

Die Bedeutung dieser einfachen Raumtemperatur-Poly-methylen-Synthese liegt darin, daß sie ein hochlineares Polymer ergibt. Bei Polyäthylen liegt das Verhältnis $\text{CH}_3:\text{CH}_2$ zwischen 2:1000 und 33:1000 [2].

Eingegangen am 13. April 1964 [Z 725]

[*] Gegenwärtige Anschrift: Barnes Engineering Co., Stamford, Conn. (USA).

[1] H. C. Brown: Hydroboration. Benjamin, New York 1962, S. 94.

[2] A. H. Wilbourn, J. Polymer Sci. 34, 569 (1959).

Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität organischer Verbindungen durch Protonenresonanz

Von Dr. H. J. Friedrich

Chemisches Institut der Universität Würzburg

Der magnetische Suszeptibilitätseffekt bei der Protonenresonanz in zylindrischen Proberöhrchen bedingt eine Verschiebung des Resonanzsignals (relativ zu einem äußeren Standard), die der Volumensuszeptibilität des Mediums proportional ist [1]:

$$\Delta H/H = c \cdot \Delta \chi_v$$

Die bisherigen c -Werte aus der Literatur (z. B. 2,60 [2]; 2,79 [3]; 1,57 [4]) sind meist durch Medieneinflüsse anderer Art wie magnetische Anisotropieeffekte, van der Waalsche Wechselwirkungen und elektrische Polarisierungseffekte verfälscht.

Unsere Messungen an Tetramethylsilan in 35 diamagnetischen Medien ergaben für c den Wert $2,09 \pm 0,1$ in Übereinstimmung mit dem theoretisch ableitbaren Wert $2\pi/3 = 2,094$. Entsprechende Messungen in paramagnetischen Medien (Lösungen von Diphenylpicrylhydrazyl) ergaben $c = 2,07 \pm 0,1$.

Die Methode [5] wurde zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilitäten und Spindichten der kürzlich von Hünig dargestellten neuartigen Radikale [6] angewendet (vgl. Tabelle). Gemessen wurde die Verschiebung des ^1H -Signals von

[4] H. P. Fritz u. K. E. Schwarzhans, J. organometallic. Chem. 1, 208 (1964).

[5] H. J. Friedrich, Z. Naturforsch., im Druck, dort weitere Literaturangaben.

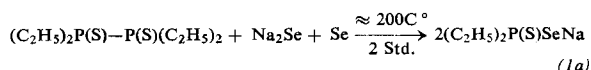
[6] S. Hünig et al., Liebigs Ann. Chem., im Druck; Tetrahedron Letters 1964, 181.

Über Derivate der Diäthylselenothiophosphinsäure

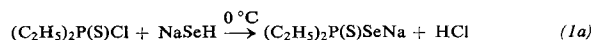
Von Doz. Dr. W. Kuchen und Dipl.-Chem. B. Knop

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen

Na-diäthylselenothiophosphinat (1a) konnte sowohl in der Schmelze nach



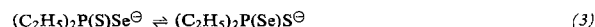
als auch in absolutem Äthanol nach



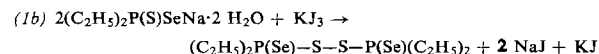
hergestellt und als gut kristallisierendes Dihydrat, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{SeNa} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (1b), Fp $124-125^\circ\text{C}$, isoliert werden. Es ist isomorph mit dem ebenfalls bei $124-125^\circ\text{C}$ schmelzenden $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{SeNa} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [1].

Mit einem stark sauren Kationenaustauscher (Ionenaustauscher I, Fa. E. Merck) wurden aus (1b) wäßrige Lösungen der Diäthylselenothiophosphinsäure $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{SeH}$ (2) gewonnen, die sich nach mehrstündigem Stehen bei Raumtemperatur und im diffusen Tageslicht allmählich unter Gelbfärbung zersetzen.

Es ist anzunehmen, daß in den wäßrigen Lösungen von (1b) und (2) gemäß



praktisch nur das von der Thiolform abgeleitete Anion (3) vorliegt [2]. Demnach handelt es sich bei dem intensiv gelben kristallinen Produkt, Fp $= 56,5^\circ\text{C}$, das in Wasser nach



$[\text{R}-\text{X}-\text{X}=\text{R}]^\oplus \text{Y}^\ominus$	$\chi_{\text{Mol}} \times 10^6$	$\chi_{\text{dia}} \times 10^6$ (ber.)	$\chi_{\text{para}} \times 10^6$	Spins/g $\times 10^{-21}$
R = N-Äthylchinol-2-yl X = N, Y = ClO_4	1021	-250	1271	1,3
R = N-Äthyl-benzthiazol-2-yl X = N, Y = BF_4	988	-240	1228	1,3
R = N,N-Diäthyl-benzimidazol-2-yl X = N, Y = BF_4	1009	-270	1279	1,3
R = N-Äthyl-pyrid-2-yl X = N, Y = ClO_4	1074	-200	1274	1,7
R = 2,3-Dimethyl-indolizin-1-yl X = CH_3 , Y = ClO_4	1010	-240	1250	1,4
R = 1,2-Dimethyl-indolizin-3-yl X = CH_3 , Y = ClO_4	998	-240	1238	1,4

Acetonitril (10-proz.) in Nitromethan nach Zusatz von ca. 5 mg Radikal/ml bei 20°C mit einem Varian-A 60-NMR-Spektrometer. Der gefundene Paramagnetismus entspricht dem für monomer vorliegende Radikale mit einem ungepaarten Elektron ($\chi_{\text{p,theoret.}} = 1280 \cdot 10^{-6}$).

Eingegangen am 11. März 1964 [Z 720]

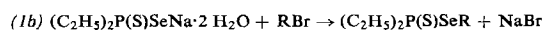
[1] S., A. Reilly, Analyt. Chem. 30, 842 (1958).

[2] A. A. Bothner-By u. R. E. Glick, J. chem. Physics 26, 1647 (1957).

[3] D. F. Evans, Proc. chem. Soc. (London) 1958, 115.

entsteht, höchstwahrscheinlich um das Bis(diäthylselenophosphoryl)-disulfan, zumal das IR-Spektrum dieser Verbindung im KBr-Bereich praktisch mit dem des $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})-\text{S}-\text{S}-\text{P}(\text{S})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [1] übereinstimmt.

Durch Erwärmen von (1b) mit Alkylbromiden unter Rückfluß wurden in glatter Reaktion nach



Ester der Diäthylselenothiophosphinsäure erhalten, z. B. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{SeC}_2\text{H}_5$, Kp $= 135^\circ\text{C}/10 \text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,5854$ und