

Abb. 1. Struktur des $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_2$. Projektion parallel [010]. Genau übereinanderliegende Atome wurden etwas versetzt.

$\text{Re}_2\text{O}_6(\text{OH})_2(\text{OH}_2)$ und $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_2$. Dabei sollte ein Abstand vom Rhenium zu einem endständigen Sauerstoffatom deutlich kleiner sein als zu einer OH-Gruppe oder zu einem H_2O -Molekül. Insgesamt hatten pro Molekül nur zwei endständige Sauerstofflagen (O_6 , O'_6) einen um ca. 20 % größeren Abstand vom oktaedrisch-koordinierten Re, es war daher eine eindeutige Entscheidung zugunsten der Formulierung $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_2$ möglich, die mit dem IR- und ^1H -NMR-Breitlinienspektrum übereinstimmt [6].

Dirheniumdihydratoheptoxid $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_2$ ist eine bemerkenswerte Verbindung: Es ist das erste Aquoxid, in dem koordinativ gebundenes Wasser eindeutig nachgewiesen wurde, und das erste Metallaquoxid mit einer Molekülstruktur im festen Zustand. Ungewöhnlich ist die Struktur des zweikernigen Hydratooxids: ein Rheniatatom ist tetraedrisch, das andere verzerrt oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben, wobei die tetraedrische Gruppe mit der oktaedrischen durch eine gemeinsame Ecke verknüpft ist. Der Re–O–Re-Winkel ist dabei – ein seltener Fall – praktisch 180° . Die leichte Bildung der Verbindung aus Re_2O_7 ist beim Vergleich der beiden Strukturen verständlich. Auch in der Struktur des Re_2O_7 ist die eine Hälfte der Re-Atome tetraedrisch, die andere verzerrt oktaedrisch von O-Atomen mit einer Eckenverknüpfung der beiden Polyederarten umgeben [7]. Die so entstehende Re_2O_9 -Baueneinheit ist aber mit anderen Einheiten verknüpft; Re_2O_7 ist daher im Gegensatz zu molekularem $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_2$ hochpolymer. Im letzteren sind die Moleküle nur durch Wasserstoffbrücken miteinander verbunden, deren Lage noch nicht eindeutig festgelegt werden kann. Möglich sind Wasserstoffbrücken zwischen den Atomen O_6'' und O_5' (vgl. Abb. 1) und eine zweite zwischen O_6'' und O_4'' oder zwischen O_6'' und O_4''' . In konzentrierten wässrigen Lösungen von $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_2$ bleiben die Wasserstoffbrückenbindungen offensichtlich erhalten, darauf ist die hohe Viskosität dieser Lösungen zurückzuführen, ähnlich wie dies bei konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorsäure der Fall ist. In verdünnter Lösung treten tetraedrische ReO_4^- -Ionen auf, im Gaszustand ist $\text{ReO}_3(\text{OH})$ existent [8].

Eingegangen am 17. Januar 1968 [Z 714]

[*] Dipl.-Min. H. Beyer, Prof. Dr. O. Glemser und Dr. B. Krebs
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

[1] Unter Aquoxiden versteht man allgemein Verbindungen der Systeme Oxid/Wasser. Sie werden eingeteilt in Hydroxide, Oxidhydrate, Hydroniumverbindungen und Oxidaquate, vgl. O. Glemser, Angew. Chem. 73, 785 (1961).

[2] G. Brauer u. G. Sleater, Angew. Chem. 78, 336 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 315 (1966).

[3] A. Müller, W. Rittner u. O. Glemser, Naturwissenschaften 53, 261 (1966).

[4] G. Wagner, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1967. Herrn Wagner danken wir für die Herstellung der Verbindungen.

[5] B. Krebs u. A. Müller, Z. Naturforsch. b, im Druck.

[6] Herrn Dr. H. Marsmann danken wir für die Messung des ^1H -NMR-Breitlinienspektrums.

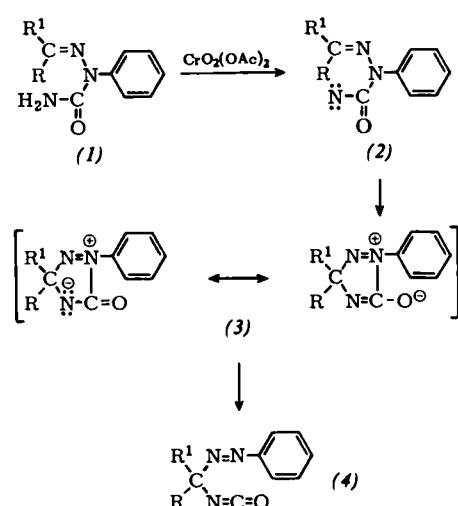
[7] B. Krebs, A. Müller u. H. Beyer, Chem. Commun., im Druck; vgl. B. Krebs, Angew. Chem. 80, 291 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7 (1968), im Druck.

