

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).

Tabelle 2. Langwellige Absorptionsmaxima ν_{max} verschieden substituierter Azo-Verbindungen in Dioxan

A	B	$\text{A}-\text{N}=\text{N}-\text{A}$ $\nu_{\text{max}} [\text{cm}^{-1}]$	$\text{A}-\text{N}=\text{N}-\text{B}$ $\nu_{\text{max}} [\text{cm}^{-1}]$	$\text{B}-\text{N}=\text{N}-\text{B}$ $\nu_{\text{max}} [\text{cm}^{-1}]$
$-\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$-\text{C}_6\text{H}_5$	17700	19950	22750
$-\text{PS}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$-\text{C}_6\text{H}_5$	18600	20300	22750
$-\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$-\text{COC}_6\text{H}_5$	17800	19650	21350
$-\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$-\text{COOR}$	21350	23000	24700

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

Die an zahlreichen Azo-Verbindungen [2] bestätigten Regelmäßigkeiten legen die Annahme substituentenspezifischer Absorptions-Inkremeante 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] H. Bock, R. Borchers u. G. R. Ramage, J. chem. Soc. (London) 1957, 4506; J. H. Boyer u. N. Goebel, J. org. Chemistry 25, 304 (1960).

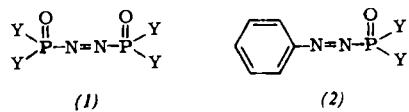
[2] H. Bock, E. Baltin, J. Kroner u. G. Rudolph, unveröffentlicht.

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 ($\Delta\nu_{\text{max}}$ (2) - (1) $\approx 2000 \text{ cm}^{-1}$) und in der Folge $\text{C}_6\text{H}_5 \sim \text{NR}_2 > \text{OR} > \text{O}^\ominus$ hypsochrom.

Tabelle 1. Langwellige Absorptionsmaxima ν_{max} und Oszillatorträgen f von (1) und (2) in Dioxan oder Wasser (W)

Y	(1)		(2)	
	$\nu_{\text{max}} [\text{cm}^{-1}]$	$f \cdot 10^{-4}$	$\nu_{\text{max}} [\text{cm}^{-1}]$	$f \cdot 10^{-4}$
$-\text{C}_6\text{H}_5$	17700	3,5	19950	17
$-\text{NR}_2$	17700	2,3	19800	16
$-\text{OR}$	18000	2,6	20300	16
$-\text{O}^\ominus$	18850 (W)	1,8	20700 (W)	11

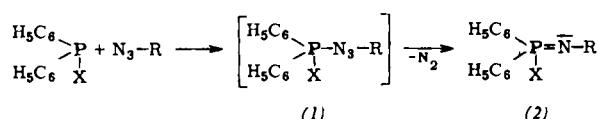
Die innerhalb der Verbindungsreihen (1) und (2) geringfügig absinkenden Intensitäten f sind zwischen diesen deutlich abgesetzt und steigen mit dem zweiten Phenylkern des Azo-benzols auf $f = 100 \cdot 10^{-4}$. Gleichgerichtete Substituenteneffekte auch auf die Bandenlage werden durch ungleich substituierte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

Stabile Primäraddukte der Staudinger-Reaktion

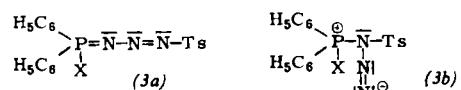
Von Dr. Hans Bock und Dipl.-Chem. W. Wiegräbe [1]

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Untersuchungen über die Reaktivität der $\text{P}=\text{N}$ -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°C ($\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5$),



80°C ($\text{X} = \text{NH-C}_6\text{H}_5$) und 72°C ($\text{X} = \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$). Die lineare Struktur der N-Tosyl-phosphatriazidene (3a) belegen IR-spektroskopische Untersuchungen der $\text{P}=\text{N}$ -Valenzschwingungsfrequenz [3]: Bei großer Ähnlichkeit mit den Spektren vergleichbarer N-Tosyl-phosphazene [(2), $\text{R} = \text{Ts}$] fehlt in (3a) wegen größerer Entfernung die übliche Kopplung mit der asymmetrischen SO_2 -Schwingung [4]; eine Diazo-Bande (3b) im Doppel- oder Dreifachbindungsgebiet erscheint nicht.

N,N-Bis(diphenylphosphino)-anilin $\text{H}_5\text{C}_6\text{-N}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2$ reagiert mit zwei Mol Tosylazid zu dem goldgelben Bis-phosphatriazid (4) (Zers. 103°C)

