

Das meso-Diepoxyd (2) ( $F_p = 60^\circ\text{C}$ ) lässt sich durch Kristallisation vom flüssigen Racemat (3) [ $K_p = 62^\circ\text{C}/12$  Torr) trennen. Beide besitzen charakteristische IR-Absorptionen [4] (Epoxydbanden (2): 1237, 899 und  $802\text{ cm}^{-1}$ , (3): 1241, 897 und  $810\text{ cm}^{-1}$  [5]). Chemische Strukturbeweise für (2) und (3) sind die Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  zu (5) sowie die saure Hydrolyse zu stereoisomeren Furandiolen, wobei (2) die cis-Form (6) und (3) die trans-Verbindung (7) liefert [6]. Das ausschließliche Auftreten der trans-Form des Hexendiols (4) ( $F_p = 93\text{--}94^\circ\text{C}$ ) spricht für die trans-Struktur von (A), die inzwischen auch auf anderem Wege bestätigt wurde [1]. Die Bildung von Aceton und  $\beta$ -Methylcrotonaldehyd kann nur durch die Spaltung von 1,2-Peroxydeinheiten (B) gedeutet werden [7]. Die ermittelte Acetonmenge (5 %) lässt dann darauf schließen, daß in (1) das Verhältnis der  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ -Einheiten mit 1,4-Struktur (A) zu solchen mit 1,2-Struktur (B) ungefähr 7:1 beträgt.

Eingegangen am 7. Dezember 1964 [Z 877]

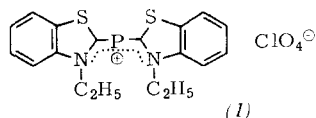
- [1] K. Griesbaum, A. A. Oswald u. W. Naegle, J. org. Chemistry 29, 1887 (1964).  
 [2] S. H. Harper, H. W. B. Reed u. R. A. Thompson, J. Sci. Food Agric. 2, 94 (1951).  
 [3] (3) ist identisch mit einem von J. Salkind u. S. Sabojew, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2169 (1929), dargestellten Di-epoxyd.  
 [4] Die IR-Spektren wurden mit einem P E 421 Spektralphotometer aufgenommen. Im Bereich  $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$  wurde in  $\text{CCl}_4$ , zwischen  $850\text{--}650\text{ cm}^{-1}$  in  $\text{CS}_2$  gemessen.  
 [5] J. Bomstein, Analytic. Chem. 30, 544 (1958), und dort zitierte Literatur.  
 [6] O. Heuberger u. N. L. Owen, J. chem. Soc. (London) 1952, 910.  
 [7] W. Kern u. J. Stallmann, Makromolekulare Chem. 7, 199 (1951); W. Kern u. A. R. Heinz, ibid. 16, 81 (1955); C. T. Handy u. A. S. Rothrock, J. Amer. chem. Soc. 80, 5306 (1958).

## Kristallstruktur eines Phosphacyanins

Von Dr. R. Allmann

Mineralogisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Die röntgenographische Strukturbestimmung des kürzlich von Dimroth und Hoffmann [1] hergestellten N-Äthyl-2-[(N-äthylbenzothiazolin-2-yliden)-phosphino]-benzothiazolium-perchlorat (Bis-[N-äthyl-2-benzthiazol]-monophosphacyanin-perchlorat (1) ergab völlige Übereinstimmung mit der angenommenen Konstitution.



Die beiden C-P-Abstände sind mit  $1,76\text{ Å}$  deutlich kleiner als bei C-P-Einfachbindungen; der Winkel C-P-C beträgt  $105^\circ$  (zum Vergleich:  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ :  $1,87\text{ Å}$ ;  $100^\circ$  [2] und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ :  $1,83\text{ Å}$ ;  $103^\circ$  [3]).

