

neutraler wasserfreier Salze und die Auswertung ihrer IR-Spektren bewiesen worden^[2]. Auch bei der Dissoziation der Perjodsäure, H_5JO_6 , in wässriger Lösung behält das zentrale Jodatom seine ursprüngliche Koordinationszahl nicht bei. Crouthamel et al.^[3] haben durch pH-Messungen und spektralphotometrische Untersuchungen, Siebert^[4] hat durch Aufnahme von Raman-Spektren den Zerfall des Anions $H_4JO_6^-$ und die Anwesenheit des Anions JO_4^- nachgewiesen. Kustin und Lieberman^[5] haben mit der Temperatursprungsmethode die Kinetik der Zerfallreaktion $H_4JO_6^- = JO_4^- + 2 H_2O$ eingehend untersucht und gefunden, daß das Anion JO_4^- bei Laugezusatz unter Wasseraufnahme in das Anion $H_3JO_6^{2-}$ übergeht. In Übereinstimmung mit diesen Befunden sind kristallisierte Salze mit diesem Anion, z.B. $Na_2H_3JO_6$, bekannt, während Salze vom Typ $M^I H_4JO_6$ bisher nicht dargestellt werden konnten.

Die dilatometrische Indikationsmethode gibt somit in günstigen Fällen die Möglichkeit, die Anlagerung oder Abspaltung von Wasser in wässriger Lösung direkt zu beobachten.

Eingegangen am 16. Juni 1967 [Z 544]

[*] Prof. Dr. K. F. Jahr und Dr. E. Gegner

Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität
1 Berlin 33, Fabeckstraße 34/36

[**] H. Siebert (Fortschr. chem. Forsch. 8, 478 (1967)) formuliert in einer während der Drucklegung dieser Mitteilung erschienenen Arbeit statt $H_3JO_6^{2-}$ das zweikernige Ion $H_2J_2O_4^{4-}$, bei dessen Bildung aus JO_4^- aber ebenfalls Wasser angelagert wird.

[1] E. Gegner, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1966; K. F. Jahr, E. Gegner, G. Wiese u. J. Fuchs, Angew. Chem. 78, 304 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 310 (1966).

[2] H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 303, 162 (1960).

[3] C. E. Crouthamel, A. M. Hayes u. D. S. Martin, J. Amer. chem. Soc. 73, 82 (1951).

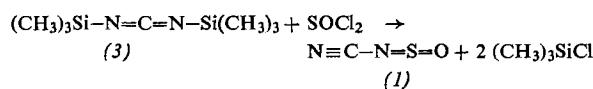
[4] H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 273, 21 (1953).

[5] K. Kustin u. E. C. Lieberman, J. physic. Chem. 68, 3869 (1964).

Thionylcyanamid

Von O. J. Scherer und R. Schmitt [*]

Silicium-Stickstoff-Verbindungen eignen sich ausgezeichnet zur Darstellung neuartiger Thionylimid-^[1] und Fluorschwefelimid-Derivate^[2].



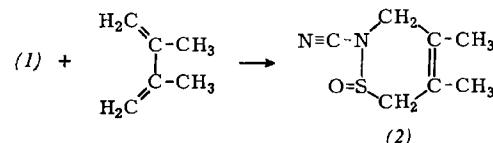
Bei der Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)carbodiimid mit Thionylchlorid bei $-70^\circ C$ (Molverhältnis 1:1, kein Lösungsmittel) erhält man nach Abdestillieren des Trimethylchlorsilans im Wasserstrahl-Vakuum eine Flüssigkeit als Rückstand, die sich äußerst leicht explosionsartig zerstellt (Aufbewahren im Kühlschrank oder Destillation unter verminderter Druck führen zur Explosion). Arbeitet man das Reaktionsgemisch dagegen im Ölumpen-Vakuum auf, so erhält man Thionylcyanamid (1) als gelbe Flüssigkeit vom $K_p = 23-24^\circ C/4$ Torr, $F_p = -37^\circ C$ mit einer Ausbeute von 60%.

(1) ist in CCl_4 mäßig, in $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , Äther und Benzol gut löslich, in Petroläther dagegen unlöslich. Spuren Wasser und Alkohol führen zu einer explosionsartigen Zersetzung. Während (1) im Eisschrank (verschlossener Kolben) einige Tage unzerstet aufbewahrt werden kann, erfolgt bei der Einwirkung von Tageslicht bei Raumtemperatur innerhalb einiger Stunden Polymerisation unter gleichzeitiger Abspaltung von Schwefeldioxid; das gleiche kann beim Erwärmen der Substanz auf $90-100^\circ C$ beobachtet werden.

