

HANS BOCK und GÜNTER RUDOLPH¹⁾

Neue anorganische Azo-Verbindungen:

Derivate der Azo-diphosphonsäure

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 4. Januar 1961)

*Unserem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Egon Wiberg
zum 60. Geburtstag in Dankbarkeit gewidmet*

Die alkalische Verseifung von Hydrazin-diphosphonsäure-tetraphenylester (I) führt über das als Zwischenstufe isolierbare Dikaliumsalz des Hydrazin-diphosphonsäure-diphenylesters (II) zu Tetrakalium-hydrazin-diphosphonat (III). Aus den Hydrazinen I, II und III lassen sich mit geeigneten Oxydationsmitteln die roten bis violetten, thermisch unerwartet stabilen Azo-Verbindungen $X_2O_3P-N=N-PO_3X_2$ (IV: X = C₆H₅; V: X = K, C₆H₅ und VI: X = K) als neue anorganische „Diazene“ darstellen.

Der Vielzahl bekannter organischer Azo-Verbindungen stehen nur wenige anorganische Diazene^{*)} gegenüber: unterdisalpetrige Säure (Dihydroxy-diazen) HO-N=N-OH sowie deren Ester und Salze²⁾, azodisulfonsaures Kalium (Dikalium-diazen-disulfonat) KO₃S-N=N-SO₃K³⁾, Difluor-diazin (Difluor-diazen) F-N=N-F⁴⁾ und das nur bei tiefen Temperaturen beständige Diimid (Diazen) H-N=N-H⁵⁾. Ihre Auffindung erfolgte unabhängig voneinander; systematische Untersuchungen zur Darstellung anorganischer Diazene fehlen.

Überlegungen über den Zusammenhang von thermischer Stabilität und Konstitution bekannter Azo-Verbindungen (vgl. Abschnitt B) führten uns zunächst zu Oxydationsversuchen an Hydrazin-diphosphonsäure-Derivaten, über deren Ergebnisse berichtet wird.

*) In Übereinstimmung mit W. R. MCBRIDE und E. M. BENS (J. Amer. chem. Soc. **81**, 5546 [1959]) wird für anorganische „Diimine“ (Azo-Verbindungen) nach der rationellen Nomenklatur der Stickstoffwasserstoffe die Bezeichnung *Diazene* vorgeschlagen. Folgerichtig wären Verbindungen, in denen zwei Stickstoffatome durch eine einfache Bindung miteinander verknüpft sind (Hydrazo-Verbindungen, Säurehydrazide), *Diazane* zu benennen. Eine solche eindeutige Nomenklatur würde — wie schon obige Beispiele zeigen — die bislang übliche Benennung wesentlich vereinfachen und vereinheitlichen.

¹⁾ Diplomarbeit G. RUDOLPH, Univ. München 1960.

²⁾ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Syst. Nr. 4 (Stickstoff), Verlag Chemie Berlin 1936, S. 877f. Zur Struktur vgl. G. KORTÜM und B. FINKE, Z. physik. Chem., Abt. B **48**, 32 [1941], sowie L. KUHN und E. R. LIPPINCOTT, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1820 [1956].

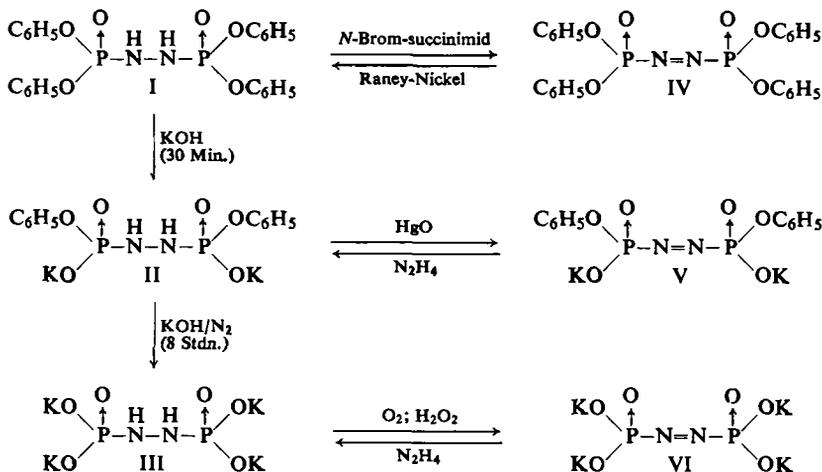
³⁾ E. KONRAD und L. PELLEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 135 [1926]; A. KRETTLER und W. TESKE, Angew. Chem. **71**, 69 [1959].

