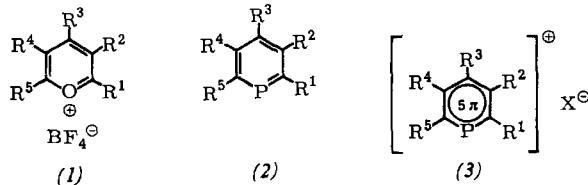


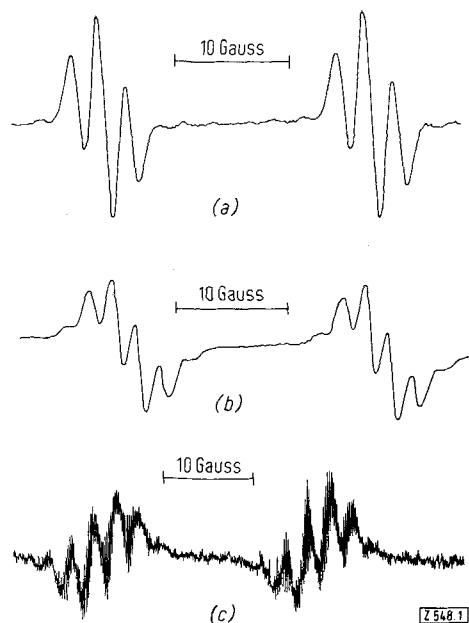
Konstitutionsermittlung der bei der Oxidation von Phosphorinen entstehenden Phosphor-Radikale durch ESR-Spektroskopie

Von K. Dimroth, N. Greif, W. Städe und F. W. Steuber^[*]

Zum Studium der bei der Oxidation von 2,4,6-Triarylphosphorinen entstehenden Radikale^[1] haben wir aus den entsprechenden Pyryliumsalzen (1) die in der Tabelle aufgeführten neuen Phosphorine (2) nach Märkl^[2] dargestellt und mit 2,4,6-Triarylphenoxylen, Blei(IV)-acetat oder -benzoat, Quecksilber(II)-acetat oder anderen Oxidationsmitteln zu den in Lösung sehr beständigen Phosphor-Radikal-Kationen (3) oxidiert.



Die ESR-Spektren aller dieser Radikale sind in ihrem Typ sehr ähnlich: Sie zeigen ein Dublett, das durch die Wechselwirkung des freien Elektrons mit dem Phosphor hervorgerufen wird. Die Phosphorkopplungskonstante $|\alpha_p|$ liegt je nach den Substituenten zwischen 21,5 und 27 Gauss (siehe Tabelle). Das Dublett besitzt durch die Kopplung mit den Protonen Hyperfeinstruktur. Beim 2,4,6-Triphenylphos-



Z 5481

Abb. 1. ESR-Spektren der Kationen-Radikale aus (a) 2,4,6-Tris(penta-deuteriophenyl)phosphorin (2a), (b) 2,6-Bis(penta-deuteriophenyl)-4-phenylphosphorin (2b) und (c) 2,6-Di-tert.-butyl-4-phenylphosphorin (2c).

stanten der Protonen in 3- und 5-Stellung des zentralen Ringes, der beiden *ortho*-Protonen und des *para*-Protons des

(2)	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Fp (°C)	λ_{\max} (nm) in n-Hexan	$\epsilon \times 10^{-4}$	Radikal-Kation (3) $ \alpha_p $ (Gauss)
(a)	C ₆ D ₅	H	C ₆ D ₅	H	C ₆ D ₅	168–171	278	5,2	23,2
(b)	C ₆ D ₅	H	C ₆ H ₅	H	C ₆ D ₅	167	278	4,2	23,2
(c) [a]	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	188,5–189,5	271	3,7	24,8
(d) [a]	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	216–217	264	3,13	26,0
(e)	p-Cl-C ₆ H ₄	H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	166–167	281	4,3	22,6
(f)	p-Cl-C ₆ H ₄	H	p-Cl-C ₆ H ₄	H	p-Cl-C ₆ H ₄	181–182	285	5,4	22,4
(g) [a]	C ₆ H ₅	H	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	H	C ₆ H ₅	110,5–112	283	3,7	21,6
(h)	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	161,5–163	287	3,78	21,7
(i)	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	H	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	H	C ₆ H ₅	134–136	291	3,78	21,6
(k) [a]	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	H	C ₆ H ₅	H	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	132–133	291	3,78	22,3
(l)	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	155–156,5	281	3,75	
(m)	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	H	p-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	H	C ₆ H ₅	148–150,5	293	2,93	
(n)	α -C ₁₀ H ₇	H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	163–164	272	4,72	
(o)	C ₆ H ₅	H	t-C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	87,5–88,5	267	3,06	22,3
(p)	t-C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	H	t-C ₄ H ₉	104–105	288	1,8	23,7
(q)	t-C ₄ H ₉	H	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	H	t-C ₄ H ₉	116–116,5	300	2,16	23,3
(r) [b]	t-C ₄ H ₉	H	t-C ₄ H ₉	H	t-C ₄ H ₉	88	263	0,5	26,9

