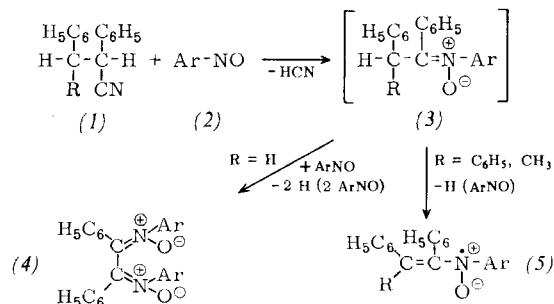


ESR-spektroskopischer Nachweis von Vinyl-aryl-nitroxiden

Von H. G. Aurich und F. Baer^[*]

Setzt man 2,3-Diphenylpropionitril (1), R=H, in Gegenwart von Natriummethylat in Methanol mit aromatischen Nitrosoverbindungen um, so erhält man nicht das erwartete Nitron (3), R=H. Dieses reagiert vielmehr sofort mit weiterer Nitrosoverbindung unter gleichzeitiger Dehydrierung zum α,α',N,N' -Tetraphenyldinitron (4)^[1].



R	Ar	Kopplungskonstanten (Gauss)			
		a_{N}	$a_{\text{H}} (o,p\text{-Ar})$	$a_{\text{H}} (m\text{-Ar})$	$a_{\text{H}}(\text{CH}_3)$
(5a)	C_6H_5	9,5	2,37	0,82	—
(5b)	C_6H_5	9,8	2,37	0,82	—
(5c)	C_6H_5	9,9	2,33	—	—
(5d)	CH_3	10,0	2,62	0,95	0,6
(5e)	CH_3	10,3	2,64	--	0,62

Der zweite Reaktionsschritt ist blockiert, wenn man von Nitriten mit einem sekundären β -Kohlenstoffatom (1), R= C_6H_5 oder CH_3 , ausgeht. Aber auch dann führt die Reaktion über die Nitronstufe (3) hinweg zu den Vinyl-aryl-nitroxiden (5), die sich durch ihre ESR-Spektren nachweisen lassen.

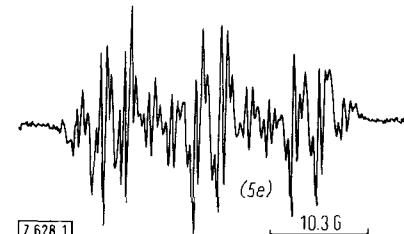
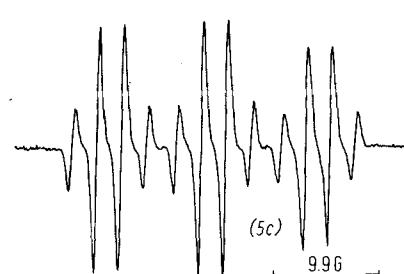
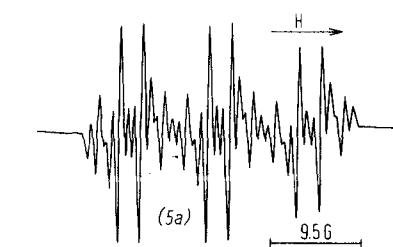


Abb. 1. ESR-Spektren der Vinyl-aryl-nitroxide (5a), (5c) und (5e).

Man gibt zu einer Lösung von 5 mmol Kalium-tert.-butylat in 20 ml tert.-Butanol unter Stickstoff eine Lösung von 1 mmol Nitril (1) und 1 bis 2 mmol Nitrosoverbindung (2) in 20 ml tert.-Butanol. Das Reaktionsgemisch, das sich dunkelrot färbt, wird 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Dann setzt man bis zur schwach sauren Reaktion Eisessig zu, destilliert das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab und nimmt den festen Rückstand mit 50 ml Benzol und 50 ml Wasser auf. Die Benzolphase wird abgetrennt, mehrfach mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Für die Aufnahme der ESR-Spektren werden Proben der benzolischen Lösungen weiter verdünnt.

Die ESR-Spektren dieser Nitroxide bestehen entsprechend der Kopplung des ungepaarten Elektrons mit dem Stickstoffatom aus drei Liniengruppen etwa gleicher Intensität^[2]. Die Quadruplettaufspaltung der einzelnen Liniengruppen im ungefährigen Intensitätsverhältnis 1:3:3:1 im Spektrum von (5c) wird durch die drei gleichwertigen σ - und p -Protonen des Phenylkerns an der Nitroxidgruppe hervorgerufen. Im Spektrum von (5a) wird jede dieser Linien durch die m -Protonen dieses Phenylkerns zusätzlich dreifach aufgespalten.

