

Preliminary communication

Reaktionen von Chlorisocyanat mit Organometallchloriden

H. LEIMEISTER und K. DEHNICKE

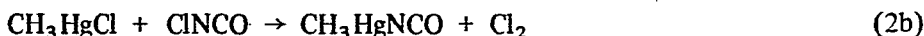
Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn (Deutschland)

(Eingegangen den 25. Juni 1971)

Verbindungen mit elektropositivem Chlor vom Typ CIX, wie ClF, Cl₂O, ClN₃, ClONO₂ reagieren mit Metallchloriden nach dem Modell von Gleichung (1):



Hierbei entstehen definierte Fluoridchloride¹, Oxidchloride², Azidchloride³ und Nitrate⁴ bzw. Halogenidnitrate⁵. Die Struktur analogie zwischen Chlorazid und Chlorisocyanat, Moleküle, für die nach Mikrowellenspektrum (ClN₃)⁶, Elektronenbeugungsmessungen (ClNCO)⁷ und Schwingungsspektren⁸ eine gewinkelte Struktur (Symmetry C_s) nachgewiesen ist, liess auch ein zum Chlorazid ähnliches Reaktionsverhalten³ erwarten. Wir fanden, dass sich einige Organometallchloride mit Chlorisocyanat gemäss Gleichung (2) umsetzen, wenn man die Komponenten bei -78° in Pentan vereinigt und anschliessend langsam auf Raumtemperatur anwärmt:



Der Ablauf dieser Reaktionen weist auf einen deutlich ausgeprägten elektropositiven Charakter des Chlors im ClNCO-Molekül hin, womit sich ähnliche Synthesemöglichkeiten wie mit ClN₃ eröffnen³. Allerdings beobachten wir eine gegenüber ClN₃ deutlich abgeschwächte Reaktionsfreudigkeit des ClNCO, was wahrscheinlich mit dem grösseren ClNC-Bindungswinkel von 118° 12' (ClN₃ : 108° 40')^{6,7} zusammenhängt, wodurch die Bildung eines primären Addukts⁹ mit dem organometallischen Acceptor-molekül erschwert wird. Reaktion (2) lässt sich auch auf die trimere Form des ClNCO übertragen, wobei die Cl-Atome des (ClNCO)₃ schrittweise substituierbar sind.

Das IR-Spektrum des nach (2a) erhaltenen Trimethylsilylisocyanats ist mit Literaturangaben identisch⁹.

Methylquecksilberisocyanat ist bisher nicht beschrieben. Die Verbindung bildet farblose, sehr flüchtige, ausserordentlich unangenehm riechende Kristalle, die sich in Benzol monomer lösen (gef. 259 ber. 257.6). Nach dem Schwingungsspektrum (s. Tabelle 1) kommt CH₃HgNCO eine dem CH₃HgN₃ analoge Struktur zu (Symmetrie C_s)¹⁰. Demgegenüber weisen

TABELLE 1

SCHWINGUNGSSPEKTRUM DES CH_3HgNCO (Symmetrie C_s)

Klasse	Schwingungstyp	IR		Raman	
		cm^{-1}	Intensität ^a	cm^{-1}	Intensität
				80	m
A'	$\delta(\text{CHgN})$			160	sst
A', A''	$\delta, \gamma(\text{HgNC})$			180	ss
A'	$\nu(\text{HgN})$	362	st	356	m
A'	$\nu(\text{HgC})$	565	m	573	sst
A''	$\gamma(\text{NCO})$	610	m	610	ss
A'	$\delta(\text{NCO})$	625	m	635	ss
A''	$\rho(\text{CH}_3)$	780	sst		
A'	$\nu_s(\text{NCO})$	1195	m		
A'	$\delta_s(\text{CH}_3)$			1213	st
A'	$\nu_s(\text{NCO})$	1285	m		
A''	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$			1358	m
A'	$\nu_{as}(\text{NCO})$	2180	sst	2181	ss
A''	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2910	m	2912	ss
A'	$\nu_s(\text{CH}_3)$			2930	m

^a ss = sehrschwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark.

die mit den Isocyanaten isoelektronischen Organoquecksilberfulminate gestreckte Struktur für die Baugruppe $\text{R}-\text{Hg}-\text{CNO}$ auf¹¹: Charakteristisches Kennzeichen für die Winkelung am N-Atom ist u.a. die Aufspaltung der NCO-Deformationsschwingung in zwei Komponenten (A', A''), die mit 625 und 610 cm^{-1} der Aufspaltung der N_3 -Deformation des CH_3HgN_3 entspricht (660, 641 cm^{-1}). Die symmetrische NCO-Valenzschwingung ist als Folge von Fermi-Resonanz mit der NCO-Deformationsschwingung ($2 \times 625 \text{ cm}^{-1}$) in zwei Komponenten aufgespalten. Die Frequenzlagen von $\nu_s(\text{NCO})$ und $\nu_{as}(\text{NCO})$ weisen gegenüber anderen Organometallisocyanaten¹² keine Besonderheiten auf. Interesse verdient hingegen die Lage der Hg-N-Valenzschwingung, die mit 359 cm^{-1} (Mittelwert aus IR- und Raman-Spektrum) deutlich langwelliger ist als im CH_3HgN_3 (392 cm^{-1}). Demgegenüber tritt die $\nu(\text{Hg}-\text{C})$ mit 569 cm^{-1} im Vergleich zum CH_3HgN_3 mit 552 cm^{-1} entsprechend kurzwelliger auf, was mit einer stärkeren Polarisierung der Hg-N-Bindung⁹ im CH_3HgNCO zusammenhängen kann.

LITERATUR

- 1 K. Dehnicke und J. Weidlein, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 1087.
- 2 K. Dehnicke, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 22.
- 3 K. Dehnicke, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 253.
- 4 M. Schmeisser und K. Brändle, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 390.
- 5 K. Dehnicke, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 280.
- 6 R.L. Cook und M.C.L. Gerry, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 2525.
- 7 H. Oberhammer, *Z. Naturforsch.*, A, 26 (1971) 280.
- 8 E. Nachbaur und W. Gottardi, *Monatsh. Chem.*, 97 (1970) 115;
H.H. Eysel und E. Nachbaur, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 381 (1971) 71.
- 9 H. Bürger, *Monatsh. Chem.*, 96 (1965) 1710.
- 10 K. Dehnicke und D. Seybold, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 227.
- 11 W. Beck und E. Schuierer, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 55.
- 12 J.S. Thayer und R. West, *Advan. Organometall. Chem.*, 5 (1967) 169.