

er der Spur des N₂-Photolyselasers folgt. Das durch das zum Abfragezeitpunkt noch vorhandene Photoproduct erzeugte Ramanlicht wird über einen Doppelgitterspektrographen (Corderg UF 76) zerlegt und nach Verstärkung in einem Bildwandler (EMI 9912), der während des „Photoblitzes“ dunkelgesteuert wird^[3], mit einem optischen Vielkanalanalysator (PAR 1205) registriert. Die Spektren können unmittelbar ausgeschrieben oder zur weiteren Verarbeitung (z. B. Differenzbildung) an einen Rechner weitergeleitet werden.

Das Raman-Spektrum des Transienten aus (1) in CCl₄ (300 K) wurde im Zeitbereich 0.2 μs (apparative Grenze) bis 100 ms nachgewiesen. Abbildung 1a zeigt das Spektrum, das man erhält, wenn der Abfragelaser (Farbstofflaser) 4.5 μs nach dem N₂-Photolyselaser gezündet wird; es enthält Beiträge vom Photoproduct, von der nicht umgesetzten Ausgangsverbindung und vom Lösungsmittel. Abbildung 1b zeigt das anschließend ohne Photolyselaser registrierte Spektrum; es entspricht bis auf die breite CCl₄-Lösungsmittelbande bei 1539 cm⁻¹ dem von (1). Abbildung 1c schließlich zeigt das Differenzspektrum, d. h. das Raman-Spektrum des photochemisch erzeugten Transienten in der Form, wie er 4.5 μs nach dem Photolyseblitz vorliegt.

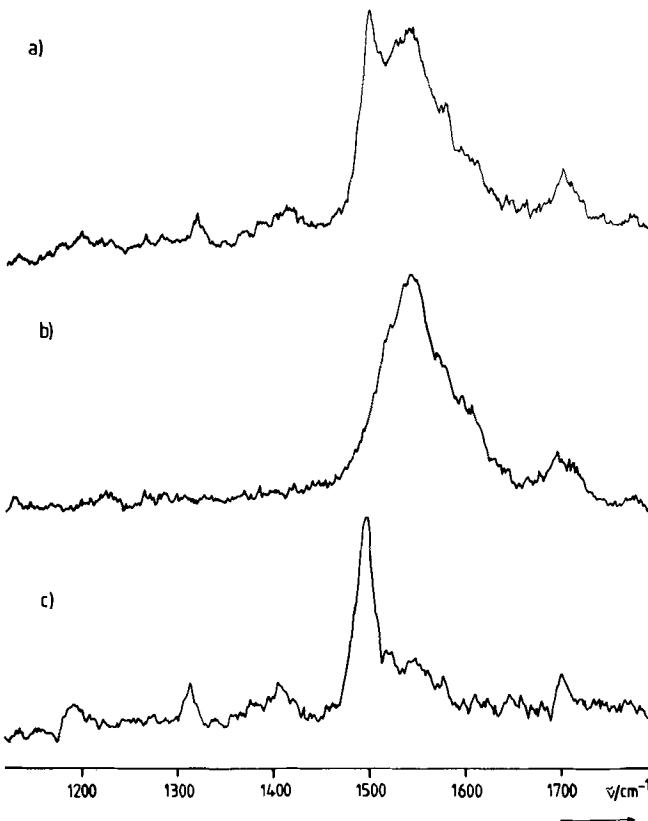


Abb. 1. Raman-Spektren einer 10⁻² M-Lösung von (1) in CCl₄: a) Abfragelaser ($\tilde{\nu}_t = 20576 \text{ cm}^{-1}$) 4.5 μs gegenüber dem Photolyselaser verzögert; b) ohne Photolyselaser; c) Differenzspektrum, das das Photoproduct charakterisiert.

Von den Banden im Spektrum von (1) in CCl₄ ordnen wir die bei 1680 cm⁻¹ der C=O-Streckschwingung, die bei 1570 cm⁻¹ der nichtaromatischen C=C-Streckschwingung zu; die Banden bei 1600, 1296, 1260 und 1170 cm⁻¹ sind für den Benzoyl-Teil charakteristisch. Nimmt man das Differenz-IR-Spektrum eines belichteten KBr-Preßlings gegen einen unbelichteten auf^[4], so beobachtet man neue Banden bei 1638 cm⁻¹ [$\nu(\text{C=O})$] sowie bei 1610, 1520, 1490, 1380 und 1284 cm⁻¹ (Abklingdauer ≈ 2 h). Diese Banden ordnen wir dem Radikal (2) zu, da nach Modellrechnungen dessen Bindungsverhältnisse denjenigen eines substituierten Naphthalins ähnlich sind. Insbesondere entspricht die Reduzierung der

