

Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der Analyse, Tabelle 1 enthält die wichtigsten innermolekularen Abstände und Winkel.

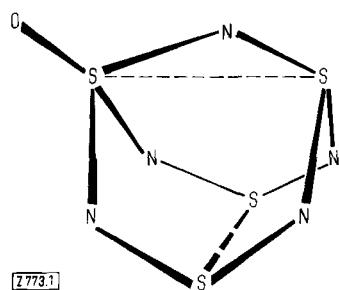
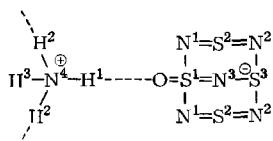


Abb. 1. Struktur des Anions $S_4N_5O^-$.

kel. Zwei benachbarte und über eine O—H-Wasserstoffbrücke verbundene Ionen NH_4^+ und $S_4N_5O^-$ befinden sich jeweils auf einer gemeinsamen Spiegelebene. Beide Ionen besitzen die Symmetrie C_s . Das NH_4^+ -Ion ist darüber hinaus über zwei N—H-Wasserstoffbrücken an die N^2 -Atome zweier weiterer Anionen gebunden. Nur eines der vier H-Atome von NH_4^+ bildet keine H-Brücke. Daher ist das Kation nicht tetraedrisch gebaut, sondern stark verzerrt (drei verschiedene NH-Kernabstände, HNH-Winkel zwischen 82 und 128°).



Die Struktur des Anions leitet sich formal vom Käfig des S_4N_4 ^[3] ab, wobei ein S-Atom (S^1) zusätzlich ein O-Atom trägt und zugleich mit einem benachbarten S-Atom (S^3) über ein N-Atom verbrückt ist. Dieses oxidierte S-Atom ist nahezu tetraedrisch koordiniert. Der SO-Kernabstand entspricht mit 1.433 Å dem in anderen Molekülen mit SO-Doppelbindungen (SO_3 : 1.42 Å; SOF_4 : 1.42 Å).

Tabelle 1. Abstände und Winkel in $NH_4[S_4N_5O]$ (1). Standardabweichungen in Klammern.

Abstände [Å]

$N^4—H^1$	1.03 (0.06)	$S^1—O$	1.433 (0.004)	$S^2—S^2$	2.633 (0.001)
$N^4—H^2$	0.98 (0.06)	$S^1—N^3$	1.580 (0.004)	$S^1—S^3$	2.717 (0.002)
$N^4—H^3$	0.93 (0.12)	$S^1—N^1$	1.591 (0.003)	$S^1—S^2$	2.658 (0.001)
$N^2...H^2$	2.00 (0.06)	$S^2—N^1$	1.631 (0.004)	$S^2—S^3$	2.741 (0.001)
$O ... H^1$	1.95 (0.06)	$S^2—N^2$	1.603 (0.003)	$N^1—N^2$	2.676 (0.004)
		$S^3—N^2$	1.651 (0.004)	$N^1—N^1$	2.524 (0.004)
		$S^3—N^3$	1.658 (0.005)	$N^2—N^2$	2.506 (0.005)

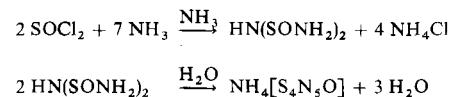
Winkel [°]

OS^1N^3	108.7 (0.2)	$N^1S^2N^2$	111.7 (0.2)	$H^1N^4H^2$	119 (5)
OS^1N^1	110.4 (0.2)	$S^2N^2S^3$	114.8 (0.2)	$H^1N^4H^3$	85 (7)
$N^1S^1N^3$	111.2 (0.1)	$S^1N^3S^3$	114.1 (0.3)	$H^2N^4H^2$	82 (5)
$N^1S^1N^1$	105.0 (0.2)	$N^3S^3N^2$	107.5 (0.2)	$H^2N^4H^3$	128 (5)
$S^1N^1S^2$	111.2 (0.2)	$N^2S^3N^2$	98.8 (0.2)		

Die SN-Kernabstände sind in $S_4N_5O^-$ etwas stärker differenziert als in S_4N_4 , wo sie nur zwischen 1.596 und 1.634 Å variieren. Dennoch muß man auch innerhalb des S_4N_5 -Gerüsts weitgehend delokalisierte π -Bindungen annehmen. Die obige Strukturformel kann daher nur eine Grenzstruktur beschreiben.

