

stabil und thermisch wenig empfindlich, in Lösung polymerisiert sie jedoch rasch, z. B. bei dem Versuch, sie ohne Sauerstoff-Ausschluß aus Cyclohexan umzukristallisieren.

Der Strukturbeweis gründet sich auf das Molgewicht, das UV-Spektrum ($\lambda_{\text{max}} = 274,5 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,40$; in Cyclohexan) und das Kernresonanzspektrum, welches keine olefinischen, sondern ausschließlich aromatische und bei $-3,2 \text{ ppm}$ (Standard: Tetramethylsilan) aliphatische Protonen nur einer Spezies anzeigt. Das Verhältnis von aromatischen zu aliphatischen Protonen beträgt 5:2.

Die katalytische Hydrierung von (4) mit Raney-Ni liefert neben einem Öl Tetraethyl-butadien(5) ($F_p = 154-154,5^\circ\text{C}$; Hauptmax.: $253 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,51$), dessen Kernresonanzspektrum durch ein scharfes Signal bei $-6,35 \text{ ppm}$ Olefin-Protonen im geforderten Verhältnis (arom.: aliphat.: olefin. = $10,0:4,0:1,0$) nachweist. Einen weiteren Zugang zum Butatrien (4) erschließt die Chlorjod-Verbindung (6), welche ihrerseits aus (2) mit Jod erhältlich ist (Ausb.: 97%, $F_p = 54^\circ\text{C}$) und beim Schütteln mit Lithiumamalgam in Diäthyläther bei Raumtemperatur unter α -Eliminierung dimerisiert.

Eingegangen am 27. November 1964 [Z 866]

[1] VI. Mitteilung: Zur Existenz von C-Atomen mit Halogen- und Alkalimetall-Substituenten. — V. Mitteilung: G. Köbrich, K. Flory u. W. Drischel, Angew. Chem. 76, 536 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 513 (1964).

[1a] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Wirtschaftsministerium des Landes Baden-Württemberg und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

[2] Übersicht: P. Cadot, W. Chodkiewicz u. J. Rauss-Godineau, Bull. Soc. chim. France 1961, 2176.

[3] G. Wittig u. M. Schlosser, Chem. Ber. 94, 1373 (1961).

[4] G. Köbrich u. H. Trapp, Z. Naturforsch. 18b, 1125 (1963); G. Köbrich, H. Trapp u. I. Hornke, Tetrahedron Letters 1964, 1131; G. Köbrich u. K. Flory, ibid. 1964, 1137; G. Köbrich, K. Flory u. W. Drischel [1].

Die Kristallstruktur von Stickstoffselenid

Von Dr. H. Bärnighausen, Dipl.-Chem. T. von Volkmann und Prof. Dr. J. Jander [1]

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsq. und Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

In Fortführung der Kristallstrukturbestimmung des Stickstoffselenids [2] gelang uns die Interpretation der dreidimensionalen Patterson-Synthese. Das abgeleitete Strukturmodell, welches wir gegenwärtig noch verfeinern, ergab für die 536 beobachteten Röntgeninterferenzen bereits einen Zuverlässigkeitssindex von 13% und dürfte damit hinreichend gesichert sein.

Stickstoffselenid besteht aus diskreten Molekülen N_4Se_4 . Obwohl keine Isotypie zwischen N_4Se_4 und dem Stickstoff-sulfid N_4S_4 [3] besteht, stimmt die Molekülgeometrie beider Verbindungen weitgehend überein. So sind die alternierend angeordneten N- und Se-Atome wie bei N_4S_4 zu einem stark gewellten, wannenförmigen Achtring verknüpft, dessen Symmetrie in recht guter Näherung durch das Symbol $\bar{4}2m$ beschrieben wird. Während die vier N-Atome des Achtrings nahezu ein Quadrat bilden (N—N-Abstand: $2,82 \text{ \AA}$), befinden sich die vier Se-Atome in den Ecken eines schwach deformierten Tetraeders. Der Abstand zwischen denjenigen Se-Atomen, die jeweils über ein N-Atom verknüpft sind, beträgt durchschnittlich $2,97 \text{ \AA}$. Dagegen sind diejenigen Se-Atome, die sich im Achtring gegenüberstehen, nur $2,76 \text{ \AA}$ voneinander entfernt. Diese Distanz ist sehr viel kürzer als der effektive Durchmesser des Selens bei van-der-Waalsscher Bindung. Demnach steht das Molekül unter einer starken geometrischen Spannung, und vielleicht ist hier auch die Ursache für die Explosibilität des Stickstoffselenids zu suchen. Der Mittelwert der Se—N-Bindungslängen liegt bei $1,80 \text{ \AA}$ und ent-

