

Durch Zugabe einer Lösung von unverändertem 2,4,6-Triphenylphosphabenzol kommt man mit 0,5 Äquivalenten wieder zu einer Lösung ohne ESR-Signal und mit 2 Äquivalenten zu einer Lösung mit dem Dublett im ESR-Spektrum ($\Delta\mu = 32,4$ Gauss).

2,4,6-Triphenylphosphabenzol vermag also stufenweise drei Elektronen aufzunehmen. Ebenso vermögen die Reduktionsprodukte sie stufenweise wieder abzugeben.

Alle drei Reduktionsstufen (Monoanion-Radikal, nichtradikalisches Dianion und Trianion-Radikal) können unter sorgfältigem Luftausschluß mehrere Tage unverändert aufbewahrt werden.

Eingegangen am 8. Februar 1967 [Z 447]

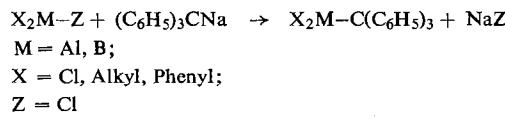
[*] Prof. Dr. K. Dimroth und Dr. F. W. Steuber
Institut für Organische Chemie der Universität
355 Marburg, Bahnhofstraße 7

[1] K. Dimroth, N. Greif, H. Perst u. F. W. Steuber, Angew. Chem. 79, 58 (1957); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 85 (1967).

Radikalbildung beim Erhitzen von Tritylaluminium- und Tritylbor-Verbindungen

Von H. Hoberg und E. Ziegler [*]

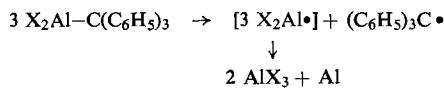
Tritylaluminium- und Tritylbor-Verbindungen sind aus den entsprechenden Aluminium- bzw. Borchloriden mit Triphenylmethylnatrium in Äther zugänglich [**]:



Diphenyl-trityl-aluminium, $(C_6H_5)_2Al-C(C_6H_5)_3$, $F_p = 205^\circ C$ (Zers.) lässt sich auch durch Einwirkung von Diphenyldiazomethan auf Triphenyl-aluminium in Anisol bei $20^\circ C$ gewinnen:



Wie die zentrale C-C-Bindung des Hexaphenyläthans ist die M-C(Trityl)-Bindung der Trityl-aluminium- und -bor-Verbindungen leicht homolytisch spaltbar. Die bei $130^\circ C$ einsetzende Homolyse wird beim farblosen Diphenyl-trityl-aluminium im festen Zustand durch eine intensive Gelbfärbung und durch das ESR-Signal des Triphenylmethyls angezeigt. Bei der Pyrolyse in einem aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff scheidet sich nach mehrstündigem Erhitzen auf $130^\circ C$ außerdem Aluminium ab, was bei Trialkyl-aluminium erst oberhalb $240^\circ C$ beobachtet wird [1].



Mit einem primären oder sekundären Amin lässt sich das Aluminium-Radikal abfangen und damit die Al-Abscheidung verhindern.



Wird die Pyrolyse in Gegenwart von Pyridinbasen [2] durchgeführt, bilden sich farbige Lösungen, die AlN-Radikale enthalten und deren ESR-Spektren ($20^\circ C$) nicht mehr mit dem des Triphenylmethyls identisch sind. [Das Tritylradikal reagiert bei der Reaktionstemperatur ($130^\circ C$) mit dem Lösungsmittel zu $(C_6H_5)_3CH$. Die Hyperfeinstruktur dieser Spektren ist nur wenig ausgeprägt, so daß sich Zahl und Art der an der Aufspaltung beteiligten Kerne (H, N, Al) nicht festlegen lassen. Bei der Pyrolyse von Trityl-aluminium-dichlorid in

Pyridin erhält man eine tiefblaue Lösung, deren ESR-Spektrum eine Hyperfeinstruktur von 57 Linien zeigt. Das gleiche Spektrum wird sowohl erhalten durch Enthalogenierung mit Natrium als auch durch kathodische Reduktion von $AlCl_3$ in Pyridin [3].

