

zweier oktaedrisch koordinierter Molybdänatome. Beide Oktaeder haben eine Ecke gemeinsam. Die „endständige“ Mo=O-Bindung ist 1,70 Å, die Brückenbindung 1,88 und 1,93 Å lang [173]. Cotton und Wing [174] diskutierten Metall-Sauerstoff-Mehrfachbindungen, besonders mit M = Mo, wobei sie sich speziell mit den Beziehungen zwischen Bindungslängen und Kraftkonstanten sowie Frequenzen der Valenzschwingung befaßten.

Beispiele für neue Molybdänkomplexe sind:

MoOCl₃·2RCN (R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇; Mo=O-Valenzschwingung 980 cm⁻¹); MoOCl₃·R(R = o-Phenanthrolin, Bipyridyl; ν_{Mo=O} = 975 cm⁻¹); MoOCl₃·2P(C₆H₅)₃ (ν_{Mo=O} = 950 cm⁻¹) [175]; MoOCl₃·2R (R = Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran; Banden bei 1000 und 985 bzw. 995, 985 cm⁻¹); MoOCl₃·R (R = 1,4-Dioxan, 1,4-Oxathian, Äthylenglykol-dimethyläther, Dimethylsulfid, Diäthylsulfid, Di-n-propylsulfid) [176].

[173] F. A. Cotton u. S. M. Morehouse, *Inorg. Chem.* 4, 1377 (1965).

[174] F. A. Cotton u. R. M. Wing, *Inorg. Chem.* 4, 867 (1965).

[175] D. A. Edwards, *J. inorg. nuclear Chem.* 27, 303 (1965).

[176] K. Feenan u. G. W. A. Fowles, *Inorg. Chem.* 4, 310 (1965).

Die ESR-Spektren von d¹-Molybdän(V)-Komplexen wurden in letzter Zeit häufig untersucht [177–180]; kürzlich wurde berichtet, daß im Gegensatz zum üblichen Verhalten bei MOX_n³⁻ⁿ (M = Mo, W) g_{||} > g_⊥ [180].

Chemische Eigenschaften und Struktur der Oxokomplexe von Re(V) fanden in jüngster Zeit soviel Interesse, daß diese Verbindungen zu den am besten untersuchten Oxometallkationen zu zählen sind [156, 181–184].

Eingegangen am 26. Februar 1965, ergänzt am 9. Mai 1966 [A 520]

[177] Te-Tse Chang, *Physic. Rev.* 136, 1413 (1964).

[178] N. S. Garif'yanov, B. M. Kozyrev u. V. N. Fedotov, *Teoret. eksper. Chim., Akad. Nauk Ukrain. SSR* 1, 118 (1965).

[179] D. I. Ryabchikov, I. N. Marov, Yu. N. Dubrov, V. K. Bel'yeva u. A. N. Ernakov, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 165, 842 (1965).

[180] H. Kon u. N. E. Sharpless, *J. physic. Chem.* 70, 105 (1966).

[181] M. M. Ray, *J. inorg. nuclear Chem.* 27, 2193 (1965).

[182] J. H. Beard, J. Casey u. R. K. Murman, *Inorg. Chem.* 4, 797 (1965).

[183] M. C. Chakravorti, *J. Indian chem. Soc.* 42, 503 (1965).

[184] H. Przywarska-Boniecka u. B. Jezowska-Trzebiatowska, *Bull. Acad. polon. Sci., Sér. Sci. chim.* 13, 67 (1965).

ZUSCHRIFTEN

Die Struktur der Knallsäure HCNO

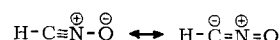
Von Priv.-Doz. Dr. W. Beck und Dipl.-Chem. K. Feldl