[a] Diese Phosphorin-Derivate wurden kürzlich auch von G. Märkl et al. [3] nach einem anderen Verfahren dargestellt. Größere Abweichungen in den Schmelzpunkten finden sich bei (2c) und (2d). Das kann wie bei Tetra- und Pentaphenyl-benzol-Derivaten an der Bildung verschiedener Kristallmodifikationen liegen.

[b] Aus 2,4,6-Tri-t-butyl-pyrylium-tetrafluoroborat, Fp = 216°C (K. Dimroth u. W. Mack, unveröffentlicht).

phorin-Radikal findet man etwa 70 Linien. Ersetzt man aber die drei Phenylreste in 2-, 4- und 6-Stellung durch Penta-deuteriophenyl, so wird – genau wie beim 2,4,6-Tris(penta-deuteriophenyl)phenoxy^[4] – wegen des kleinen magnetischen Moments und des größeren Kernspins des Deuteriums das Spektrum des Radikals so vereinfacht, daß nur noch die beiden Protonen im zentralen Kern zu einer Hyperfeinstrukturauflösung führen. Man erhält ein Triplet 1:2:1, das erwartungsgemäß zweimal auftritt (Abb. 1a). Die Hyperfeinstrukturkopplungskonstante $|\alpha_H|$ beträgt etwa 2,4 Gauss. Tris(penta-deuteriophenyl)phosphorin (2a) zeigt im NMR-Spektrum nur noch die beiden Protonen im zentralen Ring (Dublett bei $\delta = -8,12$ ppm, $J = 6$ Hz).

Im ESR-Spektrum des Oxidationsproduktes von 2,6-Bis(penta-deuteriophenyl)-4-phenylphosphorin (2b) besteht jede Liniengruppe aus einem Sextett der ungefähren Intensität 1:5:10:10:5:1 (Abb. 1b), analog dem Spektrum des entsprechend substituierten Phenoxyls^[4]. Die Kopplungskon-

stanten der Protonen in 3- und 5-Stellung des zentralen Ringes, der beiden *ortho*-Protonen und des *para*-Protons des

Phenylrestes an C-4 sind mit etwa 2,4 Gauss gleich groß, während die *meta*-Protonen an diesem Phenylring eine wesentlich kleinere Kopplungskonstante besitzen, so daß keine weitere Aufspaltung beobachtet wird. Das Spektrum läßt sich eindeutig rekonstruieren.

Damit ist bewiesen, daß die neuen Radikale noch den intakten Phosphor-Ring enthalten. Zum gleichen Schluß führt die Komproportionierung von je einem mol des durch Oxidation und des durch Reduktion aus 2,4,6-Triphenylphosphorin entstehenden Radikals^[5], bei der wieder 2,4,6-Triphenylphosphorin gebildet wird.

Die Phosphorine (2o) bis (2r) sind die ersten Verbindungen dieser Art mit aliphatischen Resten. Auch sie liefern sehr einfache ESR-Spektren, da die Kopplungskonstanten der t-Butylgruppen klein sind. Abbildung 1c zeigt das Spektrum des 2,6-Di-t-butyl-4-phenylphosphorin-Kation-Radikals ($|\alpha_p| = 23,7$ Gauss $|\alpha_H| = 2,5$ Gauss). Das Liniensextett wird beim 2,6-Di-t-butyl-4-(4-methoxyphenyl)phosphorin-Kat-

ion-Radikal zu einem 5-Linienspektrum, da hier die Kopplung mit dem *para*-Proton im Phenylring an C-4 wegfällt.