⁴⁾ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Syst. Nr. 5 (Fluor), Verlag Chemie Weinheim 1959, Erg. Bd., S. 246; C. B. COLBURN und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **18**, 6397 [1959], sowie M. SCHMEISSER und P. SARTORI, Angew. Chem. **71**, 523 [1959].

⁵⁾ S. N. FONER und R. L. HUDSON, J. chem. Physics **28**, 719 [1958].

A. DARSTELLUNG DER AZO-DIPHOSPHONSÄURE-DERIVATE

Als geeignetes Ausgangsmaterial für die Darstellung der Hydrazo- und Azo-Verbindungen erwies sich der aus $(C_6H_5O)_2PO-N_2H_3$ und $(C_6H_5O)_2POCl$ in 60-proz. Ausbeute zugängliche Hydrazin-diphosphonsäure-tetraphenylester (I); die durchgeführten Umsetzungen sind in nachfolgendem Formelschema zusammengefaßt:



Die Verseifung von I mit Kaliumhydroxid in siedendem Äthanol erfolgt in zwei Stufen: Nach kurzem Erwärmen fällt das in Äthanol schwerlösliche Dikaliumsalz des Hydrazin-diphosphonsäure-diphenylesters (II) aus; Tetrakalium-hydrazin-diphosphonat (III) entsteht erst nach mehrstündigem Rückflußkochen unter nachgereinigtem Stickstoff. Sauerstoff oxydiert III in alkalischer Lösung sofort zu Tetra-kalium-azo-diphosphonat (VI); dieses wird daher vorteilhaft durch Verseifen von I unter Durchleiten eines Luftstromes gewonnen.

Die Bildung von VI verläuft über die Stufenfolge I \rightarrow II \rightarrow III \rightarrow VI, da die Lösung von II an Luft beständig ist und sich V beim Versuch einer alkalischen Verseifung zu VI unter Entfärbung zersetzt. Die symmetrische Struktur von V und damit von II läßt sich nicht durch das Fehlen der N=N-Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum bei 1600/cm beweisen, da hier eine starke Phenylbande auftritt. Für die symmetrische Struktur spricht der erhebliche Unterschied in den Verseifungsgeschwindigkeiten von I \rightarrow II und von II \rightarrow III, der bei unsymmetrischer Struktur von II nicht verständlich wäre.

Die Oxydation von II zum Dikaliumsalz des Azo-diphosphonsäure-diphenylesters (V) gelingt mit Quecksilberoxid in Methanol. Dagegen blieben Versuche, I mit Oxydationsmitteln wie Quecksilberoxid, Halogenen, Chloranil oder Kalium-nitrosodisulfonat zu Azo-diphosphonsäure-tetraphenylester (IV) zu dehydrieren, erfolglos. Schließlich wurde in der Umsetzung mit N-Brom-succinimid ein elegantes Verfahren gefunden, Hydrazine in inerten Lösungsmitteln zu Azo-Verbindungen zu oxydieren*).

Alle dargestellten Azo-Verbindungen ließen sich mit Raney-Nickel oder Hydrazin wieder zu den Hydrazo-Verbindungen reduzieren.

*) Unveröffentlichte Versuche.

B. EIGENSCHAFTEN DER AZO-DIPHOSPHONSÄURE-DERIVATE

Charakteristische chemische und physikalische Eigenschaften der Azo-diphosphonsäure-Derivate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; deutliche Abstufungen zeigen sich bei der thermischen Zersetzung und der Absorption im sichtbaren Spektralbereich.

