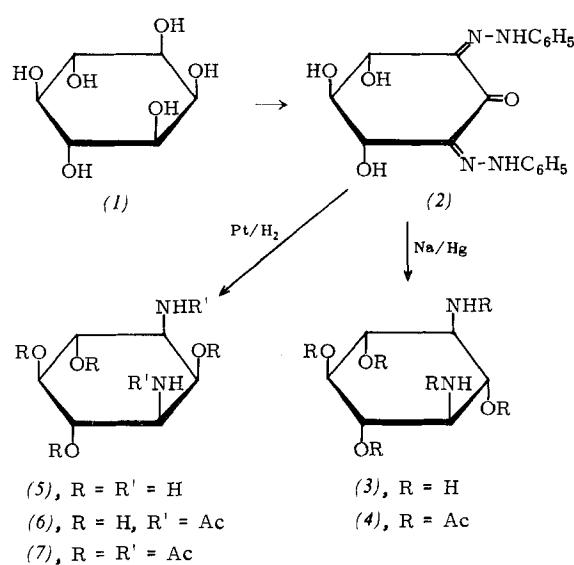


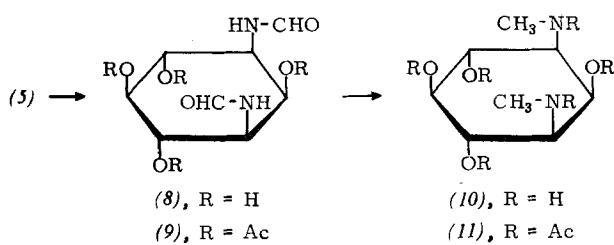
2-Oxo-1,3-bis(phenylhydrazone) - *trans*-4,5,6-cyclohexantriol (2), aus *myo*-Inositol (1) in drei Stufen mit 10-proz. Ausbeute darstellbar^[3], liefert bei Reduktion mit Natriumamalgam/Eisessig ein einziges Isomeres, das papier- und dünnenschichtchromatographisch als Streptamin (3) identifiziert wurde.



Dieses ließ sich zu einem Hexaacetat acetylieren, das – bezogen auf (2) – in 30-proz. Ausbeute isoliert wurde und nach seinem Schmelzverhalten (partielles Schmelzen bei 245–250 °C, danach Wiederverfestigung^[4]) sowie IR- und NMR-Daten mit authentischem Hexaacetylstreptamin (4) identisch war.

Katalytische Hydrierung von (2) über Platin in 20-proz. methanolischer Essigsäure führt dagegen zu *myo*-Inosita-1,3-diamin (5) ($F_p = 230^\circ\text{C}$ (Zers.)), das als Di-*N*-acetat (6) (Zerspt. = 310 °C) und Hexaacetat (7) ($F_p = 270\text{--}271^\circ\text{C}$;^[2] 269 °C) weiter charakterisiert wurde.

Zur Überführung von (5) in das *N,N'*-Dimethyl-Derivat Actinamin (10) erwies sich eine Bis-*N*-formylierung mit Essigsäure-ameisensäure-anhydrid^[5] zu (8) ($F_p = 265^\circ\text{C}$) mit anschließender LiAlH₄-Reduktion des Tetraacetates (9) ($F_p = 223\text{--}224^\circ\text{C}$) in Tetrahydrofuran am einfachsten.



Hexaacetyl-actinamin (11), identisch im Schmelzpunkt, IR- und NMR-Spektrum mit dem aus Actinospectacin^[6] dargestellten, ließ sich so in 23-proz. Ausbeute (bezogen auf (5)) isolieren, während andere zur Bis-*N*-methylierung herangezogene Methoden^[2] nur Ausbeuten von etwa 8 % liefern.

