

[5] H. Quast u. E. Schmitt, *Angew. Chem.* 81, 429 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, Heft 6 (1969).

[6] R. Ohme u. P. Dolge, *Angew. Chem.* 77, 919 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 883 (1965); A. Heesing u. K. Hoppe, *Chem. Ber.* 100, 3649 (1967); A. Heesing u. H. Schulze, *Angew. Chem.* 79, 688 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 704 (1967).

[6a] Kürzlich gelang der Nachweis dieser Zwischenstufen: R. Ohme u. H. Preuschhof, *Liebigs Ann. Chem.* 721, 25 (1969).

[7] A. Heesing u. U. Wernicke, *Z. Naturforsch.* 20b, 1165 (1965); A. Heesing u. H. Schulze, *ibid.* 20b, 536 (1965); A. Heesing u. G. Maleck, *Tetrahedron Letters* 1967, 3851.

[8] Aus Di-tert.-butylcarbodiimid und tert.-Butylammonium-perchlorat durch Erhitzen in Äthanol erhaltenes (1) · HClO₄ (Ausb. 69–77%, Fp = 170–171 °C) wurde mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran in (1) übergeführt (Ausb. 86%, Kp = 93 bis 94 °C/11 Torr, n_D²⁰ = 1.440).

[9] Vgl. E. Schmitt u. K. Schinkowski, *Chem. Ber.* 97, 49 (1964), und [6a].

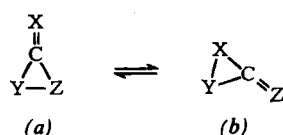
[10] D. Wurmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck u. H. A. Staab, *Liebigs Ann. Chem.* 708, 36 (1967); A. Rieker u. H. Kessler, *Tetrahedron* 23, 3723 (1967); H. Kessler, *Tetrahedron Letters* 1968, 2041.

[11] N. J. Turro, P. A. Leermakers, H. R. Wilson, D. C. Neckers, G. W. Byers u. G. F. Vesley, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 2613 (1965); D. C. Zecher u. R. West, *ibid.* 89, 153 (1967); J. P. Freeman u. W. H. Graham, *ibid.* 89, 1761 (1967), dort weitere Literatur.

Die reversible Valenzisomerisierung von Diaziridinimininen

Von H. Quast und Edeltraud Schmitt[*]

Die an mehreren Beispielen^[1] beobachtete reversible thermische Isomerisierung des Methylencyclopropan-Systems (1a) ⇌ (1b) wurde wegen ihrer theoretisch interessanten Diradikalzwischenstufen hinsichtlich Kinetik^[2] und Stereochemie^[3] eingehend untersucht. Eine analoge, irreversible Umlagerung in der heterocyclischen Reihe wurde als Teilschritt (2a) → (2b) der komplexen Reaktion des *cis*-3-Chlor-3-methyl-1,2-diphenylaziridins mit Kalium-tert.-butanolat



	X	Y	Z
(1)	CR ₂	CR ₂	CR ₂
(2)	CH ₂	CHC ₆ H ₅	N-C ₆ H ₅
(3)	CH ₂	CH ₂	N-C ₂ H ₅
(4)	O	CR ₂	N-R
(5)	CR ₂	CR ₂	O
(6)	O	N-C(CH ₃) ₃	N-C(CH ₃) ₃
(7)	N-C(CH ₃) ₃	N-C(CH ₃) ₃	N-C(CH ₃) ₃

in siedendem tert.-Butanol angenommen^[4], um die Bildung von Carbonylverbindungen und Isocyaniden bei der Pyrolyse von α-Lactamen (4a) zu erklären^[5]. Dagegen ließ sich eine Isomerisierung von (3a) (bei 190 °C)^[4] und (6a) (bei 175 °C)^[6] nicht beobachten. Die wiederholt diskutierte Valenzisomerisierung von Allenoxiden in Cyclopropanone, (5a) → (5b), wurde erst kürzlich gesichert^[7].

Hier wird erstmals der Nachweis eines Gleichgewichts (a) ⇌ (b) für ein Diaziridinimin erbracht^[7a]. Das Diaziridinimin (7) ist dazu allerdings nicht geeignet, da bei 150 °C im NMR-Spektrum noch keine Linienverbreiterung (Signalbreite < 1 Hz, k < 3 sec⁻¹, ΔG[‡] > 24.1 kcal/mol) auftritt und sich höhere Temperaturen wegen des thermischen Zerfalls^[8] verbieten. Um eine langsame Umlagerung nachweisen zu können, synthetisierten wir Diaziridinimine, bei denen ein Stickstoffatom anders als die beiden anderen substituiert ist.

