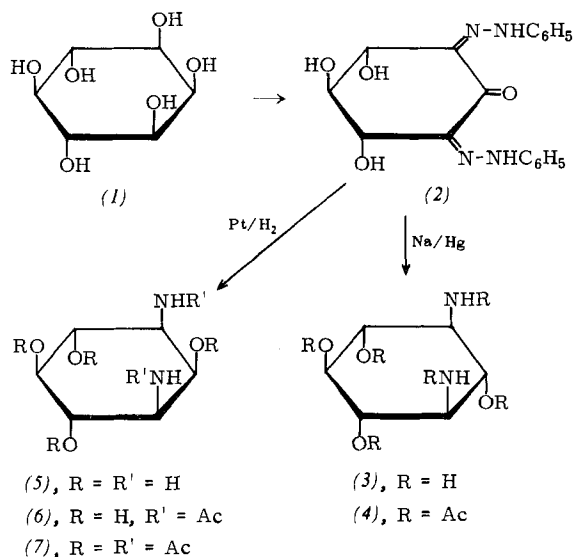


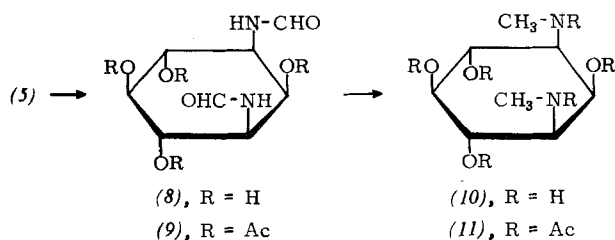
2-Oxo-1,3-bis(phenylhydrazono) - *trans*-4,5,6-cyclohexantriol (2), aus *myo*-Inosit (1) in drei Stufen mit 10-proz. Ausbeute darstellbar<sup>[3]</sup>, liefert bei Reduktion mit Natriumamalgam/Eisessig ein einziges Isomeres, das papier- und dünn-schicht-chromatographisch als Streptamin (3) identifiziert 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<sup>[4]</sup>) 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*-Inosa-1,3-diamin (5) (Fp = 230 °C (Zers.)), das als Di-*N*-acetat (6) (Zerspkt. = 310 °C) und Hexaacetat (7) (Fp = 270–271 °C;<sup>[2]</sup> 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<sup>[5]</sup> zu (8) (Fp = 265 °C) mit anschließender LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion des Tetraacetates (9) (Fp = 223–224 °C) in Tetrahydrofuran am einfachsten.



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

Eingegangen am 17. Januar 1967 [Z 420]

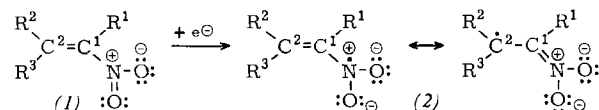
[\*] Doz. Dr. F.W. Lichtenthaler und Dipl.-Ing. H. Leinert  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
61 Darmstadt  
Prof. Dr. T. Suami  
Institut für Angew. Chemie der Keio Universität  
Tokyo, Japan

- [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. Mazingo 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<sup>[\*]</sup>

Unabhängig von kürzlich erschienenen Arbeiten<sup>[1,2]</sup> über Radikale mit nicht bewiesener<sup>[1]</sup> oder nach unseren Ergebnissen falsch zugeordneter<sup>[2]</sup> Struktur, die aus 1-Nitroalkenen durch Reduktion erhalten wurden, untersuchten wir die elektrolitische Einelektronen-Reduktion<sup>[3]</sup> substituierter 1-Nitroalkene (1) in Acetonitril. Dabei erhielten wir die ersten durch ihre Elektronenspinresonanz(ESR)-Spektren eindeutig als Radikale des Typs (2) charakterisierten Anionenradikale von 1-Nitroolefinen<sup>[4]</sup>. Die Radikale wurden in Acetonitril, welches 10<sup>-3</sup> mol/l (1) und 10<sup>-1</sup> 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 R<sup>1</sup> nur von geringem Einfluß ist. Substituenten R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>, die zur Delokalisierung des ungepaarten Elektrons beitragen oder durch ihre Raumerfüllung die chemische Reaktivität an C<sup>2</sup> herabsetzen, verlängern die Lebensdauer besonders wirksam. Für die Fälle R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup>=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 a<sub>N</sub> bzw. a<sub>H</sub> der Radikale (2) zusammengestellt. Abbildung 1 zeigt ein besonders einfaches ESR-Spektrum.