C=O-Streckschwingungsfrequenz der kleineren π-Bindungsordnung dieser Bindung im Radikal. Im Raman-Spektrum des Photoproducts in CCl₄ (Abb. 1c) dagegen zeigt sich bei keiner der dem Radikal zugeordneten Frequenzen eine stärkere Bande. Man beobachtet die stärkste Linie bei 1495 cm⁻¹, weitere bei 1190, 1320, 1400, 1575 und 1700 cm⁻¹. Wir schließen daraus, daß in KBr bzw. CCl₄ zwei verschiedene Photoproducte dominieren. Mit der Zuordnung von Zweegers^[2] als Kation (3) vereinbar wäre eine gegenüber (1) erhöhte C=O-Frequenz (1700 cm⁻¹), weil die Modellrechnung eine höhere π-Bindungsordnung ergibt. Die hohe Intensität der Linie bei 1495 cm⁻¹ können wir noch nicht erklären; ob sie durch einen Resonanzeffekt zustandekommt, wird zur Zeit untersucht.

Eingegangen am 9. Februar 1979 [Z 187]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 17735-13-6 / (2): 23390-09-2 / (3): 69707-05-7.

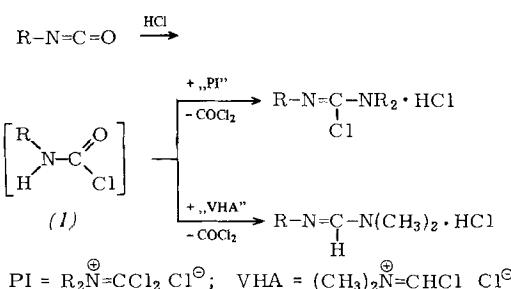
- [1] F. Feichtmayr, G. Scheibe, Z. Naturforsch. B 13, 51 (1958); G. Scheibe, Chem. Ing. Tech. 31, 321 (1959); G. Scheibe, F. Feichtmayr, J. Phys. Chem. 66, 2449 (1962).
- [2] F. P. A. Zweegers, Dissertation, Universität Leiden 1978.
- [3] F. Dörr, W. Hub, S. Schneider, J. R. Taylor, EMI Appl. Note: Application of a negative H.V.-square wave generator for gating image intensifier tubes.
- [4] W. Hub, Dissertation, Technische Universität München 1979.

N²-(Trichlorvinyl)amidine – neue 1,3-biselektrophile Reagentien^[**]

Von Didier Van Broeck, Zdenek Janousek, Robert Merényi und Heinz Günther Viehe^[†]

Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

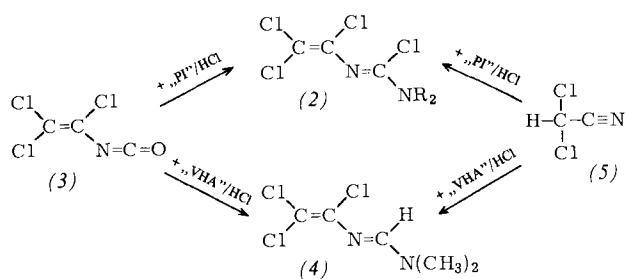
Isocyanate und Vinylisocyanate verhalten sich gegenüber stark elektrophilen Iminiumsalzen in Gegenwart von Chlorwasserstoff wie maskierte primäre Amine bzw. Vinylamine. Die intermediär gebildeten instabilen Carbamoylchloride (1) werden von Phosgeniminiumchlorid [Dialkyl(dichlormethylen)ammoniumchlorid] (PI)^[11] oder vom Vilsmeier-Haack-Arnold-Reagens (VHA)^[12] elektrophil angegriffen und spalten Phosgen ab.



So reagiert Trichlorvinylisocyanat (3) glatt sowohl mit PI/HCl als auch mit VHA/HCl zu den neuen N²-(Trichlorvinyl)chloroformamidinen (2) bzw. zu N¹,N¹-Dimethyl-N²-(Trichlorvinyl)formamidin (4). Ein nützlicher alternativer Weg zu (2) und (4) geht von Dichloracetonitril (5) aus^[3].

