

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 (R ¹)	a _H (R ³ =CH ₃)
(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				
	H	C ₆ D ₅	C ₆ D ₅	85	6,3	3,2	— [a] [b]
(c)	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	56	7,0	3,5	—
(d)	H	C ₆ H ₅	CH ₃				
	H	C ₆ D ₅	CH ₃	(72/0,05)	7,9	2,8	9,3
(e)	H	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	(93/0,14)	10,4	3,0	—
(f)	H	C(CH ₃) ₃	CH ₃	(99/20)	11,9	3,5	8,7
(g)	H	CH ₃	CH ₃		11,6	3,2	9,0
(h)	NO ₂	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅				
	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 = Biphenylylen) und 9-Phenylnitromethylen-fluoren (R¹ = C₆H₅, R² + R³ = Biphenylylen), Fp = 123 °C, erhält man beständige Radikale, deren ESR-Spektren zur Zeit zugeordnet werden.

Die Spindichtevertellung der Radikale wurde nach *McLachlan*^[5] mit den Parametern für aromatische Nitro-Anionenradikale^[6] berechnet^[7]. Aus den erhaltenen Spindichten am Stickstoff ρ_N und am Sauerstoff ρ_O können die Stickstoff-Kopplungskonstanten a_N mit Gl. (a)^[6] 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_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 > CH(CH₃)₂ > C(CH₃)₃. Gleichzeitig nimmt die Assoziation (kryoskopisch in Benzol gemessen) von x ≈ 3 bis x ≈ 1,5 ab.

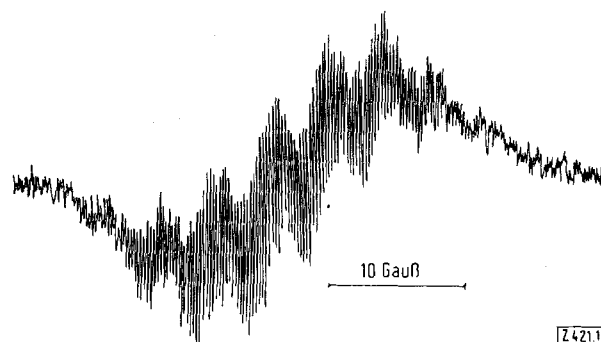
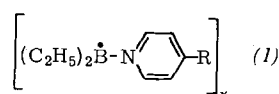
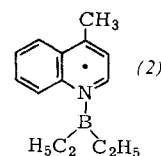


Abb. 1. ESR-Spektrum des 4-Methylpyridin-Diäthylboryl-Radikals; ca. 0,001 M in Diäthyläther.

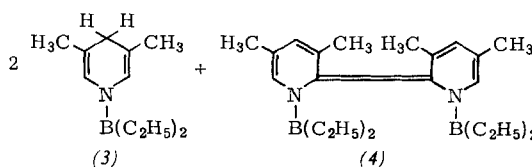
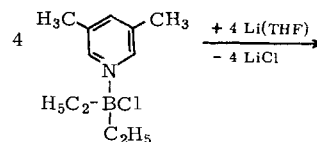
Das 4-Methylchinolin-Diäthylboryl-Radikal (2) ist in Benzol monomer. In Übereinstimmung damit läßt die unvollständig aufgelöste Hyperfeinstruktur des ESR-Spektrums eine deutliche, von einem Proton herrührende (1:1)-Aufspaltung von ca. 14 Gauß erkennen. — Unverdünt sind die tieffarbigten Radikale (1) 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-Trimethylpyridin) 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 (Fp = 93 °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 ^1H -NMR-spektroskopisch bewiesen.

Enthalogeniert man Pyridin-Diäthylchlorboran in siedendem Tetrahydrofuran, so bilden sich keine freien Radikale, sondern ein (3) analoges Disproportionierungsprodukt (Kp = 88–89 °C/14 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

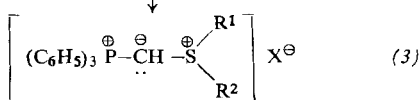
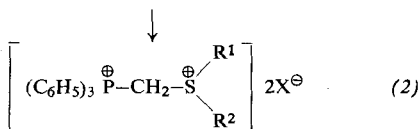
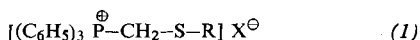
[1] R. Köster, G. Benedikt u. H. W. Schrötter, Angew. Chem. 76, 649 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 514 (1964).