Wie in S_4N_4 sind die Kontakte zwischen den S-Atomen eines Käfigs mit 2.7 Å wesentlich kleiner als der van-der-Waalssche SS-Abstand, der 3.7 Å beträgt. Zwischen verschiedenen Anionen entsprechen die kleinsten Abstände praktisch den van-der-Waals-Abständen.

Die Bildung von (1) aus $SOCl_2$ und NH_3 kann durch eine Reihe aufeinanderfolgender Kondensationsreaktionen unter HCl -, H_2O - und NH_3 -Abspaltung verstanden werden:



Eingegangen am 21. November 1972 [Z 773]

[1] 19. Mitteilung über Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen. — 18. Mitteilung: R. Steudel u. M. Rebsch, Angew. Chem. 84, 344 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 302 (1972).

[2] R. Steudel, Z. Naturforsch. 24b, 934 (1969).

[3] B. D. Sharma u. J. Donohue, Acta Crystallogr. I6, 891 (1963).

Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse von Ammoniumcarbamat

Von Alfred Gieren, Walter Hoppe und Klaus Fleischmann^[*]

Wir haben eine Röntgen-Strukturanalyse von Ammoniumcarbamat ($NH_4^+CO_2NH^-$) durchgeführt. Diese Substanz ist nicht nur feuchtigkeitsempfindlich, sondern als Folge ihrer relativ hohen Flüchtigkeit sind Einkristalle auch an trockener Luft bei Raumtemperatur instabil^[11]. Deshalb wurde die Analyse in einem Tiefkühlraum bei $-50^\circ C$ unter Verwendung von N_2 als Schutzgas durchgeführt. Die Einkristalle wurden durch Einleiten von CO_2 in flüssiges Ammoniak und anschließendes langsames Abdampfen des Ammoniaks erhalten.

Raumgruppe: Pbca mit $a=6.46$, $b=6.66$, $c=17.00$ Å; Zellvolumen: 731.4 Å³; $\rho_{\text{gem}}^{20^\circ C}=1.38$ g·cm⁻³; $Z=8$; $\rho_{\text{ber}}^{-50^\circ C}=1.42$ g·cm⁻³. Die Intensitäten wurden photogra-

phisch zum größeren Teil mit einer Weissenbergkamera (Schwenkaufnahmen), zum geringeren Teil mit einer

[*] Dr. A. Gieren, Prof. Dr. W. Hoppe und Dr. K. Fleischmann^[**]
Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung Strukturforschung I,
8033 Martinsried bei München, Am Klopferspitz

[**] Neue Anschrift: Firma Enraf-Nonius, Delft (Holland)

Präzessionskamera aufgenommen (MoK_α -Strahlung). Die Auswertung ergab 1213 (407 nicht beobachtet) unabhängige Reflexe.

Gelöst wurde die Struktur mit direkten Methoden unter Anwendung der Tripelproduktregel und eines Programms von *Hechtfischer*^[2]. Eine mit den 300 größten phasierten unitären Strukturfaktoren berechnete Fourier-Synthese zeigte die Lagen aller Atome (außer H). Die Verfeinerung zunächst mit isotropen, dann anisotropen Temperaturfaktoren führte zu $R=10.5\%$.

