

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### PHOSPHOR(III)- AND SCHWEFELDERIVATE DES SPINLABELS 2.2.6.6-TETRAMETHYLPIPERIDIN-1-OXYL

G. V. Röschenthaler<sup>a</sup>; W. Storzer<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig, BRD

**To cite this Article** Röschenthaler, G. V. and Storzer, W. (1978) 'PHOSPHOR(III)- AND SCHWEFELDERIVATE DES SPINLABELS 2.2.6.6-TETRAMETHYLPIPERIDIN-1-OXYL', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 4: 3, 373 — 378

**To link to this Article: DOI:** 10.1080/03086647808069851

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808069851>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## PHOSPHOR(III)- UND SCHWEFELDERIVATE DES SPINLABELS 2.2.6.6-TETRAMETHYLPIPERIDIN-1-OXYL

G.-V. RÖSCHENTHALER† und W. STORZER

Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Pockelsstr. 4, D-33 Braunschweig, BRD

(Received February 2, 1978)

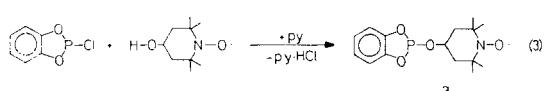
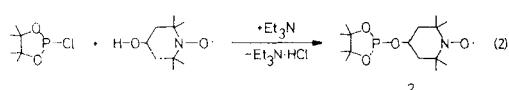
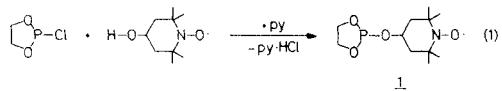
Phosphites and phosphinites containing the free radical moiety 4-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl have been prepared by reacting the appropriate phosphorus(III) chlorides with 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl. Disulfur dichloride,  $S_2Cl_2$ , yielded the expected spin-labelled disulfide. The reactions with sulfur dichloride,  $SCl_2$ , and thionyl dichloride,  $SOCl_2$ , have been repeated. The compounds were characterized by  $^{31}P$  nmr, esr and mass spectrometry.

### EINFÜHRUNG

Bisher sind nur wenige Phosphor(III)-Verbindungen mit dem Spinlabel 4-Oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl beschrieben worden,<sup>1,2</sup> die als Vorstufen für paramagnetische Phosphorane<sup>3</sup> verwendet werden können. Zwei Schwefelderivate, in denen Schwefel nicht die höchste Wertigkeit VI besitzt, sind ebenfalls bekannt.<sup>4</sup> Spinmarkierte Disulfide könnten durch homolytische Spaltung<sup>3</sup> der S-S-brücke an endständige Thiolgruppen von Biomolekülen gebunden werden. Derartige Markierungen wurden bereits mit Disulfiden von Fluoreszenzfarbstoffen an Histonen<sup>6</sup> durchgeführt.

### RESULTATE

Die in dieser Arbeit verwendeten Phosphor- und Schwefelchlorverbindungen reagierten mit 4-

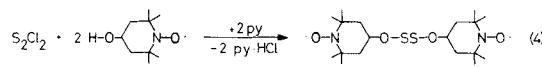


SCHEMA 1

† Korrespondenzautor.

Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (HO-TMPO) unter Zuhilfenahme einer Base (Triäthylamin oder Pyridin) zur Bindung des entstehenden Chlorwasserstoffs (siehe Schema 1 und 2).

Die Produkte der Reaktionen (1), (2) und (3) sind rote paramagnetische Feststoffe, die feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlich sind. Das schon bekannte Phosphit 4,  $P(O-TMPO)_3$ ,<sup>7</sup> konnte analog in 22% besserer Ausbeute erhalten werden. Ein weiteres acyclisches Phosphit 5,  $MeP(O-TMPO)_2$ , entstand durch Umsetzung von Methyldichlorphosphin,  $MePCl_2$ , mit HO-TMPO. Verbindung 5 kann sehr leicht durch trockenen Luftsauerstoff zu dem Methylphosphonsäureester 6,  $MeP(O)(O-TMPO)_2$ , oxidiert werden, der allerdings auch aus Methylphosphonsäuredichlorid,  $MeP(O)Cl_2$ , und HO-TMPO synthetisiert werden kann.



