

- [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<sup>[1]</sup>

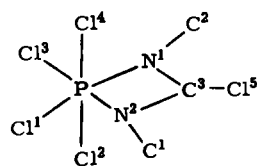
Von M. L. Ziegler und J. Weiss<sup>[\*]</sup>

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  $\text{PCl}_5$ <sup>[2]</sup>, die sie aufgrund der  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -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  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  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/cm<sup>3</sup>.

Weissenbergaufnahmen (Cu-K $\alpha$ -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

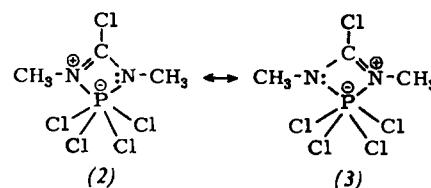


Bindungsabstände (Å; mit Standardabweichung) und -winkel ( $^\circ$ ).

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

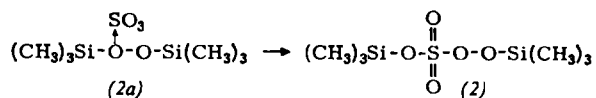
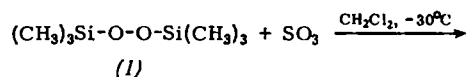
[2] H. P. Latscha u. P. B. Hormuth, Angew. Chem. 80, 281 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 299 (1968).

### Bis(trimethylsilyl)peroxomonosulfat<sup>[1]</sup>

Von A. Blaschette, B. Bressel und U. Wannagat<sup>[\*]</sup>

Mit Ausnahme der Alkalimetallsalze  $\text{M}^+\text{HSO}_5$  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<sup>[2]</sup> von Bis(trimethylsilyl)peroxid (1) mit der äquimolaren Menge Schwefeltrioxid:



(2) (Mol.-Gew. 258; kryoskopisch in  $\text{CCl}_4$ : 243) ist eine wasserklare, nicht unzersetzt destillierbare, bei  $-30^\circ\text{C}$  sehr viskose Flüssigkeit, die unterhalb  $-80^\circ\text{C}$  glasartig erstarrt. Es ist gut löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$  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  $\text{SO}_3$ -Nebeln. In verdünnter  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung zersetzt es sich bei  $20^\circ\text{C}$  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<sup>[3]</sup>.