

$\text{Pd}(\text{PF}_3)_4$ ist thermisch weniger stabil. Die ebenfalls farblose und leicht bewegliche Flüssigkeit erstarrt bei -41°C und zersetzt sich bereits ab -20°C unter Abscheidung eines Palladiumspiegels. Rasche Zersetzung unter förmlichem Absieden des PF_3 findet bei Raumtemperatur statt. Das IR-Spektrum der Palladiumverbindung wurde daher bei -25°C zwischen KCl-Blättchen aufgenommen [4]; es enthält die für eine tetraedische Struktur zu erwartenden zwei P-F-Valenzfrequenzen bei 910 (sst,b) und 860 (s) cm^{-1} .

Eingegangen am 5. April 1965 [Z 956]

[1] IX. Mitteilung über Metalltrifluorophosphin-Komplexe. – VIII. Mitteilung: Th. Kruck u. K. Baur, Chem. Ber. 98 (1965), im Druck.

[2] Th. Kruck, W. Lang u. A. Engelmann, Angew. Chem. 77, 132 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 148 (1965) und dort zitierte Literatur.

[3] Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer Spektrophotometer, Modell 21, mit NaCl-Optik aufgenommen. – s = stark, sst = sehr stark, b = breit.

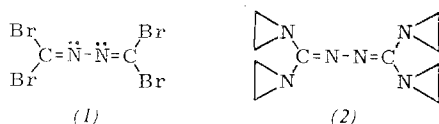
[4] Gasaufnahmen bei Raumtemperatur zeigen lediglich die $\nu_{\text{P-F}}$ -Schwingungen des freigesetzten PF_3 bei 892 und 853 cm^{-1} sowie eine intensive, breite Bande bei 865 cm^{-1} , die auf ein noch unbekanntes Zersetzungsprodukt zurückgeführt wird.

Synthese von Tetra-(1-aziridinyl)-2.3-diazabutadien

Von Doz. Dr. R. Neidlein und W. Haussmann

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg

Wir haben aus Diisocyan-tetrabromid (1) [1, 2], das als Derivat des noch unbekannten Diisocyans betrachtet werden kann, verschiedene Tetraamino-Derivate dargestellt. Zur Synthese



von Tetra-(1-aziridinyl)-2.3-diazabutadien (2) löst man 3,71 g (0,01 Mol) Diisocyan-tetrabromid (1) in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran und fügt 1,6 g (0,04 Mol) fein gepulvertes Natriumhydroxyd hinzu. Unter Eiskühlung und intensivem Rühren werden 3,44 g (0,08 Mol) Äthylenimin zuge tropft; anschließend wird die Lösung 2 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abfiltrieren des NaBr und dem Abdestillieren des Tetrahydrofurans hinterbleibt ein farbloses Öl, das bei mehrtägigem Stehen im Kühlschrank kristallisiert. Fp = $134-135^\circ\text{C}$; Ausbeute: 1,5 g (= 68 %).

Analog läßt sich das Tetrapiperidino-Derivat gewinnen. Fp = $148,5-149,5^\circ\text{C}$; Ausbeute: 2,9 g (= 76 %).

Die Verbindung (2) ist gegenüber Säuren außerordentlich empfindlich, und selbst Spuren von Protonen verursachen eine explosionsartig ablaufende Polymerisation

Eingegangen am 7. April 1965 [Z 959]

[1] J. Thiele, Liebigs Ann. Chem. 303, 57 (1898).

[2] J. Diekmann, J. org. Chemistry 28, 2933 (1963).