[8] O. Glemser, A. Müller u. H. Schwarzkopf, Z. anorg. allg. Chem. 334, 21 (1964).

Bildung von Phenylazomethylisocyanaten bei der Oxidation von 2-Phenylsemicarbazonen^[1,2]

Von H. Schildknecht und G. Hatzmann^[*]

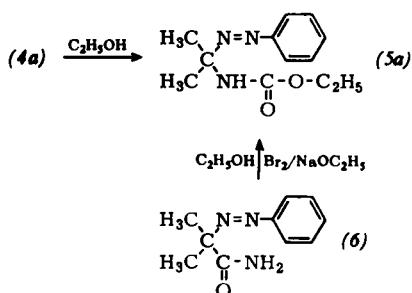
Chromylacetat, $\text{CrO}_2(\text{OAc})_2$ ^[3] reagiert mit Hydrazonen des Typs $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{R}^3$ unter Abspaltung von Stickstoff und Rückbildung der zugrunde liegenden Carbonylverbindung^[4]. Eine andere Reaktion fanden wir dagegen bei der Oxidation von 2-Phenylsemicarbazonen (1)^[5]: Sie werden von Chromylacetat in Chloroform zu Phenylazomethylisocyanaten (4) oxidiert, wobei wahrscheinlich das zunächst gebildete Nitren (2) über einen Fünfring (3) zum Isocyanat umgelagert wird. (4) entsteht auch bei der Oxidation von (1) mit Bleitetraacetat.



	R	R ¹	Kp (°C/Torr)	Ausb. (%)
(4a)	CH ₃	CH ₃	128–30/18	66
(4b)	CH ₃	C ₂ H ₅	80–81/0,2	71
(4c)	(CH ₃) ₂ S		134–35/2 (Fp = 49–51 °C)	30

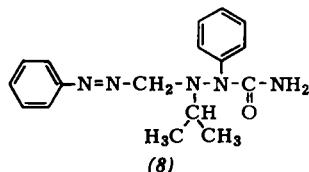
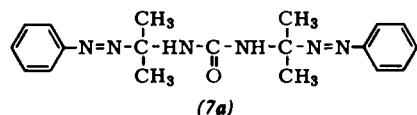
Die Struktur von (4) ergibt sich aus der Elementaranalyse, dem IR-Spektrum [$\nu_{as}(N=C=O) = 2220 \text{ cm}^{-1}$; keine NH-Bande] und aus dem UV-Spektrum [λ_{max} in Cyclohexan für (4a): 268 nm ($\log \epsilon = 4,05$) und 385 nm ($\log \epsilon = 2,18$)], das mit denen der Phenylazomethylacetate^[6] und Phenylazomethylnitrile^[7] weitgehend übereinstimmt.

Die Reduktion von (4) mit Lithiummalanat ergibt unter erneuter Umlagerung wieder das ursprüngliche Semicarbazon. Mit Aminen reagieren die Phenylazomethylisocyanate glatt zu den entsprechenden Harnstoffen. Dagegen verläuft die Addition von Alkoholen nur langsam und erfordert Basenkatalyse. Mit Äthanol reagiert (4a) auf Zusatz von Natriumäthylat zu (5a), $K_p = 128-129 \text{ }^{\circ}\text{C}/0,4 \text{ Torr}$, $F_p = 53-54 \text{ }^{\circ}\text{C}$, λ_{max} (Cyclohexan): 268 nm ($\log \epsilon = 3,95$) und 387 nm ($\log \epsilon = 2,19$), IR: $\nu(NH) = 3350 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu(CO) = 1705 \text{ cm}^{-1}$.



α -Phenylazoisobutyramid (6)^[7] gibt bei der Umsetzung mit Brom und Natriumäthylat in Äthanol ebenfalls (5a), womit dessen Struktur auch durch Synthese gesichert ist.

Die Umsetzung von (4a) in Dioxan/Wasser zu (7a), $F_p = 166-168 \text{ }^{\circ}\text{C}$, IR: $\nu(NH) = 3340 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu(CO) = 1660 \text{ cm}^{-1}$, verläuft ohne Basenkatalyse ebenfalls nur sehr langsam.