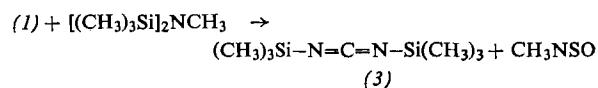
IR-Spektrum: $\nu(CN) 2190$, ν_{as} (NSO) 1260, ν_s (NSO) 1170, δ (NSO) 620 cm^{-1} .

Mit einer ätherischen Lösung von 2,3-Dimethylbutadien reagiert (1) exotherm unter Ringbildung (2).

Das Thiazin-Derivat (2) bildet farblose Kristalle vom $F_p = 97-98^\circ C$ (Ausbeute 90%).



Die Umsetzung von (1) mit Bis(trimethylsilyl)methylamin in Äther bei $-70^\circ C$ ergibt neben *N*-Methylthionylimid (das Polymere bildet) Bis(trimethylsilyl)carbodiimid (3) mit einer Ausbeute von ca. 80%.



Thionylcyanamid (Vorsicht bei der Darstellung – explosionsartige Zersetzung möglich – Schutzschild verwenden!):

Zu 11,2 g (60 mmol) Bis(trimethylsilyl)carbodiimid^[3] tropft man unter Rühren innerhalb von 5–10 min bei $-70^\circ C$ 7,15 g (61 mmol) Thionylchlorid. Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch im Laufe von ca. 45 min auf $0^\circ C$ erwärmen. Nach sofortigem Abdestillieren des Trimethylchlorsilans im Ölumpen-Vakuum wird der Rückstand fraktionierend destilliert. Ausbeute 3,2 g = 60%; $K_p = 23-24^\circ C/4$ Torr, $F_p = -37^\circ C$. Als Destillationsrückstand verbleibt ein brauner, polymerer Festkörper. Tropft man Bis(trimethylsilyl)carbodiimid zu einem großen Überschuß an Thionylchlorid, so bildet sich ebenfalls nur Thionylcyanamid.

Eingegangen am 19. Juni 1967 [Z 534]

[*] Priv.-Doz. Dr. O. J. Scherer, cand. chem. R. Schmitt
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] O. J. Scherer u. P. Hornig, Angew. Chem. 78, 776 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 729 (1966); O. J. Scherer u. R. Schmitt, Z. Naturforsch. 22b, 224 (1967).

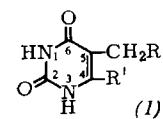
[2] G. C. Demitras, R. A. Kent u. A. G. MacDiarmid, Chem. and Ind. 1964, 1712; W. Sundermeyer, Angew. Chem. 79, 98 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 90 (1967).

[3] Dargestellt nach: L. Birkofe, A. Ritter u. P. Richter, Tetrahedron Letters 1962, 195.

C–C-Kondensationen mit dem Uracilylmethyl-Kation^[1]

Von R. Brossmer [*]

5-Arylmethyl-Derivate des Uracils lassen sich einfach darstellen: Das aus dem leicht zugänglichen 5-Hydroxymethyluracil^[2] mit katalytischer Menge Säure erhältliche Kation reagiert in statu nascendi glatt unter Knüpfung einer C–C-Bindung mit Phenolen und Naphtholen, deren Derivaten und mit Verbindungen, die sich elektrophil substituieren lassen. Es entstehen substituierte 5-Benzyl- oder 5-Naphthylmethyl-uracile (1). Größere Substituenten R' an C-4 des Uracils, z.B. Phenyl, stören die Kondensation nicht. Im Zuckerteil geschützte und freie Nucleoside reagieren analog. Diese Verbindungen waren bisher – wenn überhaupt – nur durch Totalsynthese in mehreren Schritten darstellbar^[4].



R	R'	Ausb. (%) [3]	Fp (°C)
4-Hydroxyphenyl	H	95	330
3-Chlor-4-hydroxyphenyl	H	88	295–296
3-Chlor-6-hydroxyphenyl	H	90	340 (Zers.)
2-Hydroxy-3,5-dimethylphenyl	H	86	300–303
2-Hydroxy-5-formylphenyl	H	75	295–297
4-Hydroxyphenyl	CH ₃	95	310
4-Hydroxyphenyl	C ₆ H ₅	78	150 (Zers.)
4-Hydroxynaphthyl	H	91	298