

Tabelle 2. Berechnete Spannungsenergien mehrerer Konformationen des Kohlenwasserstoffs (1). Die Energieterme beziehen sich auf: E_r = Spannung aufgrund der Bindungslänge, E_θ = Winkelspannung, E_ϕ = Torsionsspannung, E_δ = 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_θ	E_ϕ	E_δ [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 ΔH^\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 $R \ln 2 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ bevorzugt ist (d.h. es gibt zwei gleichwertige Wege für die gegenseitige Umwandlung C → TB über chirale Übergangszustände).

[e] Die Berechnungen der TB-Konformation (5) ergaben, daß die C₂-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.

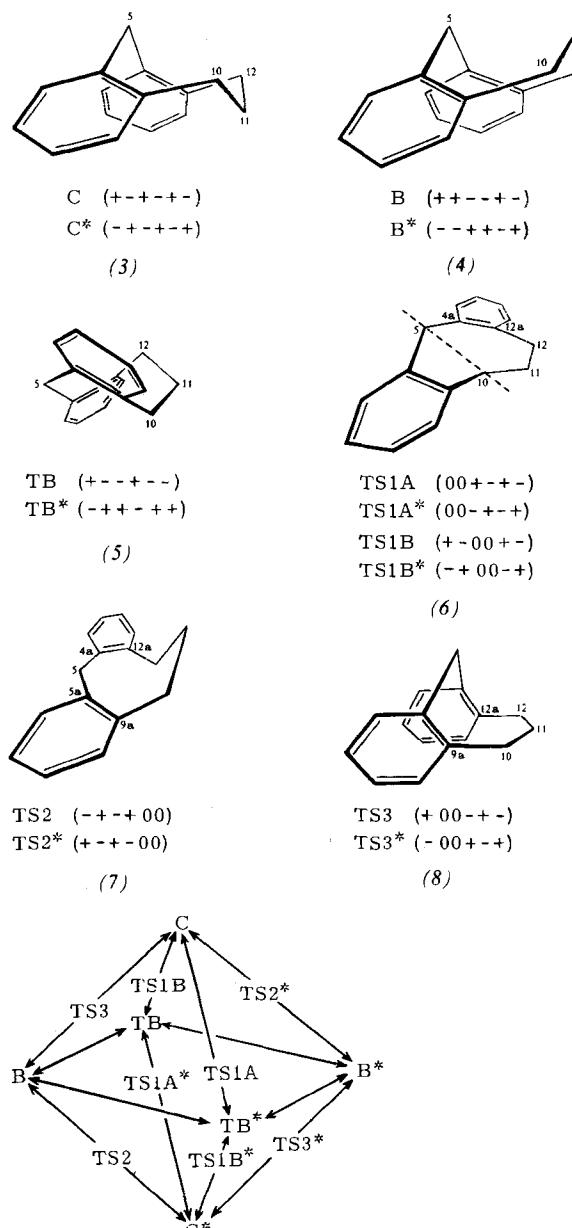


Abb. 1. Konformationsänderungen in 5,10,11,12-Tetrahydronbenzo[a,d]cycloocten (1). Die Bezeichnung [7] der Torsionswinkel bezieht sich auf die Bindungen 12a–12, 12–11, 11–10, 10–9a, 5a–5 und 5–4a.

ben. Die Tatsache, daß $k_{C \rightleftharpoons C^*} = 0.5 k_{C \rightarrow TB}$, 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 → 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. Nográdi, A. Braga de Oliveira, W. D. Ollis u. I. O. Sutherland, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1973, 105.
- [6] D. Montecalvo, M. St. Jacques u. R. Wasylissen, 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. I 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 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^[1] 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^[2]. Bisher war nur die Struktur eines Komplexes mit einem NCl_2 -Liganden bekannt: Cl_3VNCl ^[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 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 (MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -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 $P2_1/c$ (C_{2h}^5); $a = 135.29(1)$, $b = 108.00(1)$, $c = 86.01(1)$ pm; $\beta = 114.33(7)$ °; $d_{111} = 2.77$, $d_{200} = 2.77$ g cm $^{-3}$; $Z = 4$.

Die Kristallstruktur von (1) ist aus $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{NCl}_2)_2\text{Cl}]^{+}$ - und Cl^{-} -Ionen aufgebaut. Abbildung 1 zeigt ein Kation. Zwischen den einzelnen Ionen treten keine intermolekularen Wechselwirkungen auf. Das Platinatom ist oktaedrisch koordiniert (Bindungswinkel 90 ± 5 und $180 \pm 7^\circ$). Die beiden 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 NCl_2^- -Gruppe befindet.

