

Tabelle. Chemische ^{13}C -Verschiebungen von Polyolen.

		—C—	—CH ₃	—CH ₂ —	δ (ppm)				
					CH ₂ OH	2-CHOH	3-CHOH	4-CHOH	5-CHOH
Glykol	(1)	—	—	—	126.7	—	—	—	—
1,2-Propandiol	(2)	—	171.05	—	122.4	121.3	—	—	—
1,3-Butandiol	(3)	—	167.1	149.2	130.8	—	124.7	—	—
1,4-Butandiol	(4)	—	—	162.3	128.5	—	—	—	—
Glycerin	(5)	—	—	—	127.1	117.6	—	—	—
Erythrit	(6)	—	—	—	127.1	118	118	—	—
meso-Erythrit	(7)	—	—	—	127.8	118.7	118.7	—	—
Pentaerythrit	(8)	145.7	—	—	129.7	—	—	—	—
Ribit	(9)	—	—	—	128.5	118.65	118.4	118.65	—
Xylit	(10)	—	—	—	128.15	118.8	120.1	118.8	—
D-Arabit	(11)	—	—	—	{ 127.5 127.8	120.4	120	119.5	—
D-Mannit	(12)	—	—	—	126.7	118.7	120.4	120.4	118.7
D-Sorbit	(13)	—	—	—	{ 128.25 127.9	{ 119.5 119.7	121.4	{ 119.5 119.7	117.9
Galaktit	(14)	—	—	—	127.8	120.7	121.4	121.4	120.7

Die ^1H -rauschenkoppelten Fourier-Transform- ^{13}C -NMR-Spektren wurden von 20-proz. wäßrigen Lösungen mit einem Bruker-HX-90-14"-Spektrometer bei 50 °C, 22.63 MHz und einer Pulsbreite von 40 μs unter Akkumulierung von 500 bis 1000 Durchgängen zu je 0.8 s aufgenommen (Stabilisierung auf ^{19}F des Hexafluorbenzols). Die gegen Tetramethylsilan als externer Standard zunächst erhaltenen chemischen Verschiebungen δ_{TMS} wurden nach der Beziehung $\delta_{\text{CS}_2} = \delta_{\text{TMS}} + 194$ (ppm) auf den üblichen Standard Schwefelkohlenstoff umgerechnet. Suszeptibilitätskorrekturen konnten dabei wegen der Größe der Verschiebungswerte vernachlässigt werden.

Eingegangen am 14. Juli 1970 [Z 261]

[*] Dr. W. Voelter [***], Dr. E. Breitmaier und Dr. G. Jung
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

T. Keller und D. Hiß
Bruker-Physik AG
7501 Karlsruhe-Forchheim, Silberstreifen

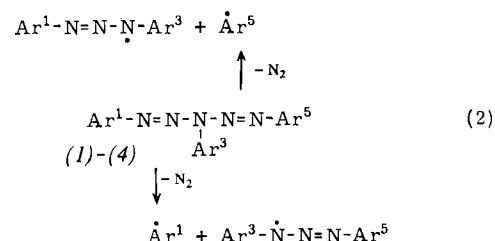
[**] 1. Mitteilung über Fourier-Transform- ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

[***] W. V. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Habilitationsstipendium.

Radikalische 1,3-Wanderung von Arylazogruppen – CIDNP-Effekt bei *p*-Tolylprotonen

Von Jochen Hollaender und Wilhelm P. Neumann[*1]

Bei der Untersuchung radikalischer Reaktionen von Azoverbindungen^[1] prüften wir den spontanen Zerfall der 1,3,5-Triaryl-pentazadiene (1)–(4)^[2]. Er verläuft gemäß Gl. (1)^[3]:



	Ar ¹	Ar ³	Ar ⁵
(1)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
(2a)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄
(2b)	C ₆ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅
(3a)	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅
(3b)	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄
(4)	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄

Jedoch fanden wir auch eine viel rascher eintretende 1,3-Wanderung von Arylazogruppen, die aus (2a) bzw. (3a) Gemische von (2a) und (2b) bzw. von (3a) und (3b) erzeugt. Sie vollzieht sich intramolekular, da in der Mischung von Triphenyl- (1) und Tri-*p*-tolyl-Derivat (4) keine gemischt substituierten Pentazadiene (2) oder (3) entstehen. Intermediär bildet sich ein Radikalpaar (im Lösungsmittelkäfig), wie wir am Auftreten einer „chemisch induzierten dynamischen Kern-Polarisation“ (CIDNP)^[4] der Methylprotonen im ^1H -NMR-Spektrum von (2)–(4) sicherstellen konnten^[5].

Für (4) sind hierbei Reaktand und Umlagerungsprodukt chemisch identisch [Gl. (2)]. Ein NMR-Signal der CH₃-Protonen ($\tau = 7.96$ in Benzol; 70 °C) erscheint kurzzeitig als Emission (negative Polarisierung), nach Abschrecken der Mischung 30 s später wieder normal als Absorption. Noch deutlicher werden die Verhältnisse in Chloroform-Lösung bei 40 °C (vgl. Abb.).

