

Tabelle 2. Berechnete Spannungsenergien mehrerer Konformationen des Kohlenwasserstoffs (1). Die Energieterme beziehen sich auf:  $E_r$  = Spannung aufgrund der Bindungslänge,  $E_\theta$  = Winkelspannung,  $E_\phi$  = Torsionsspannung,  $E_\delta$  = Spannung aufgrund der Nichtplanarität aromatischer Ringe,  $E_{nb}$  = Spannung aufgrund nichtbindender Wechselwirkung,  $E_T$  = Gesamtspannungsenergie =  $E_r + E_\theta + E_\phi + E_\delta + E_{nb}$ . (Kraftkonstanten und andere empirische Parameter siehe [7, 8].)

Konformation	$\phi_{12,11}$ [°]	$\phi_{11,10}$ [°]	$E_r$	$E_\theta$	$E_\phi$	$E_\delta$ [kcal/mol]	$E_{nb}$	$E_T$
C (3)	- 91.8	+ 91.9	0.04	1.11	3.34	0.08	-0.57	4.00 [d]
B (4)	+ 75.0	- 75.0	0.15	7.80	0.83	0.08	0.44	9.30
TB (5)	- 58.3	- 59.6	0.08	2.75	0.54	0.39	0.25	4.01 [e]
TS1 (6) [a]	0.0	+ 60.8	0.36	14.99	3.03	0.06	1.13	19.57 [d]
TS2 (7) [b]	+ 108.0	- 110.0	0.58	20.83	5.55	0.06	-0.08	26.94
TS3 (8) [c]	0.0	0.0	0.31	15.44	7.01	1.12	-0.29	23.59

[a] Durch Coplanarität der Atome 10, 11, 12, 12a, 4a und 5 definiert.

[b] Durch Coplanarität der Atome 12a, 4a, 5, 5a und 9a definiert.

[c] Durch Coplanarität der Atome 9a, 10, 11, 12 und 12a definiert.

[d] Wenn die Differenz der Spannungsenergien zwischen den Konformationen C (3) und TS1 (6) mit  $\Delta H^\ddagger$  gleichgesetzt wird, läßt sich  $\Delta G_{\text{ber}}^\ddagger$  zu etwa 15.2 kcal/mol abschätzen, wenn man berücksichtigt, daß der Übergangszustand aus Gründen der Mischung um  $R \ln 2$  kcal  $K^{-1} \text{ mol}^{-1}$  bevorzugt ist (d. h. es gibt zwei gleichwertige Wege für die gegenseitige Umwandlung C  $\rightarrow$  TB über chirale Übergangszustände).

[e] Die Berechnungen der TB-Konformation (5) ergaben, daß die  $C_2$ -Symmetrie während der Energieminimalisierung aufgehoben werden kann. Die Werte für  $\phi_{12,11}$  und  $\phi_{11,10}$  zeigen, daß die energieärmste Bootform der leicht verzerrten TB-Konformation (5) entspricht.

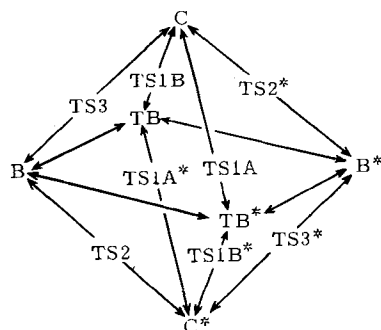
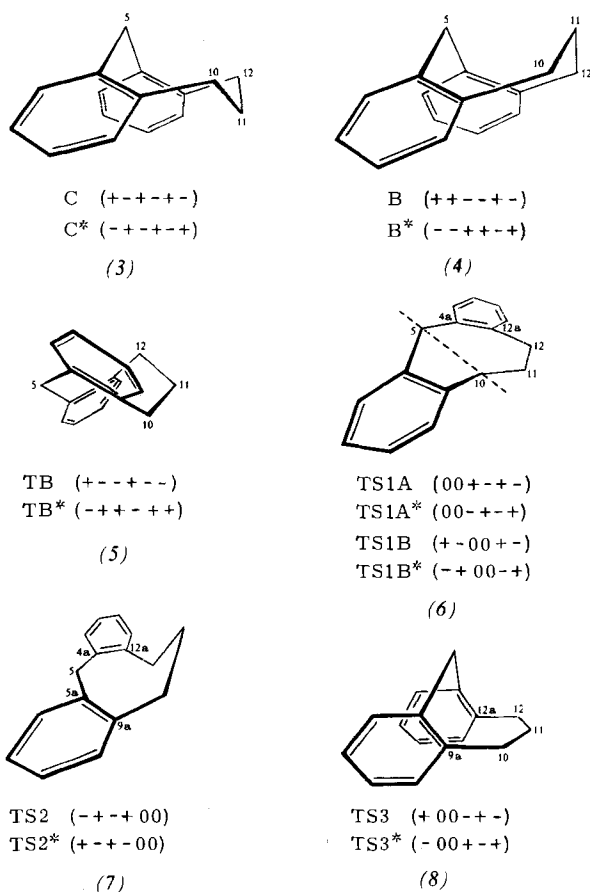


