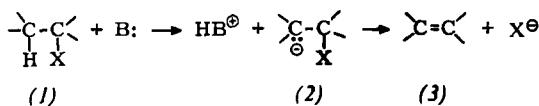


- [5] W. Saenger u. K. H. Scheit, Angew. Chem. 81, 121 (1969);
Angew. Chem. internat. Edit. 8, 139 (1969).
[6] M. Sundaralingam u. L. H. Jensen, J. molecular. Biol. 13, 930 (1965).
[7] T. A. Steitz u. W. N. Lipscomb, J. Amer. chem. Soc. 87, 2488 (1965).
[8] D. E. C. Corbridge, M. S. Pearson u. C. Walling in E. J. Griffith u. M. Grayson: Phosphorous Chemistry. Interscience, New York 1966, Bd. III, S. 293.
[9] Siehe [8], Seite 211.
[10] W. Saenger u. K. H. Scheit, noch unveröffentlicht.
[11] D. W. J. Cruickshank, Acta crystallogr. 9, 757 (1956).

Isolierung und Zerfall der Zwischenstufe einer ElcB-Eliminierung

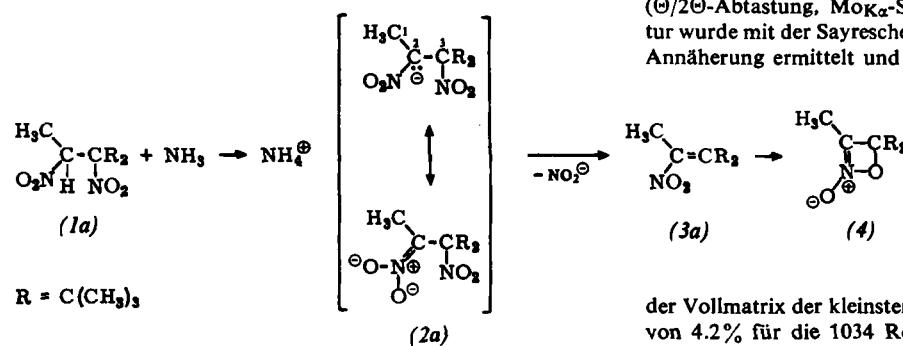
Von A. Berndt ^[*]

ElcB-Reaktionen sind zweistufige 1,2-Eliminierungen, bei denen im ersten Schritt aus dem Substrat (1) die konjugierte Base (2) gebildet wird, die im zweiten Schritt in einer Reaktion 1. Ordnung zum Eliminierungsprodukt (3) und X[⊖] zerfällt ^[1].



Bei allen bisherigen Untersuchungen trat (2) in so geringer Konzentration auf, daß ihr Zwischenstufen-Charakter nur indirekt nachgewiesen werden konnte ^[2]. Wir konnten jetzt die konjugierte Base einer 1,2-Eliminierung in Substanz isolieren und die Kinetik ihres Zerfalls in Lösung untersuchen.

Gibt man eine Lösung von (1a) ^[3] in Äther unter Rühren zu einer eisgekühlten gesättigten Lösung von NH₃ in Äther, so fällt nach 5–10 Minuten ein gelbstichig-weißer Niederschlag aus, der auch in anderen aprotischen organischen Lösungsmitteln und in Wasser unlöslich ist. Die Substanz läßt sich unterhalb 0 °C aus Methanol umkristallisieren und schmilzt bei 85–90 °C. C,H,N-Analyse und die anderen experimentellen Daten sprechen für die Struktur des Ammonium-Salzes der konjugierten Base (2a) (Ammonium-3-tert.-butyl-4,4-dimethyl-2,3-dinitro-2-pentanid), das in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten wird. In Methanol zerfällt das NH₄-Salz von (2a) bei 30 °C innerhalb weniger Minuten in Nitrit und das Olefin (3a), das zu 4,4-Di-tert.-butyl-3-methyl-1-H-1,2-oxazet-N-oxid (4) cyclisiert ^[4]. In Substanz wandelt sich das NH₄-Salz von (2a) in einigen Wochen in (4) um. Beim Schütteln einer Suspension des Salzes in



Chloroform mit verdünnter Mineralsäure erhält man Produkte, bei denen nur noch die Nitrogruppe an C-3, die bei der Eliminierung als Nitrit abgespalten wird, im Molekül enthalten ist ^[5]. Damit ist gezeigt, daß (2a) noch beide Nitrogruppen enthält.

