

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).

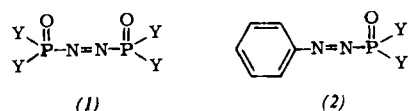
[2] H. Reimlinger, A. v. Overstraeten u. H. G. Viehe, Chem. Ber. 94, 1036 (1961).

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 abgeklung 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).

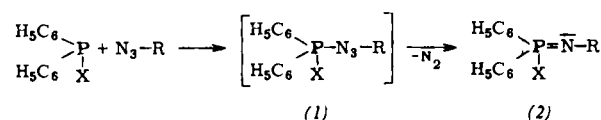
[2] H. Bock, E. Baltin, J. Kroner u. G. Rudolph, unveröffentlicht.

Stabile Primäraddukte der Staudinger-Reaktion

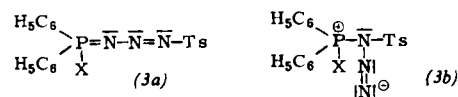
Von Dr. Hans Bock und Dipl.-Chem. W. Wiegräbe [1]

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. $103^\circ C$)