Eingegangen am 17. Januar 1967 [Z 420]

[*] Doz. Dr. F. W. Lichtenthaler und Dipl.-Ing. H. Leinert
 Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
 61 Darmstadt
 Prof. Dr. T. Suami
 Institut für Angew. Chemie der Keio Universität
 Tokyo, Japan

[1] M. L. Wolfrom, S. M. Olin u. W. J. Polglase, J. Amer. chem. Soc. 72, 1724 (1950); K. Heyns u. H. Paulsen, Chem. Ber. 89, 1152 (1956); T. Suami u. S. Ogawa, Bull. chem. Soc. (Japan) 38, 2026 (1965).

[2] M. Nakajima, N. Kurihara, A. Hasegawa u. T. Kurokawa, Liebigs Ann. Chem. 689, 243 (1965).

[3] A. J. Fatiadi u. H. S. Isbell, J. Res. nat. Bur. Standards 68 A, 287 (1964).

[4] R. L. Peck, C. E. Hoffhine jr., E. W. Peel, R. P. Graber, F. W. Holly, R. Mozingo u. K. Folkers, J. Amer. chem. Soc. 68, 776 (1946).

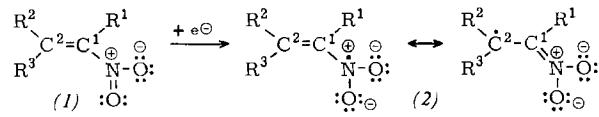
[5] C. D. Jurd u. A. S. Roe, J. Amer. chem. Soc. 61, 3355 (1939); F. Haber, Dissertation, Universität Heidelberg, 1955.

[6] Herrn Dr. P. F. Wiley (Upjohn Co., Kalamazoo, Michigan) danken wir für die Überlassung einer Probe.

Anionenradikale von 1-Nitroolefinen

Von A. Berndt [*]

Unabhängig von kürzlich erschienenen Arbeiten^[1, 2] über Radikale mit nicht bewiesener^[1] oder nach unseren Ergebnissen falsch zugeordneter^[2] Struktur, die aus 1-Nitroalkenen durch Reduktion erhalten wurden, untersuchten wir die elektrolytische Einelektronen-Reduktion^[3] substituierter 1-Nitroolefine (1) in Acetonitril. Dabei erhielten wir die ersten durch ihre Elektronenspinresonanz(ESR)-Spektren eindeutig als Radikale des Typs (2) charakterisierte Anionenradikale von 1-Nitroolefinen^[4]. Die Radikale wurden in Acetonitril, welches 10⁻³ mol/l (1) und 10⁻¹ mol/l Tetra(n-propyl)-ammonium-perchlorat als Leitsalz enthielt, an einer Elektrode aus Pt-Blech unmittelbar in der ESR-Zelle erzeugt.



Die Lebensdauer der neuen Radikale beträgt je nach Substituenten wenige Minuten bis einige Std., wobei der Rest R¹ nur von geringem Einfluß ist. Substituenten R² und R³, die zur Delokalisierung des ungepaarten Elektrons beitragen oder durch ihre Raumerfüllung die chemische Reaktivität an C² herabsetzen, verlängern die Lebensdauer besonders wirksam. Für die Fälle R² oder R³=H konnte kein Anionenradikal nachgewiesen werden.

In Tabelle 1 sind die Eigenschaften der erstmals dargestellten Nitroalkene (1) und die eindeutig zugeordneten Stickstoff- und Protonen-Kopplungskonstanten α_N bzw. α_H der Radikale (2) zusammengestellt. Abbildung 1 zeigt ein besonders einfaches ESR-Spektrum.

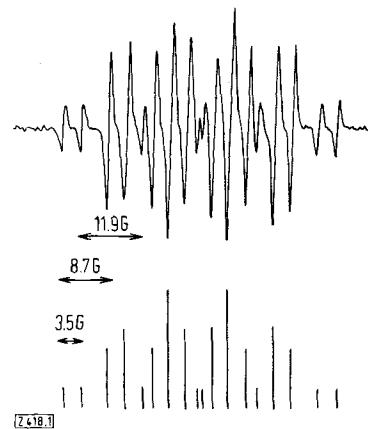


Abb. 1. ESR-Spektrum des Anionenradikals des 2-tert.Butyl-2-methyl-nitroäthylen (2f); darunter rekonstruiertes Spektrum.

