

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  $^1\text{H}$ -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

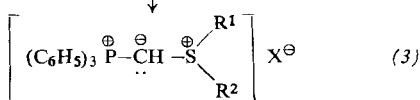
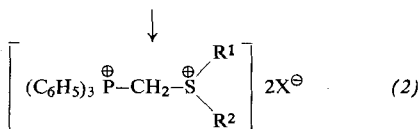
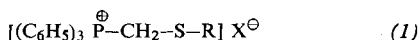
[1] R. Köster, G. Benedikt u. H. W. Schrötter, Angew. Chem. 76, 649 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 514 (1964).

[2] Eine Kopplung des ungepaarten Elektronenspins mit drei symmetrisch äquivalenten  $^{11}\text{B}$ -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  $\alpha$ -Chlorthioäthern<sup>[1]</sup> 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 saurem freiem 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 <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X <sup>⊖</sup>	Fp (°C)	$\tau_{\text{CH}_2}$ oder $\tau_{\text{CH}}$ [a]	JHP (Hz)
(1a)	CH <sub>3</sub>		B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> [2] Pikrat	210–211 102–103		
(1b)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		BF <sub>4</sub> Pikrat	159–160 103–104		
(1c)	tert-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	162–163		
(1d)	–CH <sub>2</sub> –C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>	187–188 133–134		
(1e)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	165–167		
(1f)	p-Cl–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> –		B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>	183–184 131–132		
(2a)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	BF <sub>4</sub> Pikrat	234–235 156–157	4,67	10,0
(2b)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BF <sub>4</sub>	194–195	4,73	10,0
(2c)	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BF <sub>4</sub>	223–224	4,67	10,0
(3a)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	BF <sub>4</sub>	147–148	7,50	17,0
(3b)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BF <sub>4</sub>	119–120	7,77	17,0
(3c)	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BF <sub>4</sub>	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 CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, für (3) in CDCl<sub>3</sub>. 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

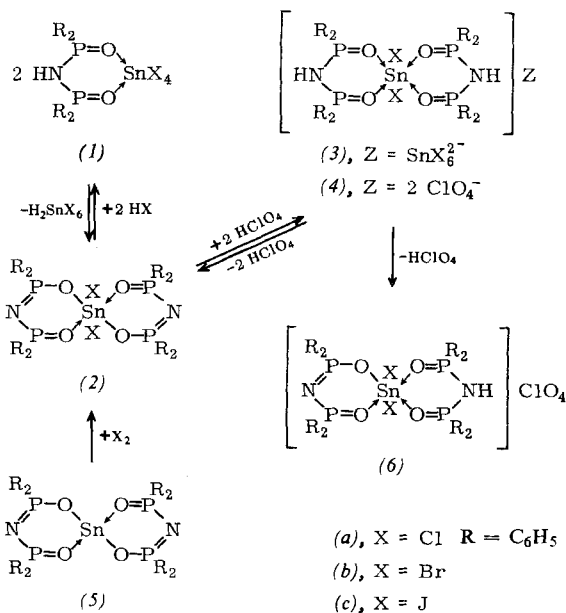
[1] H. Böhme, H. Fischer u. R. Frank, Liebigs Ann. Chem. 563, 54 (1949).

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

## Imidodiphosphinato-zinnhalogenide<sup>[1]</sup>

Von A. Schmidpeter und K. Stoll[\*]

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



Aus SnCl<sub>4</sub> oder SnBr<sub>4</sub> und ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PO)<sub>2</sub>NH 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 <sup>-1</sup> )
(1a)	286–292	0,40	342, 330, 304, 170
(1b)	278–280	0,63	244, 226, 209

[a] Bezogen auf SnO<sub>2</sub>. — Verschiebung des SnCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0,50 mm/sec, des SnBr<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0,87 mm/sec [5].