

Unseres Wissens handelt es sich im vorliegenden Beispiel um den ersten, durch Isolierung demonstrierten Fall einer „freiwilligen“^[1b] Stickstoffinversions-Stereoisomerie bei Raumtemperatur^[**]. Der Tatbestand scheint durch eine glückliche Kumulation des Einflusses von solchen Faktoren zustande zu kommen, von welchen man eine Erhöhung der Stickstoff-Inversionsbarriere erwarten würde, nämlich die im Dreiring gegenüber dem pyramidalen Grundzustand erhöhte *Ringspannung* des planaren Inversionsübergangszustandes, der im Vergleich zu einem normalen Amin im Dreiring höhere und möglicherweise durch den induktiven Einfluß des Chlors zusätzlich erhöhte *s-Charakter* des nichtbindenden Stickstofforbitals, sowie die durch die Nachbarschaft der formal nicht-bindenden Elektronenpaare des Stickstoffs und Chlors entstehende *konjugative Destabilisierung* des planaren Inversionsübergangszustandes gegenüber dem pyramidalen Grundzustand. Im Strukturtyp der am Stickstoff elektronegativ substituierten Aziridine^[15] bietet sich offenbar ein besonders geeignetes Modellsystem zum experimentellen Studium des Einflusses dieser Faktoren auf die Stickstoffinversion an. Versuche in dieser Richtung sind nebst der Ermittlung weiterer Eigenschaften des Diastereomerenpaares A/B und der kinetischen Bestimmung der zugehörigen Inversions-Aktivierungsparameter im Gange^[16].

Eingegangen am 17. Januar 1968 [Z 696]

[*] Dr. Dorothee Felix und Prof. A. Eschenmoser
Organisch-Chemisches Laboratorium der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
CH-8006 Zürich, Universitätsstraße 6 (Schweiz)

[1] [a] J. Meisenheimer, L. Angermann, O. Finne u. E. Vieweg, Ber. dtsc. chem. Ges. 57, 1744 (1924); [b] V. Prelog u. P. Wieland, Helv. chim. Acta 27, 1127 (1944).

[2] J. Meisenheimer u. Liang-Han Chai, Liebigs Ann. Chem. 539, 70 (1939); R. Adams u. T. L. Cairns, J. Amer. chem. Soc. 61, 2465 (1939); J. D. C. Mole u. E. E. Turner, Chem. and Ind. 17, 582 (1939); P. Maitland, Ann. Rept. Chem. Soc. London 36, 239 (1939); J. F. Kincaid u. F. C. Henriques Jr., J. Amer. chem. Soc. 62, 1474 (1940).

[3] [a] A. T. Bottini u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 80, 5203 (1958); A. Loewenstein, J. F. Neumer u. J. D. Roberts, ibid. 82, 3599 (1960); [b] H. S. Gutowsky, Ann. N.Y. Acad. Sci. 70, 786 (1958); [c] Th. J. Bardos, C. Szantay u. C. K. Nevada, J. Amer. chem. Soc. 87, 5796 (1965); [d] F. A. L. Anet u. J. M. Osyany,

ibid. 89, 352 (1967); [e] F. A. L. Anet, R. D. Trepka u. D. J. Cram, ibid. 89, 357 (1967).

[4] W. D. Emmons, J. Amer. chem. Soc. 79, 5739 (1957).

[5] A. Mannschreck, R. Radeglia, E. Gründemann u. R. Ohme, Chem. Ber. 100, 1778 (1967).

[6] Über eine andere Art sterischer Inversionsbehinderung vgl. W. N. Speckamp, U. K. Pandit u. H. O. Huisman, Tetrahedron Letters 1964, 3279; W. N. Speckamp, U. K. Pandit, P. K. Korver, P. J. van der Haak u. H. O. Huisman, Tetrahedron 22, 2413 (1966).

[7] H. A. Bent, Chem. Revs. 61, 275 (1961).

[8] Über die Inversionsgeschwindigkeiten acyclischer tert.Amine vgl. M. Saunders u. F. Yamada, J. Amer. chem. Soc. 85, 1882 (1963); M. Saunders in: NMR in Biological Systems. Pergamon Press, London 1967, S. 85.

[9] D. Griffith u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 87, 4089 (1965).

[10] Unveröffentlichte Arbeiten von Th. Navratil, ETH.

