

- [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]

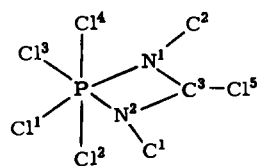
Von M. L. Ziegler und J. Weiss^[*]

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

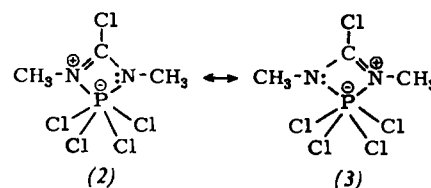


Bindungsabstände (Å; mit Standardabweichung) und -winkel ($^\circ$).

| | | | | | |
|---------------------------------|----------|--|-------|---|-------|
| 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 ² -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 ³ -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.

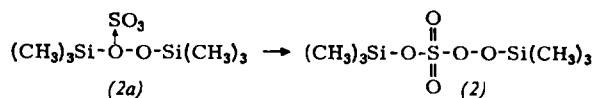
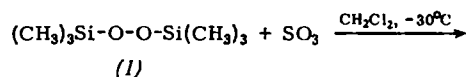
[2] H. P. Latscha u. P. B. Hormuth, Angew. Chem. 80, 281 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 299 (1968).

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].

Das ^1H -NMR-Spektrum von (2) besteht bei 32°C aus einem einzelnen Signal bei $\tau = 9.60$, welches unterhalb -20°C in zwei Linien annähernd gleicher Intensität bei $\tau = 9.58$ und 9.72 (bei -50°C) aufspaltet (gemessen in und gegen CH_2Cl_2 , τ -Werte auf TMS als Standard umgerechnet). Dieses Verhalten deutet auf einen raschen Austausch der beiden Trimethylsilylgruppen oberhalb -20°C .

(2) ist ein sehr starkes Oxidationsmittel. Beim Auftropfen auf Papier oder mit Petroläther getränkte Watte bewirkt es Entzündung. Es reagiert heftig mit festem NaCl bzw. KJ unter Freisetzung von Cl_2 bzw. J_2 und Bildung von Hexamethyldisiloxan (3) und Alkalimetallsulfat. Von HCl -Gas wird es in CH_2Cl_2 bei -20°C unter Bildung von Cl_2 , (3) und H_2SO_4 reduziert. Pyridin wird von (2) in CH_2Cl_2 bei -30°C augenblicklich und quantitativ zu Pyridin-*N*-oxid oxidiert; Pyridin $\cdot \text{SO}_3$, welches man bei Vorliegen des Addukts (2a) erwarten sollte, entsteht bei dieser Reaktion nicht. (1) reagiert unter den vorstehenden Bedingungen weder mit festem NaCl noch mit Pyridin, lediglich mit HCl -Gas setzt es sich langsam zu Cl_2 , (3) und H_2O um.

Bei vorsichtiger Hydrolyse von (2) mit wenig Wasser erhält man neben (3) eine wäßrige Phase, die zu den spezifischen Reaktionen der Caroschen Säure befähigt ist (augenblickliche Oxidation von J^- zu J_2 , Oxidation von Anilin zu Nitroso- und Nitrobenzol, von Aceton zu 3,3,6,6-Tetramethyl-1,2,4,5-tetroxan^[4]). Von NH_3 -Gas wird (2) in CH_2Cl_2 bei -30°C sofort unter Wärmeentwicklung zu Hexamethyldisilazan und unbeständigem NH_4HSO_5 ammonolysiert.

Arbeitsvorschrift:

Unter strengem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit werden zu 3.568 g (20.0 mmol) (1) in 30 ml sehr reinem CH_2Cl_2 bei -30°C 1.601 g (20.0 mmol) SO_3 in 20 ml CH_2Cl_2 unter ständigem Rühren sehr langsam zugetropft. Danach wird bei

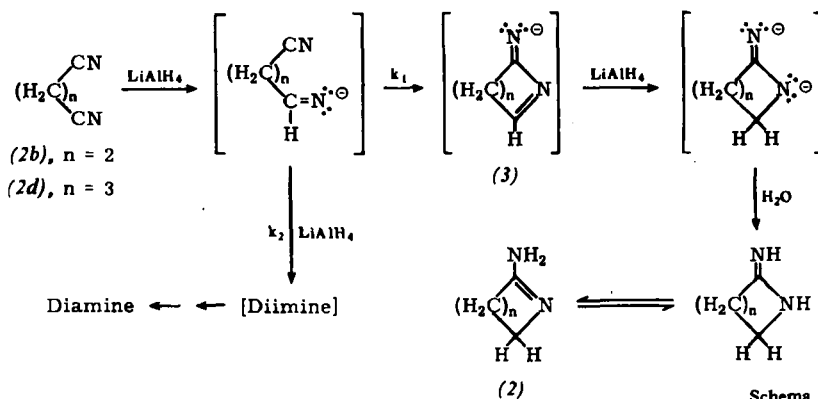
Cyclische Amidine durch Reduktion von Dinitrilen mit LiAlH_4

