

Struktur gefunden wird<sup>[9]</sup>, weshalb in Tab. 1 die Orbitale bezüglich dieser Symmetrie klassifiziert worden sind.

Wie das Korrelationsdiagramm (Abb. 1) zeigt, ist die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten ab-initio- und MINDO/2-Werten vorzüglich. Daß im vorliegenden Fall auch das EHT-Modell vernünftige Werte liefert, ist vermutlich auf die hohe Symmetrie des Moleküls zurückzuführen. Wie vorausgesagt beobachtet man im PE-Spektrum eine deutliche Aufspaltung der ersten Bande (bei 11 eV) in zwei Teilbanden im Abstand von ca. 0.6 eV. Da das Photoelektron ein entartetes Orbital ( $3e_u$  bzw.  $4e$ ) verläßt, erleidet das Radikal-Kation  $C_4H_8^+$  in seinem elektronischen Grundzustand eine Jahn-Teller-Verzerrung, die zur beobachteten Aufspaltung führt. (Vgl. dazu das analoge Verhalten von Cyclopropan<sup>[10]</sup>.) Desgleichen scheint der Habitus der Bande bei 13.5 eV auf eine kleine Aufspaltung von 0.2 eV hinzudeuten, was in Übereinstimmung mit der theoretischen Voraussage stehen würde, daß das abionisierte Elektron in diesem Fall dem Orbital  $1e_g$  (bzw.  $3e$ ) entstammt. Es ist festzuhalten, daß die photoelektronen-spektroskopischen Befunde die Voraussage<sup>[7]</sup> bestätigen, daß in Analogie zu den bekannten Verhältnissen im Cyclopropan<sup>[10,11]</sup> auch in Cyclobutan das oberste besetzte Orbital entartet ist und demzufolge als eine Art von Walsh-Orbital betrachtet werden darf.

In Analogie zu einer Untersuchung über Art und Ausmaß der Jahn-Teller-Verzerrung in den Radikal-Kationen des Cyclopropan und Allens<sup>[12]</sup> wurde auch die Struktur des Radikal-Kations  $C_4H_8^+$  (im elektronischen Grundzustand)

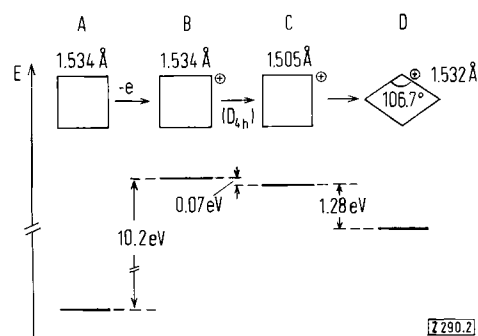


Abb. 2. Jahn-Teller-Verzerrung des Cyclobutan-Radikal-Kations.

studiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 2 zusammengefaßt. Berechnet man nach dem MINDO/2-Verfahren die Gesamtenergie für  $C_4H_8^+$  (B) unter Zugrundelegung der Gleichgewichtsabstände, die für  $C_4H_8$  (A) gefunden wurden, so liefert die Differenz der Bildungsenthalpien ein vertikales Ionisationspotential von 10.2 eV, d.h. um 0.3 eV größer als der nach Koopmans aus den Orbitalenergien von A ablesbare Wert (siehe Tab. 1). Minimisiert man nun die Gesamtenergie von  $C_4H_8^+$  unter der restriktiven Bedingung, daß die  $D_{4h}$ -Symmetrie, die C—H-Abstände und der HCH-Winkel erhalten bleiben, so kontrahiert sich der C—C-Abstand auf 1.505 Å, wobei sich das System um 0.07 eV stabilisiert: B  $\rightarrow$  C. Eine Minimierung ohne die restriktive Fixierung auf  $D_{4h}$  liefert einen beträchtlichen Energiegewinn von 1.28 eV, wobei sich das Molekül entsprechend C  $\rightarrow$  D nach  $D_{2h}$  verzerrt (siehe Abb. 2). Zwingt man schließlich die so erhaltenen Strukturparameter dem neutralen Cyclobutan auf (d.h. berechnet man ein Cyclobutan, dessen Struktur der des Radikal-Kations D entspricht), so wird die Entartung des  $3e_u$ -Orbitals von A aufgehoben und man erhält eine Aussage für die Jahn-Teller-Aufspaltung von 2.6 eV. (Bezüglich der Diskrepanz zwischen diesem theoretisch ermittelten Wert und der experimentellen Jahn-Teller-Aufspaltung von 0.6 eV (Tab. 1) vgl. <sup>[12]</sup>.)

