

Tabelle 1. λ^5 -Phosphorine (2a)–(2l).

(2)	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Fp [°C]	Ausb. [%] [a]
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	amorph	81
b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	H	H	161–164	53
c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Mesityl	H	H	104–106	77
d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	203–205	23
e	C ₆ H ₅	CH ₂ –C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	127–128	82
f	C ₆ H ₅	CH ₂ –C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	92–94	56
g	C ₆ H ₅	CH ₂ –C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	H	H	109–110	48
h	C ₆ H ₅	CH ₂ –C ₆ H ₅	<i>p</i> -Kresyl	H	H	145–147	87
i	C ₆ H ₅	CH ₂ –C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	H	147–149	77
j	C ₆ H ₅	CH ₂ –C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	120–121	65
k	C ₆ H ₅	CH ₂ –C ₆ H ₅	CH ₃	CO–OC ₂ H ₅	H	103–105	71
l	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	CO–OC ₂ H ₅	H	147–150	78

[a] Bezogen auf λ^3 -Phosphorin, nicht optimiert, reine kristallisierte Verbindung nach chromatographischer Reinigung.

azomethan aus 300 mg (3 mmol) Nitrosomethylharnstoff gegeben. Die unter heftiger Stickstoffentwicklung verlaufende Reaktion ist nach wenigen Minuten beendet. Chromatographie an Kieselgel in Benzol und Umkristallisieren aus wenig Benzol/Methanol ergeben 650 mg (2e) [¹H-NMR (C₆D₆/TMS): δ = 1.6 (d, PCH₃), J_{P–H} = 14.5 Hz; 2.9 (d, POCH₃), J_{P–H} = 13.4 Hz; 3.75 (s, 2 Benzyl-H); 6.9–7.6 (m, 17 arom. H)].

(1-Methoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin-1-yl)essigsäure-äthylester (2l)

1.3 g (4 mmol) 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin und 1 ml (ca. 10 mmol) Diazoessigsäureäthylester in 50 ml wasserfreiem Benzol und 10 ml wasserfreiem Methanol werden unter Rückfluß gekocht. Im Verlauf von 30 h werden portionsweise weitere 4.5 ml Diazoester zugefügt, bis dünnschichtchromatographisch kein λ^3 -Phosphorin mehr nachzuweisen ist. Aufarbeitung wie vorstehend ergibt 1.4 g (2l) [¹H-NMR (CCl₄/TMS): δ = 0.9 (t, OCH₃), J_{H–H} = 7 Hz; 3.26 (d, PCH₂), J_{P–H} = 19 Hz; 3.35 (d, POCH₃), J_{P–H} = 14 Hz; 3.68 (q, OCH₂C), J_{H–H} = 7 Hz; 6.9–7.37 (m, 15 arom. H); 7.63 (d, 3-H, 5-H), J_{P–H} = 31 Hz].

Eingegangen am 16. November 1973,
ergänzt am 20. Dezember 1973 [Z 969]

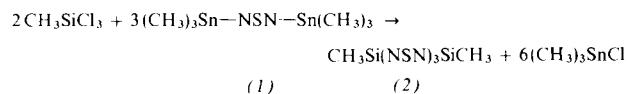
[1] K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. 38, 1 (1973).

Bis(*N,N'*-methylsilantriyl)tris(schwefeldiimid) – ein bicyclisches S₄N₄-Derivat

Von Herbert W. Roesky und Hartmut Wiezer^[*]

Die Schwefelatome in Tetraschwefeltetranitrid lassen sich zum Teil durch Metallatome ersetzen^[1]. Wir berichten nun über die Synthese einer neuen Käfigverbindung, worin zwei Si-Atome durch drei SN₂-Brücken verknüpft sind.

