

Unseres Wissens handelt es sich im vorliegenden Beispiel um den ersten, durch Isolierung demonstrierten Fall einer „freiwilligen“<sup>[1b]</sup> Stickstoffinversions-Stereoisomerie bei Raumtemperatur<sup>[\*\*]</sup>. 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 nichtbindenden Elektronenpaare des Stickstoffs und Chlors entstehende *konjugative Destabilisierung* des planaren Inversionsübergangszustandes gegenüber dem pyramidalen Grundzustand. Im Strukturtyp der am Stickstoff elektronegativ substituierten Aziridine<sup>[15]</sup> 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<sup>[16]</sup>.

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. Flinze u. E. Vieweg, Ber. dtsch. 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<sup>-1</sup> (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 Frl. 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 Kurzvorträge gehalten.

Aus den Vorträgen:

#### Die Struktur einiger Fluoride, Oxide und Oxidfluoride: der RbNiCrF<sub>6</sub>-Typ

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

In Oxidsystemen existieren Verbindungen AM<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, die unter Halbbesetzung der A-Kationenlage im Perowskit-Gitter kristallisieren, z.B. CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> = Ca<sub>0,5</sub>NbO<sub>3</sub>. Für entsprechende Fluoride A<sup>I</sup>M<sup>II</sup>M<sup>III</sup>F<sub>6</sub> (A<sup>I</sup> = große Alkali-Ionen: M<sup>II</sup>, M<sup>III</sup> = 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. KNiF<sub>3</sub> + CrF<sub>3</sub>, selbst im Perowskit-Gitter oder in damit nahe verwandten Strukturen kristallisieren.

Durch Erhitzen stöchiometrischer Mischungen der binären Fluoride AHF<sub>2</sub> + MF<sub>2</sub> + M<sup>I</sup>F<sub>3</sub> in inerter Atmosphäre wurde eine Anzahl von neuen Verbindungen A<sup>I</sup>M<sup>II</sup>M<sup>III</sup>F<sub>6</sub> hergestellt (A<sup>I</sup> = K, Rb, Cs; M<sup>II</sup> = Mg, Ni, Cu, Co, Fe, Mn; M<sup>III</sup> = Al, Ga, Cr, Fe, V). Die Röntgenstrukturuntersuchung an den Kristallpulvern zeigte aber, daß keine Perowskite vorliegen, sondern ein eigener, kubisch-flächenzentrierter Strukturtyp (RbNiCrF<sub>6</sub>-Typ).

Auch zahlreiche Oxide A<sup>I</sup>M<sup>V</sup>M<sup>VI</sup>O<sub>6</sub> mit A<sup>I</sup> = 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