Anorganisch-Chemisches Laboratorium,
Technische Hochschule München

Die Struktur der Knallsäure war bisher nicht gesichert [1]. H. Wieland [2] konnte zeigen, daß freie Knallsäure existenzfähig und mit Äther destillierbar ist. Wir fanden, daß die Verbindung, die aus wäßriger Natriumfulminat-Lösung mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird [3] und sich bei < -20 °C/ ≈ 10⁻⁴ Torr unzerstört sublimieren läßt, im Gaszustand solange stabil ist, daß man ihr IR-Spektrum bei Raumtemperatur aufnehmen kann. Nach dem IR-Spektrum [4] besitzt die gasförmige Knallsäure die Struktur eines Formonitriloxids. Das erklärt die Polymerisations- und Additionsreaktionen der Knallsäure [1]. Es tritt eine C–H-Valenzschwingung bei 3335 cm⁻¹ (Parallelbande) auf; für die Form CNOH wäre dagegen die O–H-Streckschwingung bei 3600 cm⁻¹ zu erwarten [5]. Die pseudosymmetrische und asymmetrische CNO-Valenzschwingung werden bei 1251 und 2190 cm⁻¹ (Parallelbanden) gefunden. Das IR-Spektrum der Form CNOH sollte hingegen im Bereich von 1000–1400 cm⁻¹ neben der ν_s(CNO)-Bande eine zweite intensive Absorption (die O–H-Deformationsschwingung) enthalten [5]. Auch verschiebt sich die Bande bei 1250 cm⁻¹ bei Deuterierung der Verbindung nicht. Die CNO-Deformationsschwingung bei 538 cm⁻¹ ist eine typische Senkrechtbande mit ausgeprägtem Q-Zweig.

Die Formonitriloxid-Molekel HCNO kann man als Pseudodickstoffoxid auffassen. Tatsächlich zeigen die entsprechenden Frequenzen von HCNO und N₂O weitgehende Über-

einstimmung, so daß der Grundzustand der Knallsäure näherungsweise durch die Formeln



beschrieben werden kann.

Eingegangen am 24. Mai 1966 [Z 246]

[1] Vgl. R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75, 612 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 574 (1963).

[2] H. Wieland u. H. Hess, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 42, 1346 (1909).

[3] Als Nebenprodukt tritt Blausäure auf. — Vgl. dagegen H. Wieland: Die Knallsäure. *Samml. chem., chem.-techn. Vortr.* 14, 385 (1909).

[4] Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrographen Mod. 21 mit LiF- und NaCl-Prismen sowie einem Beckman-Spektrographen IR 12 unter Verwendung einer 1-m-Gasküvette aufgenommen.

[5] Vgl. z.B. die entsprechenden Frequenzen des Formaloxims: S. Califano u. W. Lüttke, *Z. physik. Chem. N.F.* 6, 83 (1956).

[6] R. P. Grosso u. T. K. McCubbin, *J. molecular Spectroscopy* 13, 240 (1964); J. Pliva, *ibid.* 12, 360 (1964).

Synthese von Isocyanaten durch Fragmentierung von Sulfonylharnstoffen

Von Dr. H. Ulrich und Dr. A. A. R. Sayigh

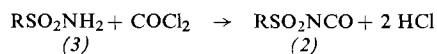
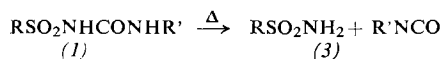
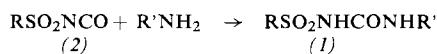
The Upjohn Company, Carwin Research Laboratories,
North Haven, Connecticut (USA)

Wir haben in der Pyrolyse von 1,3-disubstituierten Sulfonylharnstoffen (1) eine neue Methode zur Herstellung von Isocyanaten gefunden. Die gleichzeitig entstehenden Sulfonamide reagieren mit den Isocyanaten nur sehr träge oder überhaupt nicht.

Die benötigten Sulfonylharnstoffe sind leicht und quantitativ aus Sulfonylisocyanaten (2) und Aminen zugänglich. Die

	ν ₁ [cm ⁻¹]	ν ₂ [cm ⁻¹]	ν ₃ [cm ⁻¹]
N ₂ O [6]	1285	589	2224
HCNO	1251	538	2190

regenerierten Sulfonamide (3) können durch Phosgenierung wieder leicht in die Sulfonylisocyanate übergeführt werden [1].



Die festen Sulfonylharnstoffe sind lagerbeständig, so daß die Isocyanate bei Bedarf durch Erhitzen in einer Destillierapparatur gewonnen werden können. Ist der im Sulfonylharnstoff am Stickstoff stehende Rest R' eine primäre Alkylgruppe, so ist Erhitzen in einem hochsiedenden Lösungsmittel, z. B. *o*-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol oder 2-Chlornaphthalin, vorteilhaft.