Bei der Pyrolyse von Dialkyl-trityl-bor in Chinolin oder Isochinolin erhält man ebenfalls farbige Lösungen von BN-Radikalen. Die ESR-Spektren zeigen eine Aufspaltung in 10 äquidistante HFS-Linien mit einem gegenseitigen Abstand von 4,10 bzw. 4,17 Gauss, die durch Kopplung des Elektrons mit drei äquivalenten ^{11}B -Kernen gedeutet wird [4]. Die Pyrolyse von Diäthyl-trityl-bor in Gegenwart von Pyridin führt zu einem Radikal, dessen ESR-Signal – anders als bei dem durch Enthalogenierung [4] erzeugten Radikal – eine deutliche 1:1-Aufspaltung von ca. 12,6 Gauss zeigt. Die homolytische Spaltung der Trityl-aluminium- und -bor-Verbindungen gelingt auch schon bei Raumtemperatur durch Photolyse [5]. Bei Bestrahlung von Trityl-aluminium-dichlorid in Gegenwart von Pyridin wird auch hier die 57-Linien-Hyperfeinstruktur im ESR-Spektrum beobachtet.

Eingegangen am 14. März 1967 [Z 472]

[*] Dr. H. Hoberg und Dr. E. Ziegler
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[**] Nach dieser Methode sind schon 1963 von G. Benedikt Diphenyl-tritylbor, $F_p = 99-101^\circ C$, und 1964 von H. Lehmkuhl Diäthyl-tritylaluminium, $F_p = 114-115^\circ C$, hergestellt worden. (Persönliche Mitteilung 1967.)

[1] K. Ziegler, K. Nagel u. W. Pfohl, Liebigs Ann. Chem. 629, 210 (1960).

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

[3] E. Ziegler, G. Fuchs u. H. Lehmkuhl, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[4] R. Köster, H. Bellut u. E. Ziegler, Angew. Chem. 79, 241 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 255 (1967).

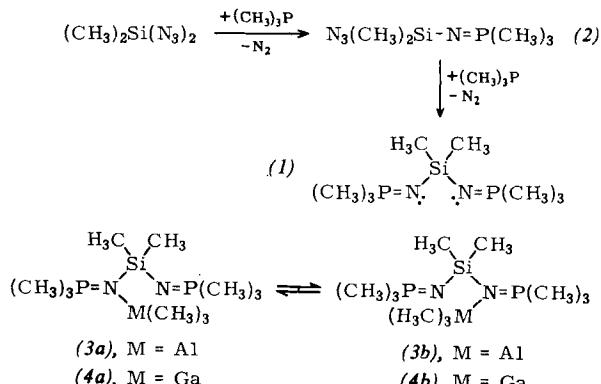
[5] Hg-Hochdrucklampe Philips HPK 125 W.

Komplexverbindungen mit stationärem und oszillierendem Akzeptor

Von H. Schmidbaur und W. Wolfsberger [*]

Steht in einer Komplexverbindung ein Akzeptormolekül A mit einer freien Koordinationsstelle einem Donatormolekül mit zwei räumlich benachbarten basischen Zentren B gegenüber [1], so sollte sich A nicht mit der Bildung einer Bindung zu einer der beiden Donatorstellen B begnügen, sondern abwechselnd mit beiden basischen Zentren in Beziehung treten [2].

Im Bis-trimethylphosphinimido-dimethylsilan (1) haben wir jetzt einen zweizähnigen Liganden gefunden, an dem sich dieses Phänomen beobachten lässt. (1), dargestellt aus Dimethylsilylendiazid und Trimethylphosphin über die Zwischenstufe eines Trimethylphosphinimido-dimethylsilylazids (2), bildet sowohl mit Trimethylaluminium als auch mit Trimethylgallium stabile 1:1-Komplexe (3) bzw. (4).



Die ^1H -NMR-Spektren der Lösungen von (3) und (4) in Methylenchlorid oder Benzol zeigen bei Normalbedingungen für die Protonen der Methylgruppen an Silicium und Metall jeweils nur *ein* Signal, für die $\text{H}_3\text{C}-\text{P}$ -Gruppen nur *ein* Dublett. Bei Erniedrigung der Temperatur verbreitert sich aber das $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ -Dublett und wird schließlich zu *zwei* Dublettsignalen aufgespalten (Tabelle)^[5].