Umsetzung von Methyltrichlorsilan mit *N,N'*-Bis(trimethylstannyl)schwefeldiimid^[2] (1) ergibt eine ätherlösliche, gelbe, kristalline Verbindung (2),



[*] Prof. Dr. H. W. Roesky und Dipl.-Chem. H. Wiezer
Anorganisch-chemisches Institut I der Universität
6 Frankfurt am Main, Niederurseler Hang

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

deren Zusammensetzung durch Elementaranalyse und vor allem durch das Massenspektrum^[3] gesichert ist. Das Moleküllon M⁺ bei m/e = 266 tritt mit einer relativen Häufigkeit von 100 % auf. Daneben werden folgende Fragmente beobachtet: 251 M–CH₃ (63 %), 223 M–CH₃Si (5 %), 220 M–NS (5 %), 206 M–N₂S (5 %), 192 M–N₃S (76 %), 191 CH₃Si₂N₄S₂ (20 %), 177 CH₃Si₂N₃S₂ (2 %), 164 (CH₃)₂SiN₃S₂ (32 %), 160 (CH₃)₂Si₂N₃S (42 %), 149 CH₃SiN₃S₂ (42 %), 146 (CH₃)₂Si₂N₂S (30 %), 145 CH₃Si₂N₃S (9 %), 118 (CH₃)₂SiN₂S (20 %), 105? (12 %), 103 CH₃SiN₂S (11 %), 102 SiN₃S (18 %), 101? (20 %), 85 CH₃SiN₃ (41 %), 74 SiN₃S (22 %), 70 SiN₃ (60 %), 58 (CH₃)₂Si (20 %), 46 NS (34 %), 43 CH₃Si (40 %).

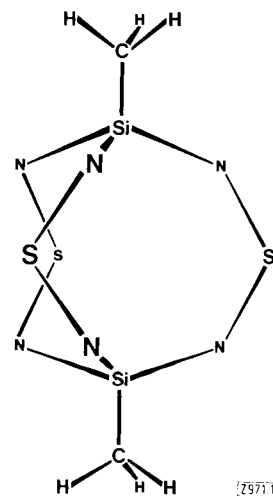


Abb. 1. Strukturvorschlag für Bis(*N,N'*-methylsilantriyl)tris(schwefeldiimid) (2).

(2) ist sublimierbar (Subl. 65 °C/0.1 Torr) und schmilzt bei 95–96 °C. Im ¹H-NMR-Spektrum findet man ein einziges Signal bei δ = –0.50 ppm (TMS ext.). Das IR-Spektrum ist bandenarm und deutet auf ein symmetrisches Molekül hin [versuchsweise Zuordnung: $\nu_{\text{as}}\text{CH}$ 2980 s, $\nu_{\text{s}}\text{CH}$ 2930 s, δCH 1400 s, $\nu_{\text{as}}\text{NS}$ 1312 sst, $\nu_{\text{s}}\text{NS}$ 1190 sst cm^{–1}; die Absorptionen bei 1270 m, 812 st und 780 st cm^{–1} sind nicht eindeutig interpretierbar].

Unsere Befunde zusammenfassend, schlagen wir für (2) eine Struktur mit C_{3h}-Symmetrie (Abb. 1) vor. Wie Modelle zeigen, sind die Schwefelatome der Achtringe *exo*- und *endo*-orientiert, haben so maximalen Abstand, und eine spannungsfreie Anordnung ist möglich.

Arbeitsvorschrift:

Zur Lösung von 11.61 g (3 mmol) (1) in 250 ml Diäthyläther werden 2.98 g (2 mmol) CH_3SiCl_3 in 50 ml Äther unter Rühren zugegeben. Nach 3 h Erhitzen unter Rückfluß zieht man das Lösungsmittel sowie $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ ab und sublimiert den Rückstand. Ausbeute an (2) 1.1 g (44%) gelbe, transparente Blättchen.

Eingegangen am 23. November 1973 [Z 971]

[1] O. J. Scherer u. R. Wies, Angew. Chem. 83, 882 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 812 (1971); H. W. Roesky u. H. Wiezer, Chem. Ztg. Chem. App., im Druck.

[2] H. W. Roesky u. H. Wiezer, Angew. Chem. 85, 722 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 674 (1973).

