

- [5] *W. Saenger u. K. H. Scheit*, *Angew. Chem. 81*, 121 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit. 8*, 139 (1969).
 - [6] *M. Sundaralingam u. L. H. Jensen*, *J. molecular. Biol. 13*, 930 (1965).
 - [7] *T. A. Steitz u. W. N. Lipscomb*, *J. Amer. chem. Soc. 87*, 2488 (1965).
 - [8] *D. E. C. Corbridge, M. S. Pearson u. C. Walling* in *E. J. Griffith u. M. Grayson: Phosphorous Chemistry*. Interscience, New York 1966, Bd. III, S. 293.
 - [9] Siehe [8], Seite 211.
 - [10] *W. Saenger u. K. H. Scheit*, noch unveröffentlicht.
 - [11] *D. W. J. Cruickshank*, *Acta crystallogr. 9*, 757 (1956).

gungen von Nitrogruppen auf. Das NMR-Spektrum (in CD_3OD bei 10°C) zeigt zwei Singulets bei $\delta = 2.18$ und 1.37 ppm im Flächenverhältnis 1:6.

Die Kinetik des Zerfalls von (2a) wurde NMR-spektroskopisch zwischen 20 und 33 °C in CD₃OD untersucht. In allen Fällen handelt es sich eindeutig um Reaktionen 1. Ordnung. Die Halbwertszeiten liegen zwischen ca. 10 min bei 20 und ca. 2 min bei 30 °C. Die Aktivierungsenergie des Zerfalls beträgt 22 ± 5 kcal/mol.

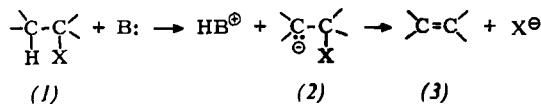
Die ungewöhnliche Stabilität des Ammonium-Salzes von (2a) muß auf sterischer Hinderung beruhen. Bereits bei 2-tert.-Butyl-3,3-dimethyl-1,2-dinitrobutan^[3], das nur eine Methylgruppe weniger enthält als (1a), läßt sich unter den gleichen Bedingungen keine Zwischenstufe isolieren.

Eingegangen am 19. Mai 1969 [Z 7]

Isolierung und Zerfall der Zwischenstufe einer ElcB-Eliminierung

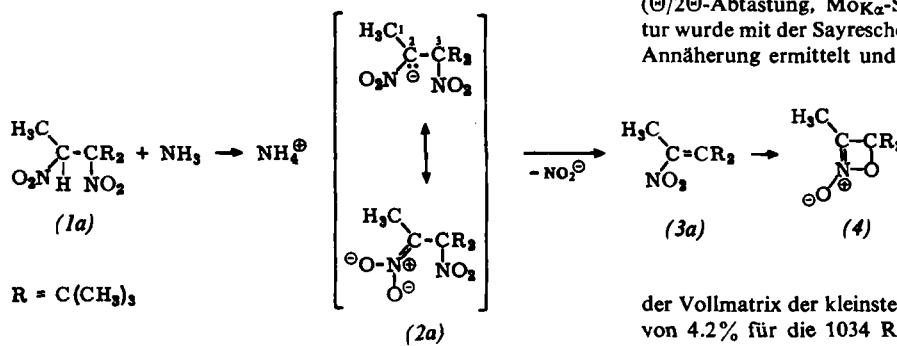
Von A. Berndt [*]

ElcB-Reaktionen sind zweistufige 1,2-Eliminierungen, bei denen im ersten Schritt aus dem Substrat (1) die konjugierte Base (2) gebildet wird, die im zweiten Schritt in einer Reaktion 1. Ordnung zum Eliminierungsprodukt (3) und X^- zerfällt [1].



Bei allen bisherigen Untersuchungen trat (2) in so geringer Konzentration auf, daß ihr Zwischenstufen-Charakter nur indirekt nachgewiesen werden konnte^[2]. Wir konnten jetzt die konjugierte Base einer 1,2-Eliminierung in Substanz isolieren und die Kinetik ihres Zerfalls in Lösung untersuchen.