spricht damit etwa der Summe der Kovalenzradien [$r(\text{Se}) + r(\text{N}) = 1,14 + 0,7 \text{ \AA}$]. Die Bindungswinkel N—Se—N und Se—N—Se betragen 103° bzw. 111° .

Die Anordnung der N_4Se_4 -Moleküle im Kristallgitter läßt sich angenähert als hexagonal dichteste Kugelpackung interpretieren. Die zugehörige hexagonale Pseudozelle hat die Gitterkonstanten $a \approx 10 \text{ \AA}$, $c \approx 5,9 \text{ \AA}$ und ist relativ zur monoklinen Elementarzelle so orientiert, daß die c-Achse mit der Richtung $[\bar{1}12]$ zusammenfällt und die hexagonale Basisfläche etwa in der Ebene (111), der Hauptbegrenzungsfäche des blättchenförmigen Einkristalls, liegt. Das c/a -Verhältnis 1,7 stimmt gut mit dem theoretischen Wert 1,633 für die hexagonale Kugelpackung überein. Dagegen zeigt die Basisfläche der Pseudozelle eine erhebliche Deformation, die sicherlich durch relativ starke intermolekulare Wechselwirkungen verursacht wird, da die Abstände zwischen Se- und N-Atomen benachbarter Moleküle im Mittel um $0,2 \text{ \AA}$ kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien sind.

Eingegangen am 19. November 1964 [Z 863]

[1] Herrn A. von Plehwe danken wir für das Schreiben mehrerer Rechenprogramme (Digitalrechenmaschine SIEMENS 2002).

[2] H. Bärnighausen, T. v. Volkmann u. J. Jander, Acta crystallogr. 15, 615 (1962).

[3] B. D. Sharma u. J. Donohue, Acta crystallogr. 16, 891 (1963).

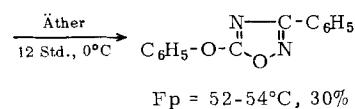
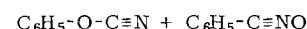
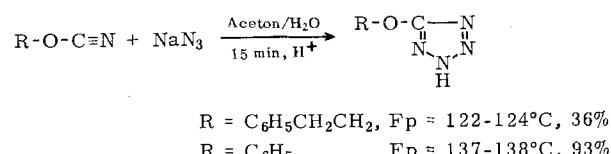
Additionsreaktionen von Cyansäureestern

Von Dr. D. Martin, Dipl.-Chem. H.-J. Herrmann, cand. chem. S. Rackow und K. Nadolski

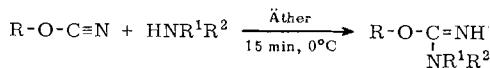
Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Die kürzlich beschriebenen Cyansäureester [1,2] zeichnen sich durch eine sehr reaktionsfähige $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe aus. Umsetzungen, die bei Nitriilen erst unter drastischen Bedingungen und bei längerem Erhitzen eintreten, verlaufen sehr leicht, zum Teil bereits in der Kälte, wie aus der folgenden Übersicht zu entnehmen ist. Wegen der besonders ausgeprägten Anhydrierungstendenz dürften die Cyansäureester als wasserabspaltende Mittel bei Acylierungs- und Phosphorylierungsreaktionen interessant werden.

1. Cycloadditionen



2. Anlagerung von Aminen



R	R'	R''	F _p [°C]	Ausb. [%]
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	104-105	47
C ₆ H ₅	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	-	66-67	95
(p)CH ₃ C ₆ H ₄	NH-CO-NH ₂	H	194-195	92