Ein eingegangen am 21. Juni 1967 [Z 548]

[*] Prof. Dr. K. Dimroth, Dr. N. Greif,
Dipl.-Chem. W. Städte, Dr. F. W. Steuber
Institut für Organische Chemie der Universität
355 Marburg, Bahnhofstr. 7

- [1] K. Dimroth, N. Greif, H. Perst u. F. W. Steuber, *Angew. Chem.* 79, 58 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 85 (1967).
 [2] G. Märkl, *Angew. Chem.* 78, 907 (1966); siehe auch K. Dimroth u. P. Hoffmann, *Angew. Chem.* 76, 433, 512 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 384 (1964); *Chem. Ber.* 99, 1325 (1966).
 [3] G. Märkl, F. Lieb u. A. Merz, *Angew. Chem.* 79, 475 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 458 (1967).
 [4] K. Dimroth, A. Berndt, F. Bär, R. Volland u. A. Schweig, *Angew. Chem.* 79, 69 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 74 (1967).
 [5] K. Dimroth u. F. W. Steuber, *Angew. Chem.* 79, 410 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 445 (1967).

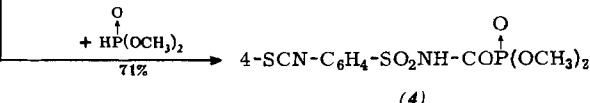
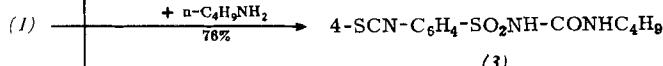
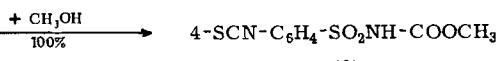
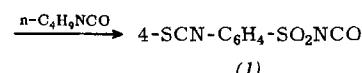
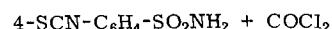
4-Isothiocyanatobenzolsulfonylisocyanat. Eine difunktionelle Verbindung mit selektiver Reaktionsfähigkeit

Von H. Ulrich, B. Tucker und A. A. R. Sayigh [*]

Verbindungen mit zwei Heterokumulen-Funktionen, in denen die Reaktionsfähigkeit der beiden Doppelbindungssysteme so verschieden ist, daß selektive Reaktion an einer der beiden Gruppen möglich wird, sind wenig bekannt. Wir haben vor kurzem über die Synthese von Isocyanatobenzolsulfonylisocyanaten berichtet, in denen die Reaktionsfähigkeit der Sulfonylisocyanat-Funktion wesentlich größer ist als die der Isocyanat-Gruppierung [1]. In Isothiocyanatobenzolsulfonylisocyanaten sollte der Unterschied zwischen den beiden Gruppen noch wesentlich größer sein.

4-Isothiocyanatobenzolsulfonylisocyanat (1) ist durch direkte Phosgenierung von 4-Isothiocyanatobenzolsulfonamid in Gegenwart von n-Butylisocyanat als Katalysator zugänglich. Bei der Umsetzung von (1) mit Alkoholen, Aminen oder Dialkylphosphiten bei Raumtemperatur erfolgt Reaktion an der Sulfonylisocyanat-Gruppe unter Bildung der 1:1-Addukte (2), $F_p = 150-153^\circ\text{C}$, (3), $F_p = 152-156^\circ\text{C}$, bzw. (4), $F_p = 152-153^\circ\text{C}$.

Durch Erhitzen von (2) mit Methanol in Gegenwart von Triäthylendiamin (DABCO) als Katalysator ist das 1:2-



Addukt, $F_p = 168-170^\circ\text{C}$ (Ausb. 47,5 %), erhältlich. Unter gleichen Bedingungen reagiert (3) mit Methanol unter Bildung des gemischten 1:2-Addukts, $F_p = 75^\circ\text{C}$ (Ausb. 92,5 %), und aus (3) und Isopropylamin entsteht das gemischte 1:2-Addukt, $F_p = 140-142^\circ\text{C}$ (Ausb. 56 %).