Abschließend sei bemerkt, daß die Theorie für Cyclobutan eine Verkürzung der C—C-Bindung als Folge der Ionisation voraussagt. Im Cyclobutan-Radikal-Kation werden offensichtlich jene abstoßenden Wechselwirkungen zwischen

diagonal gegenüberstehenden C-Zentren geschwächt, die für die abnormal langen C—C-Bindungen im neutralen Cyclobutan verantwortlich gemacht werden<sup>[14]</sup>.

Eingegangen am 14. September 1970 [Z 290]

[\*] Dipl.-Ing. Chem. P. Bischof, Dr. E. Haselbach und Prof. Dr. E. Heilbronner  
Physikalisch-chemisches Institut der Universität  
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)

[1] 19. Mitteilung über Anwendungen der Photoelektronen-Spektroskopie. Diese Arbeit ist Teil des Projekts Nr. SR 2.120.69 des Schweizerischen Nationalfonds. — 18. Mitteilung: E. Heilbronner, A. K. Muszkat u. J. Schaublin, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.

[2] Das Spektrum wurde auf einem PS-16-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer Ltd. (Beaconsfield, England) aufgenommen. Vgl. D. W. Turner, *Proc. Roy. Soc. A* 307, 15 (1968).

[3] T. Koopmans, *Physica* 1, 104 (1933); W. G. Richards, *J. Mass Spectrom. Ion Physics* 2, 419 (1969).

[4] L. Salem u. J. S. Wright, persönliche Mitteilung. Prof. L. Salem und Dr. J. S. Wright möchten wir herzlich dafür danken, daß sie uns ihre unveröffentlichten Ergebnisse zur Verfügung gestellt haben.

[5] M. J. S. Dewar u. E. Haselbach, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 590 (1970); N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. Harget u. E. Haselbach, *ibid.* 92, 3854 (1970); M. J. S. Dewar, E. Haselbach u. S. D. Worley, *Proc. Roy. Soc. A* 315, 431 (1970).

[6] R. Hoffmann, *J. Chem. Physics* 39, 1397 (1963); 40, 2745, 2474, 2480 (1964); *Tetrahedron* 22, 521, 539 (1966).

[7] L. Salem u. J. S. Wright, *J. Chem. Soc. D* 1969, 1370; *J. Amer. chem. Soc.* 91, 5947 (1969); L. Salem, *Chem. Brit.* 5, 449 (1969).

[8] R. C. Lord u. B. P. Stoicheff, *Canad. J. Physics* 40, 725 (1962).

[9] L. C. Snyder u. S. Meiboom, *J. Chem. Physics* 52, 3857 (1970), und dort zitierte Literatur.

[10] H. Basch, M. B. Robin, N. A. Kuebler, C. Baker u. D. W. Turner, *J. Chem. Physics* 51, 52 (1969).

[11] A. D. Walsh, *Nature* 159, 167, 712 (1947); *Trans. Faraday Soc.* 45, 179 (1949); C. A. Coulson u. W. E. Moffitt, *Phil. Mag.* 40, 1 (1949).

[12] E. Haselbach, *Chem. Phys. Letters*, im Druck.

[13] R. F. Pottier, A. G. Harrison u. F. P. Lossing, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 3204 (1961).

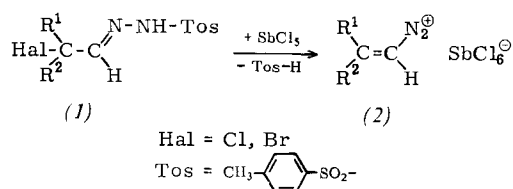
[14] J. D. Dunitz u. V. Schomaker, *J. Chem. Physics* 20, 1703 (1952).

## Substituierte Äthylendiazoniumsalze

Von Kaspar Bott<sup>[\*]</sup>

Im Gegensatz zu den in großer Zahl existierenden aromatischen Diazoniumverbindungen sind in der aliphatischen Reihe nur das 2,2-Diäthoxy-äthylendiazonium-hexachloroantimonat<sup>[1]</sup> und die von  $\beta$ -Diketonen abgeleiteten Diazoniumchelate<sup>[2,3]</sup> bekannt.

In der Einwirkung von Antimonpentachlorid auf die *p*-Toluolsulfonylhydrazone (1)  $\alpha$ -halogenerter Aldehyde fanden wir eine einfache und ergiebige Synthese (Ausb. 75 bis 90%) für die Äthylendiazonium-hexachloroantimonate (2), deren Stabilität wesentlich von der Natur der Reste  $R^1$  und  $R^2$  abhängt.