Die Dichte des ungepaarten Elektrons in der Vinylgruppe und den drei benachbarten Phenylkernen ist offenbar so gering, daß eine sichtbare Aufspaltung durch diese Phenylprotonen nicht erfolgt. Dagegen verursacht die Kopplung mit den Protonen der Methylgruppe in (5d) und (5e) eine Vergrößerung der Linienzahl. Während das Spektrum von (5d) dadurch sehr komplex wird, läßt sich beim Vergleich der Spektren von (5e) und (5c) die Quadruplettaufspaltung durch die Methylprotonen leicht erkennen.

Eingegangen am 20. September 1967 [Z 628]

[*] Doz. Dr. H. G. Aurich und Dr. F. Baer
Institut für Organische Chemie der Universität
355 Marburg, Bahnhofstraße 7

[1] H. G. Aurich, Chem. Ber. 98, 3917 (1965).

[2] Bei den hier untersuchten Nitroxiden ist die Intensität der äußeren Liniengruppe nach zunehmender Feldstärke etwas vermindert. Diese Erscheinung wird häufig bei den ESR-Spektren von Nitroxiden beobachtet: K. Umemoto, Y. Deguchi u. H. Takaki, Bull. chem. Soc. Japan 36, 560 (1963).

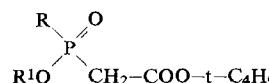
Racematspaltung von asymmetrischen Phosphinylessigsäuren, Modell-Verbindungen für die Reaktionen des Phosphinat-carbanions

Von J. Michalski und St. Musierowicz^[*]

Herrn Professor G. Wittig zum 70. Geburtstag gewidmet

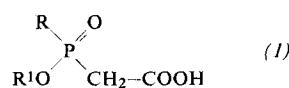
Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über die Stereochemie von Reaktionen der aus Phosphonaten^[1] und Thiophosphonaten^[2] gebildeten Carbanionen haben wir die Phosphinylessigsäuren $\text{R}(\text{R}'\text{O})\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{COOH}$ mit dem Phosphoratom als asymmetrischem Zentrum synthetisiert und in optische Antipoden gespalten.

Als Ausgangsmaterial dienten die Phosphinylessigsäure-tert.-butylester $\text{R}(\text{R}'\text{O})\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{COO-t-C}_4\text{H}_9$, die wir durch Arbuzov-Reaktion aus äquimolaren Mengen Chloressigsäure-tert.-butylester und Phosphonigsäure-dialkylestern $\text{RP}(\text{OR}')_2$ bei 140 °C synthetisiert und durch Destillation isoliert haben.



R	R'	K_p (°C/Torr)	n_D^{20}	Ausb. (%)
C_6H_5	C_2H_5	92/0,01	1,5008	70
C_6H_5	CH_3	108/0,1	1,5050	76
C_2H_5	C_2H_5	80/0,03	1,4430	66

Selektive Abspaltung der tert.-Butylgruppe mit 5-proz. Salzsäure bei 100 °C ergibt die freien Phosphinylessigsäuren, die durch Extraktion mit Benzol, Verdampfen des Lösungsmittels und Kristallisation rein erhalten wurden.



R	R'	Fp (°C)	Ausb. (%)	Lösungsmittel
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	88–91 [3]	80	Aceton
C ₆ H ₅	CH ₃	83–85 [3]	70	Aceton/Äther
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	48–52	73,5	Äther

Die racemischen Phosphinylessigsäuren wurden über die Chinin- und Cinchonidin-Salze durch fraktionierende Kristallisation aus Aceton oder Aceton/Äther in ihre optischen Antipoden getrennt. Die optisch aktiven Säuren, die aus den Alkaloidsalzen an einer Ionenaustauschersäule (Amberlite IR 120) freigesetzt wurden, sind gelbe, viskose Öle. Ihre Um-

μ-Dicyano-bis(pentacarbonylmetall)-Komplexe

Von J. F. Guttenberger [*]

Dicyan reagiert photochemisch mit Hexacarbonylmetallen unter Bildung von intensiv farbigen, gegen Sauerstoff beständigen Verbindungen der Zusammensetzung [(OC)₅MNC](*1*).