Abb. 1. Konformationsänderungen in 5,10,11,12-Tetrahydroadamantano (1). Die Bezeichnung [7] der Torsionswinkel bezieht sich auf die Bindungen 12a—12, 12—11, 11—10, 10—9a, 5a—5 und 5—4a.

ben. Die Tatsache, daß  $k_{C \rightarrow C^*} = 0.5 k_{C \rightarrow TB}$ , ist mit der Anwesenheit intermediärer TB-Formen (5) während der Inversion  $C \rightleftharpoons C^*$  im Einklang. Der Mittelwert der Freien Aktivierungsenergie ( $\Delta G^\ddagger = 14.9$  kcal/mol) für die gegenseitige Umwandlung C  $\rightarrow$  TB stimmt sehr gut mit dem berechneten Unterschied (15.2 kcal/mol, Tabelle 2) zwischen den Konformationen C (3) und TS1 (6) überein.

Eingegangen am 24. Oktober 1975 [Z 341 b]

CAS-Registry-Nummer:  
(1): 6574-81-8.

- [1] J. D. Dunitz u. J. Waser, J. Am. Chem. Soc. 94, 5645 (1972).
- [2] N. L. Allinger u. J. T. Sprague, J. Am. Chem. Soc. 94, 5734 (1972).
- [3] F. A. L. Anet u. L. Kozerski, J. Am. Chem. Soc. 95, 3407 (1973).
- [4] N. L. Allinger u. J. T. Sprague, Tetrahedron 31, 21 (1975).
- [5] R. Crossley, A. P. Downing, M. Nógrádi, A. Braga de Oliveira, W. D. Ollis u. I. O. Sutherland, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1973, 105.
- [6] D. Montecalvo, M. St. Jacques u. R. Wasylshen, J. Am. Chem. Soc. 95, 2023 (1973).
- [7] W. D. Ollis, J. F. Stoddart u. I. O. Sutherland, Tetrahedron 30, 1903 (1974).
- [8] R. P. Gellatly, W. D. Ollis u. I. O. Sutherland, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1976, im Druck.
- [9] S. O. Winthrop, M. A. Davis, F. Herr, J. Stewart u. R. Gaudry, J. Med. Chem. 6, 130 (1963).

## Kristallstruktur eines Platin-Komplexes mit $\text{NCl}_2$ -Liganden: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{NCl}_2)_2\text{Cl}]\text{Cl}^{**}$

Von Mathias Zipprich, Hans Pritzkow und Jochen Jander[\*]

Die Umsetzung von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{Cl}_3$  mit Chlor führt nach Kukushkin<sup>[1]</sup> zu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{NCl}_2)_2\text{Cl}]\text{Cl}$  (1). Diese Verbindung kann auch – in für eine röntgenographische Untersuchung besser geeigneten Kristallen – durch Chlorierung sehr verdünnter Lösungen von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$  erhalten werden<sup>[2]</sup>. Bisher war nur die Struktur eines Komplexes mit einem  $\text{NCl}_2$ -Liganden bekannt:  $\text{Cl}_3\text{VNCl}^{[3]}$  enthält eine Metall-Stickstoff-Doppelbindung; die Gruppierung V—N—Cl ist nahezu linear; der N—Cl-Abstand beträgt 15.9 pm und ist deutlich kürzer