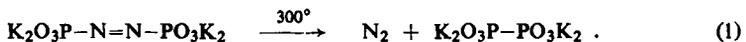
Chemische und physikalische Eigenschaften der Azo-diphosphonsäure-Derivate
 $X_2O_3P-N=N-PO_3X_2$ (*) Zers. vor Erreichen des Schmp.)

	X =	Schmp.	Zers.-Temp.	% N ₂ bei therm. Zers.	% N ₂ bei hydrolyt. Zers.	Farbe	Maximum im Sichtbaren (cm ⁻¹)	ϵ_{\max}
IV	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	97°	> 97°	22–31	38–47	violett	18000	15.9
V	C ₆ H ₅ K	– *)	245°	68	49	rot-violett	18500	12.9
VI	K K	– *)	> 300°	98	50	hellrot	18800	10.4

Erstaunlich ist die unerwartete thermische Stabilität der Azo-diphosphonate V und VI, da sich Dikalium-azo-disulfonat, $KO_3S-N=N-SO_3K$, bereits bei Raumtemperatur³⁾ und das Kaliumsalz der Azodicarbonsäure, $KO_2C-N=N-CO_2K$, bei 100°⁶⁾ zersetzen.

Azo-Verbindungen zerfallen bei Thermolyse unter Abspaltung von molekularem Stickstoff. Ihre thermische Stabilität wird daher bestimmt durch die Stärke der Bindung zwischen Ligand und Stickstoff. Mesomerie unter Einbeziehung der freien Elektronenpaare am Stickstoff oder induktiver Effekt elektronegativer Substituenten bewirken höhere Zersetzungstemperaturen; Prototypen sind Azobenzol und Difluordiazin. Der Unterschied in der thermischen Stabilität von Tetrakalium-azo-diphosphonat (VI) und Dikalium-azo-disulfonat läßt sich durch eine verschieden starke Beteiligung mesomerer Grenzstrukturen nach (3) deuten, wofür auch die Lage des langwelligen Absorptionsmaximums im UV-Spektrum von VI spricht (s. Abbild.). Bei den Azo-diphosphonsäure-Derivaten IV, V und VI steigt die thermische Stabilität mit zunehmendem Salzcharakter, unabhängig von der Blauverschiebung des Maximums im sichtbaren Spektralbereich.

Die thermische Zersetzung von VI verläuft als *intramolekulare Redox-Reaktion*⁶⁾ unter quantitativer Abspaltung von Stickstoff:



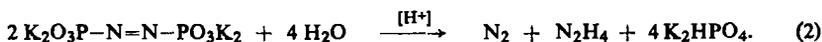
Beim thermischen Zerfall organischer Azo-Verbindungen^{6,7)} können dagegen neben elementarem Stickstoff durch Sekundär-Reaktionen der gebildeten Radikale

6) J. THIELE, Liebigs Ann. Chem. 271, 127 [1892].

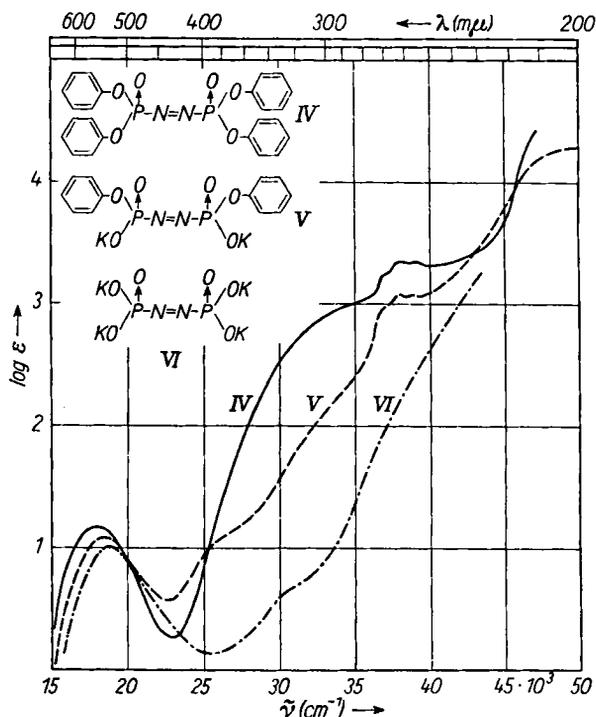
7) So fanden R. STOLLÉ und W. REICHERT (J. prakt. Chem. [2] 123, 82 [1929]) bei der thermischen Zersetzung von Azodibenzoyl neben 30–50% elementarem Stickstoff im Zersetzungsrückstand u. a. Di- und Tribenzoylhydrazin. Nach G. O. PRITCHARD, H. O. PRITCHARD und A. F. TROTMAN-DICKENSON (Chem. and Ind. 1956, 564) ist beim radikalischen Zerfall von Hexafluorazomethan die Addition der gebildeten CF₃-Radikale an das Ausgangsmaterial gegenüber der Dimerisierung bevorzugt. Bei der thermischen Zersetzung von Azodicarbonester entsteht nach mündlicher Mitteilung von Prof. Dr. R. HUISGEN (unveröffentlichte Versuche von R. HUISGEN, F. JAKOB und G. S. MISRA) in 60–70% d. Th. Hydrazotricarbonester.

