

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.

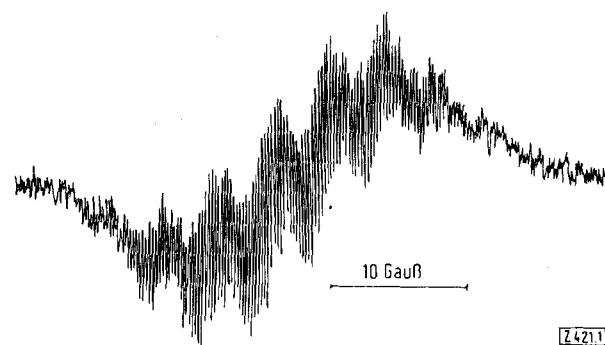
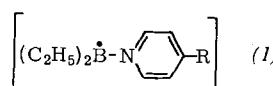


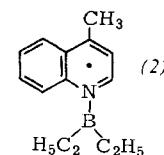
Abb. 1. ESR-Spektrum des 4-Methylpyridin-Diäthylboryl-Radikals; ca. 0,001 M in Diäthyläther.

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.

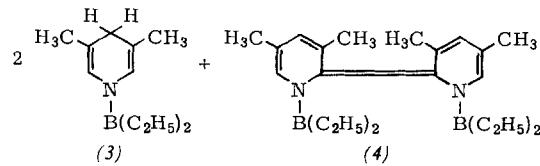
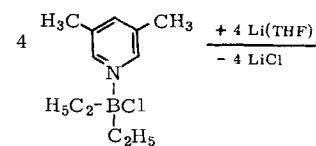


R = CH₂C₆H₅, CH₃, C₂H₅, C₃H₇,
CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃

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-



boryl-3,5-dimethyl-1,4-dihydropyridin (3) enthält, und gelbes kristallines ($F_p = 93^\circ\text{C}$) N,N' -Bis(diäthylboryl)-3,5,3',5'-tetramethyl- $\Delta^{2,2'}$ -bi(1,2-dihydropyridin) (4) in 85-proz. Ausbeute. Die Strukturen (3) und (4) wurden $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bewiesen.

Enthalogeniert man Pyridin-Diäthylchlorboran in siedendem Tetrahydrofuran, so bilden sich keine freien Radikale, sondern ein (3) analoges Disproportionierungsprodukt ($K_p = 88-89^\circ\text{C}/14 \text{ Torr}$), während der (4) entsprechende dehydrierte Anteil als fester dunkler Stoff anfällt.

Eingegangen am 16. Januar 1967 [Z 421]

[*] Dr. R. Köster, Dipl.-Chem. H. Bellut und Dr. E. Ziegler
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
4330 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[1] R. Köster, G. Benedikt u. H. W. Schröter, Angew. Chem. 76, 649 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 514 (1964).

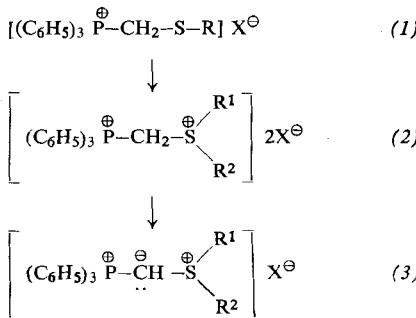
[2] Eine Kopplung des ungepaarten Elektronenspins mit drei symmetrisch äquivalenten ^{11}B -Kernen ($I = 3/2$) führt zu $2 \cdot (3 \cdot 3/2) + 1 = 10$ HFS-Linien.

Dialkyl(triphenylphosphoniomethyl)sulfonium-Bissalze und ihre Überführung in stabile Ylid-Salze

Von J. Gosselck, H. Schenk und H. Ahlbrecht [*]

Die Reaktion von α -Chlorthioäthern [1] mit Triphenylphosphin in Benzol führt mit 50 bis 80 % Ausbeute zu Alkyl-, Aralkyl- oder Aryl-thiomethyl-triphenylphosphonium-chloriden (1a)-(1f). Erwärmst man diese Verbindungen in säurefreiem Dimethylsulfat 1 bis 2 Std. auf 90 bis 100 °C, so entsteht in allen Fällen unter Verdrängung des Restes R Dimethyl(triphenylphosphoniomethyl)sulfonium-bismethylsulfat (2a). Es wird mit wasserfreiem Äther gefällt und aus wässriger Lösung als Bistetrafluoroborat oder Bispikrat isoliert.