[†] Prof. Dr. H. G. Viehe, Lic. Chim. D. Van Broeck, Dr. Z. Janousek, Dipl.-Ing. R. Merényi
Laboratoire de Chimie Organique, Université de Louvain
Place Louis Pasteur 1, B-1348 Louvain-La-Neuve (Belgien)

[**] Phosgeniminium-Chemie, 25. Mitteilung. – 24. Mitteilung: B. Stelander, J. P. Declercq, M. Van Meerssche, G. Germain, H. G. Viehe, Bull. Soc. Chim. Belg. 86, 291 (1977).



Wie Trichlorvinylisocyanat^[4] sind (2) und (4) wertvolle 1,3-biselektrophile Reagenzien speziell für Heterocyclisierungen. Beispielsweise setzt sich (2a) ($R=CH_3$) mit Benzamidin in 80% Ausbeute zum substituierten Triazin (6) um, und (4) ergibt mit *m*-Methoxyanilin das Chinazolin (7) (50%) und mit Hydrazinhydrat das Triazol (8) (55%). In Tabelle 1 sind einige physikalische Daten zusammengestellt.

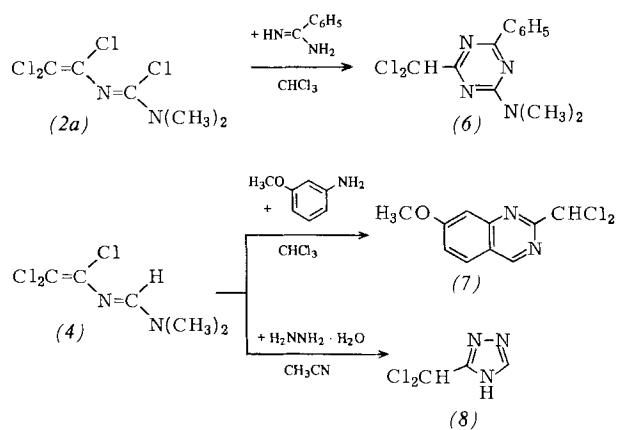


Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen (2a), (4), (4)·HCl, (6)·HCl, (7) und (8).

(2a), $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 3.2$ (s); $^{13}\text{C-NMR}$ ($CDCl_3$): 39.5 (q, $J = 139.9$ Hz), 107.1 (s, $=CCl_2$), 132.7 (s, $=CCl$), 144.6 (s, $N=CCIN$); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 1630, 1600\text{ cm}^{-1}$; MS: $m/e = 234, 236, 238$ (M^+ , vier Cl-Atome), 199, 201 ($M^+ - Cl$)
(4), $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 3.05$ (s, 6H), 7.65 (s, 1H); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2925, 1635, 1595, 1365, 1100, 945, 880\text{ cm}^{-1}$; MS: $m/e = 200, 202$ (M^+ , drei Cl-Atome), 165, 167 ($M^+ - Cl$)
(4)·HCl, $F_p = 121^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CF_3COOD): $\delta = 3.4, 3.6$ (d, 6H), 8.2 (s, 1H), 11.2 (s, 1H)
(6)·HCl, $F_p = 142-143^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 3.45$ (s, 6H), 7.4 (m, 3 arom. H), 7.85 (s, 1H), 8.5 (m, 2 arom. H), 12.1 (s, 1H)
(7), $F_p = 170-171^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 3.95$ (s, 3H), 6.75 (s, 1H), 7.2 (m, 2 arom. H), 7.6, 7.75 (d, 1 arom. H, $J = 9$ Hz), 9.15 (s, 1 arom. H)
(8), $F_p = 166-167^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ ($[D_6]-\text{Aceton}$): $\delta = 7.25$ (s, 1H), 8.6 (s, 1H), 12 (s, br., 1H)

Arbeitsvorschriften

(2a) aus (3): In eine unter Rückfluß siedende Suspension von 0.012 mol PI, $R=CH_3$, und 0.01 mol (3) in 60 ml wasserfreiem $CHCl_3$ wird langsam trockenes HCl eingeleitet, bis sich alles PI gelöst hat. Der Rückstand nach Abdampfen des Lösungsmittels wird im Kugelrohr bei 85–90°C/0.01 Torr destilliert; man erhält 2.03 g (86%) (2a) als farbloses Öl. – Ähnlich werden mit PI, $R=C_2H_5$ bzw. $NR_2=\text{Pyrrolidino}$, 93% (2b) bzw. 90% (2c) erhalten. – (2a) aus (5): Eine Suspension von 0.04 mol (5) und 0.045 mol PI, $R=CH_3$, in 100 ml wasserfreiem $CHCl_3$ wird in Gegenwart von gasförmigem HCl unter Rückfluß erhitzt, bis sich alles PI gelöst hat; Aufarbeitung siehe oben, Ausbeute 88%.

