

matischen Vierkreisdiffraktometer (Hilger-Watts, Typ Y 290; Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung; Graphit-Monochromator) gemessen<sup>[4]</sup> [Elementarzelle:  $a = 1047.9(4)$ ,  $b = 1302.2(1.1)$ ,  $c = 754.5(5)$  pm;  $\beta = 90.31(3)^\circ \approx 1.576(1)$  rad; Raumgruppe  $C_{2h}^5$ -P2<sub>1</sub>/n;  $Z = 4$ ;  $d_{\text{rel}} = 6.31$ ,  $d_{\text{pyk}} = 6.25$  g cm<sup>-3</sup>]. Die Strukturbestimmung mit 1135 unabhängigen Reflexen führte nach dreidimensionalen Fourier-Methoden zu einem vollständigen Strukturmodell (R-Wert 0.062 nach empirischer Absorptionskorrektur)<sup>[2]</sup>. Nach diesem Modell trifft die Hayeksche Formulierung<sup>[3]</sup> nicht zu; vielmehr liegen im Gitter planare Bis(jodomercurio)hydroxomercurio-oxonium-Ionen  $[\text{O}(\text{HgJ})_2\text{HgOH}]^+$  (Abb. 1) und  $\text{ClO}_4^-$ -Ionen vor. Damit ist unseres Wissens erstmals ein einkerniger, in zweiter Sphäre inhomogener Metallo-Komplex aufgefunden worden.

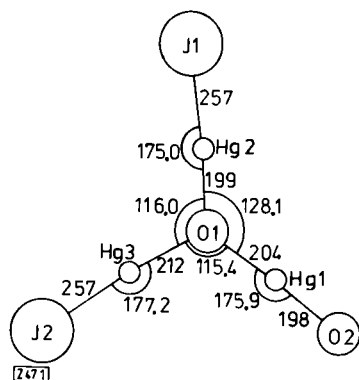


Abb. 1. Struktur des Kations  $[\text{O}(\text{HgJ})_2\text{HgOH}]^+$ ; Atomabstände [pm] und Bindungswinkel  $^\circ$ .

Die Abweichungen des Schweratomgerüsts von  $C_{2v}$ -Symmetrie sind durch verschieden starke zusätzliche Wechselwirkungen zwischen  $\text{ClO}_4^-$ -Ionen und Hg-Atomen des Kations bedingt; intermolekulare, die Symmetrie störende Kontakte bestehen auch zwischen J- und Hg-Atomen.

Der gemittelte Abstand zwischen dreibindigem Sauerstoff und Quecksilber  $\text{R}(\text{O}-\text{Hg}) = 205$  pm stimmt mit den Abständen in  $[\text{O}(\text{HgCl})_3]^+$  ( $\text{R}(\text{O}-\text{Hg}) = 205$  pm)<sup>[5]</sup> überein. Die beiden gleichen Abstände  $\text{R}(\text{Hg}-\text{J}) = 257$  pm sind gegenüber der vergleichbaren gelben Modifikation von  $\text{HgJ}_2$  ( $\text{R}(\text{Hg}-\text{J}) = 261.7$  pm)<sup>[6]</sup> signifikant verkürzt (Effekt der positiven Formalladung am Sauerstoff-Zentralatom). Ähnlich extrem kurze Abstände wie zwischen  $\text{Hg}(1)$  und dem Hydroxysauerstoff  $\text{O}(2)$  ( $\text{R}(\text{Hg}-\text{O}) = 198(3)$  pm; Abb. 1) sind nur von  $\text{Na}_2\text{HgO}_2$  ( $\text{R}(\text{Hg}-\text{O}) = 196$  pm; Standardabweichung nicht angegeben)<sup>[7]</sup> bekannt.

Das Vorliegen einer in so ungewöhnlicher Form an Quecksilber koordinierten Hydroxygruppe, deren Proton sich röntgenographisch nicht lokalisieren läßt, und die Ausbildung einer schwachen H-Brückenbindung zu einem  $\text{ClO}_4^-$ -Ion konnten schwingungsspektrometrisch gesichert werden. Im isotypen, analog darstellbaren Tetrafluoroborat  $[\text{O}(\text{HgJ})_2\text{HgOH}]\text{BF}_4$  ist diese H-Brücke zwischen dem komplexen Kation und dem Anion nach Aussage der sich sonst völlig entsprechenden Schwingungsspektren noch schwächer.

Eingegangen am 8. März 1974 [Z 47]

CAS-Registry-Nummern:  
 $[\text{O}(\text{HgJ})_2\text{HgOH}]\text{ClO}_4$ : 52165-26-1.