mit unveränderter Ausgangsverbindung auch stickstoffhaltige Zersetzungsrückstände entstehen⁷⁾. Übereinstimmend damit sinkt bei der thermischen Zersetzung von V und IV mit steigender Zahl der Phenylgruppen die Menge des freigesetzten Stickstoffs.

Die hydrolytische Spaltung von IV, V und VI verläuft wie die vergleichbarer organischer Azo-Verbindungen als *intermolekulare Redox-Reaktion*⁸⁾; dabei werden 50% der Azo-Verbindung zur Oxydationsstufe des Hydrazins reduziert:



In den UV-Spektren von IV, V und VI (s. Abbild.) ist wegen fehlender Konjugation die Addition der Absorptionsbanden von Phenylkern und Azo-System zu erwarten.

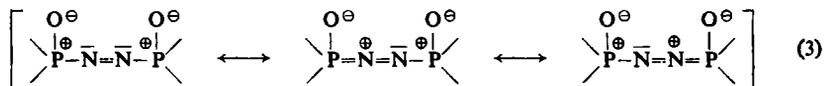


UV-Absorption der Azo-diphosphonsäure-Derivate $\text{X}_2\text{O}_3\text{P}-\text{N}=\text{N}-\text{PO}_3\text{X}_2$
(IV in Dioxan; V und VI in Wasser)

Die Nebenbande des Phenylkerns bei 39200/ cm zeigt sich gegenüber Benzol (38500/ cm) nur wenig verschoben; der Extinktionsunterschied zwischen IV und V (IV: $\epsilon_{\text{max}} = 2280$; V: $\epsilon_{\text{max}} = 1240$) folgt aus der unterschiedlichen Zahl der Phenylreste. Bemerkenswert ist die starke Rotverschiebung der Azo-Bande in den Bereich von 18800–18000/ cm (Azomethan: 29000/ cm , Azodicarbonsäure-Ion: 25000/ cm ,

⁸⁾ Vgl. zum Beispiel R. STOLLÉ und A. BENRATH, J. prakt. Chem. [2] 70, 265 [1904], sowie J. THIELE, Liebigs Ann. Chem. 270, 1 [1892] und 271, 127 [1892].

Azobenzol: 22750/cm⁹⁾, die nach G. KORTÜM⁹⁾ allgemein durch eine Beteiligung polarer Grenzstrukturen am angeregten Zustand bedingt wird:



Die beachtliche thermische Stabilität von Azobenzol und Azodicarbonester kann durch eine analoge Mesomerie erklärt werden.

C. ZUR STRUKTUR DER AZO-DIPHOSPHONSÄURE-DERIVATE

Der übliche ramanspektroskopische Nachweis der N=N-Doppelbindung durch ihre Valenzschwingung bei 1600/cm scheidet an der Eigenabsorption und Photolyse der Lösungen. Für die angegebenen Strukturen von IV, V und VI sprechen außer analytischen Daten, Molekulargewicht und Farbe die Redox-Reaktionen I \rightleftharpoons IV, II \rightleftharpoons V und III \rightleftharpoons VI. Die Ergebnisse der thermischen und hydrolytischen Zersetzung zeigen, daß der Stickstoff in der Oxydationsstufe -1 vorliegt. Weitere Hinweise ergibt ein Vergleich der IR-Spektren: Bei großer Ähnlichkeit fehlen in den Spektren der Azo-diphosphonsäure-Derivate die Banden der N-H-Valenzschwingung (I: 3190/cm; II: 3305/cm; III: durch O-H-Bande (Kristallwasser) verdeckt).