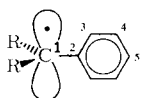
[3] Wir danken Herrn Dr. D. Böhler, Universität Göttingen, für die Aufnahme des Spektrums.

ESR-Spektrum eines um 90° verdrehten Benzyl-Radikals^[1]

Von Kurt Schreiner und Armin Berndt^[*]

Wie das *ebene* Benzyl-Radikal ein Lehrbeispiel für π - π -Delokalisierung oder Konjugation ist, so repräsentiert das um 90° verdrehte Benzyl-Radikal (1a) einen Prototyp für π - σ -Delokalisierung oder Hyperkonjugation, deren Bedeutung für die Chemie in jüngster Zeit zunehmend erkannt wird^[2].

Nach INDO-Rechnungen^[3, 4] sind für (1a) ESR-Kopplungskonstanten erheblicher Größe für die *ortho*-C-Atome (17.05 G), *ortho*-H-Atome (1.97 G) und *meta*-H-Atome (2.78 G) zu erwarten, die praktisch ausschließlich auf π - σ -Delokalisierung beruhen, da die winzigen π -Spindichten an den Ring-C-Atomen über Spinpolarisation nur zu Kopplungskonstanten von 0.5, 0.3 und 0.2 G führen würden.



(1a), R = H

(1b), R = C(CH₃)₃

Die experimentelle Prüfung der Ergebnisse der INDO-Rechnungen beschränkte sich bisher auf Modell-Radikale^[4-6] mit relativ kleiner Spindichte am exocyclischen π -Zentrum und Verdrehungswinkeln von nur etwa 60° .

Mit dem 1,1-Di-tert-butylbenzyl-Radikal (1b) konnten wir jetzt erstmals ein um 90° verdrehtes Benzyl-Radikal herstellen: Es entsteht bei der Umsetzung des Oxalsäurediesters^[7] von 1,1-Di-tert-butylbenzylalkohol mit Kalium-Natrium-Legierung in Benzol. Da (1b) unter den Reaktionsbedingungen bei Raumtemperatur mehrere Tage beständig ist, kann es in so hoher Konzentration erzeugt werden, daß neben den Kopplungskonstanten der Protonen auch ^{13}C -Kopplungskonstanten an Proben mit natürlichem Isotopengehalt bestimmbar sind. Diese Kopplungskonstanten beweisen zusammen mit dem g-Faktor 2.0024 die Konstitution sowie die Stereochemie des Radikals (1b).

Dem ESR-Spektrum in Abbildung 1 lassen sich folgende Kopplungskonstanten entnehmen: $a^{\text{H}} = 0.47$ G für 18 äquivalente Protonen (2t-Bu), $a^{\text{H}} = 0.31$ G (1H, also *para*-Proton) sowie $a^{\text{H}} = 0.82$ und $a^{\text{H}} = 0.91$ G für je zwei äquivalente (*ortho*- bzw. *meta*-)Protonen. Aus einem bei höherer Konzentration und Verstärkung aufgenommenem ESR-Spektrum von (1b)

