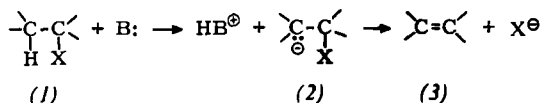


- [5] W. Saenger u. K. H. Scheit, *Angew. Chem.* 81, 121 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 139 (1969).  
 [6] M. Sundaralingam u. L. H. Jensen, *J. molecular. Biol.* 13, 930 (1965).  
 [7] T. A. Steitz u. W. N. Lipscomb, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 2488 (1965).  
 [8] D. E. C. Corbridge, M. S. 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).

## Isolierung und Zerfall der Zwischenstufe einer ElcB-Eliminierung

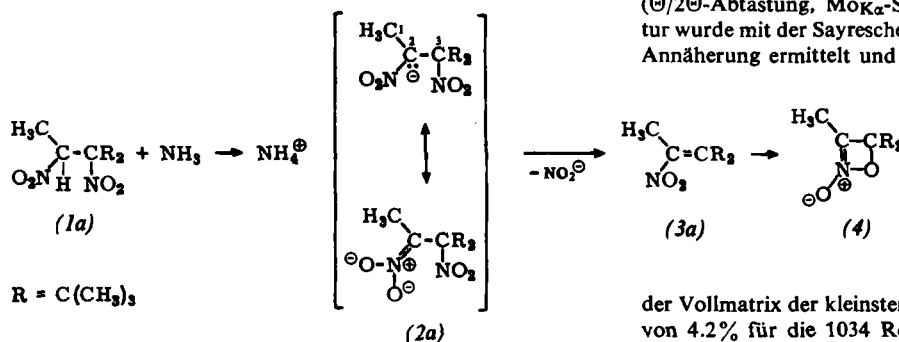
Von A. Berndt<sup>[\*]</sup>

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  $X^\ominus$  zerfällt<sup>[1]</sup>.



Bei allen bisherigen Untersuchungen trat (2) in so geringer Konzentration auf, daß ihr Zwischenstufen-Charakter nur indirekt nachgewiesen werden konnte<sup>[2]</sup>. 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)<sup>[3]</sup> in Äther unter Rühren zu einer eisgekühlten gesättigten Lösung von  $NH_3$  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 konjugierten Base (2a) (Ammonium-3-tert.-butyl-4,4-dimethyl-2,3-dinitro-2-pentanonid), das in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten wird. In Methanol zerfällt das  $NH_4$ -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<sup>[4]</sup>. In Substanz wandelt sich das  $NH_4$ -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<sup>[5]</sup>. 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  $NH_4^\oplus$ -Ions zwei Banden bei 1510 und 1550  $cm^{-1}$  im Bereich der asym. Schwin-

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  $CD_3OD$  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  $22 \pm 5$  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<sup>[3]</sup>, das nur eine Methylgruppe weniger enthält als (1a), läßt sich unter den gleichen Bedingungen keine Zwischenstufe isolieren.

Eingegangen am 19. Mai 1969 [Z 7]

[\*] Dr. A. Berndt  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 355 Marburg, Bahnhofstraße 7

[1] C. K. Ingold: *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*. Cornell University Press, New York 1953, S. 423.

[2] D. J. McLennan, *Quart. Rev. (chem. Soc., London)* 21, 490 (1967).

[3] A. Berndt, *Tetrahedron* 25, 37 (1969).

[4] A. Berndt, *Angew. Chem.* 80, 666 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 637 (1968).

[5] A. Berndt, noch unveröffentlicht.

## Struktur des Perchlor-[4]radialens

Von F. P. van Remoortere und F. P. Boer<sup>[\*]</sup>

Die Darstellung von Perchlor-[4]radialen durch thermische Dimerisierung von Perchlorbutatrien wurde unlängst von Heinrich und Roedig beschrieben<sup>[1]</sup>. 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  $D_{n/2d}$  erklärt wird.

Dies wird entweder durch permanente Verformung des Moleküls oder aber durch stark deformierende Schwingungen<sup>[2]</sup> verursacht.

Wir konnten die Struktur von Perchlor-[4]radialen durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sichern. Die Verbindung kristallisiert<sup>[3]</sup> 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,  $MOK\alpha$ -Strahlung) gemessen. Die Struktur wurde mit der Sayreschen Gleichung<sup>[4]</sup> 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<sup>[2]</sup>. Die Verformung des Moleküls unter Preisgabe der planaren Symmetrie wird vor allem erreicht durch Verbiegen des Vierlings auf einen Raumwinkel von  $153.5 \pm 0.6^\circ$ , der für der-