

Tabelle 3. Physikalische Daten der bisher nicht beschriebenen Mischoligomeren.

| Eingesetztes Alkin | Produkt | Kp (°C/Torr) [Fp (°C)] | n_D^{20} |
|------------------------|--|--------------------------------|------------|
| 1,4-Dimethoxy-2-butin | (3), $R^1 = R^2 = CH_2-O-CH_3$ | 106–108/0.2 | 1.4901 |
| 1-Methoxy-2-pentin [a] | (3), $R^1 = CH_2-O-CH_3$, $R^2 = C_2H_5$ | 75/0.1 | 1.4913 |
| Phenylacetylen | (4), $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = H$ | [93–94] | |
| 2-Butin | (5), $R^1 = R^2 = CH_3$ | [59] | |
| 1,4-Dimethoxy-2-butin | (6), $R^1 = R^2 = CH_2-O-CH_3$ | 162/0.2 [b] | 1.4985 |
| 1-Methoxy-2-pentin [a] | (6a), $R^1 = CH_2-O-CH_3$, $R^2 = C_2H_5$ | 85–90/1 · 10 ⁻⁴ [b] | 1.5025 |
| 1-Methoxy-2-pentin [a] | (6b), $R^1 = CH_2-O-CH_3$, $R^2 = C_2H_5$ | | 1.5002 |

[a] Dargestellt aus dem Natriumsalz des Methylpropargyläthers und Äthylbromid in flüssigem NH_3 . Kp = 120 °C/760 Torr; $n_D^{20} = 1.4235$.

[b] Die drei Verbindungen vom Typ (6) wurden durch präparative Gaschromatographie in reiner Form isoliert.

Volumenkontraktion kann der Verlauf der Reaktion qualitativ verfolgt werden. Methoxymethyl-, phenyl- und carbon-säureestersubstituierte Alkine reagieren bei 20 °C unter diesen Bedingungen zum Teil zu heftig, so daß unter –10 °C gearbeitet werden muß.

Eingegangen am 8. Juli 1969 [Z 53]

[*] Dr. W. Brenner [**], Priv.-Doz. Dr. P. Heimbach, Dr. K.-J. Ploner und Dipl.-Chem. F. Thömel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, 433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[**] jetzige Anschrift:

F. Hoffmann-La Roche u. Co.
CH-4002 Basel (Schweiz)

[1] G. Wilke u. P. Heimbach, *Angew. Chem.* 75, 19 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 105 (1963).

[2] W. Brenner, P. Heimbach u. G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* 727 (1969), im Druck.

[3] K.-J. Ploner, Dissertation, Universität Bochum 1969.

[4] P. Heimbach u. K.-J. Ploner, noch unveröffentlicht.

[5] F. Thömel, unveröffentlicht.

[6] P. Courtot u. R. Ruml, *Tetrahedron Letters* 1968, 1091.

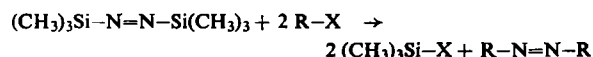
[7] W. Ried u. D. Freitag, *Angew. Chem.* 80, 932 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 835 (1968).

[8] B. Bogdanović, M. Kröner u. G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* 699, 1 (1966).

Bis(diphenylboryl)diimin^[1]

Von N. Wiberg und G. Schwenck^[*]

Silicium-Stickstoff-Verbindungen werden im allgemeinen leicht von Lewis-Säuren an der Si–N-Bindung gespalten^[2]. Durch Umsetzung von Lewis-Säuren RX mit Bis(trimethylsilyl)diimin^[3] sollte demnach die Darstellung neuer Derivate des Diimins, $R-N=N-R$, möglich sein.