Übereinstimmend damit weist das IR-Spektrum des Salzes von (2a) (in Nujol) neben der Bande des NH₄[⊕]-Ions zwei Banden bei 1510 und 1550 cm^{−1} im Bereich der asym. Schwin-

gungen von Nitrogruppen auf. Das NMR-Spektrum (in CD₃OD bei 10 °C) zeigt zwei Singulets bei δ = 2.18 und 1.37 ppm im Flächenverhältnis 1:6.

Die Kinetik des Zerfalls von (2a) wurde NMR-spektroskopisch zwischen 20 und 33 °C in CD₃OD untersucht. In allen Fällen handelt es sich eindeutig um Reaktionen 1. Ordnung. Die Halbwertszeiten liegen zwischen ca. 10 min bei 20 und ca. 2 min bei 30 °C. Die Aktivierungsenergie des Zerfalls beträgt 22 ± 5 kcal/mol.

Die ungewöhnliche Stabilität des Ammonium-Salzes von (2a) muß auf sterischer Hinderung beruhen. Bereits bei 2-tert.-Butyl-3,3-dimethyl-1,2-dinitrobutan ^[3], das nur eine Methylgruppe weniger enthält als (1a), läßt sich unter den gleichen Bedingungen keine Zwischenstufe isolieren.

Eingegangen am 19. Mai 1969 [Z 7]

[*] Dr. A. Berndt

Institut für Organische Chemie der Universität
355 Marburg, Bahnhofstraße 7

[1] C. K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry. Cornell University Press, New York 1953, S. 423.

[2] D. J. McLennan, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 21, 490 (1967).

[3] A. Berndt, Tetrahedron 25, 37 (1969).

[4] A. Berndt, Angew. Chem. 80, 666 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 637 (1968).

[5] A. Berndt, noch unveröffentlicht.

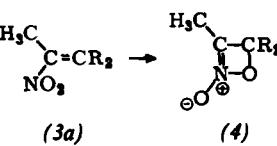
Struktur des Perchlor-[4]radialens

Von F. P. van Remoortere und F. P. Boer ^[*]

Die Darstellung von Perchlor-[4]radialen durch thermische Dimerisierung von Perchlorbutatrien wurde unlängst von Heinrich und Roedig beschrieben ^[1]. Den Radialenen kommt beträchtliches spektroskopisches und theoretisches Interesse zu: Ihre UV-Spektren zeigen Übergänge von ungewöhnlich niedriger Energie, was für Radialene mit gerader Anzahl (n) von Kohlenstoffatomen im Ring mit einer Erniedrigung der planaren Molekülsymmetrie D_{nh} nach D_{2d} erklärt wird.

Dies wird entweder durch permanente Verformung des Moleküls oder aber durch stark deformierende Schwingungen ^[2] verursacht.

Wir konnten die Struktur von Perchlor-[4]radialen durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sichern. Die Verbindung kristallisiert ^[3] in der Raumgruppe Pbcn mit den Gitterparametern a = 14.719 ± 0.007, b = 9.156 ± 0.003 und c = 9.923 ± 0.005 Å und mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die Intensitäten von 1528 unabhängigen Reflexen wurden mit einem automatischen Picker-Diffraktometer (Θ/2Θ-Abtastung, MoKα-Strahlung) gemessen. Die Struktur wurde mit der Sayreschen Gleichung ^[4] durch mehrmalige Annäherung ermittelt und das Ergebnis durch Bestimmung



der Vollmatrix der kleinsten Quadrate bis zu einem R-Faktor von 4.2% für die 1034 Reflexe über dem Untergrund verfeinert (Abb. 1).

Es erweist sich, daß das Molekül von der Planarität stark abweicht und der Symmetrie D_{2d} sehr nahe kommt, obwohl die Raumgruppe nur eine zweizählige Drehachse fordert. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der theoretischen Deutung der UV-Spektren von Radialenen durch Heilbronner ^[2]. Die Verformung des Moleküls unter Preisgabe der planaren Symmetrie wird vor allem erreicht durch Verbiegen des Vierlings auf einen Raumwinkel von 153.5 ± 0.6°, der für der-