[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). Erwärmt 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 Triäthylloxonium-tetrafluoroborat in Nitromethan bei 50 °C führt zur Diäthyl-Verbindung (2b). Die Umsetzung von (1a) mit Triäthyl-oxo-



	R oder R ¹	R ²	X [⊖]	Fp (°C)	τ_{CH_2} oder τ_{CH} [a]	JHP (Hz)
(1a)	CH ₃		B(C ₆ H ₅) ₄ [2] Pikrat	210–211 102–103		
(1b)	C ₂ H ₅		BF ₄ Pikrat	159–160 103–104		
(1c)	tert-C(CH ₃) ₃		B(C ₆ H ₅) ₄	162–163		
(1d)	–CH ₂ –C ₆ H ₅		B(C ₆ H ₅) ₄ BF ₄	187–188 133–134		
(1e)	C ₆ H ₅		B(C ₆ H ₅) ₄	165–167		
(1f)	p-Cl–C ₆ H ₄ –		B(C ₆ H ₅) ₄ BF ₄	183–184 131–132		
(2a)	CH ₃	CH ₃	BF ₄ Pikrat	234–235 156–157	4,67	10,0
(2b)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	BF ₄	194–195	4,73	10,0
(2c)	CH ₃	C ₂ H ₅	BF ₄	223–224	4,67	10,0
(3a)	CH ₃	CH ₃	BF ₄	147–148	7,50	17,0
(3b)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	BF ₄	119–120	7,77	17,0
(3c)	CH ₃	C ₂ H ₅	BF ₄	121–122	7,67	17,0

[a] Chemische Verschiebung des Signals des am C-Atom zwischen S und P befindlichen Protons. Für (2) gemessen in CD₃NO₂, für (3) in CDCl₃. In beiden Fällen diente Tetramethylsilan als innerer Standard.

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

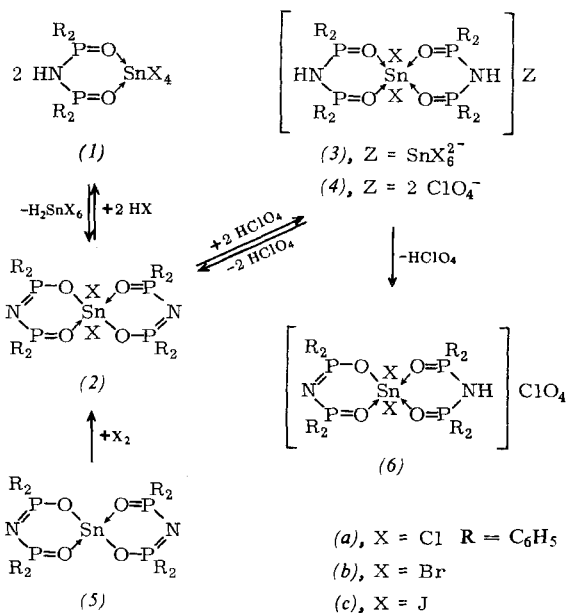
[1] H. Böhme, H. Fischer u. R. Frank, Liebigs Ann. Chem. 563, 54 (1949).

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

Imidodiphosphinato-zinnhalogenide^[1]

Von A. Schmidpeter und K. Stoll[*]

Diphosphinsäureimide (R₂PO)₂NH verhalten sich nicht nur gegenüber Übergangsmetallen^[2,3], sondern auch gegenüber Hauptgruppenelementen^[4] der Koordinationszahl 6 als einwertig zweizählige Liganden, führen hier aber zu einer größeren Vielfalt an Verbindungstypen.



Aus SnCl₄ oder SnBr₄ und ((C₆H₅)₂PO)₂NH entstehen zunächst Addukte (1), die durch Einwirken einer schwachen Base, z.B. beim Kochen mit Wasser, in die Bis(imidodiphosphinato)-zinnhalogenide (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]	$\nu(\text{Sn}-\text{X})$ (cm ⁻¹)
(1a)	286–292	0,40	342, 330, 304, 170
(1b)	278–280	0,63	244, 226, 209

[a] Bezogen auf SnO₂. — Verschiebung des SnCl₆²⁻ 0,50 mm/sec, des SnBr₆²⁻ 0,87 mm/sec [5].