SCHEMA 2

Die roten, kristallinen Schwefelverbindungen 7,  $S(O-TMPO)_2$ , und 8,  $OS(O-TMPO)_2$ , wurden mit wesentlich höheren Ausbeuten, als in der Literatur beschrieben,<sup>4</sup> dargestellt. Das Disulfid 9, ein gelber Feststoff, war in 68% Ausbeute zugänglich (siehe Schema 2). Da kein ramanspektroskopischer Nachweis für das Vorliegen einer S-S-Bindung erhalten wurde (die Verbindung zersetzt sich im Laserstrahl), wurde die Disulfidstruktur auf Grund von Angaben<sup>5,9</sup> über analoge Species angenommen.

## CHARAKTERISIERUNG DER VERBINDUNGEN

Alle Verbindungen ergeben bei ihrem Zerfall in den 70 eV-Massenspektren ein Molekülion  $M^+$ . Bei der Fragmentierung von **4** und **5**, treten Ionen  $M^+ + 1$  auf, die auf einen Einfang eines Wasserstoffatoms hindeuten.<sup>10</sup> Die intensiven Signale mit  $m/e \leq 170$  stammen in der Regel aus dem Zerfall des Piperidinoxyrringes.<sup>3, 11</sup> Im Bereich  $m/e \leq 143$  treten alle Basispeaks auf, denen mit Ausnahme von Verbindung **1** Fragmente von O-TMPO zugeordnet werden können. Häufig sind ebenfalls Bruchstücke, die durch den Verlust einer O-TMPO- oder TMPO-Gruppe entstehen. Das Disulfid **9** zerfällt unter Bildung der Ionen  $M^+ - 2CH_3$  und  $M^+ - O-TMPO$ ; Signale  $M/2^+$  sind nicht zu beobachten.

TABELLE I  
 $^{31}P$ -NMR-Daten der Verbindungen  
**1** bis **6** ( $\delta$  in ppm)

Verbindung	$\delta_p^a$
<b>1</b> <sup>b</sup>	+140
<b>2</b> <sup>c</sup>	+145
<b>3</b> <sup>b</sup>	+129
<b>4</b> <sup>b</sup>	+132
<b>5</b> <sup>b</sup>	+172
<b>6</b> <sup>a</sup>	+29

<sup>a</sup> Signale tieffeld von 85%  $H_3PO_4$  werden positiv angegeben.

<sup>b</sup> Lösung in Benzol.

<sup>c</sup> Lösung in Petroläther.

Tabelle I enthält Daten, die aus den  $^{31}P$ -NMR-Spektren erhalten wurden. Die Signalbreite nimmt in der Folge Mono-, Di- und Triradikal zu.<sup>3</sup> Die  $\delta_p$ -Werte liegen im Bereich vergleichbarer analoger Verbindungen.<sup>12</sup>

Die ESR-Daten der Verbindungen **1** bis **9** sind in Tabelle II aufgeführt.<sup>13</sup> Die Kopplungskonstanten  $a_N$  der paramagnetischen Verbindungen haben für diese Verbindungsklasse typische Werte.<sup>1, 3, 14</sup> Die Größe des  $g$ -Faktors ist ebenfalls charakteristisch für Nitroxylradikale dieses Typs.<sup>1, 3, 14</sup> Die Asymmetrie der Spektren von **2** und **3** (Abbildung 1 und 2) ist mit der Annahme zu erklären, daß in den Lösungen anisotrope, dipolare Elektron-Kern-Wechselwirkungen auftreten, die sich in Linienverbreiterungen und damit intensitätsmindernd auswirken.<sup>15</sup> Die asymmetrischen Signalaufspaltungen können einerseits auf schwache intermolekulare Elektron- $^{14}N$ -Kern-Wechselwirkungen hinweisen, wie sie auch für  $J \ll a_N$  ( $J$  = Austauschintegral) in Diradikalspektren vorliegen können;<sup>16</sup> andererseits läßt sich auf Grund einer besonderen sterischen Anordnung von **2** und **3** eine schwache Kopplung mit den  $CH_3$ -Protonen des Piperidinrings annehmen.<sup>17</sup>