Anstelle des Antimonpentachlorids lassen sich auch Antimonpentafluorid, Aluminiumchlorid oder Zinntetrachlorid verwenden, wenngleich die resultierenden Salze keine so ausgeprägte Kristallisationstendenz wie (2) aufweisen<sup>[4]</sup>.

Abweichend vom angegebenen Formelschema läßt sich das 2,2-(2,2'-Biphenylyl)äthylendiazonium-Salz (2d) auch aus dem halogenfreien 9-Fluorenaldehyd-toluolsulfonylhydrazon synthetisieren. Hierbei wirkt das Antimonpentachlorid als Oxidationsmittel und als Komplexbildner.

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Zers.-P. (°C)	Farbe	IR: asymm. -N≡N (cm <sup>-1</sup> )
(2a)	Cl	Cl	ab 116	farblos	2241 [a]
(2b) [b]	Br	Br	58	hellgelb	2238 [c]
(2c) [d]	Cl	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	86–87	farblos	2240 [e]
(2d)	2,2'-Biphenylyl		95–96	tiefgrün	2218 [f]
(2e) [d]	Cl	p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	112	gelb-braun	2200 [f]

[a] In Methylenchlorid.

[b] Nach der Elementaranalyse besteht das Anion zu 70% aus SbCl<sub>6</sub> und zu 30% aus SbCl<sub>5</sub>Br.

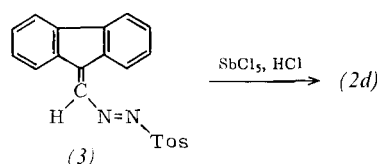
[c] In 1,2-Dichloräthan.

[d] Aufgrund des NMR-Spektrums liegt nur eine isomere Form vor.

[e] Fest in Nujol.

[f] In Nitrobenzol.

Die Bildung der Verbindungen (2a) bis (2e) erfolgt wahrscheinlich im Sinne der Chattaway-Reaktion<sup>[5]</sup> über eine Azosulfon-Zwischenstufe, an die sich die Ablösung des Toluolsulfinat-Restes anschließt. Weitere Varianten dieser Reaktionsfolge, die zu Acetylenen führen, sind von anderen Autoren<sup>[6–8]</sup> beschrieben worden. Das Sulfonylhydrazon (1d), Hal = Br des 9-Brom-9-formylfluorens spaltet schon bei seiner Herstellung in Äthanol Bromwasserstoff ab, und das isolierbare Sulfonylazofulven (3), Fp = 125 bis 126 °C, wird von der Lewis-Säure und Chlorwasserstoff fast quantitativ in (2d) umgewandelt.



Die thermisch beständigste Substanz (2a) besitzt entsprechend ihrer auffallend kurzwelligen N–N-Absorptionsbande die größte Reaktivität gegenüber „basischen“ Stoffen<sup>[9]</sup>. Mit Anisol setzt sich (2a) schon unterhalb Raumtemperatur mit 61% Ausbeute zur 2-Chlor-2-(p-anisyl)äthylendiazonium-Verbindung (2e) um. Bei den Reaktionen<sup>[9]</sup> des Diazonium-Ions von (2a) tritt offensichtlich die „Azokupplung“ zugunsten eines Angriffs am β-Kohlenstoffatom in den Hintergrund.

[\*] Dr. K. Bott  
Forschungslaboratorium der Chemischen Werke Hüls AG  
437 Marl

[1] K. Bott, Angew. Chem. 76, 992 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 804 (1964).

[2] J. P. Collman u. M. Yamada, J. org. Chemistry 28, 3017 (1963).

[3] K. Bott, Tetrahedron 22, 1251 (1966).

[4] Beispielsweise kristallisiert aus einer Lösung von 2,2-Dichlor-3,3-dimethylbutyraldehyd-tosylhydrazon und SnCl<sub>4</sub> in Methylenchlorid erst nach 1 bis 2 Tagen das (2c) entsprechende Salz in Form des Tetrachloro-toluolsulfinato-stannats aus.

[5] F. D. Chattaway u. R. Bennett, J. chem. Soc. (London) 1927, 2850.

