

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:

$\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{RCN}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$; Mo=O-Valenzschwingung 980 cm^{-1}); $\text{MoOCl}_3 \cdot \text{R}$ ($\text{R} = \text{o-Phenanthrolin, Bipyridyl}$; $\nu_{\text{Mo=O}} = 975 \text{ cm}^{-1}$); $\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ($\nu_{\text{Mo=O}} = 950 \text{ cm}^{-1}$) [175]; $\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{R}$ ($\text{R} = \text{Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran}$; Banden bei 1000 und $985 \text{ bzw. } 995, 985 \text{ cm}^{-1}$); $\text{MoOCl}_3 \cdot \text{R}$ ($\text{R} = 1,4\text{-Dioxan, 1,4-Oxathian, Äthylenglykol-dimethyläther, Dimethylsulfid, Diäthylsulfid, Di-n-propylsulfid}$) [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 $\text{MOX}_n^{\beta-n}$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$) $g_{||} > g_{\perp}$ [180].

Chemische Eigenschaften und Struktur der Oxokomplexe von Re(V) fanden in jüngster Zeit soviel Interesse, daß diese Verbindungen zu den am besten untersuchten Oxometalkationen 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'yayeva 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

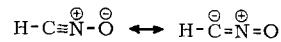
Von Priv.-Doz. Dr. W. Beck und Dipl.-Chem. K. Feldl

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 $<-20^\circ\text{C}/\approx 10^{-4}$ Torr unzersetzt 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 $1000\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$ neben der $\nu_s(\text{CNO})$ -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 Senkrechtkomponente mit ausgeprägtem Q-Zweig.

Die Formonitrioxid-Molekel HCNO kann man als Pseudodistickstoffoxid auffassen. Tatsächlich zeigen die entsprechenden Frequenzen von HCNO und N_2O 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. Lütke, 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

	$\nu_1 [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_2 [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_3 [\text{cm}^{-1}]$
N_2O [6]	1285	589	2224
HCNO	1251	538	2190