Aus N,N'-Di-tert.-butyl-N''-methylguanidin und tert.-Butylhypochlorit erhielten wir (vgl. [8]) in 83-proz. Ausbeute eine Mischung der isomeren Diaziridinimine (8a) und (8b) im Verhältnis 3:2, aus der bei -20 °C ein Teil (8a) kristallisierte (Ausbeute 31%). Die Strukturzuordnung gelingt aufgrund der unterschiedlichen (ohne Lösungsmittel aufgenommenen) IR- und NMR-Spektren. (8a): Farblose Kristalle vom Fp = 18–19.5 °C aus n-Pentan, die laut NMR-Spektrum noch 0.3% (8b) enthalten. NMR: 1.10 (9 H, s), 1.13 (9 H, s), 3.03 (3 H, s). IR: 1810 cm⁻¹ mit Schulter bei 1835 und schwacher Vorbande bei 1925 cm⁻¹ (C=N). Bande bei 1403 cm⁻¹, aber keine Absorption bei 1070–1190 cm⁻¹ im Gegensatz zu (8b).

Wiederholte Destillation des verbleibenden Öls bei 0.2 Torr über eine 75-cm-Normag-Drehbandkolonne reicherte das Isomere (8b) auf 82% an. (8b): Farbloses Öl vom Kp = 14–15 °C/0.2 Torr. NMR: 1.09 (9 H, s), 1.24 (9 H, s), 2.76 (3 H, s) und Signale entsprechend 18% (8a). IR: 1805 cm⁻¹ mit schwachen Nebenbanden bei 1778, 1890 und 1920 cm⁻¹ (C=N). Banden bei 928, 1130 und 1158 cm⁻¹, aber keine Absorption bei 1390–1440 cm⁻¹ im Gegensatz zu (8a).

Während bei -20 °C (8a) und (8b) sich nicht verändern, erhält man bei 60–90 °C sowohl aus (8a) als auch aus (8b) eine Gleichgewichtsmischung von (8a) und (8b), deren IR- und NMR-Spektrum zeigt, daß weniger als 2% Isocyanid durch thermischen Zerfall^[8] entstanden sind. Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung wurde an unverdünnten, entgasten Proben NMR-spektroskopisch verfolgt.

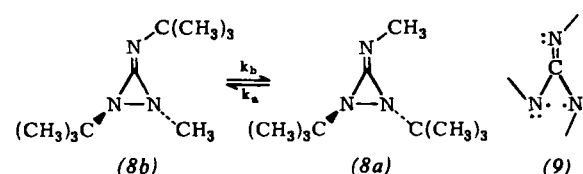


Tabelle 1. Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung (8b) ⇌ (8a).

Ausgangsverb.	Temp. (±0.1 °C)	K = $\frac{k_b}{k_a}$ (±0.1)	10 ⁵ · (k _a + k _b) (sec ⁻¹)
(8b)	60.0	9.75	1.335 ± 0.005
(8a)	70.0	8.35	4.65 ± 0.12
(8b)	70.0	8.35	4.685 ± 0.028
(8b)	80.0	7.85	15.08 ± 0.06
(8b)	90.0	7.20	44.03 ± 0.07

Aus Tabelle 1 erhält man ΔH = -2.3 ± 0.3 kcal/mol und ΔS = -1.1 ± 0.4 cal grad⁻¹ mol⁻¹ sowie die Aktivierungsparameter ΔH_a[‡] = 29.4 ± 0.4 kcal/mol, ΔS_a[‡] = 2.6 ± 1.2 cal grad⁻¹ mol⁻¹ und ΔH_b[‡] = 27.1 ± 0.2 kcal/mol, ΔS_b[‡] = 0.1 ± 0.5 cal grad⁻¹ mol⁻¹.

Eine mögliche Zwischenstufe der Umlagerung ist das ebene, dem Trimethylenmethan^[2,3,9] vergleichbare Molekül (9), das sich durch disrotatorische Öffnung des dreigliedrigen Rings^[10] bildet, wenn die beiden Ringsubstituenten in *trans*-Stellung^[11] stehen. Wir untersuchen zur Zeit präparative und mechanistische Konsequenzen dieser ersten reversiblen Valenzisomerisierung eines Heteroanalogon des Methylencyclopropan.

Eingegangen am 2. April 1969 [Z 981b]

[*] Dr. H. Quast und Edeltraud Schmitt
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] E. F. Ullman, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 5386 (1959); 82, 505 (1960); E. F. Ullman u. W. J. Fanshawe, *ibid.* 83, 2379 (1961); T. C. Shields, B. A. Shoulders, J. F. Krause, C. L. Osborn u. P. D. Gardner, *ibid.* 87, 3026 (1965); J. K. Crandall u. D. R. Pauson, *ibid.* 88, 4302 (1966); W. R. Dolbier jr., *Tetrahedron Letters* 1968, 393; T. Sanjiki, H. Kato u. M. Ohta, *Chem. Commun.* 1968, 496.