Die Wasserstoffatome der NH_2 -Gruppe – nicht jedoch der NH_4^+ -Gruppe – waren am Ende der Verfeinerung in einer Differenz-Fourier-Synthese sichtbar. Da die Maxima aber unscharf waren, wurden diese H-Lagen in berechnete Positionen ($\text{H}1$ parallel $\text{C}1-\text{O}2$, $\text{H}2$ parallel $\text{C}1-\text{O}1$, $\text{N}-\text{H}: 1.0 \text{ \AA}$) gelegt und nur noch deren Temperaturfaktoren isotrop ($R=10.3\%$) mitverfeinert.

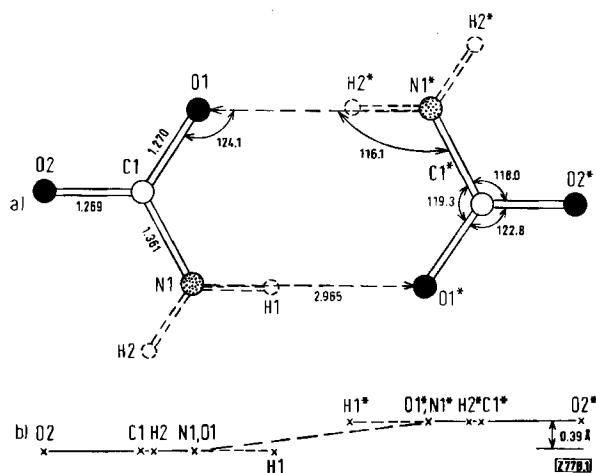


Abb. 1. Zentrosymmetrisches dimeres Anion im Ammoniumcarbamat:
a) Grundriß: Projektion auf N1, C1, O1; b) Aufriß: Projektion entlang N1—O1. Standardabweichungen: 0.006 Å, 0.4°.

Die ebenen Carbamat-Ionen assoziieren zu cyclischen Dimeren (Abb. 1). Diese werden durch zwei $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücken zusammengehalten. Das dimere Anion besitzt ein kristallographisches Symmetriezentrum. Seine beiden Teile sind daher notwendigerweise parallel, liegen aber nicht streng in einer Ebene (Abstand der beiden Ebenen: 0.39 Å). Auch die HCO_3^- -Ionen im KHCO_3 ^[3] bilden Dimere, während die Anionen im NH_4HCO_3 ^[4], NaHCO_3 ^[5,6] und „Natriumsesquicarbonat“ ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)^[7] – letztere unter Einschluß der Wassermoleküle – polymerisieren. Dimere des gleichen Typs wurden z.B. bei Carbonsäuren und deren Amiden gefunden^[8]. Ähnliche cyclische Wasserstoffbrücken spielen bei der Basenpaarung der Nucleinsäuren eine Rolle^[9]. Die $\text{N}1-\text{O}1$ -Wasserstoffbrücke ist 2.965 Å lang; dies korrespondiert gut mit dem Mittelwert der $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Brücken (2.94 Å^[8]) bei Säureamiden. Die Wasserstoffbrücke ist asymmetrisch und innerhalb weniger Grade linear.

Der $\text{C}-\text{N}$ (1.36 Å) und die $\text{C}-\text{O}$ -Abstände (1.27 Å) unterscheiden sich nicht signifikant von denen im Harnstoff^[10] (1.356 ± 0.007 bzw. 1.276 ± 0.008 Å); sie spiegeln den zu erwartenden Doppelbindungscharakter wider.

