

matischen Vierkreisdiffraktometer (Hilger-Watts, Typ Y 290; Mo_K α -Strahlung; Graphit-Monochromator) gemessen^[4] [Elementarzelle: $a = 1047.9(4)$, $b = 1302.2(1.1)$, $c = 754.5(5)$ pm; $\beta = 90.31(3)^\circ \cong 1.576(1)$ rad; Raumgruppe C_{2h}⁵-P2₁/n; Z = 4; $d_{\text{ref}} = 6.31$, $d_{\text{pyk}} = 6.25$ g cm⁻³]. Die Strukturbestimmung mit 1135 unabhängigen Reflexen führte nach dreidimensionalen Fourier-Methoden zu einem vollständigen Strukturmodell (R-Wert 0.062 nach empirischer Absorptionskorrektur)^[2]. Nach diesem Modell trifft die Hayeksche Formulierung^[3] nicht zu; vielmehr liegen im Gitter planare Bis(jodomercurio)hydroxo-mercurio-oxonium-Ionen $[\text{O}(\text{HgJ})_2\text{HgOH}]^+$ (Abb. 1) und ClO₄⁻-Ionen vor. Damit ist unseres Wissens erstmals ein einkerniger, in zweiter Sphäre inhomogener Metallo-Komplex aufgefunden worden.

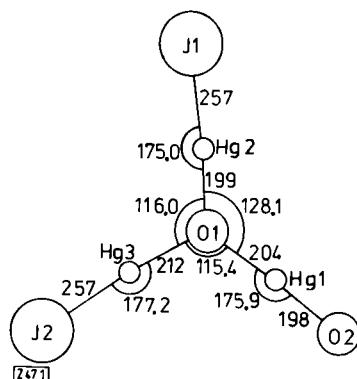


Abb. 1. Struktur des Kations $[O(HgJ)_2HgOH]^+$; Atomabstände [pm] und Bindungswinkel [$^\circ$].

Die Abweichungen des Schweratomgerüsts von C_{2v} -Symmetrie sind durch verschiedene starke zusätzliche Wechselwirkungen zwischen 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 $R(O-Hg) = 205 \text{ pm}$ stimmt mit den Abständen in $[O(HgCl)_3]^+$ ($R(O-Hg) = 205 \text{ pm}$)^[5] überein. Die beiden gleichen Abstände $R(Hg-J) = 257 \text{ pm}$ sind gegenüber der vergleichbaren gelben Modifikation von HgJ_2 ($R(Hg-J) = 261.7 \text{ pm}$)^[6] signifikant verkürzt (Effekt der positiven Formalladung am Sauerstoff-Zentralatom). Ähnlich extrem kurze Abstände wie zwischen Hg(1) und dem Hydroxysauerstoff O(2) ($R(Hg-O) = 198(3) \text{ pm}$; Abb. 1) sind nur von Na_2HgO_2 ($R(Hg-O) = 196 \text{ pm}$; Standardabweichung nicht angegeben)^[7] 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 ClO_4^- -Ion konnten schwingungsspektrometrisch gesichert werden. Im isotopen, 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]

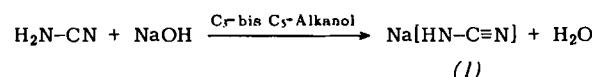
CAS-Registry-Nummern:
[O(HgJ),HgOH]ClO₄: 52165-26-1.

- [1] D. Breitinger 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. Vassie, 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^[*]

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^[1]. 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^[2]. 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 Kühlung 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
8222 Taufkirchen, Postfach 1150/1160

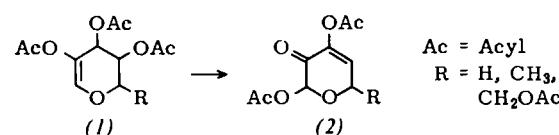
[1] E. Drachert, J. Prakt. Chem. (2) 11, 311 (1875).

[2] Dt. Pat. Anm. B. 23, 58, 003, 9, 27. November 1873.

Ergiebige Synthese von Zucker-3,2-enolen^[1] aus 2-Hydroxyglykalen und ihre Umwandlung in γ -Pyrone

Von Eleonore Fischer und Frieder W. Lichtenhaller^[1]

Obwohl schon früh^[2] als hypothetische Zwischenstufen der lange bekannten Umwandlungen acylierter Aldos-2-ulosen in Kojisäure-Derivate^[3] formuliert, sind Zucker-3,2-enolone^[1] des Typs (2) bislang nur von Hexosen in Form der 1-O-Methyl-Verbindungen erhalten worden^[4], 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) \rightarrow (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^[5] an die Perbenzoyl-2-hydroxyglykale (3a)–(3c) primär gebildeten, nur bei niedriger Tempera-

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