(7a) ist nach Analyse, IR- und UV-Spektrum identisch mit der von Whyburn und Bailey^[8] bei der Oxidation von (1a) mit Permanganat erhaltenen und als 1-Isopropyl-1-phenylazomethyl-2-phenylsemicarbazid (8) bezeichneten Verbindung. Die Struktur (8) muß jedoch aufgrund des NMR-

Spektrums, das neben einem Multiplett bei $\tau = 2,20-2,80$ (10 H) nur zwei Singulets bei $\tau = 3,70$ (2 H) und $\tau = 8,26$ (12 H) für zwei NH- und vier CH_3 -Gruppen zeigt, zugunsten von (7a) korrigiert werden. Auch das UV-Spektrum in Äthanol, $\lambda_{max} = 263 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 4,35$) und 396 nm ($\log \epsilon = 2,52$), dessen Extinktionswerte auf zwei Phenylazogruppen hinweisen, ist mit der Struktur (7a) in Einklang.

Oxidation von (1):

Eine Lösung von 0,04 mol Chromylacetat, die durch Umsetzung äquimolarer Mengen Chromtrioxid und Acetanhydrid in 25 ml wasserfreiem CHCl_3 unter Wasserkühlung hergestellt wird (Reaktionszeit etwa 2 Std.), wird unter Eiskühlung zur Lösung von 0,04 mol des Semicarbazons in 100 ml wasserfreiem CHCl_3 getropft. Dann wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 100 ml 10-proz. Na_2SO_3 -Lösung hydrolysiert. Die organische Phase wird nach Waschen mit NaHCO_3 durch Destillation aufgearbeitet.

Die Oxidation von (1) mit Bleitetraacetat wird analog der für die Oxidation von Phenylhydrazen angegebenen Vorschrift^[6] durchgeführt.

Eingegangen am 12. Januar 1968 [Z 710]

[*] Prof. Dr. H. Schildknecht und Dipl.-Chem. G. Hatzmann
Organisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] 2. Mitteilung zur Etardreaktion. – 1. Mitteilung: H. Schildknecht u. W. Föttinger, Liebigs Ann. Chem. 659, 20 (1962).

[2] Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeiten.

[3] H. L. Krauss, Angew. Chem. 70, 502 (1958).

[4] H. Schildknecht u. G. Hatzmann, unveröffentlicht.

[5] R. C. Goodwin u. J. R. Bailey, J. Amer. chem. Soc. 46, 2829 (1924).

[6] D. C. Ifland, L. Salisbury u. W. R. Schaefer, J. Amer. chem. Soc. 83, 747 (1961).

[7] M. C. Ford u. R. A. Rust, J. chem. Soc. (London) 1958, 1297.

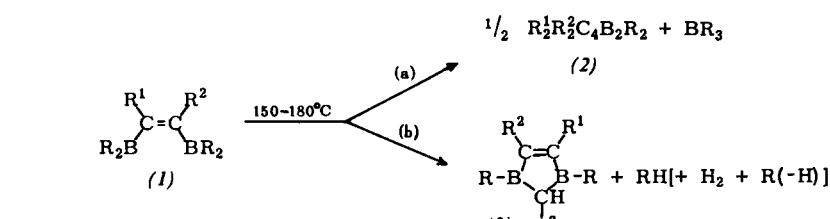
[8] G. T. Whyburn u. J. R. Bailey, J. Amer. chem. Soc. 50, 905 (1928).

Bildung von Bor-Heterocyclen aus vicinal diborylierten cis-Alkenen in der Hitze

Von P. Binger [*]

Beim Erhitzen vicinal diborylierter cis-Alkene (1)^[1] erhält man, ähnlich wie bei der Pyrolyse von Alkyl- und Aralkylboranen^[2], verschiedenartige Bor-Heterocyclen.

In Abhängigkeit von den Alkylsubstituenten am Kohlenstoff (R^1 , R^2) bilden sich aus (1) nach (a) infolge Disproportionierung neben Trialkylboranen peralkylierte 2,3,4,5-Tetracarbahexaborane (2)^[3] oder nach (b) peralkylierte 1,3-Diboracyclopent-4-ene (3) neben Äthan ($R = \text{C}_2\text{H}_5$) oder



R	R ¹	R ²	Temp. (°C)	Zeit (Std.)	Um-satz (%)	Ausb. (%)	(2) K _p (°C/Torr)	(3) Ausb. (%)	K _p (°C/Torr)
CH ₃	CH ₃	CH ₃	150	3	100	95	78/12	—	—
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	160	5	80	55	123/12 [a]	35 (R ³ = CH ₃)	92/12
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	CH ₃	160	5	88	70	59/10 ⁻³ [a]	15 (R ³ = C ₂ H ₅)	68/10 ⁻²
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	160	5	60	1	85/10 ⁻²	90 (R ³ = CH ₃)	99/12

[a] Isomerengemisch.