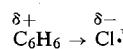


stehenden Methylengruppen, während mit gasförmigem Chlor statistische Substitution stattfindet [1]. Dieser Effekt ist noch ausgeprägter bei der Chlorierung mit elementarem Chlor in Gegenwart von überschüssigem Phosphortrichlorid.

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 komplexbundene, 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).

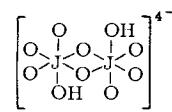
Die Kristallstruktur des Dikaliumperjodat-hydrates

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 $C_1^1\text{-P}_{\bar{1}}$. 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 $2,0 \text{ \AA}$, das sechste einen solchen von $2,2 \text{ \AA}$. Möglicherweise handelt es sich bei dem letzteren um die $\text{J}-\text{OH}$ -Bindung. Die Gütekriterien der Strukturbestimmung lagen um 0,2.

Diese Struktur scheint nicht vereinzelt zu sein; die IR-Spektren der früher dargestellten Alkaliperjodate $\text{M}_2^{\text{II}}\text{HJO}_5$ [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 $\text{M}^{\text{III}}\text{HJO}_5$, 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 $[\text{Co en}_3]\text{HJ}_2\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{M}_2^{\text{I}}\text{As}_2\text{O}_2\text{F}_6$ (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.

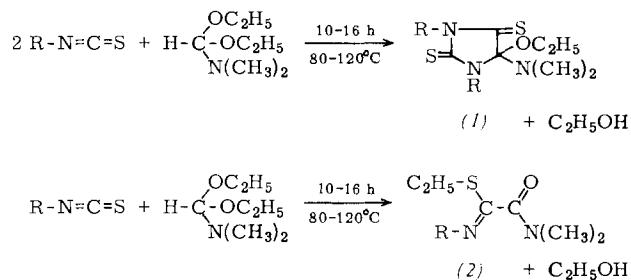
[5] H. Dunken u. W. Haase, Z. Chem. 3, 433 (1963); 4, 156, 193 (1964).

Umsetzungen von Amidacetalen mit Isothiocyanaten

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

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 Thioetheran $\text{R}-\text{NH}-\text{CS}-\text{OC}_2\text{H}_5$ 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_3H_7 | 57 — | — | 93,5 | — | 6,2 |
| n- C_4H_9 | 64 — | 104/0,001 | — | 1,5487 | 11,7 |
| Cyclohexyl | 42 28 | — 94/0,001 | 119 — | 1,5235 1,5886 | — |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ | — 34 | 132–134/0,0017 | — | — | — |
| 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. Göckel, Angew. Chem. 76, 861 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 704 (1964).