

Campherchinon (3) vorliegen, sagt die Theorie voraus, daß  $\Delta(n)$  vom Verdrillungswinkel  $\varphi$  praktisch unabhängig ist. [EHT-Resultate für (1):  $\varphi = 0^\circ$  (s-cis),  $\Delta(n) = 1.49$  eV;  $\varphi = 90^\circ$ ,  $\Delta(n) = 1.62$  eV;  $\varphi = 180^\circ$  (s-trans),  $\Delta(n) = 1.48$  eV.] Insbesondere sollte – was überraschend sein mag – die Aufspaltung  $\Delta(n)$  für die s-cis- und die s-trans-Konformation gleich sein. Dieses Ergebnis wird durch die für (1), (2) und (3) gefundenen Werte (Tabelle 1) bestätigt.

2. Im 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutan-1,3-dion (4) findet die „through-bond“-Wechselwirkung zwischen den beiden Linearkombinationen  $n_+$  und  $n_-$  mit den C—C— $\sigma$ -Orbitalen des Cyclobutanrings<sup>[5]</sup> so statt, daß das der irreduziblen Darstellung  $B_{2u}$  von  $D_{2h}$  zugeordnete Orbital um 0.75 eV über dem zu  $B_{3g}$  gehörigen zu liegen kommt (vgl. Abb. 2).

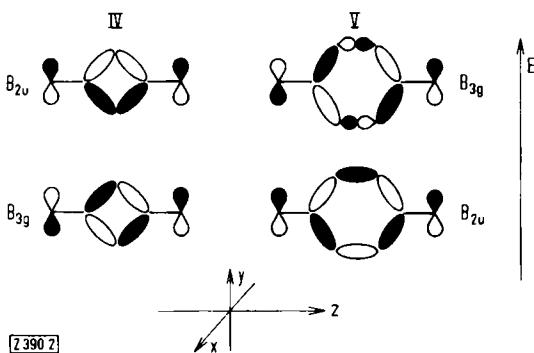
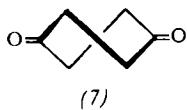


Abb. 2. Schematische Darstellung der Molekülorbitale  $\Psi_+$  und  $\Psi_-$  des Cyclobutan-1,3-dions und des p-Benzochinons, zu denen die Linearkombinationen  $n_+$  und  $n_-$  mit größtem Gewicht beitragen (Symmetrie  $D_{2h}$ ).

3. Berücksichtigt man im Falle des p-Benzochinons (5) die von der Theorie geforderte Aufspaltung derjenigen Molekülorbitale, zu denen  $n_+$  und  $n_-$  am meisten beitragen – wobei hier im Gegensatz zu (4) die Reihenfolge der zu den irreduziblen Darstellungen  $B_{2u}$  und  $B_{3g}$  gehörigen Orbitale vertauscht ist –, so führt dies zu einer Zuordnung der PE-Banden im Photoelektronenspektrum von (5), die sich von der bisherigen Zuordnung unterscheidet<sup>[6]</sup>. Daraus wäre die Sequenz der vier obersten besetzten Molekülorbitale  $n, \pi, n, \pi, \dots$  (nach absteigender Energie geordnet) und nicht  $n, n, \pi, \pi, \dots$  wie ursprünglich vermutet.

4. Im Photoelektronenspektrum des Cyclohexan-1,4-dions (6) kann die Aufspaltung  $\Delta(n)$  nicht eindeutig bestimmt werden. Die der Ionisation der „einsamen“ Elektronenpaare zuzuordnende Bande ist etwas verbreitert und zeigt



in der Gegend des Maximums einen Verlauf, der mit einer Aufspaltung von  $\Delta(n) \approx 0.15$  eV vereinbar ist. Ein so kleiner Wert würde auf das bevorzugte Vorliegen einer Twist-Konformation (7) (Symmetrie  $D_2$ )<sup>[7]</sup> hindeuten.

Eingegangen am 11. März 1971 [Z 390]

[1] 24. Mitteilung über Anwendungen der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit ist Teil des Projekts Nr. SR 2.120.69 des Schweizerischen Nationalfonds. – 23. Mitteilung: P. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinzbach u. H. D. Martin, Helv. Chim. Acta, im Druck.

[2] J. R. Swenson u. R. Hoffmann, Helv. Chim. Acta 53, 2331 (1970).

[3] R. Hoffmann, Accounts Chem. Res. 4, 1 (1971); R. Hoffmann, E. Heilbronner u. R. Gleiter, J. Amer. Chem. Soc. 92, 706 (1970).

[4] T. Koopmans, Physica 1, 104 (1933); W. G. Richards, J. Mass Spectrom. Ion Physics 2, 419 (1969).