Isocyanat [a]	K _p [°C/Torr]	Ausb. [%]
(CH ₃) ₂ CH—NCO	76/760	75
(CH ₃) ₃ C—NCO	84—85/760	92,5
C ₂ H ₅ O—CH ₂ —CH ₂ —NCO	140—142/760	43
CH ₃ O—(CH ₂) ₃ —NCO	146—148/760	35,1
CH ₂ =CH—CH ₂ —NCO [b]	85—87/760	59
C ₆ H ₁₁ —NCO	150—155/760	88
C ₆ H ₅ —NCO	160—162/760	58,2
2-ClC ₆ H ₄ —NCO	105/25	55,2

[a] Aus *p*-Toluolsulfonylharnstoffen.

[b] In 1-Chlornaphthalin als Lösungsmittel.

Da die Isolierung der Sulfonylharnstoffe nicht unbedingt erforderlich ist, kann man Amine durch Reaktion mit Arylsulfonylisocyanaten auch direkt in Isocyanate überführen.

Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung von 36,5 g (0,5 Mol) tert.-Butylamin in 500 ml *o*-Dichlorbenzol werden 98,5 g (0,5 Mol) *p*-Toluolsulfonylisocyanat getropft. Beim Erhitzen auf 160—180 °C destillieren 38 g (77%) tert.-Butylisocyanat, K_p = 84—85 °C. Das hier beschriebene Verfahren ist besonders vorteilhaft zur Herstellung von Isocyanaten, die mit Chlorwasserstoff weiterreagieren können. Beispielsweise kann Äthoxyäthylisocyanat durch direkte Phosgenierung des Amins nicht hergestellt werden [2], ist aber nach unserer Methode mit 43 % Ausbeute zugänglich.

Eingegangen am 6. Juni 1966 [Z 257]

[1] H. Ulrich, Chem. Reviews 65, 369 (1965).

[2] W. Siefken, Liebigs Ann. Chem. 562, 75 (1949).

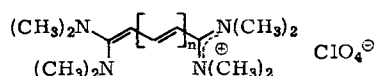
Vinyloge Guanidinium- und ω,ω-Diaminoacrylamidinium-Salze

Von Doz. Dr. Ch. Jutz und Dipl.-Chem. E. Müller

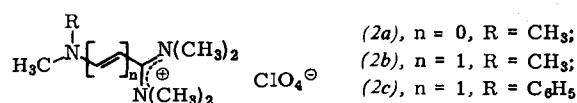
Organisch-Chemisches Institut
der Technischen Hochschule München

Die Polymethiniminium-Salze der Art (1) und (2) sind als vinyloge ω,ω-Diaminoacrylamidinium- bzw. Guanidinium-Salze aufzufassen.

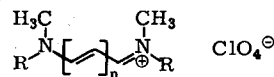
Mit Hilfe der starken, nucleophilen Base 1,1-Bisdimethylamino-äthylen (3) [1] gelang uns der Aufbau einiger Vertreter



(1a), n = 0; (1b), n = 1; (1c), n = 2; (1d), n = 3



von (1) und (2): Aus den vinylogen Formamidinium-Salzen (4b) und (4c) verdrängt (3) unter zweifacher Substitution sehr leicht Methylanilin. Aus 1 Mol (4b) und 2 Mol (3) in CH₂Cl₂ entsteht bei 20 °C sofort eine tiefrote Lösung, aus der 15 min später bei Ätherzugabe mit 94 % Ausbeute das N,N,N',N'-Tetramethyl-7,7-bisdimethylamino-2,4,6-heptatrienamidinium-perchlorat (1c) kristallisiert. Die Verbindung bildet grünglänzende Blättchen vom Fp = 159 °C aus CH₂Cl₂/Äther, λ_{max} = 530 mμ (log ε = 5,20); zum Vergleich: (5b): 519 mμ (5,30) [2].