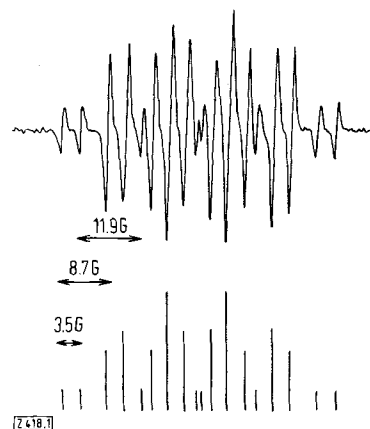


Abb. 1. ESR-Spektrum des Anionenradikals des 2-tert-Butyl-2-methyl-nitroäthylens (2f); darunter rekonstruiertes Spektrum.

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

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	(1) Fp (°C) (Kp (°C/Torr))	(2)		
					a <sub>N</sub>	a <sub>H</sub> (R <sup>1</sup> )	a <sub>H</sub> (R <sup>3</sup> =CH <sub>3</sub> )
(a)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		6,0	—	—
(b)	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>				
	H	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub>	85	6,3	3,2	— [a] [b]
(c)	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	56	7,0	3,5	—
(d)	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>				
	H	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	(72/0,05)	7,9	2,8	9,3
(e)	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(93/0,14)	10,4	3,0	—
(f)	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(99/20)	11,9	3,5	8,7
(g)	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		11,6	3,2	9,0
(h)	NO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>				
	NO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub>	149	2,8	—	—

[a] Kopplungskonstanten (in Gauß) der Phenylprotonen: a<sub>o</sub> und a<sub>p</sub> = 1,2; a<sub>m</sub> = 0,6.

[b] Auch aus 9-Nitromethylen-fluoren (R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> + R<sup>3</sup> = Biphenylylen) und 9-Phenylnitromethylen-fluoren (R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> + R<sup>3</sup> = Biphenylylen), Fp = 123 °C, erhält man beständige Radikale, deren ESR-Spektren zur Zeit zugeordnet werden.

Die Spindichtevertellung der Radikale wurde nach *McLachlan*<sup>[5]</sup> mit den Parametern für aromatische Nitro-Anionenradikale<sup>[6]</sup> berechnet<sup>[7]</sup>. Aus den erhaltenen Spindichten am Stickstoff ρ<sub>N</sub> und am Sauerstoff ρ<sub>O</sub> können die Stickstoff-Kopplungskonstanten a<sub>N</sub> mit Gl. (a)<sup>[6]</sup> theoretisch bestimmt

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

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

Tabelle 2. Experimentelle und berechnete Stickstoff-Kopplungskonstanten a<sub>N</sub> (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<sup>[2]</sup> und ω-Nitrostyrol<sup>[2]</sup> 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<sub>N</sub>-Werte von ca. 24 G sind charakteristisch für Anionenradikale von Nitroaliphaten<sup>[8]</sup>. 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<sup>[2]</sup>.

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<sup>[\*]</sup>

Während aus Pyridin- und 2-Alkylpyridin-Dialkylchlorboranen bei der Enthalogenierung mit Lithium (0 bis 5 °C) in Tetrahydrofuran<sup>[1]</sup> 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<sup>[2]</sup>. In < 10<sup>-2</sup> 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: CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ≈ CH<sub>3</sub> > C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> > C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> > CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> > C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Gleichzeitig nimmt die Assoziation (kryoskopisch in Benzol gemessen) von x ≈ 3 bis x ≈ 1,5 ab.

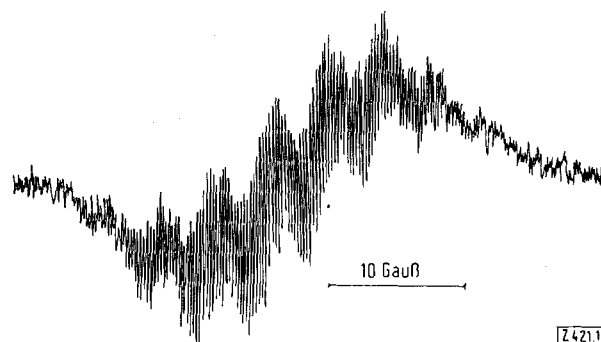
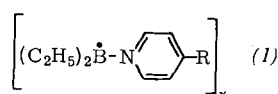


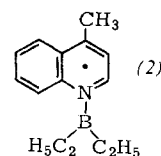
Abb. 1. ESR-Spektrum des 4-Methylpyridin-Diäthylboryl-Radikals; ca. 0,001 M in Diäthyläther.

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. — Unverdünt sind die tiefgefärbigen Radikale (1) und (2) hochviscose Flüssigkeiten, die bei Luftzutritt sofort heller werden.



R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>,  
CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

x = 1,5–3



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