[5] L. Salem u. J. S. Wright, J. Chem. Soc. D 1969, 1370; J. Amer. Chem. Soc. 91, 5947 (1969); L. Salem, Chem. Brit. 5, 449 (1969); P. Bischof, E. Haselbach u. E. Heilbronner, Angew. Chem. 82, 952 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 953 (1970); R. Hoffmann u. R. B. Davidson, persönliche Mitteilung.

[6] D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker u. C. R. Brundle: Molecular Photoelectron Spectroscopy. Wiley-Interscience, London 1970.

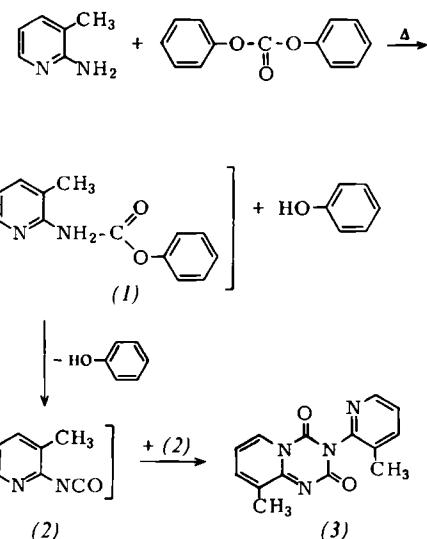
[7] P. Dowd, Th. Dyke u. W. Klemperer, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6327 (1970).

[8] Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. Special Publication No. 11, The Chemical Society, London 1958.

## $\alpha$ -Pyridyl-, $\alpha$ -Pyrimidyl- und Pyrazinylisocyanate

Von Ulrich von Gisycki<sup>[a]</sup>

Isocyanate des Pyridins, Pyrimidins und Pyrazins, deren NCO-Funktion in  $\alpha$ -Stellung steht, sind bisher nicht isoliert worden.  $\alpha$ -Isocyanatopyridin konnte nur als Dimeres erhalten werden<sup>[1]</sup>. Auch das 2-Isocyanato-3-methylpyridin (2) ist nur in seiner dimeren Form (3),  $F_p = 212$  bis  $215^\circ\text{C}$ , beständig. Man erhält (3) mit praktisch quantitativer Ausbeute durch Reaktion des 1-Amino-2-methylpyridins mit Diphenylcarbonat über die Zwischenstufen (1) und (2).



Wie wir fanden, erschweren elektronegative Substituenten diese Dimerisierung, so daß sich entsprechend substituierte  $\alpha$ -Aminopyridine in die monomeren  $\alpha$ -Isocyanate überführen lassen. Diese Reaktion gelingt sehr gut durch Umsetzung der Aminoheterocyclen mit Oxalylchlorid. Sie ist auf Aminopyrimidine und Aminopyrazine übertragbar. Auf diesem Wege sind erstmals die Isocyanate (4) bis (10) dargestellt worden.

Es sind destillierbare, farblose Flüssigkeiten oder Festsubstanzen hoher Reaktivität (Tabelle 1). Im IR-Spektrum liegt die NCO-Bande dieser Isocyanate bei  $2250\text{ cm}^{-1}$ .

Mit Alkoholen erhält man glatt die entsprechenden Urethane (Tabelle 2).

[a] Dr. U. v. Gisycki  
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium,  
Farbenfabriken Bayer AG  
509 Leverkusen

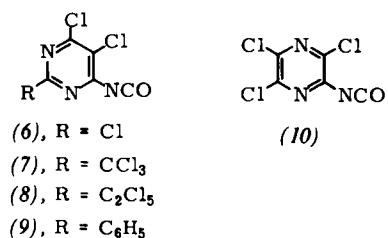
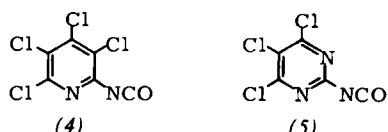


Tabelle 1. Eigenschaften der Isocyanate (4) bis (10).

	Kp (°C/Torr)	bei Raumtemp.	Ausb. (%)
(4)	101–102/0.06	fest	85
(5)	90– 91/0.06	fest	90
(6)	81– 82/0.1	flüssig	90
(7)	115–117/0.1	flüssig	75
(8)	143–144/0.08	fest	72
(9)	147–148/0.1	fest	95
(10)	100/0.07	fest	70

Tabelle 2. Schmelzpunkte der aus den Isocyanaten (4) bis (10) dargestellten Urethane.