[2] J. P. Chesick, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2720 (1963).

- [3] J. J. Gajewski, J. Amer. chem. Soc. 90, 7178 (1968).
 [4] J. A. Deyrup u. R. B. Greenwald, Tetrahedron Letters 1966, 5091.
 [5] I. Lengyel u. J. C. Sheehan, Angew. Chem. 80, 27 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 25 (1968); K. Bott, Tetrahedron Letters 1968, 3323.
 [6] F. D. Greene u. J. C. Stowell, J. Amer. chem. Soc. 86, 3569 (1964).
 [7] R. L. Camp u. F. D. Greene, J. Amer. chem. Soc. 90, 7349 (1968).
 [7a] Anmerkung bei der Korrektur (23. April 1969): Hinweise auf eine mögliche Isomerisierung des unsubstituierten Diaziridinimins fanden vor kurzem R. Ohme u. H. Preuschhof, Liebigs Ann. Chem. 721, 25 (1969).
 [8] H. Quast u. E. Schmitt, Angew. Chem. 81, 428 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, Heft 6 (1969).
 [9] P. Dowd, J. Amer. chem. Soc. 88, 2587 (1966); P. Dowd u. K. Sachdev, ibid. 89, 715 (1967); P. Dowd, A. Gold u. K. Sachdev, ibid. 90, 2715 (1968); R. J. Crawford u. D. M. Cameron, ibid. 88, 2589 (1966); R. G. Doerr u. P. S. Skell, ibid. 89, 3062 (1967); P. S. Skell u. R. G. Doerr, ibid. 89, 4688 (1967).
 [10] R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 90, 1475 (1968).
 [11] Aus sterischen Gründen sehr wahrscheinlich, vgl. J. F. Pazos u. F. D. Greene, J. Amer. chem. Soc. 89, 1030 (1967).

Kristallstruktur von $\text{PCl}_4(\text{NCH}_3)_2\text{CCl}$ – ein viergliedriges Ringsystem mit sechsbändigem Phosphor^[1]

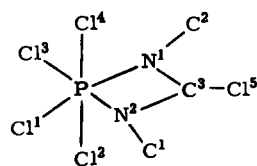
Von M. L. Ziegler und J. Weiss^[*]

Vor kurzem erhielten Latscha und Hormuth eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_3\text{N}_2\text{P}$ durch Umsetzung von N,N' -Dimethylchlorformamidinhydrochlorid mit PCl_5 ^[2], die sie aufgrund der ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren als viergliedrigen Ring mit sechsfach koordiniertem Phosphoratom, $\text{Cl}_4\text{P}^+(\text{NCH}_3)_2\text{C}^+\text{Cl}$ (1), formulierten.

Die Struktur dieser ungewöhnlichen Verbindung haben wir röntgenographisch bestimmt. Der zur Messung verwendete Kristall wurde der extremen Feuchtigkeitsempfindlichkeit wegen in drei ineinandergestellte Markröhrchen eingeschmolzen, wobei das äußerste Röhrchen an beiden Enden mit P_4O_{10} gefüllt war; trotzdem ließ sich allmähliche Hydrolyse während der Aufnahmen nicht ausschließen.

Kristallographische Daten: Monoklin, Raumgruppe $\text{C}_{2h}^2\text{-P2}_1/\text{c}$; $a = 12.813$, $b = 6.915$, $c = 13.215$ Å, $\beta = 114.6^\circ$; $N = 4$; $d_{20} = 1.72$ g/cm³.

Weissenbergaufnahmen (Cu-K α -Strahlung) um die c-Achse ($l = 0-7$) ergaben 451 unabhängige Reflexe, deren Intensitäten visuell geschätzt und in der üblichen Weise korrigiert wurden. Die aus dreidimensionalen Patterson- und Fourier-synthesen bestimmte Struktur wurde nach der Methode der

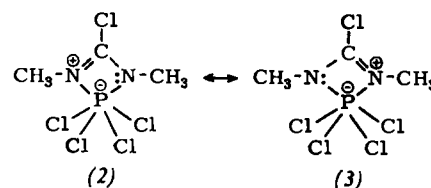


Bindungsabstände (Å; mit Standardabweichung) und -winkel ($^\circ$).