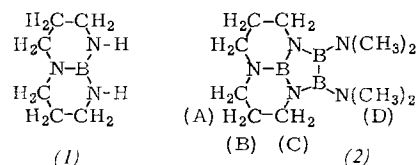
Synthese eines 2.5-Diaza-1.3.4-triborolidins

Von Doz. Dr. H. Nöth und Dipl.-Chem. G. Abeler

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

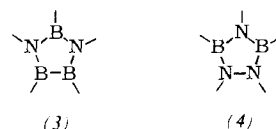
N-Metallierung des Triazaboradekalins (1) [1] mit Methyl-lithium in Äther und anschließende Umsetzung mit symmetrischem Bis-(dimethylamino)-dibordichlorid führt in ca. 30 % Ausbeute zum 1.2-Bis-(dimethylamino)-perhydro-2a.5a.8a-

triaz-1.2.8b-triboracenaphthylen (2), Kp = $105^\circ\text{C}/\text{Hochvakuum}$. Diese Verbindung ist ein Derivat eines neuen B-N-Ringsystems, des 2.5-Diaza-1.3.4-triborolidins (3). Die Struktur von (2) ist durch Analyse, Molekulargewicht, IR- und



NMR-Spektrum gesichert. Das ^1H -NMR-Spektrum der Substanz in Benzol weist ein Triplett bei 3,85 ppm, ein durch ein Singulett überlagertes Triplett bei 4,35 ppm sowie ein Quintuplett bei 5,57 ppm im Flächenverhältnis 1:4:1 auf. Diese Signale entsprechen den Protonen C, A+D und B. Das ^{11}B -Signal der B-B-Gruppe findet sich bei -35 ppm, das des B-Atoms der BN_3 -Gruppe bei $-28,4$ ppm [2].

Die Verbindung wird in Hinblick auf die Frage untersucht, ob das System (3) stabiler als das 2.3.5-Triaza-1.4-diborolidin (4) [3] ist. Berechnungen nach der LCAO-MO-Methode



begünstigen den Heterocyclus (3) [4], sind jedoch nicht frei von Widerspruch [5].

Eingegangen am 7. April 1965 [Z 960]

[1] K. Niedenzu, P. Fritz u. J. W. Dawson, Inorg. Chem. 3, 1077 (1964).

[2] Signale, die bei höherer Feldstärke liegen als das des Standards (Benzol intern oder $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ extern), sind positiv, bei niedrigerer Feldstärke liegende Signale negativ gezählt.

[3] H. Nöth u. W. Regnet, Z. Naturforsch. 18b, 1139 (1963); K. Niedenzu, P. Fritz u. H. Jenne, Angew. Chem. 76, 535 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 506 (1964).

[4] T. Balaban u. A. Simon, Rev. roum. Chim. 9, 99 (1964).

[5] D. A. Bochvar u. A. A. Bagaturyants, Nachr. Akad. Wiss. USSR, Abt. chem. Wiss. 1963, 785.

Isomerenbildung bei der Monochlorierung von n-Heptan mit Phosphorpentachlorid und Phosphortrichlorid/Chlor

Von Dr. B. Fell

Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

n-Heptan wurde mit elementarem Chlor oder Phosphorpentachlorid (98°C ; 2 Mol n-Heptan, 0,2 Mol Chlorierungsmittel, 0,1 Mol Dibenzoylperoxyd) oder mit PCl_3/Cl_2 (98°C ; 2 Mol n-Heptan, 0,2 Mol PCl_3 , 0,1 Mol Dibenzoylperoxyd, 0,2 Mol Cl_2 im Verlauf von 30 min eingeleitet) radikalisch chloriert. Die Isomerenverteilung in der Monochlor-n-heptan-Fraktion wurde gaschromatographisch bestimmt:

	x-Chlor-n-heptan [Gew.-%]			
	1-	2-	3-	4-
Cl_2	15,1	34,6	33,8	16,5
PCl_5	2,5	36,4	41,5	19,5
PCl_3/Cl_2	Spuren	24,0	52,0	24,0

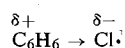
Die Werte zeigen, daß die Wasserstoffatome der Methylgruppe mit PCl_5 wesentlich langsamer reagieren als mit gasförmigem Chlor. Besonders überraschend ist, daß die erste Methylengruppe mit PCl_5 langsamer reagiert als die weiter innen

stehenden Methylengruppen, während mit gasförmigem Chlor statistische Substitution stattfindet [1]. Dieser Effekt ist noch ausgeprägter bei der Chlorierung mit elementarem Chlor in Gegenwart von überschüssigem Phosphortrichlorid.