Isocyanat	Alkohol	Fp (°C)
(4)	Äthanol	131–132
(5)	Cyclohexanol	144–145
(6)	n-Butanol	106–108
(7)	1,3-Dichlorisopropanol	88– 90
(8)	1,3-Dichlorisopropanol	97– 98
(9)	1,3-Dichlorisopropanol	160–162
(10)	Allylalkohol	80

### Arbeitsvorschrift:

0.1 mol des jeweiligen  $\alpha$ -Aminoheterocyclus wird in wasserfreiem Benzol oder Toluol gelöst und bei Rückflußtemperatur zu einer Mischung von 0.4 bis 0.5 mol Oxalylchlorid und 1 bis 2 mol wasserfreiem Benzol oder Toluol getropft. Man kocht unter Rückfluß, bis die Gasentwicklung beendet ist (2 bis 6 Std.). Nach Filtration (eventuell anfallende kristalline Niederschläge sind die Bisoxamide) und Abdampfen des Lösungsmittels wird im Vakuum destilliert.

Eingegangen am 11. März 1971 [Z 391a]

[1] U. v. Gifycki u. G. Oertel, Angew. Chem. 80, 363 (1968); Angew. Chem. internat. Ed. 7, 381 (1968).

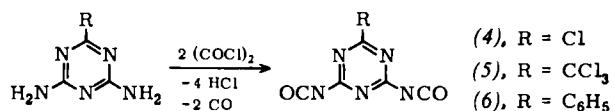
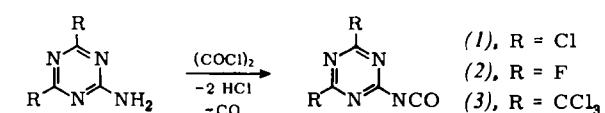
### s-Triazinylisocyanate

Von Ulrich von Gifycki<sup>[\*]</sup>

Aus der Reihe der s-Triazinylisocyanate ist bisher nur ein Vertreter, das 4,6-Dichlor-s-triazinylisocyanat (1) isoliert worden. Es wurde auf einem nicht verallgemeinerungsfähigen Weg aus dem tetrameren Chlorcyan erhalten<sup>[1]</sup>.

[\*] Dr. U. v. Gifycki  
 Wissenschaftliches Hauptlaboratorium,  
 Farbenfabriken Bayer AG  
 509 Leverkusen

Wie wir fanden, lassen sich s-Triazinyl-mono- und -diisocyanate leicht und mit guten Ausbeuten aus den entsprechenden Amino-s-triazinen durch Reaktion mit Oxalylchlorid herstellen.



Die Isocyanate (1) bis (6) sind farblose, feste oder flüssige Substanzen, die sich unzersetzt destillieren lassen und eine sehr hohe Reaktivität besitzen (Tabelle 1). Im IR-Spektrum liegt die NCO-Bande dieser Isocyanate bei 2250 cm<sup>-1</sup>. Die Reaktion verläuft um so besser, je elektronegativer R ist.

Tabelle 1. Eigenschaften der Isocyanate (1) bis (6).

Isocyanat	Kp (°C/Torr)	bei Raumtemp.	Ausb. (%)
(1)	105–106/10–12	fest	93
(2)	147.5/760	flüssig	70
(3)	134–135/0.2–0.3	fest	70
(4)	84–85/0.2	fest	85
(5)	126–127/0.9	flüssig	84
(6)	152–153/0.3	fest	75

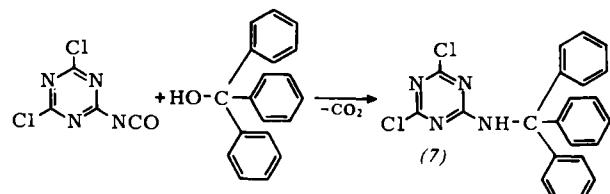
Die Isocyanate (1) bis (6) reagieren mit Alkoholen und Phenolen bei Raumtemperatur glatt zu den Urethanen oder Bisurethanen (Tabelle 2).

Tabelle 2. Schmelzpunkte der aus den Isocyanaten (1) bis (6) dargestellten Urethane.

Isocyanat	Alkohol	Fp (°C)
(1)	1,3-Dichlorisopropanol	124–125
(2)	Phenol	136–137
(3)	n-Butanol	105–108
(4)	Phenol	161–163
(5)	1,3-Dichlorisopropanol	110–114 [a]
(6)	Phenol	Zers. ab 215

[a] Enthält Lösungsmittel (CCl<sub>4</sub>).

Mit Triphenylmethanol erhält man bei 0 bis 20°C die Urethane, die bei höherer Temperatur CO<sub>2</sub> abspalten unter Bildung der tritylierten Amino-s-triazine, z. B. (7), Fp = 191 bis 193°C.



### Arbeitsvorschrift:

Man suspendiert 0.1 mol des fein pulverisierten Amino-s-triazins in einer Mischung von 0.3 bis 0.5 mol Oxalylchlorid pro Aminogruppe und 1 bis 2 mol wasserfreiem Toluol