

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

		$-\text{C}-$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-$	CH_2OH	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)	—	—	—	128.25 127.9 119.7	119.5 121.4 119.7	119.5 121.4 119.7	119.5 121.4 117.9	117.9
Galaktit	(14)	—	—	—	127.8	120.7	121.4	121.4	120.7

Die ^1H -rauschentkoppelten 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 $40\ \mu\text{s}$ 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-Förchheim, Silberstreifen

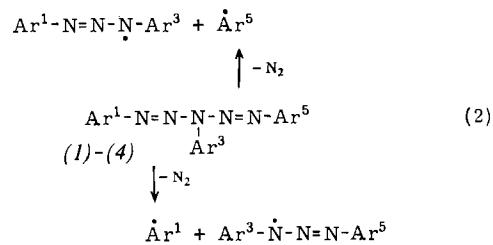
[**] 1. Mitteilung über Fourier-Transform- ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

[***] 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[*]

Bei der Untersuchung radikalischer Reaktionen von Azo-Verbindungen^[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_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
(2a)	C_6H_5	C_6H_5	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$
(2b)	C_6H_5	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	C_6H_5
(3a)	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	C_6H_5
(3b)	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	C_6H_5	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$
(4)	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$

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 gemisch 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 CH_3 -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.).

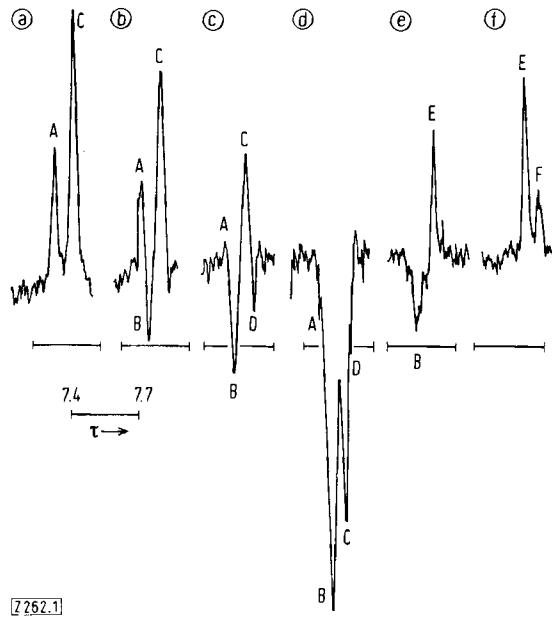
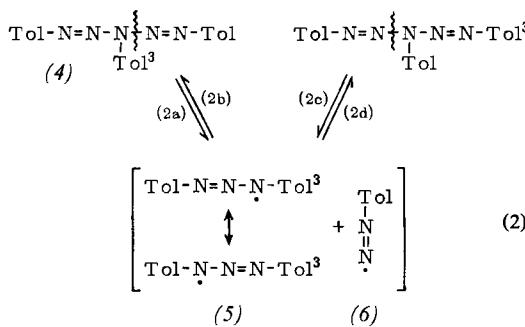


Abb. ^1H -NMR-Spektrum von zerfallendem 1,3,5-Tri-*p*-tolyl-pentazadien (4) in CHCl_3 ; a–e) innerhalb 50 s, f) nach 1 Std. A–C: siehe Text; D–F: Signale entstehender Produkte[6].

Die CH_3 -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 CH_3 -Protonen führt. Diesem Effekt ordnen wir die stärkste Emission B bei $\tau = 7.52$ zu, die offensichtlich als Koaleszenz-Signal zu deuten ist^[6].

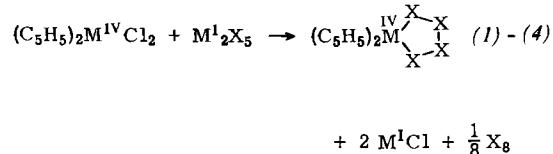


Die genannten Emissionen sind dem Molekülteil zuzuordnen, der aus dem intermediären, spin-delokalisierten Triazetyl-Radikal (5) bei der Rekombination entsteht. Der vom *p*-Tolylazo-Radikal (6) stammende Teil trägt anscheinend nicht wirksam zur Polarisation von CH_3 -Protonen bei, wie uns Versuche mit *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 ($\text{M}^{\text{IV}} = \text{Mo}$; $\text{X} = \text{S}$)



entstandene Bis(π -cyclopentadienyl)tetrasulfidomolybden(IV) (1) charakterisiert^[1]. Jetzt haben wir diese Reaktion auch für $\text{M}^{\text{IV}} = \text{W}$ und $\text{X} = \text{Se}$ realisiert und dabei in den Tetrachalkogeniden $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WS}_4$ (2), $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WSe}_4$ (3) und $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoSe}_4$ (4) weitere Beispiele für die selektive Bildung von Polychalkogenid-Fünfring-Chelaten bei d^2 -konfigurierten Zentralionen aufgefunden. Hingegen konnten unter ähnlichen Bedingungen mit dem d^0 -Zentralion Ti^{IV} unabhängig vom Chalkogen ($\text{X} = \text{S}$ und Se) nur die

	M^{IV}	X	M^{I}	Zers. (°C)	$\tau \text{C}_5\text{H}_5$ (ppm) [a]	νCH (cm ⁻¹) [b]	ωCC (cm ⁻¹) [b]	δCH	γCH	ωSS	nicht zugeordnet
(2)	W	S	NH_4	ab 180	4.85 [c]	3080 m 1410st 1063s 1360s 1115s	1435st 1020m 1010st 998sst	1075m 924s 874st 836sst 824sst	950s 874s 836sst 824sst	488 m [d]	587s 405s 364m
(3)	W	Se	Na	225	4.78	3075 m 1355s 1114ss	1420m 992m	1060m 1011m 992m	949ss 930ss 860Sch 832sst 823Sch		585ss 377m 360m
(4)	Mo	Se	Na	215	4.83	3085s 1405m 1360Sch 1110s	1425m 1012m 993m	1060s 1012m 993m	860Sch 830Sch 816sst		388st

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

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 Halbwertszeit 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 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiX}_5$ isoliert werden^[12]. (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 Natriumpentaselenid 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, tieffarbige, unter dem Mikroskop einheitliche Kristalle erhalten. Die Zusammensetzung $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MX}_4$ ist elementaranalytisch eindeutig gesichert. Obwohl die Löslichkeit dieser Verbindungen in der Reihenfolge (1) > (2) > (3) ≈ (4) stark abnimmt, bestätigen die nach Eichung mit $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_5$ 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)^[11] 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 MX_4 -Ringe von (2)–(4) in einer ähnlichen nichtebenen Konformation, wie sie für (1) postuliert wurde^[1].