Die Ursache für die unterschiedliche Isomerenverteilung dürfte in der verschiedenen Natur der angreifenden Chlor-Radikale zu finden sein. Bei der Reaktion mit PCl_5 oder PCl_3/Cl_2 verläuft die Chlorierung nicht über freie Chloratome (wie bei der Verwendung von reinem Chlor), sondern über komplex gebundene, entsprechend polarisierte Chlor-Radikale:



Dafür spricht, daß man auch bei der Chlorierung eines n-Alkans mit elementarem Chlor in Benzol eine verminderte Substitutionshäufigkeit am ersten sekundären Kohlenstoffatom beobachtet [2]. Auch hier bildet das Chloratom mit dem Benzol [3] einen Komplex:



Eingegangen am 8. April 1965 [Z 962]

- [1] F. Asinger u. B. Fell, *Erdöl und Kohle* 17, 74 (1964).
[2] B. Fell u. L.-H. Kung, *Chem. Ber.*, im Druck.
[3] G. A. Russell, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 4987 (1958).

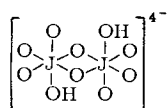
Die Kristallstruktur des Dikaliumperjodat-hydrates

Von Prof. Dr. H. Siebert und Dr. H. Wedemeyer [1]

Anorganisch-Chemisches Institut der
Bergakademie Clausthal, Technische Hochschule,
Clausthal-Zellerfeld

Das aus wäßriger Lösung kristallisierende Dikaliumperjodat wurde ursprünglich wegen seines Verhaltens beim Entwässern als $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ formuliert [2]. Sein IR-Spektrum zeigt indessen das Vorhandensein von JOH-Gruppen, so daß die Struktur $\text{K}_2\text{HJO}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit koordinativ fünfzähligem Jod vermutet wurde [3]. Zur Klärung dieser Frage wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Die Substanz kristallisiert triklin, Raumgruppe $\text{C}_1^1\text{-P}_1$. Die Elementarzelle hat die Abmessungen $a = 7,16 \text{ \AA}$, $b = 10,55 \text{ \AA}$, $c = 7,08 \text{ \AA}$, $\alpha = 98,0^\circ$, $\beta = 116,1^\circ$, $\gamma = 90,1^\circ$ und enthält zwei Formeleinheiten $\text{K}_2\text{HJO}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Patterson- und Fourier-Projektionen in den Richtungen [100], [010] und [001] ergaben, daß das Anion dimer ist: $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{10}^{4-}$. Die Jodatome werden annähernd oktaedrisch von je sechs Sauerstoffatomen umgeben; die Oktaeder besitzen eine gemeinsame Kante, so daß ein J_2O_2 -Vierring (1) gebildet wird.



Fünf der sechs Sauerstoffatome – auch die Ring-Sauerstoffatome – haben von den zugehörigen Jodatomen einen Abstand von 2,0 Å, das sechste einen solchen von 2,2 Å. Möglicherweise handelt es sich bei dem letzteren um die J–OH-Bindung. Die Gütefaktoren der Strukturbestimmung lagen um 0,2.

Diese Struktur scheint nicht vereinzelt zu sein; die IR-Spektren der früher dargestellten Alkaliperjodate M_2^+HJO_5 [3] sprechen dafür, daß sie ebenfalls das dimere Anion $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{10}^{4-}$ enthalten. Das gleiche gilt für einige Salze M^+HJO_5 , z. B. mit $\text{M} = [\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, Ca^{2+} , Sr^{2+} , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3]^{2+}$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]^{2+}$. Die früher als Doppelsalze formulierten Verbindungen $\text{Na}_3\text{JO}_5 \cdot \text{Na}_2\text{HJO}_5 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Li}_3\text{JO}_5 \cdot \text{Li}_2\text{HJO}_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ [3] enthalten wahrschein-