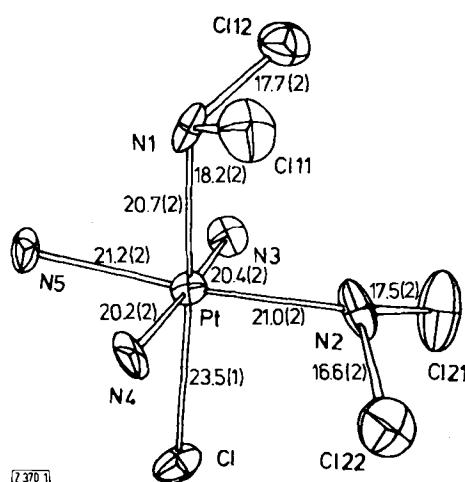


Abb. 1. Struktur des komplexen Kations $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{NCl}_3)_2\text{Cl}]^+$; Abstände in \AA .

Die Winkel an den Stickstoffatomen N1 und N2 der beiden NCl_2 -Liganden betragen $108 \pm 6^\circ$, was bedeutet, daß die Stickstoffatome sp^3 -hybridisiert sind. Die Pt—N-Abstände zu diesen beiden Atomen liegen in dem gleichen Bereich wie für NH_3 -Liganden. Die NCl_2 -Gruppen sind also im Gegensatz zur NCl -Gruppe in Cl_3VNCI 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 (NCl_3 : 17.4 pm^[4]).

Eingegangen am 27. November 1975 [Z 370]

CAS-Registry-Number:
[Pt(NH₃)₃(NCl₂)₂Cl]Cl: 58408-07-4.

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

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

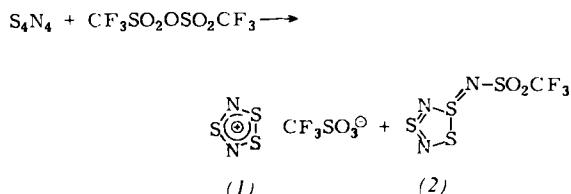
[3] J. Strähle u. H. Bärnighausen, Z. Anorg. Allg. Chem. 357, 325 (1968).

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

Synthese des S_3N_2^+ -Radikalkations^[**]

Von Herbert W. Roesky und Abbas Hamza^[*]

Die metallischen Eigenschaften des Schwefel-Stickstoff-Polymeren (SN_x) haben in letzter Zeit großes Aufsehen erregt^[1]. Solche Polythiazyl-Kristalle bilden sich aus S_2N_2 , das durch Pyrolyse von S_4N_4 erhältlich ist; die Polymerisation verläuft über eine paramagnetische, bisher nicht näher charakterisierte Zwischenstufe. S_2N_2 wird als hochexplosive Substanz beschrieben. Durch Umsetzung von S_4N_4 mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Methylchlorid konnten wir nun ein SN -Radikalkation als Trifluormethansulfonat (1) sehr einfach und gefahrlos isolieren^[6]:



Die Reaktion ergibt als Nebenprodukt auch wenig $S(NSO)_2$. 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 S_3N_2O mit $CF_3SO_2-N=S=O^{[2]}$

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 Ion größter Masse ($m/e = 241$) beobachtet, weil (1) nicht unzersetzt flüchtig ist. Das ESR-Spektrum zeigt das im Falle zweier äquivalenter ^{14}N -Atome zu erwartende Quintett mit dem Intensitätsverhältnis $1:2:3:2:1$ ($a_N = 3.15 \text{ G}$, g-Faktor $2.011^{[3]}$). Im ^{19}F -NMR-Spektrum macht sich der starke Einfluß der Spindichte des ungepaarten Elektrons auf die Fluorkernrelaxation durch die große Halbwertsbreite des Signals bemerkbar ($\delta_F = + 76.7 \text{ ppm}$, CFCl_3 als externer Standard). Die Röntgenstrukturanalyse von (1) ist in Arbeit^[4].

Arbeitsvorschrift:

Unter Ausschluß von Feuchtigkeit werden zur Suspension von 5 g S_4N_4 in trockenem CH_2Cl_2 unter Rühren 7.6 g Tri-fluormethansulfonsäureanhydrid getropft. Nach Erhitzen unter Rückfluß (3 h) wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand ist bei $65^\circ C/0.02$ Torr (Ölbadtemperatur) zum Teil sublimierbar; Resublimation bei $45^\circ C/0.02$ Torr ergibt 3.4 g (2). Der nicht sublimierbare Teil wird mit warmem Acetonitril extrahiert; beim Abkühlen auf $0^\circ C$ scheiden sich 1.8 g (1) als schwarzbraune, glänzende Nadeln ab¹⁵⁾.

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

CAS-Registry-Nummern:

(2): 58355-86-5 / S₄N₄: 28950-34-7 / CF₃SO₂OSO₂CF₃: 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.

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