In keinem Diradikalspektrum tritt der Idealfall  $J \gg a_N$ <sup>18</sup> auf. Nahezu identische Fünflinienspektren zeigen die Verbindungen **5**, **6** und **9** (Abbildung 5). Im Falle von **7** und **8** (Abbildung 3a und 4) ist wohl ein strukturabhängiger mittlerer Elektronenaustausch  $J \approx a_N$  zu postulieren zwischen den Extrema  $J = 0$  und  $J \gg a_N$ .<sup>18</sup> Das Sulfid **7** weist bei höherer Probenkonzentration ein breites Tripletspektrum

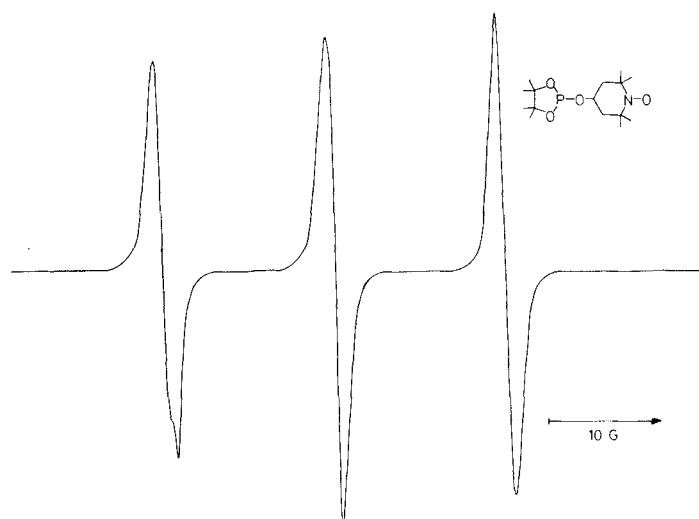


ABBILDUNG 1. ESR-Spektrum von **2**.



ABBILDUNG 2. ESR-Spektrum von 3.

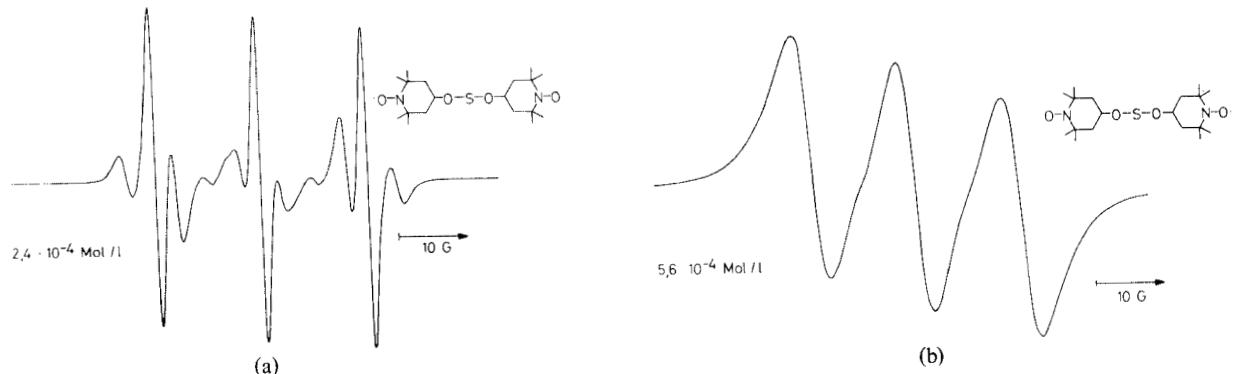
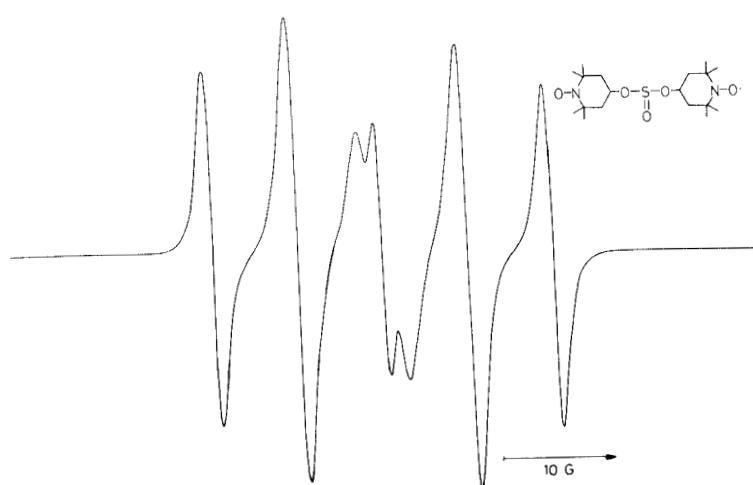
ABBILDUNG 3. ESR-Spektrum von 7: (a)  $2,4 \cdot 10^{-4}$  Mol/l, (b)  $5,6 \cdot 10^{-4}$  Mol/l.