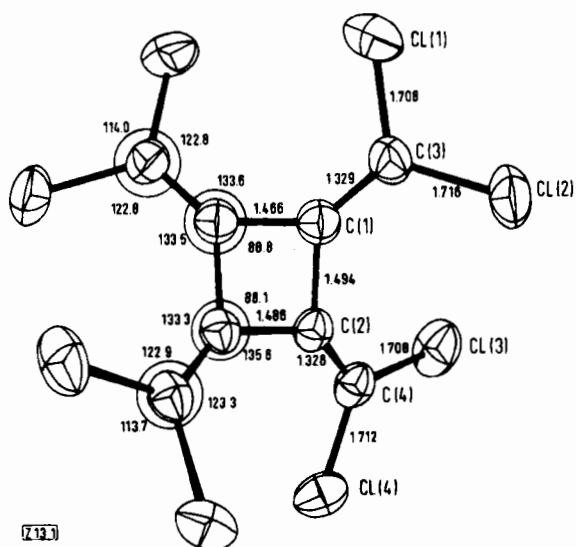


Abb. 1. Kristallstruktur von Perchlor-[4]radialen mit den Ellipsoiden der thermischen Bewegung, den Bindungslängen und -winkeln. Die berechneten Standardabweichungen sind sämtlich kleiner als 0.007 Å für die Atomabstände und kleiner als 0.3° für die Bindungswinkel.

artig „gewellte“ Cyclobutane typisch ist^[5]. Als Folge davon werden die intramolekularen Cl–Cl-Abstände auf 3.308 bis 3.338 Å vergrößert; die Ebenen der jeweils vier Cl-Atome ober- und unterhalb des viergliedrigen Ringes haben einen Abstand von 2.454 Å.

Die Bindungslängen geben keinen Hinweis auf eine Konjugation. Die Atomabstände im Ring haben die für Einfachbindungen zwischen sp²-hybridisierten C-Atomen zutreffenden Werte. Die C=C- und C–Cl-Bindungslängen sind den entsprechenden Werten im 1,1-Dichloräthylen (1.324 bzw. 1.710 Å) sehr ähnlich^[6].

Eingegangen am 29. April 1969 [Z 13]

- [*] Dr. F. P. van Remortere und Dr. F. P. Boer
The Dow Chemical Company
Eastern Research Laboratory
Wayland, Mass. 01778 (USA)
- [1] B. Heinrich u. A. Roedig, Angew. Chem. 80, 367 (1968);
Angew. Chem. internat. Edit. 7, 375 (1968).
- [2] E. Heilbronner, Theoret. chim. Acta 4, 64 (1966).
- [3] Wir danken Herrn Dr. Heinrich für die Kristalle sowie für die Übersetzung dieses Textes.
- [4] D. Sayre, Acta crystallogr. 5, 60 (1952).
- [5] B. Greenberg u. B. Post, Acta crystallogr. B 24, 918 (1968).
- [6] R. L. Livingstone, C. N. R. Rao, L. M. Kaplan u. L. Rocks, J. Amer. chem. Soc. 80, 5368 (1958).

Das Bis(chloroschwefel)stickstoff-Kation in $[\text{NS}_2\text{Cl}_2]^+[\text{BCl}_4]^-$

Von O. Glemser, B. Krebs, J. Wegener und E. Kindler [*]

Läßt man in einem 2-l-Glaskolben Bortrichlorid ($p = 450$ Torr) mit Schwefelnitridtrifluorid ($p = 300$ Torr) bei Raumtemperatur reagieren, so entstehen nach einigen Tagen 3–4 g einer gelben, kristallinen Substanz der Bruttozusammensetzung BNS_2Cl_6 , die sich als Ionenverbindung $[\text{NS}_2\text{Cl}_2]^+[\text{BCl}_4]^-$ erwies.



Gasförmige Produkte dieser Reaktion sind N_2 , Cl_2 , BF_3 und BF_2Cl . Das neue Salz bildet sich auch bei der Umsetzung von Trithiazylchlorid $\text{N}_3\text{S}_3\text{Cl}_3$ mit Cl_2 und BCl_3 oder mit SCl_2 und BCl_3 .

