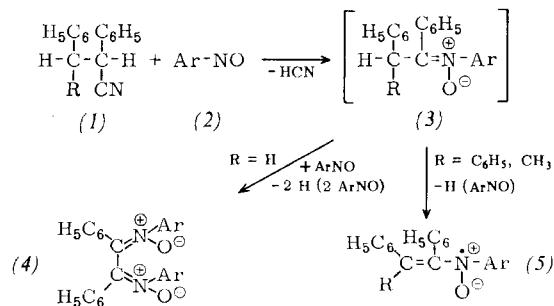


ESR-spektroskopischer Nachweis von Vinyl-aryl-nitroxiden

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_H ($\text{o},\text{p-Ar}$)	a_H (m-Ar)	$\text{a}_\text{H}(\text{CH}_3)$
(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.

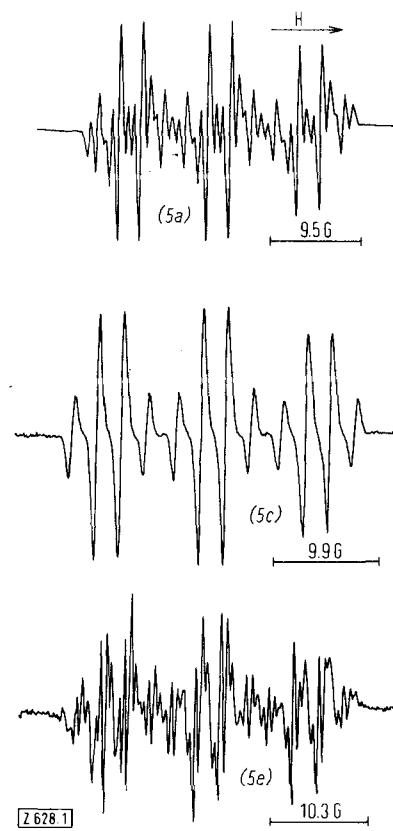


Abb. 1. ESR-Spektren der Vinyl-aryl-nitroxide (5a), (5c) und (5e).

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 ungefähren 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).

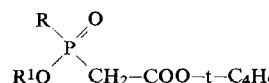
Racematspaltung von asymmetrischen Phosphinylessigsäuren, Modell-Verbindungen für die Reaktionen des Phosphinat-carbanions

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 $\text{R}(\text{R}^1\text{O})\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{COOH}$ mit dem Phosphoratom als asymmetrischem Zentrum synthetisiert und in optische Antipoden gespalten.

Als Ausgangsmaterial dienten die Phosphinylessigsäure-tert.-butylester $\text{R}(\text{R}^1\text{O})\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{COO-t-C}_4\text{H}_9$, die wir durch Arbuzov-Reaktion aus äquimolaren Mengen Chloressigsäure-tert.-butylester und Phosphonigsäure-dialkylestern $\text{RP}(\text{OR}^1)_2$ bei 140 °C synthetisiert und durch Destillation isoliert haben.



R	R^1	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