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. WIBERG danken wir für die großzügige Förderung der vorliegenden Arbeit. Herrn cand. chem. W. WIEGRÄBE sind wir für experimentelle Mithilfe bei einem Teil der Versuche und Frl. CH. SCHNEIDER für zahlreiche sorgfältige Analysen zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Hydrazin-diphosphonsäure-tetraphenylester (I): Bei der Darstellung von I¹⁰⁾ kann bei Zusatz von Pyridin als HCl-Acceptor die Ausbeute von 25% auf 60% d. Th. erhöht werden.

Eine Lösung von 158.5 g über P₂O₅ getrocknetem *Hydrazin-phosphonsäure-diphenylester*¹⁰⁾ (0.6 Mol), 50 ccm Pyridin (0.95 Mol) und 161.2 g *Chlorophosphorsäure-diphenylester*¹¹⁾ (0.6 Mol) in 1.8 l trockenem Chloroform wird 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dreimaligem Ausschütteln mit je 500 ccm Wasser destilliert man das Chloroform ab und trocknet das Reaktionsprodukt i. Vak. Nach Lösen in 400 ccm Äthanol unter Erwärmen wird heiß filtriert und die heiße Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Das beim langsamen Abkühlen auskristallisierende rohe I wird auf gleiche Weise umkristallisiert. Ausb. 180 g (60% d. Th.) vom Schmp. 146–148°.

C₂₄H₂₂N₂O₆P₂ (496.4) Ber. C 58.07 H 4.47 N 5.64 Gef. C 57.88 H 4.55 N 5.84

Verseifung des Hydrazin-diphosphonsäure-tetraphenylesters (I)

Dikaliumsalz des Hydrazin-diphosphonsäure-diphenylesters (II): 96.5 g I (0.14 Mol) werden in 500 ccm 96-proz. Äthanol gelöst und nach Zugabe der Lösung von 56.1 g Kaliumhydroxid (1 Mol) in 250 ccm 96-proz. Äthanol unter nachgereinigtem Stickstoff unter Rückfluß gekocht. Nach 5 Min. beginnt die Abscheidung eines weißen Niederschlages; nach 30 Min.

⁹⁾ G. KORTÜM, Z. physik. Chem., Abt. B 50, 361 [1941].

¹⁰⁾ R. KLEMENT und K. O. KNOLLMÜLLER, Chem. Ber. 93, 834 [1960]; L. F. AUDRIETH, R. GHER JR. und W. C. SMITH, J. org. Chemistry 20, 1288 [1955].

¹¹⁾ G. N. KOSOLAPOFF, Organophosphorus Compounds, J. Wiley and Sons, New York 1950, S. 244.

wird gekühlt und abgesaugt. Umkristallisieren aus verd. Äthanol und Trocknen i. Vak. ergibt 15.4 g *II* (25% d. Th.) in farblosen Blättchen, die sich oberhalb von 300° unter Braunfärbung zersetzen.

$K_2C_{12}H_{12}N_2O_6P_2 \cdot H_2O$ (438.4) Ber. C 32.88 H 3.23 K 17.84 N 6.39

Gef. C 33.05 H 3.45 K 17.88 N 6.43

Mol.-Gew. 141.3 = 423 (kryoskop. in Wasser)

Tetrakalium-hydrazin-diphosphonat (III): 50 g *I* (0.1 Mol) werden in 250 ccm 96-proz. Äthanol heiß gelöst und nach Versetzen mit einer heißen Lösung von 84 g Kaliumhydroxid (1.5 Mol) in 250 ccm 96-proz. Äthanol unter Rühren und Einleiten von Stickstoff 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen von 250 ccm Äthanol i. Vak. saugt man den aus der abgekühlten Lösung ausgefallenen Niederschlag unter Luftausschluß ab und extrahiert 3 Stdn. mit absol. Äthanol im Stickstoffstrom. Es hinterbleiben 15 g *III* (35% d. Th.). Farbl. Pulver, das sich oberhalb von 300° unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Die analyt. ermittelte Zusammensetzung entsprach einem Wassergehalt von 5 Mol H_2O /Mol Verbindung. Trocknungsversuche bei 10^{-4} Torr führten zu geringeren, undefinierten Wassergehalten.