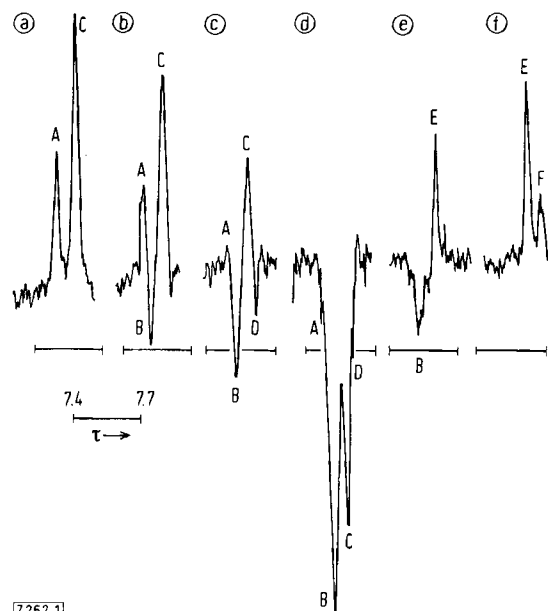
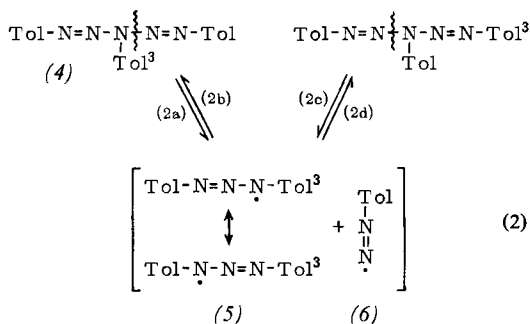


Abb. ^1H -NMR-Spektrum von zerfallendem 1,3-Tri-*p*-tolyl-pentazadien (4) in CHCl_3 : a–e) innerhalb 50 s, f) nach 1 Std. A–C: siehe Text; D–F: Signale entstehender Produkte^[6].

Die CH₃-Signale der mittel- wie der endständigen *p*-Tolylgruppen A bzw. C ($\tau = 7.49$ bzw. 7.57) erscheinen als Emission, bedingt durch die Radikalpaar-Rekombination ohne Isomerisierung, entsprechend Gl. (2a) + (2b) und ebenso (2c) + (2d). Bei der Rekombination mit Isomerisierung, also Gl. (2a) + (2d) und ebenso (2c) + (2b), wechseln end- und mittelständige Tolylgruppen den Platz, was

zur Neuorientierung der CH₃-Protonen führt. Diesem Effekt ordnen wir die stärkste Emission B bei $\tau = 7.52$ zu, die offensichtlich als Koaleszenz-Signal zu deuten ist^[6].

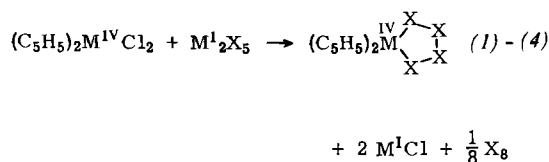


Die genannten Emissionen sind dem Molekülteil zuzuschreiben, der aus dem intermediären, spin-delokalisierten Triazenyl-Radikal (5) bei der Rekombination entsteht. Der vom *p*-Tolylazo-Radikal (6) stammende Teil trägt anscheinend nicht wirksam zur Polarisation von CH₃-Protonen bei, wie uns Versuche mit *p*-Tolylazo-triphenylmethan zeigten.

Neue Tetrachalkogenid-Chelate^[**]

Von Hartmut Köpf, Werner Kahl und Alexander Wirl^[*]

Als erster Chelatkomplex eines dianionischen Tetrachalkogenid-Liganden wurde kürzlich das nach dem Reaktionsschema ($M^{IV} = \text{Mo}; X = \text{S}$)



entstandene Bis(π -cyclopentadienyl)tetrasulfidomolybdän(IV) (1) charakterisiert^[1]. Jetzt haben wir diese Reaktion auch für $M^{IV} = \text{W}$ und $X = \text{Se}$ realisiert und dabei in den Tetrachalkogeniden (C_5H_5)₂WS₄ (2), (C_5H_5)₂WSe₄ (3) und (C_5H_5)₂MoSe₄ (4) weitere Beispiele für die selektive Bildung von Polychalkogenid-Fünfring-Chelaten bei d²-konfigurierten Zentralionen aufgefunden. Hingegen konnten unter ähnlichen Bedingungen mit dem d⁰-Zentralion Ti^{IV} unabhängig vom Chalkogen ($X = \text{S}$ und Se) nur die