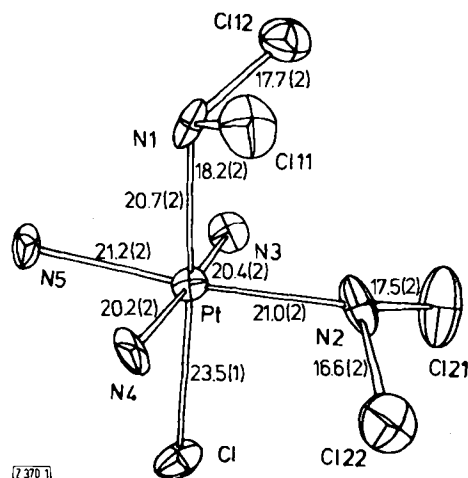
[\*] Prof. Dr. J. Jander, Dr. M. Zipprich und Dr. H. Pritzkow  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, 6900 Heidelberg 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

als eine N—Cl-Einfachbindung. Wir haben nun durch Röntgen-Strukturanalyse von (1) die Geometrie des  $\text{NCl}_2$ -Liganden bestimmt, um die Bindungsverhältnisse dieser beiden Gruppen zu vergleichen.

Die Intensitäten von 1550 Reflexen (390 davon als nicht beobachtet eingestuft) wurden mit einem automatischen Weissenberg-Diffraktometer ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\omega$ -Abtastung) gemessen. Die Struktur wurde mit Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren bis zum R-Wert 0.086, gewichteter R-Wert 0.061, verfeinert. Elementarzelle: Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{c}$  ( $\text{C}_2^2$ );  $a = 135.29(1)$ ,  $b = 108.00(1)$ ,  $c = 86.01(1)$  pm;  $\beta = 114.33(7)^\circ$ ;  $d_{\text{exp}} = 2.77$ ,  $d_{\text{ber}} = 2.77 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $Z = 4$ .

Die Kristallstruktur von (1) ist aus  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{NCl}_2)_2\text{Cl}]^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen aufgebaut. Abbildung 1 zeigt ein Kation. Zwischen den einzelnen Ionen treten keine intermolekularen Wechselwirkungen auf. Das Platinatom ist oktaedrisch koordiniert (Bindungswinkel  $90 \pm 5$  und  $180 \pm 7^\circ$ ). Die beiden  $\text{NCl}_2$ -Gruppen sind *cis*-ständig zueinander angeordnet. Die Bindungslängen im komplexen Kation entsprechen den bei ähnlichen Strukturen gefundenen Werten. Die Abstände vom Platinatom zu den beiden zueinander *trans*-ständigen Stickstoffatomen N3 und N4 sind etwas kürzer als der Abstand zum Stickstoffatom N5, das sich in *trans*-Stellung zu einer  $\text{NCl}_2$ -Gruppe befindet.



[Z 370]

Abb. 1. Struktur des komplexen Kations  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{NCl}_2)_2\text{Cl}]^+$ ; Abstände in [pm].

Die Winkel an den Stickstoffatomen N1 und N2 der beiden  $\text{NCl}_2$ -Liganden betragen  $108 \pm 6^\circ$ , was bedeutet, daß die Stickstoffatome  $\text{sp}^3$ -hybridisiert sind. Die Pt—N-Abstände zu diesen beiden Atomen liegen in dem gleichen Bereich wie für  $\text{NH}_3$ -Liganden. Die  $\text{NCl}_2$ -Gruppen sind also im Gegensatz zur  $\text{NCl}$ -Gruppe in  $\text{Cl}_3\text{VNCl}$  durch eine Einfachbindung mit dem Zentralatom verknüpft. Die N—Cl-Abstände streuen relativ stark (16.6–18.2 pm), die Werte liegen aber in dem Bereich, den man für eine N—Cl-Einfachbindung erwartet ( $\text{NCl}_3$ : 17.4 pm<sup>[4]</sup>).

Eingegangen am 27. November 1975 [Z 370]

CAS-Registry-Nummer:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{NCl}_2)_2\text{Cl}]\text{Cl}$ : 58408-07-4.

[1] Y. N. Kukushkin, J. Inorg. Chem. (USSR) 5, 1943 (1960).

[2] J. Jander u. G. Ohler, unveröffentlicht.

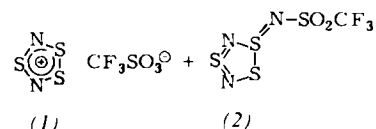
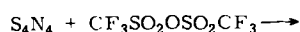
[3] J. Strähle u. H. Bärnighausen, Z. Anorg. Allg. Chem. 357, 325 (1968).

[4] H. Hartl, J. Schöner, J. Jander u. H. Schulz, Z. Anorg. Allg. Chem. 413, 61 (1975).