Die Bestimmung der Molgewichte dieser Produkte ergibt Zahlen, welche den doppelten Molgewichten von (*1*) entsprechen. Es wird daher angenommen, daß die C–C-Bindung im (CN)₂ erhalten bleibt und dieses als bifunktioneller Donator zwei Pentacarbonylmetall-Bruchstücke bindet und μ-Dicyano-bis(pentacarbonylmetall)-Komplexe



bildet. Dieses Verhalten steht im Einklang mit der hohen Dissoziationsenergie der C–C-Bindung im Dicyan (145 kcal/mol)^[1] und wird durch Berechnungen der Elektronendichteverteilung^[2] gestützt, nach denen die äußeren Bin-

(1)	Fp (°C)	Salz		Säure [α] ₅₈₉ ²⁵ ; c
		Lösungsmittel	[α] ₅₈₉ ²⁵ in Äthanol; c	
R = C ₆ H ₅ R' = C ₂ H ₅	Cinchonidin	149–150	Aceton	–81,5 °; 3,777
		154–155	Aceton	–59,2 °; 2,5124
R = C ₆ H ₅ R' = CH ₃	Chinin	124–125	Aceton	–126,6 °; 4,578
		93–95	Aceton/Äther	–87,4 °; 4,827
R = C ₂ H ₅ R' = C ₂ H ₅	Chinin	134–135	Aceton	–136,3 °; 4,724
		86–88	Aceton/Äther	–124,0 °; 4,885

setzung mit Diazomethan führt zu den optisch aktiven Methylestern. So erhält man aus den (–) und (+)-Säuren mit R=C₆H₅ und R'=CH₃ die Ester mit den Drehwerten [α]₅₈₉²⁵ = –10,1 ° (Aceton, c = 5,064) bzw. [α]₅₈₉²⁵ = +10,4 ° (Aceton, c = 5,537).

Alle Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen.

Eingegangen am 19. September 1967 [Z 626]

[*] Prof. Dr. J. Michalski und Dr. St. Musierowicz
Institut für Organische Synthese der
Technischen Hochschule (Politechnika)
Łódź 40, Źwirki 36 (Polen)

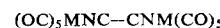
[1] L. Horner, International Symposium on Organophosphorus Compounds, Heidelberg 1964. Butterworth, London 1964, S. 237; G. Wittig, ibid. S. 252; W. S. Wadsworth u. W. D. Emmons, J. Amer. chem. Soc. 83, 1733 (1961).

dungen in (CN)₂ durch Konjugation kaum verändert werden. Auch die in der Tabelle angegebenen spektroskopischen Daten stimmen mit der Struktur (2) überein.

Herstellung der Komplexe:

Zur Bestrahlung der Substanzen wurde eine von Strohmeier^[3] beschriebene Anordnung benutzt. Dicyan wurde nach der in^[4] angegebenen Vorschrift hergestellt und gereinigt. Es wurde durch einen schwachen N₂-Strom, der während der Bestrahlung (CN)₂-Entwicklungsapparatur und Kuvette durchstrich, in die Bestrahlungskuvette übergeführt.

1. μ-Dicyano-bis(pentacarbonylchrom): 2 mmol (440 mg) Cr(CO)₆ wurden in 25 ml Tetrahydrofuran unter Durchleiten von N₂ und (CN)₂ 2 Stunden bestrahlt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer bei 40 °C/40 Torr entfernt und der Rückstand im Vakuum bei 40 °C/10^{–2} Torr



	M = Cr	M = Mo	M = W
IR [a] $\nu_{\text{CN}}(\text{cm}^{-1})$	2263 sschw, 2118 sschw	2267 sschw	2267 sschw, 2107 sschw
$\nu_{\text{CO}}(\text{cm}^{-1})$	2067 schw, 2038 m, 1980 st, 1959 m	2075 schw, 2043 m, 1985 st, 1960 m	2069 schw, 2027 m, 1975 st, 1955 m
Molgewicht [b]	425 (436)	ca. 600 (524)	ca. 900 (700)
Farbe:	rotviolett	dunkelbraun	violett
Stabilität:	Die benzolischen Lösungen sind einige Stunden, die festen Substanzen mehrere Tage an der Luft stabil.		
Löslichkeit:	Die Verbindungen sind unlöslich in H ₂ O, schwer löslich in CH ₃ OH, wenig löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und mäßig löslich in Benzol und Aceton.		
Schmelzpunkt:	Die Komplexverbindungen besitzen keinen Schmelzpunkt.		

[a] In CCl₄, Genauigkeit: ± 3 cm^{–1}.

[b] Osmometrisch in Benzol. Die geringe Löslichkeit der Verbindungen des Molybdäns und Wolframs gestattete keine genaueren Messungen. Die theoretischen Werte sind in Klammern angegeben.

[2] J. Michalski u. S. Musierowicz, Tetrahedron Letters 1964, 1187.

[3] Kabatschnik et al. [Ž. obšč. Chim. 37, 695 (1967)] berichteten kürzlich über eine andere Methode zur Darstellung dieser racemischen Säuren.

getrocknet. Durch Lösen in 25 ml Benzol, Filtrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde die Substanz von Zersetzungprodukten befreit. Nach erneutem Trocknen im Vakuum konnten 139 mg [32 % bezogen auf Cr(CO)₆] des rotvioletten Komplexes isoliert werden.