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Fp (°C)	24–25	—	93–95	80–82	74–76
Kp (°C/Torr)	77–78/0,3	40/0,3	—	—	—
Ausbeute (%)	90,3	93,6	96,9	97,9	98,3
NMR [a] δ CH_3Si	+3,7	—4,4 [b]	—10,2	—5,0	—5,0
30 °C	8 CH_3M	—	—	+58,5	+37,5
8 CH_3P	—86,4	—87,7 [b]	—97,0	—93,0	—93,0
J(^1H —C— ^{31}P)	12,75	12,9 [b]	13,0	12,9	12,8
NMR [a] 8 CH_3P [c]	—	—	—88	—86	—93,5
—60 °C	J(^1H —C— ^{31}P) [c]	—	—	13,3	13,0
8 CH_3P [d]	—	—	—108	—102	—93,5
J(^1H —C— ^{31}P) [d]	—	—	12,8	12,75	12,75

[a] In CH_2Cl_2 gegen Tetramethylsilan als äußeren Standard. Alle Werte in Hz bei 60 MHz.

[b] In CCl_4 gegen Tetramethylsilan als inneren Standard.

[c] Signal der freien Phosphinimidogruppe.

[d] Signal der komplexgebundenen Phosphinimidogruppe.

Da der Singulettcharakter der $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ - und $(\text{CH}_3)_3\text{M}$ -Signale bei allen Temperaturen erhalten bleibt, ist dieser Vorgang nur durch die Annahme eines temperaturabhängigen Platzwechsels des Akzeptors im Sinne von (3a/b) bzw. (4a/b) zu erklären. Dieser ist voll reversibel und beliebig oft reproduzierbar^[3]. Aus der Veränderung der Linienbreiten und aus den Aufspaltungstemperaturen lassen sich die Aktivierungsenergien der Platzwechselvorgänge für (3) und (4) in CH_2Cl_2 zu 13,4 bzw. 12,8 kcal/mol abschätzen. Diese Werte sind lösungsmittelabhängig und liegen für Benzol etwas höher.

Es bleibt zu klären, ob der Platzwechsel der Metallatome intermediär eine völlige Dissoziation von Donator und Akzeptor (im Lösungsmittelkäfig) erfordert, oder ob er über einen Übergangszustand mit pentakoordiniertem Metall M erreicht werden kann.

Der Komplex mit Trimethylindium (5) zeigt im Gegensatz zu (3) und (4) bis -70°C ein temperaturunabhängiges NMR-Spektrum mit nur einem $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ -Dublett. Für diese Verbindung kann daher eine fixierte Struktur mit pentakoordiniertem Metallatom oder aber ein außerordentlich rascher Platzwechsel diskutiert werden. Im letzteren Fall müßte die Aktivierungsenergie kleiner als 8 bis 9 kcal/mol sein. Mit Dimethylzink oder Dimethylcadmium und (1) entstehen „stationäre“ 1:1-Komplexe mit tetra-koordinierten Metallatomen.

Vorschrift für die Darstellung von (1):

26,5 g $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$ reagieren bei Raumtemperatur unter Selbsterwärmung und Stickstoffentwicklung mit 16,5 g $(\text{CH}_3)_3\text{P}$, das aus einem Kühltröpfchen langsam zum Azid gegeben wird. Destillative Aufarbeitung liefert 33,3 g (2) (94 % Ausbeute). 33,2 g dieses Zwischenproduktes können im Autoklaven mit weiteren 16,5 g $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ bei 110 bis 130°C zu 40,1 g (1) umgesetzt werden; Reinausbeute nach Destillation 96 %.

Eingegangen am 7. März 1967 [Z 465]

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur und
Dipl.-Chem. W. Wolfsberger
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] Vgl. zu dieser Thematik Sisler et al., Inorg. Chem. 2, 1251 (1963); 5, 527 (1966) sowie Thiele et al., Z. anorg. allg. Chem. 345, 194 (1966); 349, 33 (1967); 348, 179 (1967); K. W. Morse u. R. W. Parry, J. Amer. chem. Soc. 89, 172 (1967).

[2] Die unsymmetrische Wasserstoffbrückenbindung wäre (mit Vorbehalten) ein Modellfall.

