

Weitere 1,3-Dipolare Additionen der Nitriloxyside geben Alkene und Alkine<sup>3)</sup>, Carbonyl-Verbindungen<sup>4)</sup>, Schiff-Basen<sup>5)</sup> und Nitrile<sup>6)</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie sind wir für die Unterstützung des Arbeitsprogramms zu Dank verbunden.

Eingegangen am 8. September 1961 [Z 138]

<sup>1)</sup> T. Mukaiyama u. T. Hoshino, J. Amer. chem. Soc. 82, 5339 [1960]. — <sup>2)</sup> C. Musante, Gazz. chim. Ital. 68, 331 [1938]. — <sup>3)</sup> Zahlreiche Arbeiten von A. Quilico; zuletzt N. Barbulescu, P. Grünanger, M. R. Langella u. A. Quilico, Tetrahedron Letters 1961, 89. — <sup>4)</sup> R. Huisgen u. W. Mack, Tetrahedron Letters 1961, im Druck. — <sup>5)</sup> R. Huisgen u. W. Mack, unveröffentlicht. — <sup>6)</sup> R. Huisgen, W. Mack u. E. Anneser, Tetrahedron Letters 1961, im Druck.

## Fluor-Verbindungen des zweiwertigen Vanadins

Von Dr. H. J. SEIFERT

und Dipl.-Chem. B. GERSTENBERG

Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Gießen

Versuche, durch Reaktion von HF mit  $\text{VCl}_2$ <sup>1)</sup> bzw.  $\text{VH}_2$ <sup>2)</sup> bei etwa 400 °C wasserfreies  $\text{VF}_2$  zu erhalten, führten zu  $\text{H}_2$  und  $\text{VF}_3$ . Wir erhielten nun durch kathodische Reduktion von in Flußsäure gelöstem  $\text{V}_2\text{O}_5$  metastabile, violette Lösungen des zweiwertigen Vanadins, aus denen sich beim Einengen im Vakuumexsikkator Hydrate des  $\text{VF}_2$  ausschieden, deren Zusammensetzung sich mit der Konzentration der Flußsäure änderte. Die elektrolytische Reduktion geschah unter Schutzgasatmosphäre in einem Polyäthylen-Gefäß mit einer Hg-Kathode; der Kathodenraum war von der Kohleanode durch ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Diaphragma getrennt. Die angelegte Spannung betrug 8 bis 10 Volt.

Geht man von einer nahezu neutralen Lösung des Pentafluorids aus, so fällt beim Erreichen der zweiwertigen Stufe ein blau-violetter Kristallgries von  $\text{VF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  aus (der Vanadin-Gehalt der Ausgangslösung darf höchstens 5 % betragen). Er ist nur in verd. Säuren löslich. Beim Erhitzen im Vakuum auf 100 °C entsteht grünes, röntgenamorphes Monohydrat; bei 200 °C sind noch 0,5 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  enthalten.

Enthalten die reduzierten Lösungen freie Flußsäure, so entstehen saure Fluorid-Hydrate der allgem. Zusammensetzung  $\text{VF}_2 \cdot x\text{HF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit  $x = 1$  bis 5. Bei einer Flußsäure-Konzentration von mindestens 10 % erhält man das wasserlösliche, violette  $\text{VF}_2 \cdot 5\text{HF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , dessen Pulveraufnahme die gleiche Linienfolge zeigt wie das analoge  $\text{NiF}_2 \cdot 5\text{HF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>3)</sup>. Diese Verbindungen zersetzen sich im Vakuum schon ab 100 °C.

Prof. Dr. P. Ehrlich, Gießen, möchten wir für freundliche Unterstützung danken.

Eingegangen am 11. September 1961 [Z 139]

<sup>1)</sup> H. J. Emeléus u. V. Gutmann, J. chem. Soc. [London] 1949, 2979. — <sup>2)</sup> Dipl.-Arb. H. J. Seifert, Gießen 1955, unveröffentlicht. — <sup>3)</sup> F. Edminster u. H. Cooper, J. Amer. chem. Soc. 42, 2423 [1920].

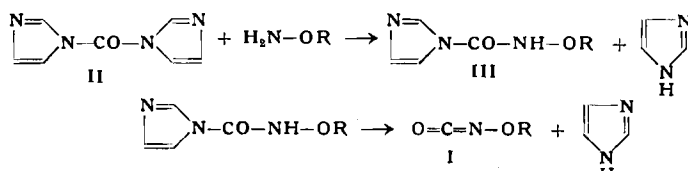
## Neuer Verbindungstyp der Isocyanursäure-Reihe

Von Doz. Dr. Dr. H. A. STAAB und Dipl.-Chem. W. BENZ

Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

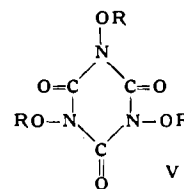
Trotz einiger älterer Darstellungsversuche<sup>1)</sup> sind bisher weder das Monoxim des Kohlendioxyds  $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{OH}$  noch seine Alkyl- oder Aryl-Derivate  $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{OR}$  (I) mit Sicherheit bekannt. Diese Verbindungen, die wie die Isocyanate die additionsfähige Gruppierung  $\text{O}=\text{C}=\text{N}-$  enthalten würden, interessierten uns wegen der für sie zu erwartenden großen Reaktivität.