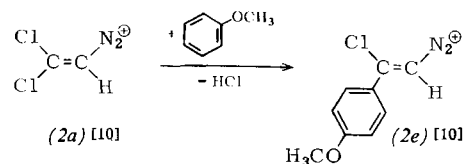
[6] A. Eschenmoser, D. Felix u. G. Ohloff, Helv. chim. Acta 50, 708 (1967).

[7] L. Caglioti, P. Grasselli, F. Morlacchi u. G. Rosini, Chem. and Ind. 1968, 25.

[8] P. Wieland, Helv. chim. Acta 53, 171 (1970).

[9] So wird (2a) spontan von Estern, Carbonsäureamiden, Carbonsäuren, Ketonen und Alkoholen zersetzt.

[10] Ohne Anion.



## 2-tert.-Butyl-2-chloräthylendiazonium-hexachloroantimonat (2c)

Man tropft eine Lösung von 6.74 g 2,2-Dichlor-3,3-dimethylbutyraldehyd-toluolsulfonylhydrazon (Fp = 91 °C) in 30 ml Methylenchlorid bei 20 °C zu einer Mischung von 13.5 g Antimonpentachlorid, 30 ml Methylenchlorid und 60 ml Tetrachlorkohlenstoff. Nach 18-stündigem Stehen bei 0 °C lassen sich 8.90 g (93%) rohes (2c) abfiltrieren, das durch Lösen in 1,2-Dichloräthan (200 ml) und Ausfällen mit Tetrachlorkohlenstoff (250 ml) gereinigt wird.

Eingegangen am 14. September 1970 [Z 291]

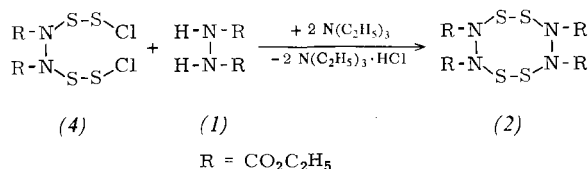
## Darstellung von Schwefel-Stickstoff-Ringen mit Stickstoff-Stickstoff-Bindungen [\*\*] [1]

Von Herbert Lingmann und Karl-Heinz Linke [\*\*]

Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, die als Sulfanderivate des Hydrazins angesehen werden können, waren bisher nicht bekannt. Bei der Reaktion von Hydrazin mit Schwefel entstehen nur Stickstoff und Schwefelwasserstoff<sup>[12]</sup>.

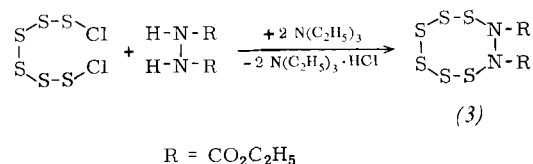
Durch Umsetzung des gegen Oxidation recht unempfindlichen Hydrazin-1,2-dicarbonsäure-diäthylesters (1) mit Dichlordisulfan nach dem Verdünnungsprinzip und mit Triäthylamin als HCl-Acceptor erhielten wir neben polymeren Substanzen auch die beiden Ringverbindungen 1,2,5,6,3,4,7,8-Tetrathiatetraazacyclooctan-3,4,7,8-tetracarbonsäuretetraäthylester (2) und 1,2,3,4,5,6,7,8-Hexathiadiazacyclooctan-7,8-dicarbonsäure-diäthylester (3).

Die Darstellung von (2) mit 22% Ausbeute gelang durch Umsetzen von 1,2-Bis(chlordisulfonyl)hydrazin-1,2-dicarbonsäure-diäthylester (4) mit (1) und Triäthylamin:



Die Verbindung (4) entsteht beim Eintropfen von (1) und der erforderlichen Menge Triäthylamin, gelöst in Dioxan, in einen großen Überschuß von Dichlordisulfan. Es bleibt nach Filtrieren der Lösung und Abziehen von Dioxan und Dichlordisulfan als orangefarbenes Öl zurück.

Der Heterocyclus (3) entsteht mit 19% Ausbeute durch Umsetzung von Dichlorhexasulfan<sup>[13]</sup> mit (1) unter Zusatz von Triäthylamin:



Die Produkte (2) und (3) wurden durch präparative Dünnschichtchromatographie mit Dichlormethan an Kieselgel H isoliert<sup>[14]</sup> (R<sub>f</sub>-Werte 0.23 bzw. 0.62). Aus Hexan konnten beide Substanzen in Form farbloser Kristalle erhalten werden: (2) Fp = 110 °C; (3) Fp = 80 °C. Sie wurden durch Elementaranalyse, IR-Spektren und Massenspektren charakterisiert. Die IR-Spektren von (2) und (3)