R = C₆H₅: (4a), n = 0; (4b), n = 1; (4c), n = 2

R = CH₃: (5a), n = 2; (5b), n = 3; (5c), n = 4

In gleicher Weise erhält man aus (4c) und (3) mit 90 % Ausbeute das blaue N,N,N',N'-Tetramethyl-9,9-bisdimethylamino-2,4,6,8-nonatetraenamidinium-perchlorat (1d): Silberglänzende Blättchen vom Fp = 138 °C (Zers.) aus CH₂Cl₂/Äther, λ_{max} = 629 mμ (log ε = 5,31); zum Vergleich: (5c): 625 mμ (5,47) [2].

Die Verbindungen (1c) und (1d) wurden durch Chromatographie an Al₂O₃ (Akt. III, neutral) mit CH₂Cl₂ gereinigt. Die Verbindung (4a) setzt sich mit (3) in CH₂Cl₂ bei 20 °C mit 97 % Ausbeute und auch bei 110 °C in Pyridin nur zum N,N,N',N'-Tetramethyl-3-(methyl-phenylamino)acrylamidinium-perchlorat (2c) um. Das gelbe N,N,N',N'-Tetramethyl-5,5-bisdimethylamino-2,4-pentadienamidinium-perchlorat (1b) bildet sich nur in Spuren, während sich die Umsetzung von (4b) und (4c) mit (3) auch bei einem Molverhältnis von 1:1 nicht auf der Zwischenstufe von Vinylogen der Verbindung (2c) festhalten läßt. (2c): Bläßgelbe Nadeln vom Fp = 113,5 °C aus Isopropanol, λ_{max} = 331 mμ (log ε = 4,65). Das Pentamethin (1b) erhielten wir schließlich aus 1 Mol Diäthoxycarbonium-fluoroborat [3] und 2 Mol (3) in CH₂Cl₂ bei -60 °C und nachträgliche Umwandlung in das Perchlorat. Bei dieser Umsetzung bildete sich auch N,N,N',N'-Tetramethyl-3-(dimethylamino)acrylamidinium-perchlorat (2b) als Folge einer Dimethylamin-Abspaltung aus (3) durch den entstehenden Alkohol. Die Verbindung (2b) konnte durch Chromatographie an Al₂O₃ (Akt. III, neutral) mit CH₂Cl₂ vollständig abgetrennt werden. (1b): Gelbe Blättchen vom Fp = 167 °C aus Isopropanol, λ_{max} = 435 mμ (log ε = 5,02); zum Vergleich: (5a): 416 mμ (5,08) [2].

Reines (2b) isolierten wir mit 71 % Ausbeute durch Umsetzung von 1 Mol Dimethylformamid-Dimethylsulfat-Addukt [4] mit 1 Mol (3) in CH₂Cl₂ bei -10 °C als in Wasser mäßig lösliches Perchlorat; farblose Blättchen vom Fp = 128 °C aus Isopropanol, λ_{max} = 317 mμ (log ε = 4,62). Die Umsetzung des Tetramethylharnstoff-Dimethylsulfat-Adduktes [5] mit (3) unter gleichen Bedingungen lieferte nicht das Trimethin (1a), sondern Tetramethylammonium-perchlorat mit mäßiger Ausbeute. Auch die Darstellung von Hexamethylguanidinium-perchlorat (2a) aus dem Tetramethylharnstoff-Dimethylsulfat-Addukt oder Tetramethylcarbamidchlorid [6] und Dimethylamin gelang nicht.

Die Ionen (1b)–(1d) sind kräftige Basen, die schon durch Wasser unter Entfärbung zu Bis-amidinium-Ionen protoniert werden.

Eingegangen am 23. Mai 1966 [Z 256]

[1] H. Bredereck, F. Effenberger u. H. P. Bayerlin, Chem. Ber. 97, 3081 (1964).

[2] S. S. Malhotra u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. (London) 1960, 3812.

[3] H. Meerwein, K. Bodenbrenner, P. Borner, F. Kunert u. K. Wunderlich, Liebigs Ann. Chem. 632, 38 (1960).

[4] H. Bredereck, F. Effenberger u. G. Simchen, Chem. Ber. 96, 1350 (1963).

[5] H. Bredereck, F. Effenberger u. H. P. Bayerlin, Chem. Ber. 97, 1834 (1964).

[6] H. Eilingsfeld, M. Seefelder u. H. Weidinger, Angew. Chem. 72, 843 (1960).