Mit Chlordiphenylboran ($R-X = (C_6H_5)_2B-Cl$) erhielten wir so leuchtend gelbes Bis(diphenylboryl)diimin (1) als erstes reines „Azoboran“^[4]. Mit (1) liegen nunmehr Diiminderivate vor, bei denen Gruppen R über Elemente der 3. bis 7. Hauptgruppe aus der ersten Achterperiode an den Diiminrest geknüpft sind:

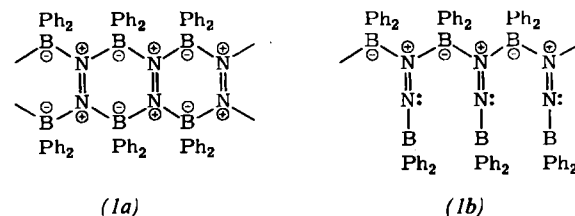
R =

| | | | | |
|-------------|-------------|-------------|---------|---------|
| >B | >C | >N | –O | F |
| gelb | gelb-rot | farblos | farblos | farblos |

Die Verbindung (1) entsteht nicht ausschließlich; etwa 70 % des Ausgangsgemisches reagieren unübersichtlich zu Stickstoff und einem Öl, das Bor-Stickstoff-Verbindungen unbekannter Zusammensetzung enthält.

Das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliche, polymere Diimin (1) ist äußerst reaktionsträge und zersetzt sich thermisch erst oberhalb $\approx 400^\circ C$ langsam unter Abspaltung des gesamten Stickstoffs. Es ist beständig gegen Säuren, zersetzt sich aber in der Base Pyridin unter Abgabe der Hälfte

des Verbindungsstickstoffs. Bei den in Frage kommenden Strukturformeln (1a) und (1b) ($Ph = C_6H_5$)



sind in (1a) alle Stickstoff- und Boratome bindungsmäßig voll abgesättigt, in (1b) nur die Hälfte: die andere Hälfte der Stickstoff- bzw. Boratome hat ein freies n-Elektronenpaar bzw. eine Elektronenlücke. Die Befunde, daß organische Azoverbindungen sich nur einfach protonieren lassen und daß (1) in Pyridin unter Zersetzung gelöst wird, sprechen für den Strukturvorschlag (1b); auch im Hinblick auf die Farbe der Verbindung, die wie im Falle anderer Azoverbindungen auf einen $n \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergang zurückgehen könnte^[5], erscheint (1b) wahrscheinlicher.

Arbeitsvorschrift:

Man vereinigt unter Sauerstoffausschluß bei $-40^\circ C$ Lösungen von 15.5 mmol Bis(trimethylsilyl)diimin und 31 mmol Chlordiphenylboran in je 20 ml Methylenchlorid. Das Reaktionsgemisch wird kurzzeitig tiefblau und gibt Stickstoff ab. Nach beendeter Stickstoffentwicklung liegt eine klare, gelborangefarbene Lösung vor, aus der bei $-25^\circ C$ langsam ein gelber Niederschlag (analysenreines (1)) ausfällt.

Eingegangen am 21. Juli 1969 [Z 54a]

[*] Priv.-Doz. Dr. N. Wiberg und Dipl.-Chem. G. Schwenck, Institut für Anorganische Chemie der Universität, 8 München, Meiserstraße 1

[1] 2. Mitteilung über Derivate des Diimins. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 1. Mitteilung: [3].

[2] Vgl. z. B.: H. Nöth, *Z. Naturforsch.* 16b, 618 (1961); N. Wiberg u. K. H. Schmid, *Chem. Ber.* 100, 748 (1967).

[3] N. Wiberg, W.-Ch. Joo u. W. Uhlenbrock, *Angew. Chem.* 80, 661 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 640 (1968).

[4] Bei der Oxidation von Hydrazinen des Typs $R_2B-NH-NH-BR_2$ entstehen wahrscheinlich stark verunreinigte Azoborane: H. Nöth, persönliche Mitteilung.

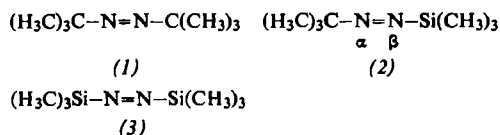
[5] M. B. Robin, R. Hart u. N. Kuebler, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 1564 (1967).

ESR-Spektren von Radikalanionen aliphatischer Azoverbindungen: tert.-Butyl- und Trimethylsilyl-Derivate des Diimins^[1]

Von U. Krynitz, F. Gerson, N. Wiberg und M. Veith^[*]

Der sukzessive Ersatz der tertiären Kohlenstoffatome im relativ stabilen, blaßgelben Bis(tert.-butyl)diimin (Azo-isobutan) (1)^[2] durch gruppenhomologe Siliciumatome führt

über das weniger beständige, rote tert.-Butyl-trimethylsilyldiimin (2) [3] zum äußerst instabilen, hellblauen Bis(trimethylsilyl)diimin (3) [4].