Tabelle 1. Eigenschaften der Nitroalkene (1) und der Anionenradikale (2).

	R ¹	R ²	R ³	(1) Fp (°C) (Kp (°C/Torr))	(2)		
					a _N	a _{H(R¹)}	a _{H(R³=CH₃)}
(a)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅		6,0	—	—
(b)	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅		6,3	3,2	— [a] [b]
(c)	H	C ₆ D ₅	C ₆ D ₅	85	7,0	3,5	—
(d)	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	56			
(e)	H	C ₆ H ₅	CH ₃	(72/0,05)	7,9	2,8	9,3
(f)	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	(93/0,14)	10,4	3,0	—
(g)	H	CC(CH ₃) ₃	CH ₃	(99/20)	11,9	3,5	8,7
(h)	NO ₂	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅		11,6	3,2	9,0
	NO ₂	C ₆ D ₅	C ₆ D ₅	149	2,8	—	—

[a] Kopplungskonstanten (in Gauß) der Phenylprotonen: a_O und a_P = 1,2; a_M = 0,6.

[b] Auch aus 9-Nitromethylen-fluoren (R¹ = H, R² + R³ = Biphenyliden) und 9-Phenylnitromethylen-fluoren (R¹ = C₆H₅, R² + R³ = Biphenyliden), Fp = 123 °C, erhält man beständige Radikale, deren ESR-Spektren zur Zeit zugeordnet werden.

Die Spindichteverteilung der Radikale wurde nach McLachlan^[5] mit den Parametern für aromatische Nitro-Anionenradikale^[6] berechnet^[7]. Aus den erhaltenen Spindichten am Stickstoff ϕ_N und am Sauerstoff ϕ_O können die Stickstoff-Kopplungskonstanten a_N mit Gl. (a)^[6] theoretisch bestimmt

$$a_N = (99,0 \pm 10,2) \phi_N - (71,6 \pm 11,8) \phi_O \quad (a)$$

werden. In Tabelle 2 sind die berechneten Kopplungskonstanten den experimentellen gegenübergestellt.

Tabelle 2. Experimentelle und berechnete Stickstoff-Kopplungskonstanten a_N (in Gauß).

	(2b)	(2c)	(2d)	(2e)	(2f)	(2g)	(2h)
exp.	6,3	7,0	7,9	10,4	11,9	11,6	2,8
ber.	5,4	6,5	9	12	11,8	11,8	2,1

Für die Reduktionsprodukte aus 1-Methyl-1-nitroäthylen^[2] und ω-Nitrostyrol^[2] wurden Stickstoff-Kopplungskonstanten von 24,0 bzw. 23,3 G angegeben. Nach unseren Rechnungen sind für diese Anionenradikale 11 G bzw. 6 bis 7 G zu erwarten. a_N-Werte von ca. 24 G sind charakteristisch für Anionenradikale von Nitroaliphaten^[8]. Für Radikale dieser Struktur spricht auch die Anzahl der Protonen-Kopplungskonstanten, die für die aus 1-Methyl-1-nitroäthylen und ω-Nitrostyrol erhaltenen Radikale angegeben wurden^[2].

Eingegangen am 2. Januar 1967 [Z 418]

[*] Dr. A. Berndt

Institut für Organische Chemie der Universität
335 Marburg/Lahn, Bahnhofstraße 7

[1] K. Tsuji, H. Yamaoka, K. Hayashi, H. Kamiyama u. H. Yoshida, J. Polymer Sci. B 4, 629 (1966).

[2] I. A. Prokof'ev, V. M. Chibrikov, O. A. Yuzhakova u. R. G. Kostyanovsky, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 1966, 1105; Chem. Abstr. 65, 12084c (1966).

[3] Polarographische Messungen durch Dr. F. Steuber, Marburg.

[4] Kurzvortrag, EUCHEM-Konferenz über „Organische Radikale“, 24. bis 28. Oktober 1966, Schloß Elmau/Oberbayern.