	M ^{IV}	X	M ^I	Zers. (°C)	τ C ₅ H ₅ (ppm) [a]	ν CH (cm ⁻¹) [b]	ω CC	δ CH	γ CH	ω SS	nicht zugeordnet
(2)	W	S	NH ₄	ab 180	4.85 [c]	3080 m	1435 st 1410 st 1360 s 1115 s	1075 m 1063 s 1020 m 1010 st 998 sst	950 s 924 s 874 st 836 sst 824 sst	488 m [d]	587 s 405 s 364 m
(3)	W	Se	Na	225	4.78	3075 m	1420 m 1355 s 1114 ss	1060 m 1011 m 992 m	949 ss 930 ss 860 Sch 832 sst 823 Sch		585 ss 377 m 360 m
(4)	Mo	Se	Na	215	4.83	3085 s	1425 m 1405 m 1360 Sch 1110 s	1060 s 1012 m 993 m	860 Sch 830 Sch 816 sst		388 st

[a] In DMF; TMS als äußerer Standard. [b] KBr-Preßling. [c] Z. Vgl. (1): 4.86. [d] Z. Vgl. (1): 482 s.

Diese Befunde bestätigen die Existenz von Arylazo-Radikalen, z. B. (6), die als reaktive Zwischenstufe schon mehrfach formuliert wurden^[7], und stützen Vorstellungen über CIDNP bei Radikalpaar-Rekombinationen im Käfig^[4c].

Eingegangen am 16. Juli 1970 [Z 262]

[*] Dipl.-Chem. J. Hollaender und Prof. Dr. W. P. Neumann
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
46 Dortmund, August-Schmidt-Straße 6

[1] Vorige Mitteilung: W. P. Neumann, H. Lind u. G. Alester,
Chem. Ber. 101, 2845 (1968).

[2] Dargestellt in Anlehnung an H. v. Pechmann u. L. Frobenius,
Ber. Deut. Chem. Ges. 28, 170 (1895), jedoch Kupplung
bei -20 °C.

[3] Z. B. hat (1), 0.1 M in Cumol bei 25.0 °C, eine Halbwerts-
zeit von 18.5 min.

[4] a) J. Bargon, H. Fischer u. U. Johnson, Z. Naturforsch. 22a,
1551 (1967); b) H. R. Ward u. R. G. Lawler, J. Amer. Chem.
Soc. 89, 5518 (1967); c) G. L. Closs u. A. D. Trifunac, ibid. 92,
2168 (1970), und zit. Lit.

[5] Der Nachweis von CIDNP an Arylprotonen in (1)–(4) ist
durch die gleichzeitig auftretenden Emissionen der Abbauprodukte erschwert.

[6] Auf beobachtete weitere CIDNP-Erscheinungen (Emissionen und überhöhte Absorptionen) und ihre Zuordnung zu den Abbauprodukten kann hier nicht eingegangen werden.

[7] J. F. Garst u. G. S. Hammond, J. Org. Chem. 23, 98 (1958);
W. A. Pryor u. K. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1741 (1967).

Sechsring-Chelate (C_5H_5)₂TiX₅ isoliert werden^[2]. (2) und (3) sind die ersten Polychalkogenid-Chelate des Wolframs, (3) und (4) die ersten Heteroderivate des noch unbekannten Cyclopentaselens.

Bei der Umsetzung der Bis(π -cyclopentadienyl)metall(IV)-chloride^[3] mit Ammoniumpentasulfid in wäßrigem Äthanol bzw. mit Natriumpentaselelenid in Äthanol fallen (2)–(4), die in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Dimethylformamid (DMF) und Dimethylsulfoxid (DMSO) schwerlöslich sind, als braune Niederschläge aus. Nach schonendem Umkristallisieren aus DMF werden luftstabile, tief-farbige, unter dem Mikroskop einheitliche Kristalle erhalten. Die Zusammensetzung (C_5H_5)₂MX₄ ist elementaranalytisch eindeutig gesichert. Obwohl die Löslichkeit dieser Verbindungen in der Reihenfolge (1) > (2) > (3) \approx (4) stark abnimmt, bestätigen die nach Eichung mit (C_5H_5)₂TiS₅ kryoskopisch in DMSO bestimmten^[4] Molekulargewichte, daß auch (2)–(4) in ihren Lösungen monomer in Ringform vorliegen.

Die in DMF aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren von (2)–(4) zeigen ebenso wie das Spektrum von (1)^[1] im erwarteten^[5,6] Bereich chemischer Verschiebung ein scharfes Singulett für die Cyclopentadienylprotonen, das auch bei Temperaturniedrigung^[7] bis -60 °C nicht aufspaltet. Solches Tieftemperaturverhalten spricht für die Existenz der fünfgliedrigen MX₄-Ringe von (2)–(4) in einer ähnlichen nichtebenen Konformation, wie sie für (1) postuliert wurde^[1].