ABBILDUNG 4. ESR-Spektrum von 8.

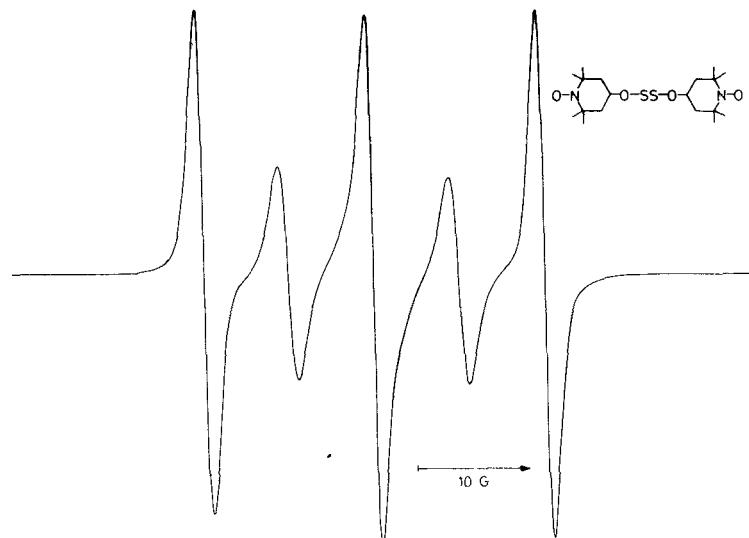


ABBILDUNG 5. ESR-Spektrum von 9.

TABELLE II

ESR-Daten der Verbindungen 1 bis 9 ( $a_N$  in Gauß, Konzentration in Mol/l)

Verbindung	Multiplicität und Intensitätsverhältnis	$a_N$	g-Faktor	Probenkonzentration
HO-TMPO	T, <sup>a</sup> 1:1:1	16,0	2,0072	ca. $10^{-4}$
1	T, 1:1:1	15,2	2,0064	ca. $10^{-4}$
2	T, 1:1:1	15,3	2,0063	ca. $10^{-4}$
3	T	15,2	2,0065	$6 \cdot 10^{-4}$
5	Q <sup>a</sup>	7,6	2,0066	ca. $10^{-4}$
6	Q	8,0	2,0071	ca. $10^{-4}$
7 <sup>b</sup>	c	7,6	2,0065	$2,4 \cdot 10^{-4}$
	T <sup>c</sup>	15,0	2,0066	$5,6 \cdot 10^{-4}$
8 <sup>b</sup>	d	7,6	2,0068	$10^{-3} \text{--} 10^{-4}$
9	Q	7,6	2,0067	$8,7 \cdot 10^{-4}$
4 <sup>e</sup>	S <sup>a</sup>	5,0	2,0065	$1,9 \cdot 10^{-4}$

<sup>a</sup> T = Triplet, Q = Quintett, S = Septett.<sup>b</sup> Literaturwerte siehe Ref. 4.<sup>c</sup> Siehe Abb. 3.<sup>d</sup> Siehe Abb. 4.<sup>e</sup> Literaturwerte siehe Ref. 1.

(Abbildung 3b) auf. Mit zunehmender Konzentration wächst die Linienbreite  $\Delta\nu$  an, da die longitudinale Relaxationszeit  $T_1$  kleiner wird<sup>19</sup> ( $\Delta\nu \geq 1/2\pi T_1$ ).