Von H. U. Sieveking und W. Lüttke^[*]

Beim Versuch, aus einem Gemisch von *cis*-(1a) und *trans*-Cyclobutandinitril (40:60) durch Reduktion mit überschüssigem LiAlH_4 1,2-Bis(aminomethyl)cyclobutan darzustellen, erhielten wir nur 35 statt 65% (Angaben in^[1]) des erwarteten Produktes. Stattdessen ließ sich das cyclische Amidin (2a) isolieren, das nur aus dem *cis*-Dinitril entstanden war, wie die Umsetzung des reinen Isomeren mit LiAlH_4 erwies; die *trans*-Form bildete im wesentlichen das Diamin.

| | Dinitril (1) | Amidin (2) | Ausb. (%) | Kp ($^\circ\text{C}/\text{Torr}$) | Fp ($^\circ\text{C}$) | Pikrats ($^\circ\text{C}$) Fp des |
|-----|-----------------|---------------|--------------|--|----------------------------|--|
| (a) | | | 22 | 88/0.5 | 41–49 | 202–204 |
| (b) | | | 30 | 65/0.1 | 77–79 78–80 [2] | 190–192 |
| (c) | | | 45 | 125/1.0 | 110–112 | 232–233 |
| (d) | | | 8 | 82/0.1 | 95–97 | 200–201 207 [3] |

Um diese Ringschlußreaktion auf ihre allgemeine Anwendbarkeit zu prüfen, wurden die Dinitrile (1a)–(1d) mit LiAlH_4 umgesetzt (s. Tabelle).



der gleichen Temperatur 30 min lang weitergerührt, anschließend das Lösungsmittel mit der Ölpumpe vorsichtig abgezogen. (2) bleibt mit quantitativer Ausbeute zurück.

Eingegangen am 31. März 1969 [Z 983]

[*] Dr. A. Blaschette [**], Dipl.-Chem. B. Bressel und Prof. Dr. U. Wannagat
Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Universität
33 Braunschweig, Pockelsstraße 4

[**] Korrespondenzanschrift.

[1] 4. Mitteilung über Peroxoverbindungen. – 3. Mitteilung: A. Blaschette u. B. Bressel, Inorg. nuclear Chem. Letters 4, 175 (1968). (Zugleich 10. Mitteilung über Peroxoschwefelverbindungen. – 9. Mitteilung: A. Blaschette, J. Rademachers u. U. Wannagat, Z. anorg. allg. Chem., im Druck).

[2] Vgl. H. Schmidbauer, L. Sechser u. M. Schmidt, J. organometallic Chem. 15, 77 (1968).

[3] Die vergleichbare Umlagerung von $(\text{CH}_3)_2\text{BOOCH}_3$ in $\text{CH}_3\text{B}(\text{OCH}_3)_2$ beschreiben R. C. Petry u. F. H. Verhoek, J. Amer. chem. Soc. 78, 6416 (1956). Vgl. auch A. G. Davies: Organic Peroxides. Butterworths, London 1961, S. 143 ff.

[4] A. Baeyer u. V. Villiger, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 858 (1900).

In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen^[5,6] halten wir den Reaktionsablauf nach Schema 1 für den wahrscheinlichsten.

Die im ersten Schritt gebildete Iminogruppe ist wegen ihrer negativen Ladung gegen einen weiteren nucleophilen Angriff des Tetrahydroaluminats geschützt; wenn sie der zweiten Nitrilgruppe nahe genug steht, schirmt sie diese gegen die Reduktion ab und greift sie bei günstiger sterischer Orientierung selbst nucleophil unter Ringschluß an. Das intermediär entstehende Amidin-Anion (3) läßt sich als Schiff'sche Base leichter weiterreduzieren, so daß nur das stabilere Amidin (2) isoliert werden kann.

Aus (1b) und (1c) mit $n = 2$ kann sich bei der Reduktion ein spannungsfreier fünfgliedriger Ring bilden; es ist $k_1 \gg k_2$, so daß sich als einzige monomere Produkte die cyclischen Amidine (2b) und (2c) gewinnen lassen.

Bei größerem Abstand der Nitrilgruppen ($n \geq 3$) wächst k_2 , da die negativ geladene Iminogruppe die Nitrilfunktion weniger gut vor der Reduktion schützt, während k_1 wegen der ungünstigeren sterischen Lage der reagierenden Gruppen abnimmt; so ergibt die Reduktion von (1d) neben wenig Piperidin vergleichbare Mengen an Diamin und Amidin (2d) ($k_1 \approx k_2$).