Die Alkylierung von (1b)-(1f) mit Triäthyloxonium-tetrafluoroborat in Nitromethan bei 50 °C führt zur Diäthyl-Verbindung (2b). Die Umsetzung von (1a) mit Triäthyloxo-



nium-tetrafluoroborat ergab die Methyl-äthyl-Verbindung (2c). Isoliert wurden die Salze (2b) und (2c) durch Ausfällen mit wasserfreiem Äther und Umkristallisieren aus wasserfreiem Äthanol.

Versetzt man die in kaltem wasserfreiem Äthanol suspendierten Salze (2a)-(2c) mit der äquimolaren Menge Natriumäthylat, so entstehen mit 70 bis 80 % Ausbeute die in Äthanol leicht löslichen Ylid-Salze (3a)-(3c). Man isoliert die luftbeständigen, farblosen, gut kristallisierenden Verbindungen durch Abdampfen des Lösungsmittels und Umfällen aus Methylenchlorid/Äther (1:5 v/v).

Zusatz von Tetrafluoroborsäure zu äthanolischen Lösungen der Ylid-Salze (3a)-(3c) führt wieder zu den Salzen (2a)-(2c).

Eingegangen am 21. Dezember 1966 [Z 409]

[*] Doz. Dr. J. Gosselck, Dr. H. Schenk und Dr. H. Ahlbrecht
Institut für Organische Chemie der Universität
63 Gießen, Ludwigstraße 21

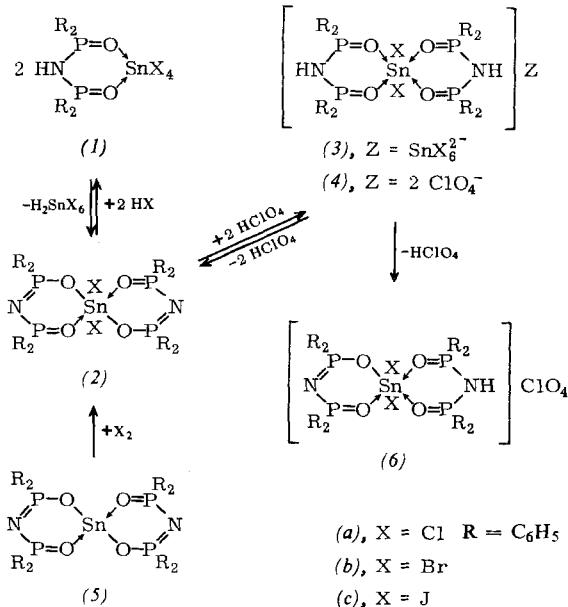
[1] H. Böhme, H. Fischer u. R. Frank, Liebigs Ann. Chem. 563, 54 (1949).

[2] G. Wittig u. M. Schlosser, Chem. Ber. 94, 1373 (1961).

Imidodiphosphinato-zinnhalogenide¹¹

Von A. Schmidpeter und K. Stoll [*]

Diphosphinsäureimide $(R_2PO)_2NH$ verhalten sich nicht nur gegenüber Übergangsmetallen^[2, 3], sondern auch gegenüber Hauptgruppenelementen^[4] der Koordinationszahl 6 als einwertig zweizähnige Liganden, führen hier aber zu einer größeren Vielfalt an Verbindungstypen.



Aus $SnCl_4$ oder $SnBr_4$ und $((C_6H_5)_2PO)_2NH$ entstehen zunächst Addukte (1), die durch Einwirken einer schwachen Base, z.B. beim Kochen mit Wasser, in die Bis(imidodiphosphinato)-zinndihalogenide (2) übergehen. Diese Reaktion würde für das Addukt Struktur (3) nahelegen, welche mit dem Mößbauer-Spektrum jedoch nicht vereinbar ist

	Fp (°C)	Sn-Isomerieverschiebung (mm/sec) [a]	v (Sn-X) (cm ⁻¹)
(1a)	286-292	0,40	342, 330, 304, 170
(1b)	278-280	0,63	244, 226, 209

[a] Bezogen auf SnO_2 . — Verschiebung des $SnCl_6^{2-}$ 0,50 mm/sec, des $SnBr_6^{2-}$ 0,87 mm/sec [5].

[a] Chemische Verschiebung des Signals des am C-Atom zwischen S und P befindlichen Protons. Für (2) gemessen in CD_3NO_2 , für (3) in $CDCl_3$. In beiden Fällen diente Tetramethylsilan als innerer Standard.