[1] D. Breiting u. K. Köhler, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 8, 957 (1972).

[2] K. Köhler, Dissertation, Universität Erlangen 1973.

[3] E. Hayek, Z. Anorg. Allg. Chem. 223, 382 (1935).

[4] Herrn Dr. G. Liehr danken wir für die Messungen.

[5] K. Aurivillius, Ark. Kemi 22, 517, 534 (1964).

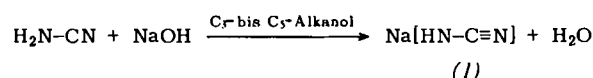
[6] G. A. Jeffrey u. M. Vasse, Inorg. Chem. 6, 396 (1967).

[7] R. Hoppe u. H. J. Röhrborn, Z. Anorg. Allg. Chem. 329, 110 (1964).

## Besseres Darstellungsverfahren für Mononatrium-cyanamid

Von Stefan Weiss und Helmut Krommer<sup>[\*]</sup>

Mononatrium-cyanamid (Natrium-hydrogencyanamid) (1) – von Interesse als Ausgangsstoff für Synthesen – ist nach einem fast hundert Jahre alten Verfahren durch Umsetzung von Cyanamid mit Natriumäthanolat in wasserfreiem Äthanol zugänglich<sup>[1]</sup>. Auf der Suche nach einem technisch brauchbaren Herstellungsweg haben wir gefunden, daß Cyanamid mit Natriumhydroxid in alkoholischer Suspension bei Raumtemperatur glatt unter ausschließlicher Bildung von (1) reagiert, wenn man als Reaktionsmedium aliphatische Alkohole mit drei bis fünf C-Atomen verwendet<sup>[2]</sup>. Wichtig ist, daß dieses Verfahren reines Mononatrium-cyanamid in quantitativer Ausbeute ergibt.



### Arbeitsvorschrift:

Zur Lösung von 84.1 g (2.00 mol) Cyanamid in 500 ml Isopropanol gibt man unter heftigem Rühren 80.0 g (2.00 mol) feingepulvertes Natriumhydroxid, wobei die Temperatur durch Kühlen auf 25°C gehalten wird. Nach ca. 3 h läßt sich durch Filtration und Vakuumtrocknung (40–50°C) ein farbloses, lockeres, feuchtigkeitsempfindliches Pulver isolieren: 127 g (99%) reines (1), charakterisiert durch Elementaranalyse und argentometrische Cyanamid-Bestimmung.

Eingegangen am 16. April 1974 [Z 49]

[\*] Dr. S. Weiss und H. Krommer  
 Forschungsabteilung  
 Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke AG  
 8223 Trostberg, Postfach 1150/1160

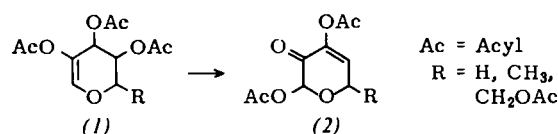
[1] E. Drechsel, J. Prakt. Chem. (2) 11, 311 (1875).

[2] Dt. Pat.-Anm. P 23 58 903.9, 27. November 1973.

## Ergiebige Synthese von Zucker-3,2-enolen<sup>[1]</sup> aus 2-Hydroxyglykalen und ihre Umwandlung in γ-Pyrone

Von Eleonore Fischer und Frieder W. Lichtenhaler<sup>[\*]</sup>

Obwohl schon früh<sup>[2]</sup> als hypothetische Zwischenstufen der lange bekannten Umwandlungen acylierter Aldos-2-ulosen in Kojisäure-Derivate<sup>[3]</sup> formuliert, sind Zucker-3,2-enolone<sup>[1]</sup> des Typs (2) bislang nur von Hexosen in Form der 1-O-Methyl-Verbindungen erhalten worden<sup>[4]</sup>, und zwar jeweils durch Oxidation schwierig zugänglicher, partiell acylierter Hexoside und anschließende β-Eliminierung. Wir beschreiben hier eine ergiebige Synthese 1-acylierter 3,2-Enolone aus 2-Hydroxyglykal-Estern (1) → (2), die auf Hexosen, Desoxy-hexosen und Pentosen anwendbar ist und über 1-Halogen-Derivate auch die 1-Alkoxy-Verbindungen auf einfache Weise zugänglich macht.



Die bei Addition von Chlor<sup>[5]</sup> an die Perbenzoyl-2-hydroxyglykale (3a)–(3c) primär gebildeten, nur bei niedriger Tempera-

[\*] Dipl.-Chem. E. Fischer und Prof. Dr. F. W. Lichtenhaler  
 Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
 61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2