Bis(chloroschwefel)stickstoff-tetrachloroborat, $[\text{NS}_2\text{Cl}_2]^+[\text{BCl}_4]^-$ (1), ist sehr hygroskopisch und zerstört sich leicht unter unvollständiger Abgabe von BCl_3 ; bei 80 °C im Bombenrohr werden N_2 , S_2Cl_2 , SCl_2 und BCl_3 in der Summenformel der Verbindung entsprechenden stöchiometrischen Mengen frei. $d_4^{20} = 1.98 \text{ g/cm}^3$. Massenspektrum (rel. Intensitäten): SN^+ (100), SCI^+ (79), BCl_2^+ (33), NSCl^+ (33), Cl^+ (33), S^+ (25), SCl_2^+ (10), BCl_3^+ (3). Infrarotspektrum (cm^{-1}): 1380 st, 1340 st, 1325 st, 1265 m, 705 s, 525 st, 423 st, 408 st. Ramanspektrum (cm^{-1}): 720 st, 706 s, 652 s, 516 st, 499 m, 452 st, 408 m, 200 st, 132 st, 83 st, 38 m, 21 m. Das zu 156.6 kryoskopisch in Benzol bestimmte Mol.-Gew. (ber. 301.7) deutet auf eine Dissoziation der Verbindung in zwei Teile hin.

(1) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C_{2h}^5 –P2₁/c mit $a = 6.441 \pm 0.005$, $b = 16.008 \pm 0.010$, $c = 9.864 \pm 0.007$ Å, $\beta = 103.30 \pm 0.05^\circ$. $Z = 4$; $d_{\text{ro}} = 2.024 \text{ g/cm}^3$. Konstitution und Formel der Verbindung ergeben sich aus der dreidimensionalen Röntgenstrukturanalyse. Die Struktur konnte durch iterative Anwendung der Sayre-Gleichung direkt bestimmt werden. Mit einem Einkristalldiffraktometer wurden dazu etwa 1800 unabhängige Reflexe gemessen (MoK α -Strahlung; Szintillationszähler). Nach Verfeinerung nach der

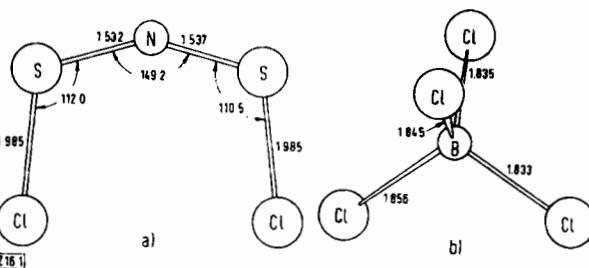
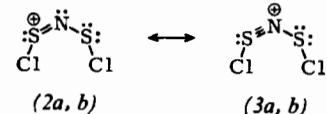


Abb. 1. Bindungslängen (Å) und -winkel (°) a) im $[\text{NS}_2\text{Cl}_2]^+$ -Ion, b) im $[\text{BCl}_4]^-$ -Ion.

Methode der kleinsten Quadrate resultierte ein R-Faktor von 5.9%. Aus den Abbildungen 1a und 1b gehen Struktur und Bindungsparameter des Kations bzw. Anions hervor. Im $[\text{NS}_2\text{Cl}_2]^+$ -Ion sind je zwei doppelt entartete Grenzstrukturen möglich:



Die experimentell ermittelten Dimensionen stimmen gut mit derartigen Bindungsverhältnissen überein: Nach einer früher abgeleiteten empirischen Beziehung^[1] ergibt sich für den beobachteten N–S-Bindungsabstand ein Bindungsgrad von etwa 1.7–1.8; die S–Cl-Bindungslänge entspricht einer idealen Einfachbindung. Das $[\text{NS}_2\text{Cl}_2]^+$ -Ion ist innerhalb der Fehlergrenzen eben und hat cis-Konfiguration mit angehöherter C_{2v} -Symmetrie. Die Bindungswinkel sind auf der Basis des Elektronenpaar-Abstoßungsmodells plausibel, wenn man eine etwa gleiche Beteiligung der Grenzstrukturen (2) und (3) annimmt. Das in der Verbindung (1) bemerkenswert stabile tetraedrische $[\text{BCl}_4]^-$ -Ion ist bisher noch nicht strukturanalytisch untersucht worden. Im vorliegenden Falle tritt eine Verzerrung des Tetraeders praktisch nicht auf, die Bindungswinkel variieren zwischen 109.0 und 109.9°.

Eingegangen am 14. Mai 1969 [Z 16]

[*] Prof. Dr. O. Glemser, Doz. Dr. B. Krebs,
Dipl.-Chem. J. Wegener und E. Kindler
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

[1] O. Glemser, A. Müller, D. Böhler u. B. Krebs, Z. anorg. allg. Chem. 357, 184 (1968).