Wir berichten im folgenden über die Radikalanionen (1)[⊖], (2)[⊖] und (3)[⊖] dieser drei Verbindungen, welche als einfache π-Elektronenradikale für die Theorie von Interesse sind. Im Gegensatz zu den bereits bekannten Radikalanionen aromatischer Azoverbindungen [5] sollte in (1)[⊖], (2)[⊖] und (3)[⊖] die π-Spinpopulation weitgehend auf die Azogruppierung beschränkt bleiben. Dies gilt insbesondere für (1)[⊖], während

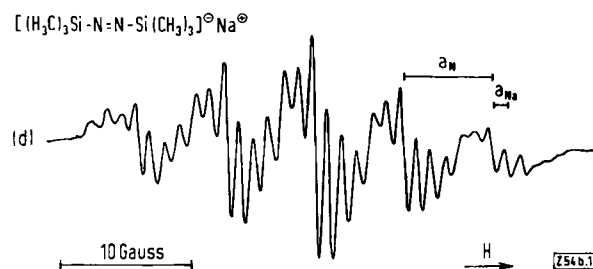
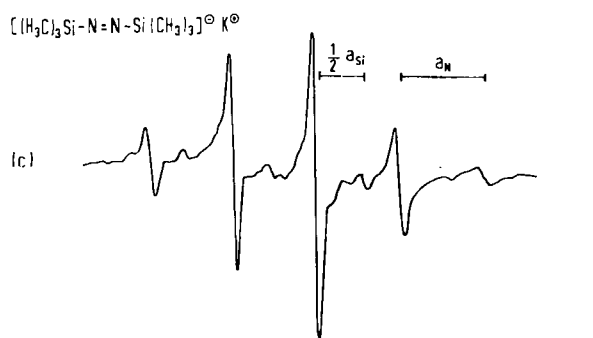
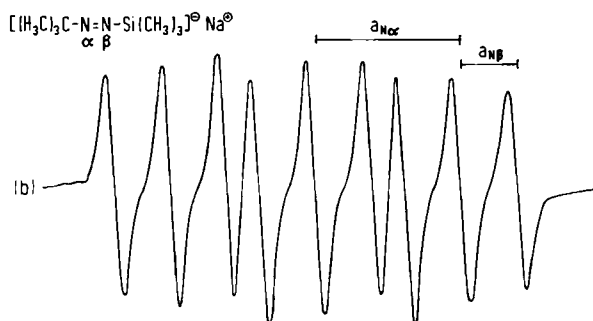
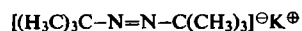


Abb. 1. ESR-Spektren der Radikalanionen (1)[⊖] (a), (2)[⊖] (b) und (3)[⊖] (c und d). Lösungsmittel: THF; T: 0 °C (für a, b, und c) und -80 °C (für d).

sich in den Radikalanionen (2)[⊖] und (3)[⊖] das ungepaarte Elektron zu einem gewissen Grade in unbesetzte Orbitale geeigneter Symmetrie der Siliciumatome delokalisieren kann [6].

Die Radikalanionen wurden durch Reduktion von (1), (2) und (3) mit Natrium oder Kalium in Tetrahydrofuran (THF) dargestellt. THF wurde 1,2-Dimethoxyäthan als Lösungsmittel vorgezogen, nachdem sich die neutralen Verbindungen (2) und (3) in letzterem als erheblich weniger stabil erwiesen hatten. Überraschend beständig sind dagegen die Radikalanionen (1)[⊖] und (2)[⊖]: unterhalb 0 °C nimmt ihre Konzentration selbst nach einigen Stunden nur unwesentlich ab. Für (3)[⊖] trifft dies nur teilweise zu; obwohl dieses Radikalanion mit Na⁺ als Gegenion äußerst stabil ist, zerfällt es bereits nach wenigen Minuten oberhalb -50 °C, wenn K⁺ das Gegenion ist. Die ESR-Kopplungskonstanten sind in Tabelle 1 zusammengestellt, wobei sich die für (2)[⊖] getroffene Zuordnung von a_{Nα} und a_{Nβ} auf Analogievergleiche (1)[⊖] und (3)[⊖] sowie auf HMO-Berechnungen stützt. Die charakteristischen Spektren zeigen die Abbildungen 1a–1d.

