nach letzterer Vorschrift enthielten etwa 40% H_3Al-OR_2 .

[4] K. Ziegler, H. Martin u. F. Krupp, *Liebigs Ann. Chem.* 629, 14 (1960); dort weitere Literatur.

[5] G. J. M. van der Kerk, J. G. A. Luijten u. J. G. Noltes, *Angew. Chem.* 70, 298 (1958); dort weitere Literatur, s. auch [6].

[6] W. P. Neumann, H. Niermann u. R. Sommer, *Angew. Chem.* 73, 768 (1961); *Liebigs Ann. Chem.* 659, 27 (1962); W. P. Neumann, *Angew. Chem.* 75, 225 (1963).

Dimethylsulfat-Komplexe N-monoalkylierter Formamide

Von Professor Dr. H. Bredereck, Dr. F. Effenberger und Dipl.-Chem. Erika Henseleit

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der TH Stuttgart

Wir konnten aus N-monoalkylierten Formamiden mit einem Überschuß an Dimethylsulfat (ca. 2 Mol) [1] in sehr guten Ausbeuten N-Alkyl-formiminomethylester-methylsulfate

[(1), $R=CH_3$: $n_D^{20} = 1,4513$, 95 % Ausb., $R=C_2H_5$: $n_D^{20} = 1,4525$, 80 %] erhalten. Ein Überschuß an Säureamid ergibt N,N'-Dialkylformamidinium-methylsulfate (2), wobei die Reaktion über (1) abläuft. [(2), $R=CH_3$: $n_D^{20} = 1,4665$, 95 %; Pikrat Fp 169 °C [2]; $R=C_2H_5$: $n_D^{20} = 1,4583$, 96 %; Pikrat Fp 123,5–124,5 °C [3]].

Säurechlorid-Komplexe N-monoalkylierter Formamide liefern mit Basen Isonitrile und lassen sich daher nicht mit nucleophilen Partnern umsetzen [4]. Demgegenüber ist bei den O-Alkyl-methylsulfatsalzen (1) keine Isonitril-Bildung zu beobachten; sie können mit nucleophilen Partnern reagieren.

Mit Triäthylamin erhielten wir aus (1) erstmals N-Alkyl-formiminomethylester [(3), $R=CH_3$: $n_D^{20} = 1,3875$, Kp 47 bis 49 °C; $R=C_2H_5$: $n_D^{20} = 1,3881$, Kp 61–63 °C]. Die neuen Verbindungen müssen vorsichtig gehandhabt werden.

(1) und prim. aliphatische Amine ergeben die bisher ebenfalls nicht bekannten unsymmetrischen N,N'-Dialkyl-formamidinium-methylsulfate [(4), $R'=C_2H_5$, $R=CH_3$: $n_D^{20} = 1,4556$; Pikrat Fp 111–112 °C; $R'=n-C_4H_9$, $R=CH_3$: $n_D^{20} = 1,4554$; $R'=C_6H_{11}$, $R=C_2H_5$: $n_D^{20} = 1,4813$]. Daraus lassen