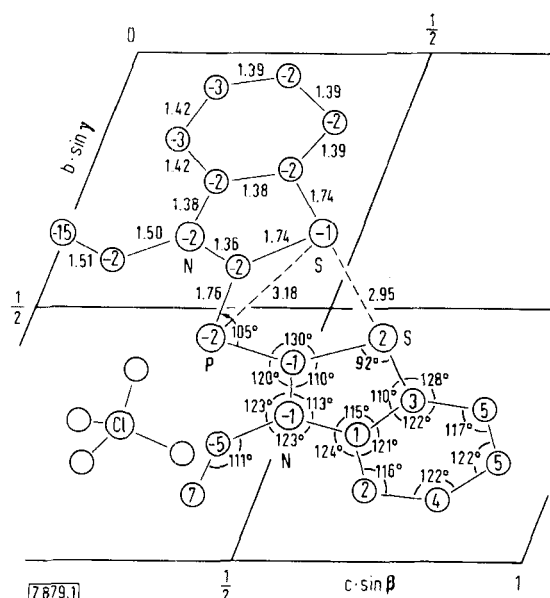
Die Ebenen der beiden Benzthiazolkerne sind nur um  $3^\circ$  gegeneinander verdreht. Die beiden S-Atome befinden sich mit einem Abstand von  $2,95\text{ Å}$  relativ nahe beieinander.

Die orangefarbenen Nadeln des Phosphacyanin-perchlorats (1) gehören der Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  an. Die Gitterkonstanten betragen [4]:

$$\begin{aligned} a &= 8,412 \pm 0,006\text{ Å} & \alpha &= 107^\circ 17' \pm 15' \\ b &= 11,673 \pm 0,009\text{ Å} & \beta &= 66^\circ 41' \pm 15' \\ c &= 11,713 \pm 0,011\text{ Å} & \gamma &= 95^\circ 32' \pm 15' \end{aligned}$$

Die aus den Volumen der Elementarzelle ( $1008\text{ Å}^3$ ) und dem Molgewicht (456,9) berechnete Dichte beträgt  $D_x = 1,51\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , die gemessene  $D_m = 1,50\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Insgesamt wurden

3634 Intensitäten aus Weissenberg-Aufnahmen visuell geschätzt. Die Koordinaten der vier schweren Atome (2 S, P, Cl) konnten einer Patterson-Synthese entnommen werden. Die Lagen der leichten Atome (18 C, 2 N, 4 O) ergaben sich aus einer anschließenden Fourier-Synthese mit den Phasen



Die Abbildung zeigt die Y,Z-Projektion eines Perchlorat-Anions und eines Phosphacyanin-Kations mit gemittelten Abständen (Å) und Winkeln. In den Kreisen sind die Abweichungen in  $1/10\text{ Å}$  aus der Ebene  $2x + y + 2z = 2$  angegeben.

der schweren Atome. In fünf Verfeinerungszyklen fiel der R-Faktor (mittlere Abweichung zwischen beobachteten und berechneten Struktur Faktoren) auf 16,4 %. Aus den Koordinatenfehlern (ca.  $0,01\text{ Å}$ ) ergibt sich ein mittlerer Fehler für die Abstände von  $0,02\text{ Å}$  und für die Winkel von 1 bis  $2^\circ$ . Im Rahmen dieser Fehler sind die beiden Molekülhälften symmetrisch zueinander gebaut.

Eingegangen am 11. Dezember 1964 [Z 879]

- [1] K. Dimroth u. P. Hoffmann, Angew. Chem. 76, 433 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 384 (1964).  
 [2] H. D. Springall u. L. O. Brockway, J. Amer. chem. Soc. 60, 996 (1938).  
 [3] J. J. Daly, J. chem. Soc. (London) 1964, 3799.  
 [4] P. J. Wheatley, persönliche Mitteilung.

## Dichloro-trinitrosyl-vanadin $[\text{V}(\text{NO})_3\text{Cl}_2]_n$

Von Priv.-Doz. Dr. W. Beck, Dr. K. Lottes und cand. chem. K. Schmidtner

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

Beim Einleiten von Stickoxyd in eine 0,2 M Lösung von  $\text{VCl}_4$  in wasserfreiem  $\text{CCl}_4$  erhält man unter Enthalgeneierung des Vanadins Dichlorotrinitrosylvanadin mit fast quantitativer Ausbeute.



Die je nach Korngröße hell- bis dunkelbraune, sehr feuchtigkeitsempfindliche Verbindung ist in allen gebräuchlichen organischen Solventien praktisch unlöslich. Im Gegensatz zu den Nitrosylchloriden von Eisen [1] und Kobalt [2] ist sie nicht sublimierbar und daher wahrscheinlich polymer.

Im IR-Spektrum treten neben den NO-Absorptionen ( $1924\text{ (s)}$ ,  $1761\text{ (ss)}\text{ cm}^{-1}$  in Nujol) zwei Banden bei 309 und