## EXPERIMENTELLES

Die notwendigen Vorsichtsmaßnahmen bei der Handhabung feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlicher Substanzen wurden beachtet.

*IR-Spektren* wurden mit dem Spektrometer IR-20A der Firma Beckman an KBr-Preßlingen vermessen. Bandenintensitäten wurden als sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, schw = schwach angegeben.

*Massenspektren* wurden mit den Geräten MS 9 der Firma AEI und CH 4 der Firma Varian-MAT vermessen.

*NMR-Spektren* wurden mit einem JEOL JNM C-60 HL Gerät für den Kern  $^{31}\text{P}$  bei 24,3 MHz (85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  externer Standard) unter Zuhilfenahme der Protonenbreitbandenkopplung registriert.

*ESR-Spektren* wurden an dem Spektrometer B-ER 414s der Firma Bruker vermessen. Als Referenzsignal für den Elektroneng-Faktor wurde Diphenylpicrylhydrazyl verwendet. Die Proben wurden durch Spülen mit Reinststickstoff von gelöstem Sauerstoff befreit, im Hochvakuum entgast und in Quarzröhren abgeschmolzen.

Die Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturverfahren dargestellt: HO-TMPO,<sup>20</sup> 2-Chlor-1,3,2,3-dioxaphospholane,<sup>21</sup> 2-Chlor-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2,3-dioxaphospholane,<sup>22</sup> 2-Chlor-4,5-benzo-1,2,2,3-dioxaphospholane.<sup>23</sup>

*2-(2.2.6.6-Tetramethyl-1-oxyl-4-piperidyl)-1.3.2λ<sup>3</sup>-dioxaphospholan 1*

In 50 ml Benzol wurden 2,50 g (0,02 mol) 2-Chlor-1.3.2λ<sup>3</sup>-dioxaphospholan und 2,43 g (0,03 mol) Pyridin bei 0°C vorgelegt, 3,44 g (0,02 mol) HO-TMPO in 20 ml Benzol langsam zugetropft und anschließend noch 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Hydrochlorid wurde abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und die zurückbleibenden Kristalle aus Petroläther/Äther (50:50) umkristallisiert. Ausbeute an 1: 4,80 g (92%); Fp. 98°C.

IR (cm<sup>-1</sup>): 1050–980 sst (P—O—C).

MS (m/e, rel. Intensität in %): 262 (M<sup>+</sup>, 3), 176 (M<sup>+</sup>—C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NO, 21), 161 (M<sup>+</sup>—C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NO, 6), 155 (C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>NO<sup>+</sup>, 46), 150 (M<sup>+</sup>—C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NO—C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 37), 91 (M<sup>+</sup>—C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>, 100).

C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>P (262,27) Ber. C 50,38 H 8,08  
Gef. C 50,30 H 8,19

*2-(2.2.6.6-Tetramethyl-1-oxyl-4-piperidyl)-4.4.5.5-tetramethyl-1.3.2λ<sup>3</sup>-dioxaphospholan 2*

9,20 g (0,05 mol) 2-Chlor-4.4.5.5-tetramethyl-1.3.2λ<sup>3</sup>-dioxaphospholan in 100 ml Diäthyläther wurden bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 8,60 g (0,05 mol) HO-TMPO und 5,10 g (0,051 mol) Triäthylamin in 150 ml Äther getropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde weitergerührt, filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Die roten Kristalle wurden aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute an 2: 11,00 g (69%); Fp. 115°C.

IR (cm<sup>-1</sup>): 1050–990 sst (P—O—C).

MS: 318 (M<sup>+</sup>, 1), 302 (M<sup>+</sup>—O, 1), 286 (M<sup>+</sup>—CH<sub>3</sub>O, 7), 220 (M<sup>+</sup>—C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O, 6), 165 (M<sup>+</sup>—C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NO, 21), 149 (M<sup>+</sup>—C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>, 20), 41 (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sup>+</sup>, 100).