Tabelle 1. Kopplungskonstanten (in Gauss) der magnetischen Kerne in (1)[⊖], (2)[⊖] und (3)[⊖]. Lösungsmittel: THF.

| Radikal-anion | Gegenion/ T (°C) | a _{Nα} | a _{Nβ} | a _H | a _{13C} [a] | a _{29Si} |
|------------------|---------------------|-----------------|-----------------|----------------|-------------------------|-------------------|
| (1) [⊖] | Na ⁺ /0 | 8.24 | 8.24 | 0.32 | 4.7 | — |
| | | ± 0.05 | ± 0.05 | ± 0.01 | ± 0.5 | — |
| | K ⁺ /0 | 8.25 | 8.25 | 0.32 | 4.8 | — |
| | | ± 0.05 | ± 0.05 | ± 0.01 | ± 0.5 | — |
| (2) [⊖] | Na ⁺ /0 | 10.85 [b] | 4.28 [b] | [c] | [d] | [d] |
| | | ± 0.10 | ± 0.05 | | | |
| | K ⁺ /0 | 10.40 [b] | 4.57 [b] | [c] | [d] | [d] |
| | | ± 0.10 | ± 0.05 | | | |
| (3) [⊖] | Na ⁺ /0 | 6.62 | 6.62 | [c] | — | [d] |
| | | ± 0.06 | ± 0.06 | | | |
| | K ⁺ /-80 | 6.25 | 6.25 | [c] | — | 7.0 |
| | | ± 0.06 | ± 0.06 | | | ± 0.2 |

[a] tert.-C-Atome; [b] Kopplungskonstanten temperaturabhängig; [c] nicht aufgelöst; [d] nicht eindeutig identifiziert.

Für eine detaillierte Diskussion der ESR-Ergebnisse (Tabelle 1) fehlen einige Voraussetzungen. Zunächst erscheint es fragwürdig, ob auch hier die Parameter verwendet werden dürfen, welche anderweitig für die Beziehungen zwischen ¹⁴N-Kopplungskonstanten und π-Spinpopulationen vorgeschlagen wurden [7]. Außerdem sind die Hybridisierungszustände der trimethylsilylsubstituierten Stickstoffatome in (2) und (3) noch ungeklärt. Ungeachtet dessen sind folgende Zusammenhänge zu erkennen:

1. Die Summen der Kopplungskonstanten a_{Nα} + a_{Nβ} nehmen in der Reihenfolge (1)[⊖], (2)[⊖], (3)[⊖] ab: 16.5; 15.2 (15.0); 13.2 (12.5) Gauss. Diese Abnahme entspricht der Erwartung, wonach die Trimethylsilyl-Substituenten einen merklichen Anteil an der π-Spinpopulation haben sollten [6]. Aufschlußreich ist auch der Vergleich der ¹⁴N-Kopplungskonstanten (a_{Nα} = a_{Nβ}) der beiden symmetrischen Radikalanionen (1)[⊖] und (3)[⊖] mit den entsprechenden Werten des Radikalanions (4)[⊖] des Azobenzols [5]: (1)[⊖]: 8.25; (3)[⊖]: 6.25 (6.62); (4)[⊖]: 4.84 Gauss. Trimethylsilyl-Substituenten nehmen somit in ihrer Fähigkeit, sich an der π-Spinpopulation zu beteiligen, eine Mittelstellung zwischen Alkyl- und Aryl-Substituenten ein.

2. Im Gegensatz zum Radikalanion (1)[⊖] (vgl. Abb. 1a), für dessen Protonen eine Kopplungskonstante a_H (C—CH₃) = 0.32 Gauss gemessen wurde, ließen sich die entsprechenden Aufspaltungen in den Spektren von (2)[⊖] und (3)[⊖] (vgl. Abb. 1b, c, d) nicht direkt beobachten. Der Grund dafür ist im geringen Betrag von a_H (Si—CH₃) zu suchen, der im Falle von (3)[⊖] — gemäß einer Linienbreite von 0.6 Gauss — höchstens 0.1 Gauss betragen sollte. Dieser Befund kann noch nicht gedeutet werden.

