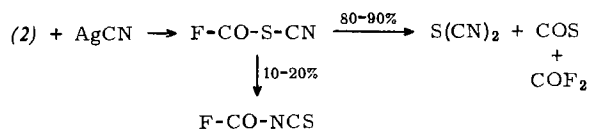


Mit Silbercyanid reagiert (1) explosionsartig. Cl-CO-S-CN ließ sich nicht isolieren. Auch (2) reagiert sehr heftig mit AgCN. Mit weniger als 5 g (2) erhält man jedoch S(CN)₂, COS, COF₂ und F-CO-NCS. Wir vermuten folgende Umsetzung:



schriebenen Verbindungen überein^[3]. Die Analyse ergab ein Tellur:Jod-Verhältnis größer als eins.

Größere Mengen der Kristalle entstehen immer, wenn Tellur-Jodgemische mit weniger als 40 Gew.-% Jod mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure im Temperaturgradienten erhitzt werden. Die Reaktion findet in abgeschmolzenen Quarzglasampullen statt, die Temperatur muß unter 210 °C liegen. Unter verschiedenen Bedingungen dargestellte Kristalle enthalten zwischen 35 und 48% Jod, was auf eine erhebliche Phasenbreite schließen läßt. Die Kristalle sind in nicht

| | ¹⁹ F-NMR δ (ppm) [a] | Kp (°C/ Torr) | Fp (°C) | IR-Absorptionsbanden (cm ⁻¹) [b] |
|---|------------------------------------|---------------------|----------------|--|
| F-CO-SCl | -33,24 | 46/740 | -97 | 1857(st) νC=O; 1055(st) 751(m) 570(m) 1844(st) 1050(st) νCF; 747(m) νC-S + δC-F; 564(m) νS-Cl 1044(st) 740(m) 558(m) |
| F-CO-NCS | -16,05 (-70 °C) | 63,5 | -73 | 1966(sst) ν _{as} NCS; 1848(sst) νC-O; 1237(st) ν _s NCS; 1028(sst) νC-F; 762(m) νC-S + δC-F 1018(sst) |
| F-CO-S-SCN | -43,45 | — | -27 | 2160(m) ν _{as} SCN; 1820(sst) νC-O; 1035(sst) νC-F; 739(st) νC-S + δC-F |
| F-CO-S-NCO | -23,46 | 74 | -86 | 2245(st) ν _{as} NCO; 1840(st) 1365(s) ν _s NCO; 1080(st) νC-F; 1820(st) νC=O; 1058(st) 753(m) νC-S + δC-F 740(m) |
| (F-CO-S-NH) ₂ CO | — | — | 125 (Zers.) | 3250(mst) νNH; 1805(st) νC-O; 1505(mst) δN-H; 1059(st) νC-F; 1665(st) 741(m) νC-S + δC-F; 650(sbr) γNH (nicht eben) |
| Cl-CO-S-NCO | — | 110/748 | — | 2250(st) νNCO; 1800(sst) νCO; 830(sst) νC-Cl |
| (Cl-CO-S-NH) ₂ CO | — | — | 135 (Zers.) | 3230(st) νNH; 1780(st) 1490(st) δNH; 831(st) νC-Cl; 655(mbr) 1770(st) νCO; γNH (nicht eben) 1665(st) |
| (CH ₃ O-CO-S-NH) ₂ CO | — | — | 194 | 3225(st) νNH; 1730(st) νC-O; 1491(st) δNH; 1450(m) δCH ₃ O; 1429(mst) δ _{as} CH ₃ 1647(st) 1203(st) νC-O; 674(m) γNH (nicht eben) 1191(st) |

[a] Bezogen auf CCl₃F als inneren Standard. [b] st = stark, m = mittel, sst = sehr stark, s = schwach, mst = mittelstark, sbr = schwach breit, mbr = mittelbreit.

Physikalische Daten der neu dargestellten Verbindungen enthält die Tabelle. Die Dampfdrucke von F-CO-SCl werden durch die Gleichung

$$\log p = 7,316 - 1426/T$$

wiedergegeben. Damit berechnet man Kp = 48,5 °C/760 Torr, was mit dem gemessenen Wert gut übereinstimmt. Die Verdampfungswärme dieser Verbindung errechnet sich zu 6,521 kcal/mol⁻¹. Die Trouton-Konstante beträgt 20,3 cal Grad⁻¹ mol⁻¹.

Eingegangen am 12. Mai und 5. Juni 1967 [Z 540a]

[*] Doz. Dr. Dr. A. Haas, Dipl.-Chem. H. Reinke
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8-9

[1] Franz. Pat. 1372911, California Research Corp.; Chem. Abstr. 62, 1363 (1965); DBP 1224720, Farbenfabriken Bayer.

Über eine halogenarme Phase im System Tellur-Jod

Von A. Rabenau, H. Rau und P. Eckerlin^[*]

Herrn Professor F. Asinger zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Halogenide von Schwefel, Selen und Tellur bilden eine wegen ihrer Struktur- und Bindungsverhältnisse interessante Gruppe von Verbindungen^[1]. Ihre Systematik ist bisher wenig gesichert. Es wurden nur Monohalogenide und Verbindungen mit höheren Halogengehalten beschrieben.

Bei der Hydrothermalsynthese von Tellurkristallen in konzentrierter Jodwasserstoffsäure^[2] beobachteten wir das Auftreten metallisch glänzender, nadelförmiger Kristalle. Ihre Struktur stimmte mit keiner der im System Tellur-Jod be-

oxidierenden Säuren sowie in Laugen und organischen Lösungsmitteln unlöslich, in heißer konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure dagegen löslich.

Einkristalluntersuchungen ergaben eine monokline Struktur mit a = 15,44 Å, b = 4,17 Å und c = 12,05 Å, β = 128,1°. Raumgruppe Cm oder C2/m, 16 Atome in der Elementarzelle. D_x = 5,55 g/cm³, D_m = 5,57 g/cm³.

Durch Festkörperreaktion von Tellur mit TeJ konnte die Phase bisher nicht erhalten werden, was auf eine starke kinetische Hemmung hinweist. Dagegen wurden Kristalle dieser Phase auch bei der erzwungenen Sublimation mit Reinstargon als Trägergas beobachtet^[4].

Eingegangen am 16. Mai und 9. Juni 1967 [Z 541]

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Rabenau, Dr. H. Rau, Dr. P. Eckerlin
Philips Zentrallaboratorium GmbH
51 Aachen, Weißhausstraße

[1] A. F. Wells: Structural Inorganic Chemistry. Clarendon Press, Oxford 1962, S. 426ff.

[2] H. Rau u. A. Rabenau, Solid State Commun. 5, 331 (1967).

[3] W. R. Blackmore, S. C. Abrahams u. J. Kalnajs, Acta crystallogr. 9, 925 (1956).

[4] H. Rau u. A. Rabenau, Material Res. Bull. 2, 609 (1967).

Semicarbazon-Umlagerung elektronegativer substituierter Guanidine

Von A. Heesing und H. Schulze^[*]^[1]

Hydroxylamin-O-sulfonsäuren sowie N-Chloramine setzen sich mit Ketonen in alkalischer Lösung zu Oxaziridinen^[2] um. Andererseits bilden sich aus N-Chlorharnstoffen in stark basischem Medium Diaziridone^[3].