lich das Ion $\text{HJ}_2\text{O}_{10}^{5-}$; das Ion $\text{H}_3\text{J}_2\text{O}_{10}^{3-}$ ist in den als $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{HJ}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Co}(\text{en})_3] \text{HJ}_2\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bezeichneten Verbindungen [4] nach deren IR-Spektren anzunehmen. Eine Struktur wie die des $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{10}^{4-}$ -Ions wurde für das Anion der dimeren Tetrafluoroarsenate $\text{M}_2^+\text{As}_2\text{O}_2\text{F}_8$ (As_2O_2 -Vierring) gefunden [5].

Eingegangen am 9. April 1965 [Z 964]

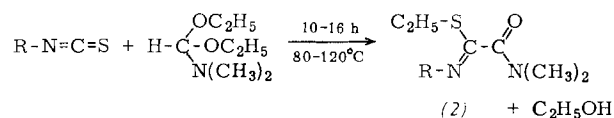
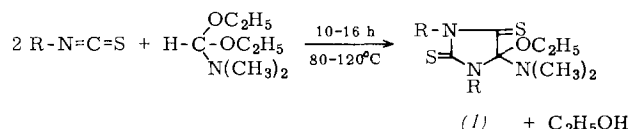
- [1] H. Wedemeyer, Dissertation, Bergakademie Clausthal, 1965.
[2] A. E. Hill, *J. Amer. chem. Soc.* 50, 2678 (1928).
[3] H. Siebert, *Z. anorg. allg. Chem.* 303, 162 (1960); 304, 266 (1960).
[4] N. I. Lobanow, *J. anorg. Chem. (USSR)* 5, 565 (1960); *Chem. Zbl.* 1964, 43–0656.
[5] H. Dunken u. W. Haase, *Z. Chem.* 3, 433 (1963); 4, 156, 193 (1964).

Umsetzungen von Amidacetalen mit Isothiocyanaten

Von Prof. Dr. H. Bredereck, Dr. G. Simchen
und cand. chem. S. Rebsdatt

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Stuttgart

Kürzlich berichteten wir über Umsetzungen von Amidacetalen mit Isocyanaten zu Parabansäure-O-N-acetalen [1]. Wir fanden nun, daß sich auch die im Vergleich zu Isocyanaten weniger elektrophilen Isothiocyanate zwischen 80 und 120 °C direkt oder in Toluol mit Dimethylformamidacetalen umsetzen lassen. Nach 10–16 Stunden resultieren – vermutlich nach primärer Acylierung am Formyl-C-Atom – in Abhängigkeit von der Größe des Restes R die bisher nicht beschriebenen 1,3-disubstituierten 2,4-Dithioxoparabansäure-O-N-acetale (1) und/oder α -Alkyl(aryl)imino- α -äthylthio-dimethylacetamide (2).



Das bei der Bildung von (1) oder (2) gleichzeitig entstehende Äthanol wird vom Isothiocyanat nur langsam zum Thiourethan $\text{R-NH-CS-OC}_2\text{H}_5$ addiert.

R	Ausb. [%] (1) (2)	Kp [°C/Torr] (1)	Fp [°C] (1)	n_D^{20} (1)	Thio- urethan Ausb. [%]
CH_3	65 —	85–89/0,001	49	—	7,6
C_2H_5	63 —	88–89/0,001	—	1,5780	8,0
i-C ₃ H ₇	57 —	—	93,5	—	6,2
n-C ₄ H ₉	64 —	104/0,001	—	1,5487	11,7
Cyclohexyl	42 —	—	119	—	—
	28	94/0,001	—	1,5235	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	— 34	132–134/0,0017	—	1,5886	—
C_6H_5	— 80	111–115/0,001	—	1,5593	—
Naphthyl	— 43	160/0,0014	98–99	—	—

Eingegangen am 13. April 1965 [Z 965]

- [1] H. Bredereck, G. Simchen u. E. Göknell, *Angew. Chem.* 76, 861 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 704 (1964).