P-Cl ¹	2.15 (2)	N ² -P-N ¹	70.7	Cl ² -P-N ¹	88.8
P-Cl ²	2.09 (1)	P-N ¹ -C ³	81.4	Cl ³ -P-N ²	90.2
P-Cl ³	2.07 (2)	N ¹ -C ³ -N ²	119.3	Cl ³ -P-N ¹	97.2
P-Cl ⁴	2.10 (1)	C ³ -N ² -P	88.6	Cl ⁴ -P-N ²	167.7
P-N ¹	1.91 (4)	Cl ¹ -P-Cl ²	88.4	Cl ⁴ -P-N ¹	88.8
P-N ²	1.85 (6)	Cl ¹ -P-Cl ³	95.5	Cl ⁴ -P-N ²	90.2
N ¹ -C ³	1.45 (6)	Cl ¹ -P-Cl ⁴	91.8	P-N ¹ -C ³	133.8
N ¹ -C ³	1.34 (5)	Cl ² -P-Cl ³	92.0	P-N ² -C ³	131.0
N ² -C ³	1.48 (6)	Cl ² -P-Cl ⁴	178.5	C ³ -N ¹ -C ²	143.2
N ² -C ³	1.19 (6)	Cl ³ -P-Cl ⁴	89.6	C ³ -N ² -C ¹	138.4
C ³ -Cl ⁵	1.84 (4)	Cl ¹ -P-N ¹	167.1	N ¹ -C ³ -Cl ⁵	111.0
		Cl ¹ -P-N ²	96.7	N ² -C ³ -Cl ⁵	129.7

kleinsten Quadrate mit isotropen Temperaturfaktoren bis zum R-Faktor 0.13 verfeinert.

Der Verring ist eben. In der Ringebene sind auch zwei der am Phosphor gebundenen Chloratome sowie das am Kohlenstoff gebundene Chloratom und die Kohlenstoffatome der beiden Methylgruppen. Die Umgebung des Phosphoratoms ist angenähert oktaedrisch. Die P-Cl-Abstände sind mit im Mittel 2.10 Å normal. Die P-N-Abstände sind deutlich größer als ein P-N-Einfachbindungsabstand von 1.77 Å. Die Abstände zwischen C und N innerhalb des Vierrings erscheinen kürzer als eine C-N-Einfachbindung von 1.48 Å. Das zeigt, daß die positive Ladung nicht am Kohlenstoff-



atom lokalisiert ist (vgl. (1) (2)), sondern unter Ausbildung einer teilweisen Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff an den Stickstoffatomen. Es kommen also die mesomeren Grenzstrukturen (2) und (3) in Betracht. Die Bindungslängen zwischen den Methyl-Kohlenstoffatomen und den Stickstoffatomen sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich einer C-N-Einfachbindung.

Eingegangen am 17. März 1969 [Z 982]

[*] Dr. M. L. Ziegler und Prof. Dr. J. Weiss
 Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
 69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

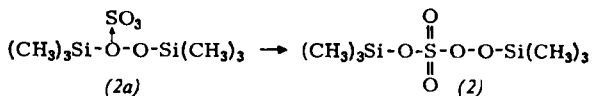
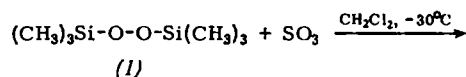
[2] H. P. Latscha u. P. B. Hormuth, Angew. Chem. 80, 281 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 299 (1968).

Bis(trimethylsilyl)peroxomonosulfat^[1]

Von A. Blaschette, B. Bressel und U. Wannagat^[*]

Mit Ausnahme der Alkalimetallsalze M^+HSO_5 sind bisher keine Derivate der Caroschen Säure (Peroxomonoschwefelsäure) bekannt geworden. Versuche zu ihrer Darstellung ausgehend von der freien Säure scheiterten an der Zersetzlichkeit und der ausgeprägten Oxidationswirkung dieser Verbindung.

Als ersten Ester der Peroxomonoschwefelsäure erhielten wir das Bis(trimethylsilyl)peroxomonosulfat (2) über die quantitativ verlaufende exotherme Einschiebungsreaktion^[2] von Bis(trimethylsilyl)peroxid (1) mit der äquimolaren Menge Schwefeltrioxid:



(2) (Mol.-Gew. 258; kryoskopisch in CCl_4 : 243) ist eine wasserklare, nicht unzersetzt destillierbare, bei -30°C sehr viskose Flüssigkeit, die unterhalb -80°C glasartig erstarrt. Es ist gut löslich in CH_2Cl_2 , CCl_4 und Diäthyläther, schwer löslich in Petroläther und reagiert unter Braunfärbung mit Benzol und Cyclohexan. Beim Erwärmen von reinem (2) auf Zimmertemperatur erfolgt nach kurzer Zeit heftige Verpuffung unter Ausstoßen von SO_3 -Nebeln. In verdünnter CH_2Cl_2 -Lösung zersetzt es sich bei 20°C während 1-2 Tagen unter Umlagerung der $(\text{CH}_3)_3\text{SiOO-}$ in eine $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3\text{O})\text{SiO-}$ Gruppierung^[3].