$K_4H_2N_2O_6P_2 \cdot 5 H_2O$ (434.5) Ber. K 36.00 N 6.45 P 14.26 N_2H_4 7.37

Gef. K 36.65 N 6.55 P 14.23 N_2H_4 7.72

Mol.-Gew. 93.9 · 5 = 469 (kryoskop. in Wasser)

Der Hydrazingehalt wurde nach Hydrolyse mit konz. Salzsäure bromatometrisch bestimmt.

Darstellung und Eigenschaften der Azo-diphosphonsäure-Derivate

Azo-diphosphonsäure-tetraphenylester (IV): Eine eisgekühlte Lösung von 4.96 g *I* (10 mMol) in 100 ccm Methylenchlorid wird mit 3.56 g *N*-Brom-succinimid (20 mMol) versetzt und 2 Stdn. unter Eiskühlung gerührt. Die tiefbraun gefärbte Lösung filtriert man in einen Scheidetrichter und schüttelt sofort mit einer Lösung von 5 g Natriumthiosulfat in 100 ccm Wasser aus. Die hinterbleibende blaugroße Lösung von *IV* in Methylenchlorid wird zweimal mit Wasser ausgeschüttelt und unter Eiskühlung über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren und Auswaschen des Natriumsulfats mit Methylenchlorid wird i. Vak. ohne äußere Kühlung auf etwa 10 ccm eingengt. Die konz. Lösung kühlt man in einem Zentrifugenglas auf -78° , gibt 5 ccm Petroläther zu und zentrifugiert. Nach weiterer zweimaliger Zugabe von 5 ccm Petroläther, Abkühlen auf -78° , Abzentrifugieren und Dekantieren fällt das reine Reaktionsprodukt *IV* nach Zugabe von 50 ccm Petroläther aus, wird abzentrifugiert und bei 20° i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.5 g (50% d. Th.); violette Kristalle vom Schmp. 97° (Zers.).

$C_{24}H_{20}N_2O_6P_2$ (494.4) Ber. C 58.31 H 4.08 N 5.67

Gef. C 58.27 H 4.11 N 5.58 Mol.-Gew. 503 (kryoskop. in Benzol)

Reduktion von IV: Eine eisgekühlte Benzol-Lösung von *IV* wird mit einem Überschuß von Raney-Nickel bis zur Entfärbung gerührt und sofort abgesaugt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird aus Äthanol umkristallisiert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 40% d. Th., Schmp. 141–143° (ber. N 5.64; gef. N 5.65).

Hydrolytische Zersetzung von IV: Auf 0.81 g *IV* (1.6 mMol) wird in der Hochvakuumapparatur ein Gemisch von halbkonz. Salzsäure und Methanol (zur besseren Benetzung) aufkondensiert und aufgetaut. Nach 1 Stde. ist der feste Bodenkörper farblos. Es lassen sich 0.61 mMol Stickstoff (38% d. Th.) mit der Toepler-Pumpe abziehen. Der Falleninhalt wird filtriert, mit Methylenchlorid extrahiert und in der wäbr. Phase mit 0.4*n* $KBrO_3$ 0.16 mMol Hydrazin titriert. Die Methylenchlorid-Phase ergibt beim Abziehen des Lösungsmittels

0.36 g eines phenolhaltigen Öles mit 1.68 % N. Der abfiltrierte Zersetzungsrückstand wird aus Chloroform/Petroläther umkristallisiert und 0.28 g I (0.56 mMol) erhalten; Schmp. 145–146°.