## Synthese des $\text{S}_3\text{N}_2^+$ -Radikalkations<sup>[\*\*]</sup>

Von Herbert W. Roesky und Abbas Hamza<sup>[\*]</sup>

Die metallischen Eigenschaften des Schwefel-Stickstoff-Polymers  $(\text{SN})_x$  haben in letzter Zeit großes Aufsehen erregt<sup>[1]</sup>. Solche Polythiazyl-Kristalle bilden sich aus  $\text{S}_2\text{N}_2$ , das durch Pyrolyse von  $\text{S}_4\text{N}_4$  erhältlich ist; die Polymerisation verläuft über eine paramagnetische, bisher nicht näher charakterisierte Zwischenstufe.  $\text{S}_2\text{N}_2$  wird als hochexplosive Substanz beschrieben. Durch Umsetzung von  $\text{S}_4\text{N}_4$  mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Methylenchlorid konnten wir nun ein  $\text{SN}$ -Radikalkation als Trifluormethansulfonat (1) sehr einfach und gefahrlos isolieren<sup>[6]</sup>:



Die Reaktion ergibt als Nebenprodukt auch wenig  $\text{S}(\text{NSO})_2$ . Die gelbbraune Verbindung (2), die sich vom Reaktionsgemisch durch Sublimation oder durch Digerieren mit Petrolether abtrennen läßt, erwies sich als identisch mit dem Produkt der Umsetzung von  $\text{S}_3\text{N}_2\text{O}$  mit  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{S}=\text{O}$ <sup>[2]</sup>.

Die schwarzbraune Verbindung (1) kann durch Umkristallisieren aus Acetonitril rein erhalten werden. Die Elementaranalyse bestätigt die Summenformel  $\text{CF}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_4$ . Im Massenspektrum wird nur bei schnellem Aufheizen  $\text{CF}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_3$  als Ionen größter Masse ( $m/e = 241$ ) beobachtet, weil (1) nicht unzersetzt flüchtig ist. Das ESR-Spektrum zeigt das im Falle zweier äquivalenter  $^{14}\text{N}$ -Atome zu erwartende Quintett mit dem Intensitätsverhältnis 1:2:3:2:1 ( $a_N = 3.15 \text{ G}$ , g-Faktor 2.011)<sup>[3]</sup>. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum macht sich der starke Einfluß der Spindichte des ungepaarten Elektrons auf die Fluorkernrelaxation durch die große Halbwertsbreite des Signals bemerkbar ( $\delta_F = +76.7 \text{ ppm}$ ,  $\text{CFCl}_3$  als externer Standard). Die Röntgen-Strukturanalyse von (1) ist in Arbeit<sup>[4]</sup>.

### Arbeitsvorschrift:

Unter Ausschluß von Feuchtigkeit werden zur Suspension von 5 g  $\text{S}_4\text{N}_4$  in trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter Rühren 7.6 g Trifluormethansulfonsäureanhydrid getropft. Nach Erhitzen unter Rückfluß (3 h) wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand ist bei  $65^\circ\text{C}/0.02 \text{ Torr}$  (Ölbadtemperatur) zum Teil sublimierbar; Resublimation bei  $45^\circ\text{C}/0.02 \text{ Torr}$  ergibt 3.4 g (2). Der nicht sublimierbare Teil wird mit warmem Acetonitril extrahiert; beim Abkühlen auf  $0^\circ\text{C}$  scheiden sich 1.8 g (1) als schwarzbraune, glänzende Nadeln ab<sup>[5]</sup>.

Eingegangen am 28. November 1975. [Z 371]  
in veränderter Form am 12. Februar 1976

CAS-Registry-Nummern:

(2): 58355-86-5 ;  $\text{S}_4\text{N}_4$ : 28950-34-7 ;  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$ : 358-23-6.

[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky und cand. chem. A. Hamza  
Anorganisch-chemisches Institut I der Universität  
Niederurseler Hang, 6000 Frankfurt am Main 50

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] A. G. MacDiarmid, C. M. Mikulski, P. J. Russo, M. S. Saran, A. F. Garito u. A. J. Heeger, J. C. S. Chem. Comm. 1975, 476; Chem. Eng. News 53 (21), 18 (1975).

[2] H. W. Roesky u. G. Holtschneider, Chem. Ber., im Druck.

[3] Vgl. S. A. Lipp, J. J. Chang u. W. L. Jolly, Inorg. Chem. 9, 1970 (1970); R. Appel, M. Montenarh u. I. Ruppert, Chem. Ber. 108, 582 (1975).