Gibt man eine Lösung von (1a)^[3] in Äther unter Röhren zu einer eisgekühlten gesättigten Lösung von NH₃ in Äther, so fällt nach 5–10 Minuten ein gelbstichig-weißer Niederschlag aus, der auch in anderen aprotischen organischen Lösungsmitteln und in Wasser unlöslich ist. Die Substanz lässt sich unterhalb 0°C aus Methanol umkristallisieren und schmilzt bei 85–90°C. C,H,N-Analyse und die anderen experimentellen Daten sprechen für die Struktur des Ammonium-Salzes der konjuguierten Base (2a) (Ammonium-3-tert.-butyl-4,4-dimethyl-2,3-dinitro-2-pentanid), das in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten wird. In Methanol zerfällt das NH₄-Salz von (2a) bei 30°C innerhalb weniger Minuten in Nitrit und das Olefin (3a), das zu 4,4-Di-tert.-butyl-3-methyl-4H-1,2-oxazet-N-oxid (4) cyclisiert^[4]. In Substanz wandelt sich das NH₄-Salz von (2a) in einigen Wochen in (4) um. Beim Schütteln einer Suspension des Salzes in



Chloroform mit verdünnter Mineralsäure erhält man Produkte, bei denen nur noch die Nitrogruppe an C-3, die bei der Eliminierung als Nitrit abgespalten wird, im Molekül enthalten ist^[5]. Damit ist gezeigt, daß (2a) noch beide Nitrogruppen enthält.

Übereinstimmend damit weist das IR-Spektrum des Salzes von (2a) (in Nujol) neben der Bande des NH_4^+ -Ions zwei Banden bei 1510 und 1550 cm^{-1} im Bereich der asym. Schwingungen auf.

Die Darstellung von Perchlor-[4]radialen durch thermische Dimerisierung von Perchlorbutatrien wurde unlängst von Heinrich und Roedig beschrieben^[1]. Den Radialenen kommt beträchtliches spektroskopisches und theoretisches Interesse zu: Ihre UV-Spektren zeigen Übergänge von ungewöhnlich niedriger Energie, was für Radialene mit gerader Anzahl (n) von Kohlenstoffatomen im Ring mit einer Erniedrigung der planaren Molekülsymmetrie D_{nh} nach D_{n-4} erklärt wird.

Dies wird entweder durch permanente Verformung des Moleküls oder aber durch stark deformierende Schwingungen^[2] verursacht.

Wir konnten die Struktur von Perchlor-[4]radialen durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sichern. Die Verbindung kristallisiert^[3] in der Raumgruppe Pbcn mit den Gitterparametern $a = 14.719 \pm 0.007$, $b = 9.156 \pm 0.003$ und $c = 9.923 \pm 0.005$ Å und mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die Intensitäten von 1528 unabhängigen Reflexen wurden mit einem automatischen Picker-Diffraktometer ($\Theta/2\Theta$ -Abtastung, MoK α -Strahlung) gemessen. Die Struktur wurde mit der Sayreschen Gleichung^[4] durch mehrmalige Annäherung ermittelt und das Ergebnis durch Bestimmung

der Vollmatrix der kleinsten Quadrate bis zu einem R-Faktor von 4.2% für die 1034 Reflexe über dem Untergrund verfeinert (Abb. 1).

Es erweist sich, daß das Molekül von der Planarität stark abweicht und der Symmetrie D_{2d} sehr nahe kommt, obwohl die Raumgruppe nur eine zweizählige Drehachse fordert. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der theoretischen Deutung der UV-Spektren von Radialenen durch Heilbronner [2]. Die Verformung des Moleküls unter Preisgabe der planaren Symmetrie wird vor allem erreicht durch Verbiegen des Vier-rings auf einen Raumwinkel von $153.5 + 0.6^\circ$, der für der-