$C_{24}H_{22}N_2O_6P_2$ (496.4) Ber. C 58.07 H 4.47 N 5.64 Gef. C 57.96 H 4.90 N 5.94

Eine Wiederholung der hydrolytischen Zersetzung mit 0.74 g IV (1.5 mMol) ergab 0.7 mMol Stickstoff (46.5% d. Th.) und 0.34 g I (0.7 mMol).

Thermische Zersetzung von IV: Bei der mehrfach wiederholten thermischen Zersetzung von IV bei 150° in der Hochvakuumapparatur ließen sich 22–31% des enthaltenen Stickstoffs abziehen. Die Aufarbeitung des hinterbleibenden braunen, harzigen Produktes wurde durch Destillation i. Hochvak. sowie durch Ausschütteln der benzolischen Lösung mit verd. Natronlauge versucht. Die in etwa 10 Gew.-Proz. erhaltenen, farblosen kristallinen Produkte erwiesen sich nach Analyse als Substanzgemische, deren weitere Trennung nicht gelang.

Dikaliumsalz des Azo-diphosphonsäure-diphenylesters (V): 7.15 g II (17 mMol) löst man in 100 ccm Methanol und rührt mit 7.4 g gelbem Quecksilberoxid (34 mMol) 16 Stdn. bei 20°. Bei portionsweiser Zugabe von Äther zur abfiltrierten Lösung werden 3.9 g rotvioletter Kristalle V erhalten. Das Auskochen des abfiltrierten Quecksilber-Quecksilberoxid-Rückstandes mit 100 ccm Methanol liefert weitere 1.4 g V; Gesamtausbeute 5.3 g (74% d. Th.) vom Zers.-P. 245°.

$K_2C_{12}H_{10}N_2O_6P_2$ (418.4) Ber. C 34.45 H 2.41 K 18.69 N 6.70 P 14.81
Gef. C 33.68 H 2.67 K 18.87 N 6.66 P 15.20
Mol.-Gew. 145.3 = 435 (kryoskop. in Wasser)

Reduktion von V: 420 mg V (1 mMol) in 15 ccm Methanol werden mit 0.1 ccm 60-proz. Hydrazin (etwa 2 mMol) reduziert und nach Abdampfen des Methanols der Rückstand aus 96-proz. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 32% d. Th. II (ber. N 6.39; gef. N 6.07).

Hydrolytische und thermische Zersetzung von V: Die Zersetzungsreaktionen wurden in der Hochvakuumapparatur durchgeführt. Mit verd. Salzsäure entwickelten sich 48.7% des enthaltenen Stickstoffs; die schlagartig bei 245° verlaufende thermische Zersetzung führte zur Freisetzung von 68.0% des Gesamtstickstoffs (Mittel aus mehreren Versuchen). Die Aufarbeitung der weißen, klebrigen Zersetzungsrückstände wurde durch die ausschließliche Löslichkeit aller Produkte in Wasser und Alkohol erschwert; die Isolierung eines definierten Produktes gelang nicht.

Tetrakalium-azo-diphosphonat (VI): 100 g III (0.2 Mol) werden in 1 l reinem Äthanol heiß gelöst und nach Zugabe einer Lösung von 112 g Kaliumhydroxid (2 Mol) in 1 l reinem Äthanol unter Rühren und Durchleiten von Luft 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das ausgefallene hellrote VI wird abgesaugt, in wenig Wasser gelöst, filtriert und dem bei Zusatz von absol. Äthanol ausfallenden, roten Öl mit weiterem absol. Äthanol unter Dekantieren das Wasser bis zur Kristallisation entzogen. Nach Trocknen i. Hochvak. bei 20° werden 38.2 g VI·4 H₂O (46% d. Th.) gewonnen. Bei 150° färbt sich die Verbindung hellviolett; die Analysenergebnisse entsprechen jedoch keinem definierten Wassergehalt.