[5] A. D. McLachlan, Molecular Physics 3, 233 (1960).

[6] P. H. Rieger u. G. K. Fraenkel, J. chem. Physics 39, 609 (1963).

[7] In Zusammenarbeit mit Dr. A. Schweig, Marburg, beim Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt.

[8] L. H. Piette, P. Ludwig u. R. N. Adams, J. Amer. chem. Soc. 84, 4221 (1962).

Pyridine als Stabilisatoren freier Bor-Radikale

Von R. Köster, H. Bellut und E. Ziegler [*]

Während aus Pyridin- und 2-Alkylpyridin-Dialkylchlorboranen bei der Enthalogenierung mit Lithium (0 bis 5 °C) in Tetrahydrofuran^[1] freie BN-Radikale mit nicht aufgelöstem ESR-Signal entstehen, bilden sich aus den Addukten der Dialkylchlorborane mit 4-Alkylpyridinen die in Benzol oder in Äthern assoziierten Radikale (1), deren ESR-Spektren eine Hyperfeinstruktur von zehn Linien (in Abständen von 3,83 Gauß) zeigen. Die Aufspaltung dürfte auf Kopplungen des freien Elektrons mit drei Boratomen zurückzuführen sein^[2]. In < 10⁻² M Lösung tritt bei (1) eine zusätzliche Hyperfeinstruktur auf (vgl. Abb. 1), deren Ausprägungsgrad als Folge unterschiedlicher Linienbreiten folgendermaßen vom Substituenten R am aromatischen Ring abhängt: CH₂C₆H₅ ≈ CH₃ ≈ C₂H₅ > C₃H₇ > C(CH₃)₂ > C(CH₃)₃. Gleichzeitig nimmt die Assoziation (kryoskopisch in Benzol gemessen) von x ≈ 3 bis x ≈ 1,5 ab.

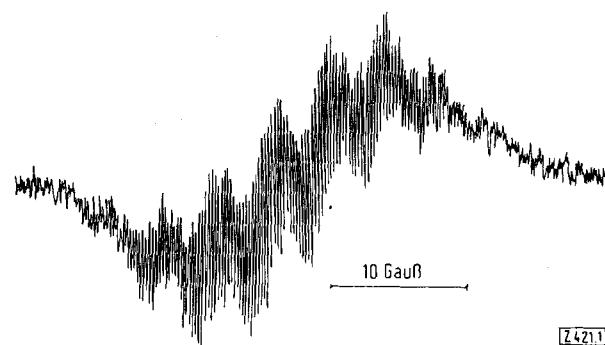
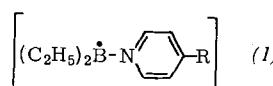


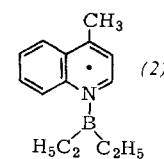
Abb. 1. ESR-Spektrum des 4-Methylpyridin-Diäthylboryl-Radikals; ca. 0,001 M in Diäthyläther.

Das 4-Methylchinolin-Diäthylboryl-Radikal (2) ist in Benzol monomer. In Übereinstimmung damit lässt die unvollständig aufgelöste Hyperfeinstruktur des ESR-Spektrums eine deutliche, von einem Proton herrührende (1:1)-Aufspaltung von ca. 14 Gauß erkennen. — Unverdünnt sind die tieffarbigen Radikale (1) und (2) hochviscose Flüssigkeiten, die bei Luftzutritt sofort heller werden.



R = CH₂C₆H₅, CH₃, C₂H₅, C₃H₇,
CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃

x = 1,5-3



Die Enthalogenierung von m-Alkylpyridin-Dialkylchlorboranen liefert auch bei 0 °C keine (3,5-Lutidin; 3,4,5-Tri-methylpyridin) oder nur sehr instabile (3-Methylpyridin) freie Radikale. Aus 3,5-Lutidin-Diäthylchlorboran erhält man eine dunkelrote, diamagnetische Flüssigkeit (Kp = 48 °C/10⁻³ Torr), die hauptsächlich farbloses N-Diäthyl-