In Analogie zu der kürzlich von uns beschriebenen Synthese von Isocyanaten<sup>2)</sup> hofften wir, eine Verbindung des Typs I zu erhalten, als wir N,N'-Carbonyl-diimidazol (II) im Molverhältnis 1:1 mit O-Benzylhydroxylamin zu dem Zwischenprodukt III umsetzten, von dem wir erwarteten, daß es bei höherer Temperatur in die Verbindung I ( $\text{R} = \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ ) und Imidazol dissoziieren würde:



III ist eine kristallisierte Verbindung, deren Struktur durch Analyse, Infrarot-Spektrum und Aminolyse mit Cyclohexylamin zu  $\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (IV, 90 % Ausbeute) sichergestellt ist; sie geht in der Tat bei etwa 90 °C unter Freisetzung von Imidazol in eine Verbindung über, deren Analyse der gesuchten Verbindung I ( $\text{R} = \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ ) entspricht.

Das Molgewicht der erhaltenen Verbindung (Fp 241,5–242 °C) ist jedoch das des Trimeren (ber. 447, gef. 467). Die Verbindung ist ein 1,3,5-Trialkoxy-2,4,6-trioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (V,  $\text{R} = \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ ); es handelt sich also um ein Derivat der Isocyanursäure, von der uns bisher keine Verbindungen mit zusätzlichen Sauerstoff-Funktionen an den Stickstoffatomen bekannt gewesen sind. V wird durch Na in Äthanol zu Cyanursäure reduziert. Beim Erhitzen mit Cyclohexylamin entsteht der Benzoxymarnstoff IV; ob diese Reaktion über eine Dissoziation des Trimeren in das monomere I zustandekommt, wird noch zu klären versucht.



Eingegangen am 19. September 1961 [Z 142]

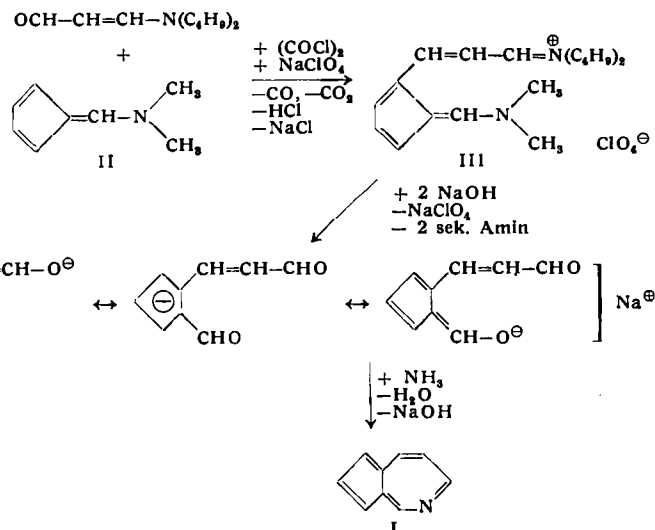
<sup>1)</sup> Siehe L. W. Jones u. L. Neuffer, J. Amer. chem. Soc. 39, 652 [1917]. — <sup>2)</sup> H. A. Staab u. W. Benz, Angew. Chem. 73, 66 [1961]; Liebigs Ann. Chem. (im Druck).

## 5-Aza-azulen

Von Doz. Dr. K. HAFNER und Dipl.-Chem. M. KREUDER

Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Bicyclische Azulene mit einem Heteroatom im 7-Ring wurden bisher nicht bekannt. Wir erhielten das 5-Aza-azulen I auf folgendem Weg: Aus 6-N,N-Dimethylamino-fulven<sup>1)</sup> (II) und N,N-Dibutylamino-acrolein in Gegenwart von Oxalylchlorid entsteht das Im-



monium-Salz<sup>2)</sup> III (orange Nadeln, Fp 176–178 °C) dessen alkalische Hydrolyse zu dem Natriumsalz des 6-Hydroxy-fulven 2-propen-1'-al-3' (IV) führt. Dieses liefert beim Erhitzen seiner wäßrigen Lösung mit Ammoniak unmittelbar das bicyclische System I, das dabei in violetten, wasserlöslichen Blättchen vom Fp 34–35 °C in 77 % Ausbeute anfällt. I bildet ein Pikrat vom Fp 203–204 °C. Das Spektrum von I gleicht dem des Azulens, besonders in seiner Strukturierung, doch sind die Absorptionsmaxima im sichtbaren Gebiet gegenüber denen des carbocyclischen Systems um ca. 35 mμ hypsochrom verschoben ( $\lambda_{\text{max}}$  652 (2,05), 623 (2,02) 593 (2,39), 568 (2,38), 547 (2,46), 527 (2,40), 509 (2,34) mμ (log ε)<sup>3)</sup>). I ist in seinen Lösungen in organischen Lösungsmitteln sowie in Wasser beständig. In Substanz dagegen nur in inerte Atmosphäre. I ist stark basisch und löst sich in verd. Säuren unter Salzbildung mit roter Farbe. Mit Natronlauge läßt sich die Base aus ihren Salzen unverändert zurückgewinnen. Erwartungsgemäß bewirkt die Protonierung des Stickstoffs in I — ebenso wie elektronegative Substituenten in 5- bzw. 7-Stellung des Azulens — eine hypsochrome Verschiebung (27 mμ) der Absorptionsmaxima.

Eingegangen am 15. September 1961 [Z 140]

<sup>1)</sup> H. Meerwein u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 641, 1 [1961]. — <sup>2)</sup> K. Hafner, Angew. Chem. 72, 574 [1960]. — <sup>3)</sup> Bevor die Substanz bekannt war, wurde von H. Kuhn für den Übergang vom Azulen zum 5-Aza-Derivat eine hypsochrome Verschiebung von 38 mμ und zu dessen protonierter Stufe eine solche von 58 mμ vorausgesagt.