$K_2N_2O_6P_2 \cdot 4 H_2O$ (414.4) Ber. K 37.74 N 6.76 P 14.95 Gef. K 38.68 N 6.52 P 15.12
Mol.-Gew. 83.5 = 415 (kryoskop. in Wasser)

Reduktion von VI: Beim Kochen mit Hydrazin in alkalischer Lösung trat Entfärbung ein; Zusatz von Äthanol schied ein farbloses Öl ab. Auf eine Isolierung des stark hygroskopischen III wurde verzichtet (vgl. Reduktion von V), da sich sein Vorliegen durch erneute Oxydation zu VI mit Wasserstoffperoxid beweisen ließ.

Hydrolytische Zersetzung von VI: Die hydrolytische Zersetzung wurde mit verd. Essigsäure in der Hochvakuumapparatur durchgeführt: 49.6% des durch Verbrennung ermittelten

Gesamtstickstoffs wurden in elementarer Form frei; der Verbrauch an 0.4 *n* KBrO₃ bei der Titration der Zersetzungslösung entsprach 52.9% Hydrazin.

Thermische Zersetzung von VI: 71.7 mg VI wurden an der Luft geglüht; die Gewichtsabnahme betrug 13.9 mg (19.4%; ber. 20.3%). Das entstandene Kaliumpyrophosphat wurde durch eine Kaliumbestimmung charakterisiert (ber. K 47.34; gef. K 47.61).

Die thermische Zersetzung von 1.7 g VI (4.1 mMol) in der Hochvakuumapparatur bei 450° ergab 4.0 mMol elementaren Stickstoff (98% d. Th.) und einen weiteren Gewichtsverlust von 287 mg, entsprechend 15.9 mMol Wasser. Aus der essigsauren Lösung des Zersetzungsrückstandes fiel ein weißes Silber- und ein schwerlösliches Bariumsalz (qualitativer Nachweis für das Ion P₂O₆⁴⁻). Der weiße Niederschlag einer quantitativen Fällung mit Bariumchlorid in essigsaurer Lösung besaß die Zusammensetzung Ba₂P₂O₆·4 H₂O (ber. Ba 54.43, Gew.-Verlust beim Glühen 9.2%; gef. Ba 54.12, 54.14, Gew.-Verlust beim Glühen 8.8%).

FRIEDRICH KLAGES, ERNST MÜHLBAUER¹⁾
und GERHARD LUKASCZYK²⁾

Über zu Friedel-Crafts-Reaktionen befähigte Oxoniumsalze³⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 9. Januar 1961)

*Meinem lieben Kollegen Egon Wiberg mit herzlichen Glückwünschen
zu seinem 60. Geburtstag*

Oxoniumsalze, die am Oxoniumsauerstoff neben zwei Alkylgruppen eine Acylgruppe enthalten, weisen eine ungewöhnlich große Acylierungstendenz auf und vermögen bereits bei -20° Anisol, Benzol sowie in geringem Ausmaß auch Chlorbenzol zu den entsprechenden Ketonen zu acylieren. Bei der oberhalb 0° eintretenden Zersetzung laufen zwei Konkurrenzreaktionen ab.

In der 10. Mittel. dieser Reihe⁴⁾ wurde gezeigt, daß *N.N.N*-Trialkyl-carbonamidiums Salze wegen der vollständigen Aufhebung der Carbonamid-Mesomerie ein ungewöhnlich hohes Acylierungsvermögen besitzen und u. a. zur Acylierung von Chloridionen zu Carbonsäurechloriden befähigt sind. Dagegen kann man mit ihnen noch keine Substitution des Benzolkerns im Sinne einer Friedel-Crafts-Reaktion vornehmen. In Fortführung dieser Versuche wurde die Synthese eines *Acyl-dialkyl-oxoniumsalzes* des Typus I in Angriff genommen, bei dem einerseits ebenfalls keine

¹⁾ Teil der Dissertat. E. MÜHLBAUER, Univ. München 1957.

²⁾ Teil der Dissertat. G. LUKASCZYK, Univ. München 1961.

³⁾ 15. Mittel. über Oxoniumsalze; 14. Mittel.: F. KLAGES und H. WOLF, Chem. Ber. **92**, 1842 [1959].

⁴⁾ F. KLAGES und E. ZANGE, Liebigs Ann. Chem. **607**, 35 [1957].