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 (a_P = 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 [**]:

$$X_2M{-}Z + (C_6H_5)_3CNa \rightarrow X_2M{-}C(C_6H_5)_3 + NaZ$$

M = Al, B;
X = Cl, Alkyl, Phenyl;
Z = Cl

Diphenyl-trityl-aluminium, $(C_6H_5)_2Al{-}C(C_6H_5)_3$, Fp = 205 °C (Zers.) läßt sich auch durch Einwirkung von Diphenyldiazomethan auf Triphenyl-aluminium in Anisol bei 20 °C gewinnen:

$$(C_6H_5)_2CN_2 + (C_6H_5)_3Al \rightarrow (C_6H_5)_2Al{-}C(C_6H_5)_3 + N_2$$

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 °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 °C außerdem Aluminium ab, was bei Trialkyl-aluminium erst oberhalb 240 °C beobachtet wird [1].

$$3\,X_2Al{-}C(C_6H_5)_3 \rightarrow [3\,X_2Al\bullet] + (C_6H_5)_3C\bullet$$
$$\downarrow$$
$$2\,AlX_3 + Al$$

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

$$R_2Al{-}C(C_6H_5)_3 + R^1_2NH \rightarrow R_2Al{-}NR^1_2 + (C_6H_5)_3CH$$

Wird die Pyrolyse in Gegenwart von Pyridinbasen [2] durchgeführt, bilden sich farbige Lösungen, die AlN-Radikale enthalten und deren ESR-Spektren (20 °C) nicht mehr mit dem des Triphenylmethyls identisch sind. [Das Tritylradikal reagiert bei der Reaktionstemperatur (130 °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, Fp = 99–101 °C, und 1964 von *H. Lehmkuhl* Diäthyl-tritylaluminium, Fp = 114–115 °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. Schrötter*, Angew. Chem. *76*, 649 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. *3*, 514 (1964).

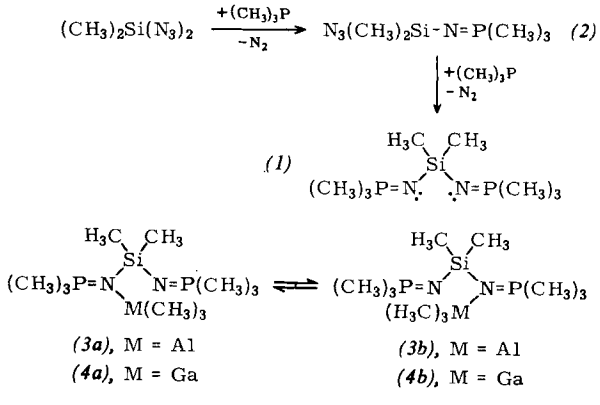
[3] *E. Ziegler, G. Fuchs* u. *H. Lehmkuhl*, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[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)*.