3. Für (3)⁺ mit Na⁺ als Gegenion wurde eine zusätzliche Hyperfeinaufspaltung beobachtet: $a_{\text{Na}} = 1.05 \pm 0.05$ Gauss (Abb. 1d). Das Aufspaltungsbild (je sieben Linien mit den relativen Intensitäten 1:2:3:4:3:2:1) entspricht einer Wechselwirkung mit zwei äquivalenten ²³Na-Kernen, ein Phänomen, das bereits an Ketylen in THF mit Na⁺ oder Li⁺ als Gegenionen festgestellt wurde^[8]. Da die Elektronenstruktur der Azo- mit jener der Keto-Gruppe verwandt ist, dürfte es sich in beiden Fällen um ähnliche Assoziate handeln. Eine zusätzliche Aufspaltung durch ³⁹K-Kerne zweier äquivalenter K⁺-Gegenionen konnte dagegen weder für (3)⁺ noch für die erwähnten Ketylen beobachtet werden, was sowohl auf das Fehlen einer Assoziation (größerer Volumenanspruch des K⁺-Ions) als auch auf das Nichtauflösen (wesentlich geringeres magnetisches Moment des ³⁹K-Isotops) zurückgeführt werden kann. Für das erstgenannte Argument sprechen im Falle von (3)⁺ nicht nur die fast identischen Linienbreiten in den betreffenden Spektren (Abb. 1c und 1d), sondern auch die bereits hervorgehobene Stabilisierung des Radikalanions durch die Na⁺-Gegenionen.

Eingegangen am 21. Juli 1969 [Z 54b]

[*] Dr. U. Krynitz und Prof. Dr. F. Gerson
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)
Priv.-Doz. Dr. N. Wiberg und Dipl.-Chem. M. Veith
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] Zugleich 3. Mitteilung über Derivate des Diimins. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 4651) und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. — 2. Mitteilung: N. Wiberg u. G. Schwenk, Angew. Chem. 81, 745 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, Heft 10 (1969).

[2] E. Farenhorst u. E. C. Kooyman, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 75, 993 (1953).

[3] N. Wiberg u. M. Veith, unveröffentlicht.

[4] N. Wiberg, W.-Ch. Joo u. W. Uhlenbrock, Angew. Chem. 80, 661 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 640 (1968).

[5] E. T. Strom, G. A. Russell u. R. Konaka, J. chem. Physics 42, 2033 (1965).

[6] F. Gerson, J. Heinzer, H. Bock, H. Alt u. H. Seidl, Helv. chim. Acta 51, 707 (1968).

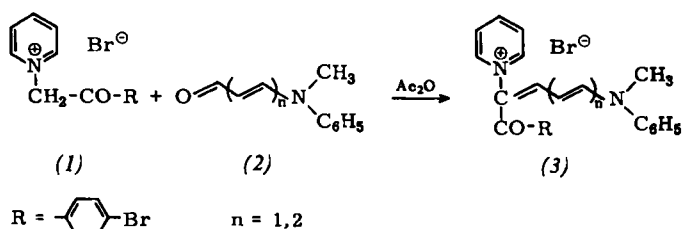
[7] E. W. Stone u. A. H. Maki, J. chem. Physics 39, 1635 (1963).

[8] N. Hirota u. S. I. Weissmann, J. Amer. chem. Soc. 82, 4424 (1960); A. H. Reddoch, J. chem. Physics 43, 3411 (1965).

O-Acylierte vinyloge Säureamide^[1]

Von H. G. Nordmann und F. Kröhnke^[*]

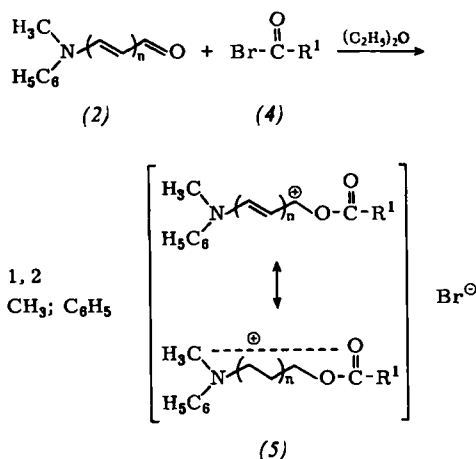
Vinyloge Säureamide (Formamide) (2) reagieren in Essigsäureanhydrid sehr glatt mit methylenaktiven Verbindungen wie dem *N*-(*p*-Bromphenacyl)pyridiniumbromid (1) im Sinne einer vinylogen Formylierung zu Vinyl-pyridiniumsalzen vom Typ (3)^[1].