Durch Auswahl der Reagentien läßt sich somit eine Vielzahl von gemischten 1:2-Addukten synthetisieren, die auf anderem Wege nur sehr schwer zugänglich sind.

4-Isothiocyanatobenzolsulfonylisocyanat (1):

In die siedende Lösung von 21,4 g (0,1 mol) 4-Isothiocyanatobenzolsulfonamid [2] und 8,56 g n-Butylisocyanat in 500 ml *o*-Dichlorbenzol wird Phosgen (1 g/min; 90 min) eingeleitet. Nach Durchleiten von Stickstoff werden das Lösungsmittel und der Katalysator im Vakuum entfernt. Vakuumdestillation des Rückstandes ergibt 19 g (79 %) 4-Isothiocyanatobenzolsulfonylisocyanat, $K_p = 140^\circ\text{C}/0,2$ Torr; $F_p = 64-67^\circ\text{C}$; IR: $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3} = 2232 \text{ cm}^{-1}$ (NCO) 2128-2041 cm^{-1} (NCS).

Ein eingegangen am 16. Juni 1967 [Z 545]

[*] Dr. H. Ulrich, B. Tucker und Dr. A. A. R. Sayigh
The Upjohn Company, Donald S. Gilmore Research
Laboratories
North Haven, Connecticut, USA

[1] H. Ulrich u. A. A. R. Sayigh, *Angew. Chem.* 78, 761 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 704 (1966).

[2] R. L. McKee u. R. W. Bost, *J. Amer. chem. Soc.* 68, 2506 (1946).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Neues über Brennstoffzellen

Von W. Vielstich [*]

Kürzlich wurde von der Firma General Motors ein Bus vorgeführt (Elektrovan), der über einen Wechselstrommotor von einer 32 kW H_2/O_2 -Batterie der Firma Union Carbide angetrieben wird. Unbefriedigend an diesem Modell sind wegen der Explosionsgefahr die Tanks mit flüssigem Wasserstoff und flüssigem Sauerstoff sowie die Kostenhöhe der edelmetall-haltigen Wasserstoff-Elektrode. Eine von der Firma ASEA, Schweden, für den Antrieb eines U-Bootes konstruierte 200 kW-Batterie arbeitet mit Ammoniak und flüssiger Luft; das Ammoniak wird in einem vorgesetzten Reformer gecrackt und der gewonnene Wasserstoff Elektroden aus Skelett-Nickel zugeführt.

Als Untersuchungsmethode für die Grundlagenforschung wurde die Dreiecksspannungsmethode diskutiert: Das Elektrodenpotential durchläuft hierbei linear mit der Zeit den Bereich zwischen beginnender H_2 - und O_2 -Entwicklung in periodischer Folge. Auf diese Weise wird die Versuchselektrode während der Messung reproduzierbar reaktiviert.

Bei der Ameisensäure-Oxidation interessiert die Art des Zwischenproduktes. Durch Vergleich der für die Oxidation des adsorbierten Zwischenproduktes benötigten Ladungsmenge mit der durch Titration bestimmten Menge gebildeten Carbonats konnte nachgewiesen werden, daß ein Elektron pro Kohlenstoffatom abgegeben wird. Dieses Ergebnis schließt CO als Zwischenprodukt aus und macht die Annahme von COOH -Radikalen wahrscheinlich.

Die Katalysator-Zusammensetzung und -Struktur hat einen starken Einfluß auf die Dehydrierung von Methanol und Formiat in alkalischer Elektrolyten. Bei gleichem Elektrodenpotential unterscheiden sich die anodischen Stromdichten beim Methanol (ungeladene Partikel) und beim Formiat (geladene Partikel) bei einzelnen Katalysatoren (z.B. Pt, Pd und Pt/Pd-Legierungen) um mehr als eine Zehnerpotenz.

Brennstoffbatterien mit diesen Katalysatoren und auf der Basis Methanol/Luft sowie Formiat/Luft werden bereits als Energiequellen in Signalanlagen (Bojen) und Fernsehumsetzern erprobt. Gegenüber den herkömmlichen Trockenbatterien zeichnen sich Brennstoff-Monozellen durch größere