[11] A. F. Graefe u. R. F. Meyer, J. Amer. chem. Soc. 80, 3939 (1958).

[12] O. E. Paris u. P. E. Fanta, J. Amer. chem. Soc. 74, 3007 (1952); darstellbar nach F. W. Fowler, A. Hassner u. L. A. Levy, ibid. 89, 2077 (1967).

[13] N. L. Allinger, J. Amer. chem. Soc. 79, 3443 (1957); vgl. E.L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal u. G. A. Morrison: Conformational Analysis. Interscience, New York 1965, S. 172.

[14] Die AB-Dubletts der Methylenprotonen des 1-Chlor-2,2-dimethylaziridins liegen bei 1,57 und 1,77 ppm (Deuteriobenzol, Raumtemperatur). Im IR-Spektrum zeigt dieses Chloraziridin-Derivat eine intensive, der (N-Cl)-Streckschwingung zuzuordnende Bande bei 600 cm⁻¹ (unveröffentlichte Beobachtungen von J. Schreiber, ETH). Bezüglich der Lage von (N-Cl)-Streckschwingungsbanden im IR-Spektrum, vgl. z.B. G. E. Moore u. R. M. Badger, J. Amer. chem. Soc. 74, 6076 (1952).

[**] Anmerkung bei der Korrektur: Offenbar nicht (!) – Vgl. S. J. Brois, J. Amer. chem. Soc. 90, 508 (1968); ferner die NMR-Studie an N-Chlor- und N-Bromaziridinen von J. M. Lehn u. J. Wagner, Chem. Commun. 1968, 148 und die Arbeit über die Inversionsbarriere des N,N-Dibenzyl-trichlormethan-sulfenamids von M. Raban, Chem. Commun. 1967, 1017.

[15] Vgl. den in [3e] gegebenen Kommentar über das NMR-Spektrum des unsubstituierten N-Chloraziridins.

[16] Diese Arbeit wurde von der Firma Firmenich et Cie., Genf, unterstützt. Wir danken Fr. I. Buhrow für experimentelle Mitarbeit.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

9. Chemikertreffen Lyon – Tübingen

Vom 27.–29. September 1967 fand in Tübingen das 9. Chemikertreffen Lyon-Tübingen auf Einladung der Tübinger Chemiedozenten statt. Es wurden 3 Plenar- und 25 Kurvvorträge gehalten.

Aus den Vorträgen:

Die Struktur einiger Fluoride, Oxide und Oxidfluoride: der RbNiCrF₆-Typ

Von D. Babel (Vortr.), G. Pausewang und W. Viebahn^[*]

In Oxidsystemen existieren Verbindungen AM₂O₆, die unter Halbbesetzung der A-Kationenlage im Perowskit-Gitter kristallisieren, z.B. CaNb₂O₆ = Ca_{0,5}NbO₃. Für entsprechende Fluoride A^IM^{II}M^{III}F₆ (A^I = große Alkali-Ionen; M^{II}; M^{III} = kleine Ionen, vor allem aus der 1. Übergangsreihe)

wurde zunächst eine analoge Struktur erwartet, da ja schon viele der in Frage kommenden Komponenten, z.B. KNiF₃ + CrF₃, selbst im Perowskit-Gitter oder in damit nahe verwandten Strukturen kristallisieren.

Durch Erhitzen stöchiometrischer Mischungen der binären Fluoride AHF₂ + MF₂ + M'F₃ in inerter Atmosphäre wurde eine Anzahl von neuen Verbindungen A^IM^{II}M^{III}F₆ hergestellt (A^I = K, Rb, Cs; M^{II} = Mg, Ni, Cu, Co, Fe, Mn; M^{III} = Al, Ga, Cr, Fe, V). Die Röntgenstrukturuntersuchung an den Kristallpulvern zeigte aber, daß keine Perowskite vorliegen, sondern ein eigener, kubisch-flächenzentrierter Strukturtyp (RbNiCrF₆-Typ).

Auch zahlreiche Oxide A^IM^VM^{VI}O₆ mit A^I = K, Rb, Cs sowie Oxidfluoride haben diese Struktur, deren Beziehungen zum Perowskit-Typ einerseits und zum Pyrochlor-Typ andererseits aufgezeigt werden.

[*] Dr. D. Babel, Dr. G. Pausewang und Dipl.-Chem. W. Viebahn
Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33