Zur Erklärung dieser für vinyloge Säureamide ungewöhnlichen Reaktionsfähigkeit wurden O-acylierte vinyloge Säureamide als aktive Zwischenstufen angenommen^[2,3]. Wir konnten diese erstmals in Substanz isolieren^[4,5].

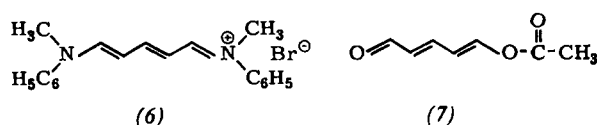
Die Säureamide (2) wurden in wasserfreiem Äther bei 0°C unter strengstem Feuchtigkeitsausschluss (ausgeheizte Apparatur; Argon) mit Acetyl- sowie Benzoylbromid (4) umgesetzt. Dabei fielen die O-acylierten vinylogen Säureamide (5)

augenblicklich in Ausbeuten von 89–98% als hellgelbe bis gelbe Substanzen analysenrein aus.



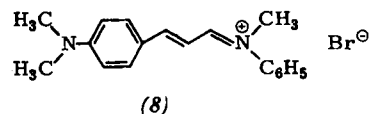
Die äußerst feuchtigkeitsempfindlichen Salze (5) lassen sich unter Argon handhaben und im Schlenk-Rohr bei –20°C längere Zeit unzersetzt aufbewahren. Die Elementaranalysen entsprechen den berechneten Werten.

Im IR-Spektrum (Nujol) zeigen die Verbindungen (5) scharfe, intensive Banden im Carbonylbereich. In inerten, nicht acylierten Lösungsmitteln wie Chloroform dissoziieren sie in (2) und Acylbromid (4)^[6]; in Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid sind sie praktisch stabil. Wasser hydrolysiert (5), n = 2; R' = CH₃, sofort zum symmetrischen vinylogen Amidiniumsalz (6) und zum O-Acetyl-glutaconaldehyd (7).



Das Auftreten von (7) ist ein Strukturbeweis für (5), da (7) nur aus einem O-acylierten, nicht aber aus einem N-acylierten vinylogen Säureamid stammen kann^[7]. Das Salz (6) wird aus dem entacylierten Salz (5) und dem aus (5) durch Hydrolyse (C–N-Spaltung) partiell abgespaltenen *N*-Methylaniliniumbromid gebildet^[8]. Zweifellos ist die von anderer Seite^[2,9] beobachtete, überraschende Bildung symmetrischer vinyloger Amidiniumsalze aus vinylogen Säureamiden in Gegenwart acylierender Agentien ebenfalls eine solche „Symmetrie-Reaktion“. Die Verbindungen (5) reagieren auch mit *N*-Methylanilin zu Salzen vom Typ (6).

(5), n = 1, setzten wir mit *N,N*-Dimethylanilin zum tief-farbigem Immoniumsalz (8) um, dessen Hydrolyse *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd liefert. Aus (5), n = 1, 2, und dem Pyridiniumsalz (1) entsteht (3), n = 1, 2.



Unter strengstem Feuchtigkeitsausschluss konnten die Salze (5) auch UV-spektroskopisch identifiziert werden: das aus (2), n = 2 („Zincke-Aldehyd“), in Essigsäureanhydrid entstehende aktive Zwischenprodukt erwies sich — abgesehen vom Anion — als mit (5), n = 2, R' = CH₃, identisch.

Die O-acylierten vinylogen Säureamide ähneln als sehr reaktive elektrophile Agentien stark den vinylogen „Vilsmeier-Reagentien“^[12], den vinylogen Formimidchloriden^[10] sowie den O-alkylierten vinylogen Säureamiden^[11].

Eingegangen am 23. Juli 1969 [Z 55]

[*] Dr. H. G. Nordmann und Prof. Dr. F. Kröhnke
Institut für Organische Chemie der Universität
63 Gießen, Ludwigstraße 21