(4) aus (3): 0.01 mol (3) in 20 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 werden unter Rühren bei 0°C zu einer Lösung von 0.01 mol

VHA in 40 ml des gleichen Lösungsmittels gegeben, während langsam trockenes HCl (etwa 1 h bei 0°C) eingeleitet wird. Die Lösung wird 30 min unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand zweimal mit Ether gewaschen. Man versetzt das erhaltene gelbe Pulver mit konz. K_2CO_3 -Lösung und extrahiert mit CH_2Cl_2 . Nach Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels verbleibt (4) als weißes Pulver, Ausbeute 65–75%. – Hydrochlorid von (4) aus (5): Eine Lösung von 0.03 mol (5) in 50 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 wird in eine Lösung von 0.03 mol VHA in 80 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 getropft, das mit trockenem HCl-Gas gesättigt ist. Man kühl auf –20°C, läßt nach 2 h auf Raumtemperatur kommen und zieht das Lösungsmittel teilweise im Rotationsverdampfer ab; Ausbeute 60–65% gelbliche Nadeln.

Eingegangen am 30. Januar 1979 [Z 181]

[1] Übersicht: Z. Janousek, H. G. Viehe in H. Böhme, H. G. Viehe: Iminium Salts in Organic Chemistry. Wiley-Interscience, New York 1976.

[2] Übersicht: C. Jutz in [1], dort S. 225.

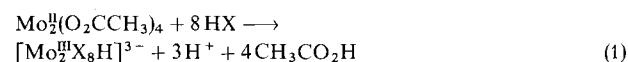
[3] Derartige Reaktionen von Nitrilen sind bekannt: B. Stelander, H. G. Viehe, Angew. Chem. 89, 182 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 189 (1977); J. Liebscher, H. Hartmann, Collect. Czech. Chem. Commun. 41, 1565 (1976).

[4] J. Perronet, A. Teché, J. Chem. Res. (S) 1978, 43.

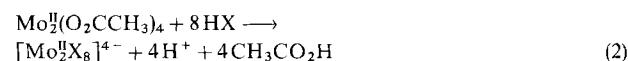
Röntgenographischer Beweis der oxidativen Addition an eine Metall-Metall-Vierfachbindung durch vollständige Strukturanalyse von $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]^{3-}$ [**]

Von Avi Bino und F. Albert Cotton^[*]

Das Anion $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]^{3-}$ wurde bereits vor zehn Jahren hergestellt; die Anwesenheit des Wasserstoffs wurde damals aber nicht erkannt^[1]. 1973 wurde das Brom-Analogon gefunden^[2]. Das koordinierte Wasserstoffatom konnte 1976 durch Kombination chemischer Beobachtungen, Isotopenmarkierungsexperimente und IR-Spektren nachgewiesen werden^[3]. Demnach entstehen diese Ionen gemäß Gl. (1):



Diese Reaktion scheint quantitativ zu verlaufen, wenn sie a) bei oder oberhalb 60°C und b) unter Sauerstoffausschluß durchgeführt wird. Bei 0°C findet eine einfache metathetische Reaktion statt^[4]:



Reaktion (1) ist das erste eindeutige Beispiel für die oxidative Addition an eine wohldefinierte M-M-Mehrfachbindung.

Anionen des Typs $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]^{3-}$ haben wertvolle chemische Eigenschaften^[5], waren bisher jedoch in zweifacher Hinsicht nicht vollständig charakterisiert: Es fehlte ein direkter Strukturbeweis für das Brückensauerstoffatom, und die Gestalt des Anions – falls man ihm nicht eine D_{3h} -Symmetrie mit Fehlordnung zuschreibt – war unbekannt.

Wir fanden jetzt, daß unter geringfügig veränderten Reaktionsbedingungen und mit anderen als Alkalimetall-Kationen leicht eine große Vielfalt gut kristallisierender Salze mit den Anionen $[\text{Mo}_2\text{X}_8\text{H}]^{3-}$ erhalten werden kann. Bei einem dieser

[*] Prof. Dr. F. A. Cotton, Dr. A. Bino

Department of Chemistry, Texas A&M University
College Station, Texas 77843 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Robert A. Welch Foundation unterstützt (Grant No. A-494).