Die dimeren Anionen bilden gebuckelte Schichten parallel (001). An deren Peripherie sitzen die NH_4^+ -Ionen, die primär über Wasserstoffbrücken sowohl die Schichten in sich als auch miteinander vernetzen. Die NH_4^+ -Gruppe besitzt vier nächste O-Nachbarn an den Ecken eines verzerrten

Tetraeders ($\text{N}2\cdots\text{O}2: 2.74; 2.80 \text{ \AA}; \text{N}2\cdots\text{O}1: 2.80, 2.87 \text{ \AA}$). Ein fünfter Sauerstoff ($\text{O}2$) ist wesentlich weiter (3.11 Å) entfernt, aber noch im Bereich einer wenn auch langen $\text{NH}\cdots\text{O}$ -Brücke. Auch der zweite Wasserstoff ($\text{H}2$) der Aminogruppe ist noch an einer schwachen H-Brücke ($\text{N}1\cdots\text{O}1: 3.37 \text{ \AA}$) beteiligt. Im Gegensatz zu den H-Brücken im dimeren Anion zeigen die zuletzt aufgeföhrten Brücken größere Abweichungen von der Idealkonfiguration. Die Tatsache, daß die beiden C—O-Abstände im dimeren Anion sich nicht signifikant unterscheiden, ist wohl darauf zurückzuführen, daß beide Sauerstoffatome etwa in gleichem Maße als Acceptor für Wasserstoffatome dienen.

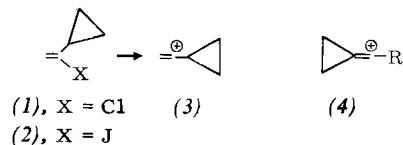
Eingegangen am 27. November 1972 [Z 778]

- [1] A. Mente, Liebigs Ann. Chem. 248, 232 (1888).
- [2] S. Hechtfischer, W. Steigemann u. W. Hoppe, Acta Cryst. B 26, 1713 (1970).
- [3] I. Nitta, Y. Tomiie u. C. Hoe Koo, Acta Cryst. 5, 292 (1952).
- [4] R. Brooks u. T. C. Alcock, Nature 166, 435 (1950).
- [5] R. L. Sass u. R. F. Scheuerman, Acta Cryst. 15, 77 (1962).
- [6] B. D. Sharma, Acta Cryst. 18, 818 (1965).
- [7] C. J. Brown, H. S. Peiser u. A. Turner-Jones, Acta Cryst. 2, 167 (1949).
- [8] G. C. Pimentel u. A. L. McClellan: The Hydrogen Bond, Freeman, San Francisco 1960.
- [9] L. Pauling u. R. B. Corey, Arch. Biochem. Biophys. 65, 164 (1956).
- [10] A. Caron u. J. Donohue, Acta Cryst. 17, 544 (1964).

Synthese und Solvolyse von (1-Brom-1-cyclopropylmethylene)cyclopropan. Ein besonders stabiles Vinylkation^{[1][**]}

Von William E. Heyd und Michael Hanack^[*]

Die Bildung von Vinylkationen bei der Solvolyse von Vinylhalogeniden wird besonders durch α -ständige Cyclopropylgruppen begünstigt^[2]; beispielsweise solvolyseren das Chlorid (1)^[3] und das Jodid (2)^[4] leicht zum intermediären Kation (3), während die entsprechenden offenkettigen Modellverbindungen sogar in Gegenwart von Silbersalzen nur sehr langsam oder gar nicht reagieren. Ist das β -Kohlenstoffatom der Vinylverbindung selbst Teil eines Cyclopropanringes, so erhält man ebenfalls ein reaktives System, welches durch Ionisierung das Vinylkation (4) ergibt^[5]. Kationen der Struktur (4) zeichnen sich infolge ihrer starren Geometrie durch besonders günstige



Überlappungsbedingungen zwischen dem vakanten p-Orbital und den Cyclopropanbindungen aus^[5].

Es ist uns gelungen, die Stabilisierungseffekte zweier Cyclopropanringe zu kombinieren. Wir synthetisierten (1-Brom-1-cyclopropylmethylene)cyclopropan (5); das daraus entstehende Vinylkation (6) ist besonders stabil, wie

[*] Dr. W. E. Heyd und Prof. Dr. M. Hanack
Institut für Organische Chemie der Universität
66 Saarbrücken

[**] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk unterstützt.
W.E.H. dankt der Stiftung Volkswagenwerk für ein Stipendium.