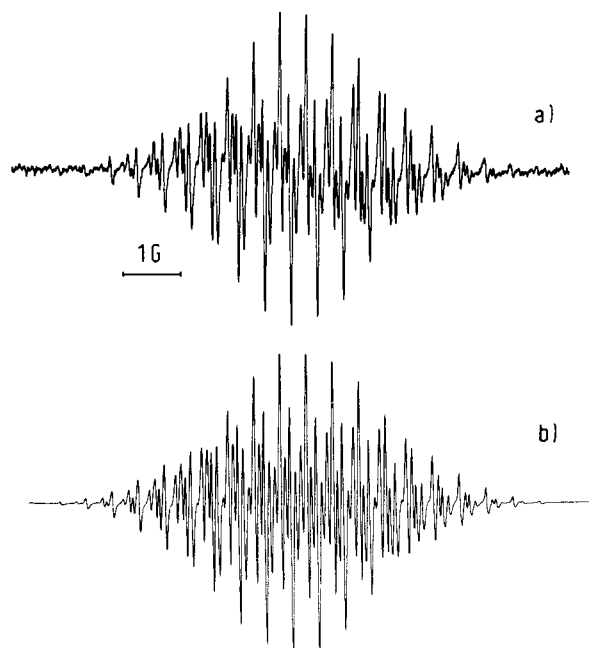


Abb. 1. a) ESR-Spektrum des 1,1-Di-tert-butylbenzyl-Radikals (1b) in Benzol bei 25°C ; b) Computer-Simulation mit den im Text aufgeführten Kopplungskonstanten, Linienbreite 0.03 G.

gehen ^{13}C -Kopplungskonstanten von 45 (1C), 18.2 (2C) und 11.7 G (7C) hervor. Die größte dieser Konstanten ordnen wir C¹ zu, da sie ausgezeichnet mit $a^{\text{C}} = 45.2$ G^[8] des zentralen C-Atoms des tert.-Butyl-Radikals übereinstimmt. $a^{\text{C}} = 18.2$ G (2C) liegt in der Größenordnung, die aufgrund der bekannten Beziehung $a^{\text{C}} = 19 \cdot \rho_{\text{C}} \cdot \cos^2 \theta$ ^[5] für die *ortho*-C-Atome eines stark verdrehten Benzyl-Radikals zu erwarten ist. Die Zuordnung von $a^{\text{C}} = 11.7$ G zu den sechs C-Atomen der Methylgruppen der tert.-Butyl-Substituenten ergibt sich durch Vergleich mit den ^{13}C -Kopplungskonstanten des 1,1-Di-tert-butylmethyl-Radikals (11.7 G für 6 C^[9]). Die übrige Kopplungskonstante von 11.7 G für ein C-Atom wird C² zugeordnet, da in dieser Position ein Anteil durch Spinpolarisation von ca. 12 G (vgl. $a^{\text{C}} = 12.35$ G für die Methyl-C-Atome des tert.-Butyl-Radikals^[8]) erwartet wird.

Da $a_{\text{C}^1}^{\text{C}}$ und $a_{\text{C}^2(\text{CH}_3)_3}^{\text{C}}$ von (1b) völlig mit den entsprechenden Daten des tert.-Butyl- bzw. des 1,1-Di-tert-butylmethyl-Radikals übereinstimmen, für die keine Möglichkeit zur π - π -Delokalisierung besteht, muß der Verdrehungswinkel in (1b) 90° oder nahezu 90° betragen. Dies wird gestützt durch die sehr kleine Kopplungskonstante des *para*-Protons (0.31 G gegenüber 6.14 G im ebenen Benzyl-Radikal^[10]) und die sehr große Kopplungskonstante der *ortho*-C-Atome (18.2 G), die beide gut mit den für ein um 90° verdrehtes Benzyl-Radikal berechneten Werten (0.23 und 17.05 G) übereinstimmen.

Der Anteil durch π - σ -Delokalisierung in a_{H}^{H} und a_{H}^{H} ist nach den Befunden an (1b) (0.82 bzw. 0.91 G) also erheblich kleiner als nach den INDO-Rechnungen (1.97 und 2.78 G) und den experimentellen Ergebnissen für a_{H}^{H} an Modell-Radikalen zu erwarten war.

Eingegangen am 1. Oktober,
ergänzt am 3. Dezember 1973 [Z 970a]

[*] Prof. Dr. A. Berndt und Dipl.-Chem. K. Schreiner
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

[1] Hyperkonjugation in verdrehten π -Radikalen, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 4. Mitteilung: K. Schreiner, A. Berndt u. F. Bär, Mol. Phys. 26, 929 (1973).

[2] H. Schmidt u. A. Schweig, Angew. Chem. 85, 299 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 307 (1973); und zit. Lit.

[3] J. A. Pople u. D. L. Beveridge, J. Chem. Phys. 49, 4725 (1968).