

Das meso-Diepoxyd (2) ($F_p = 60^\circ\text{C}$) läßt sich durch Kristallisation vom flüssigen Racemat (3) [3] ($K_p = 62^\circ\text{C}/12$ Torr) trennen. Beide besitzen charakteristische IR-Absorptionen [4] (Epoxydbanden (2): 1237, 899 und 802 cm^{-1} , (3): 1241, 897 und 810 cm^{-1} [5]). Chemische Strukturbeweise für (2) und (3) sind die Reduktion mit 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 β -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]

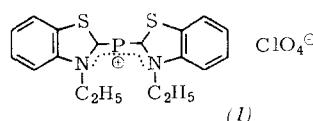
- [1] *K. Griesbaum, A. A. Oswald u. W. Naegele, J. org. Chemistry* 29, 1887 (1964).
 - [2] *S. H. Harper, H. W. B. Reed u. R. A. Thompson, J. Sci. Food Agric.* 2, 94 (1951).
 - [3] (3) ist identisch mit einem von *J. Salkind u. S. Sabojev, Ber. dtsch. chem. Ges.* 62, 2169 (1929), dargestellten Di-epoxyd.
 - [4] Die IR-Spektren wurden mit einem P E 421 Spektralphotometer aufgenommen. Im Bereich 4000–650 cm^{-1} wurde in CCl_4 , zwischen 850–650 cm^{-1} in 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 Å deutlich kleiner als bei C–P-Einfachbindungen; der Winkel C–P–C beträgt 105° (zum Vergleich: $(CH_3)_3P$: 1,87 Å; 100° [2] und $(C_6H_5)_3P$: 1,83 Å; 103° [3]).

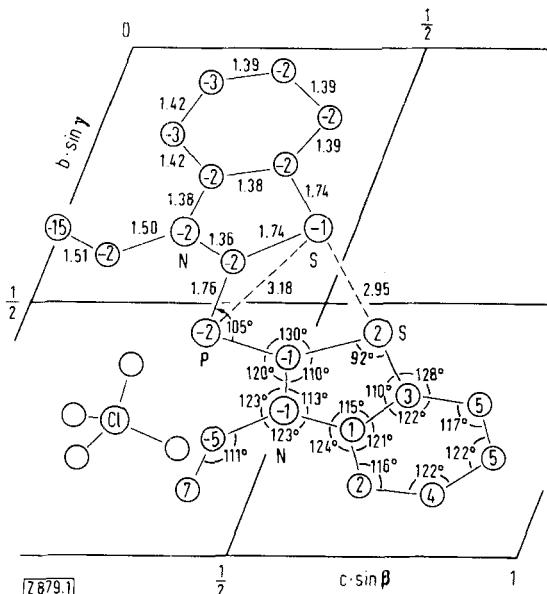
Die Ebenen der beiden Benzthiazolkerne sind nur um 3° gegeneinander verdreht. Die beiden S-Atome befinden sich mit einem Abstand von 2.95 \AA relativ nahe beieinander.

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

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

Die aus den Volumen der Elementarzelle (1008 Å³) und dem Molgewicht (456,9) berechnete Dichte beträgt $D_x = 1,51$ g·cm⁻³, die gemessene $D_m = 1,50$ g·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 Phosphacyan-Kations mit gemittelten Abständen (Å) und Winkeln. In den Kreisen sind die Abweichungen in 1/10 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 Strukturfaktoren) auf 16,4 %. Aus den Koordinatenfehlern (ca. 0,01 Å) ergibt sich ein mittlerer Fehler für die Abstände von 0,02 Å und für den Winkel von 1 bis 2°. Im Rahmen dieser Fehler sind die beiden Molekülhälften symmetrisch zueinander gebaut.

Ein 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.

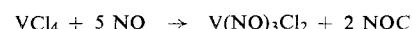
[4] *P. J. Wheatley*, *persönliche Mitteilung*.

Dichloro-trinitrosyl-vanadin [V(NO)₃Cl₂]_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 VCl_4 in wasserfreiem CCl_4 erhält man unter Enthalogenierung des Vanadins Dichlorotinitrosylvanadin 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 (s), 1761 (ss) cm^{-1} in Nujol) zwei Banden bei 309 und