[3] Mit diesen Vorstellungen ist weiter vereinbar, daß die bei tiefen Temperaturen auftretenden Doublets unterschiedliche Kopplungskonstanten aufweisen, von denen die größere der komplex-gebundenen, die kleinere der freien Phosphinimidogruppe zuzuordnen ist [4]. Nur das Doublet mit größerem J zeigt die zu erwartende Signalverbreiterung durch Al- bzw. Ga-Quadrupolaufspaltung.

[4] H. Schmidbaur u. W. Wolfsberger, Angew. Chem. 78, 306 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 312 (1966); Chem. Ber. 100, 1000 (1967).

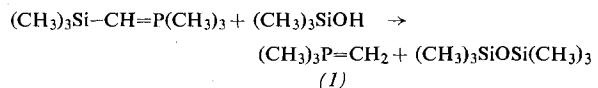
[5] Für die Tieftemperatur-NMR-Messungen danken wir der NMR-Abteilung des Anorganisch-chemischen Laboratoriums der Technischen Hochschule München.

Trimethyl-methylenphosphoran

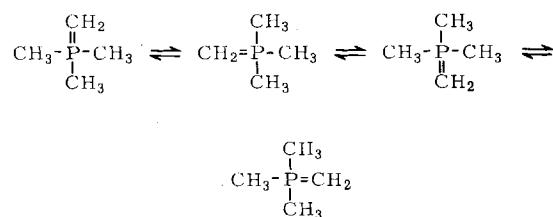
Von H. Schmidbaur und W. Tronich [*]

Einfache Trialkyl-alkylidenphosphorane sind nach keinem der für Phosphorylide gängigen Syntheseverfahren in Substanz erhältlich. Ihre Eigenschaften sind daher so gut wie unbekannt^[1]. Uns gelang jetzt die Synthese des reinen Trimethyl-methylen-phosphorans, das zwar Wittig und Rieber schon 1949 in Form ätherischer Lösungen in Händen hatten, daraus jedoch nicht isolieren konnten^[2].

Unser Syntheseprinzip macht sich die große Bildungstendenz der Organosiloxane zu Nutze und erzwingt auf diese Weise die Bildung des Ylids. Bei der Umsetzung von Trimethyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran^[3] mit Silanolen oder Alkoholen wie Trimethylsilanol bzw. Methanol entsteht (1) schon bei 0°C mit über 90 % Ausbeute. Einige Nebenprodukte sind Hexamethyldisiloxan bzw. Methoxy-trimethylsilan, die sich durch Destillation leicht abtrennen lassen. Die Verbindung (1) ist selbst bei Normaldruck unzersetzt destillierbar ($\text{Kp} = 118$ –120 °C). Sie erstarrt beim Abkühlen zu farblosen Kristallen ($\text{Fp} = 13$ –15 °C). Benzolische Lösungen zeigen für (1) einfaches Molekulargewicht (kryoskopisch). Unter der Einwirkung von Sauerstoff oder Feuchtigkeit tritt praktisch momentan Zersetzung unter Braunfärbung ein, z. B.:



Das ^1H -NMR-Spektrum^[4] von (1) ohne Lösungsmittel und in benzolischer Lösung enthält bei Raumtemperatur für die Methyl- und Methylenprotonen getrennte Doubletsignale (Flächenverhältnis 9:2) bei $\delta = -73$ Hz (CH_3P), J(^1H -C— ^{31}P) = 12,6 Hz und bei $\delta = +45$ Hz (CH_2), J(^1H -C— ^{31}P) = 6,9 Hz. Bei Erhöhung der Temperatur tritt jedoch starke Signalverbreiterung, Löschung der Doubletaufspaltung und schließlich ($> 100^\circ\text{C}$) Verschmelzen beider Resonanzen zu einem Singulettsignal ein. Diese Erscheinung, die beliebig oft reproduzierbar ist, kann nur als Konsequenz eines raschen Protonenaustausches in (1) verstanden werden, der bei höheren Temperaturen alle 11 Protonen und damit alle vier Kohlenstoffatome äquilibriert. Durch Protonenkatalyse (z. B. Zusatz von Methanol in Spuren) wird die Äquilibrierung der Wasserstoffatome schon bei Raumtemperatur erreicht:



Mit Halogenwasserstoffsäuren bildet (1) Tetramethylphosphonium-halogenide und mit Methyljodid Äthyl-trimethylphosphonium-jodid. Bei der Addition an Trimethylaluminium entsteht die zwitterionische Verbindung (2) ($\text{Fp} =$