C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>4</sub>P (318,37) Ber. C 56,60 H 9,19  
Gef. C 56,23 H 9,32

*2-(2.2.6.6-Tetramethyl-1-oxyl-4-piperidyl)-4.5-benzo-1.3.2λ<sup>3</sup>-dioxaphospholin 3*

Bei -30°C wurden zu 7,52 g (0,044 mol) HO-TMPO und 4,00 g (0,05 mol) Pyridin in 150 ml Diäthyläther 7,63 g (0,044 mol) 2-Chlor-4.5-benzo-1.3.2λ<sup>3</sup>-dioxaphospholin in 70 ml Äther getropft, während 2 h auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 12 h gerührt. Das entstandene Hydrochlorid wurde abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen. Der rote, kristalline Rückstand war analysenreines 3. Ausbeute: 13,20 g (97%); Fp. 78–80°C.

IR (cm<sup>-1</sup>): 3040 schw (CH), 1630 schw (C—C), 1590 m (C—C), 1010–970 sst (P—O—C).

MS: 310 (M<sup>+</sup>, 6), 280 (M<sup>+</sup>—2CH<sub>3</sub>, 2), 198 (M<sup>+</sup>—C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>NO, 5), 156 (M<sup>+</sup>—C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>NO, 58), 139 (M<sup>+</sup>—C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>, 100).

C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>P (310,32) Ber. C 58,06 H 6,83  
Gef. C 58,08 H 7,02

*Tris(2.2.6.6-tetramethyl-1-oxyl-4-piperidyl)phosphit<sup>7</sup> 4*

Zu einer Lösung von 12,90 g (0,075 mol) HO-TMPO und 8,00 g (0,1 mol) Pyridin in 60 ml Diäthyläther wurden bei 0°C 3,44 g (0,025 mol) Phosphortrichlorid in 60 ml Äther getropft, danach 2 h bei 0°C und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das

Hydrochlorid wurde abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und die verbleibenden roten Kristalle aus Petroläther/Äther (50:50) umkristallisiert. Ausbeute an 4: 12,00 g (88%); Fp. 143°C.<sup>7</sup>

*Methylphosphonigsäure-bis(2.2.6.6-tetramethyl-1-oxyl-4-piperidyl)ester 5*

Zu 8,60 g (0,05 mol) HO-TMPO und 4,60 g (0,058 mol) Pyridin in 100 ml Diäthyläther wurden bei -12°C 2,90 g (0,025 mol) Methyldichlorphosphin in 50 ml Äther langsam zugetropft, 4 h bei -12°C und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Hydrochlorid wurde abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Die zurückbleibenden roten Kristalle wurden aus Petroläther/Äther (50:50) umkristallisiert. Ausbeute an 5: 9,00 g (93%); Fp. 75°C.

IR (cm<sup>-1</sup>): 1060–990 sst (P—O—C).

MS: 389 (M<sup>+</sup> + H, 1), 236 (C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>P<sup>+</sup>, 1), 138 (C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>NO<sup>+</sup>, 100).

C<sub>19</sub>H<sub>37</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P (388,49) Ber. C 58,76 H 9,61  
Gef. C 58,60 H 9,65

*Methylphosphonsäure-bis(2.2.6.6-tetramethyl-1-oxyl-4-piperidyl)ester 6*

Zu 3,40 g (0,02 mol) HO-TMPO und 2,00 g (0,02 mol) Triäthylamin in 150 ml Diäthyläther wurden bei Raumtemperatur 1,33 g (0,01 mol) Methylphosphonsäuredichlorid in 20 ml Äther während einer Stunde zugetropft und weitere 4 h gerührt, das Hydrochlorid abfiltriert und der Äther abgezogen. Zurück blieb ein rotes Öl, das nicht kristallisierte und nicht destilliert werden konnte (bei 100°C/0,001 Torr Zersetzung). Ausbeute an 6: 4,00 g (99%).

IR (cm<sup>-1</sup>): 1240 sst (P=O), 1060–990 sst (P—O—C).

MS: 404 (M<sup>+</sup>, 17), 389 (M<sup>+</sup>—CH<sub>3</sub>, 1), 250 (C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>P<sup>+</sup>, 14), 124 (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>N<sup>+</sup>, 100).

*Sulfoxylsäure-bis(2.2.6.6-tetramethyl-1-oxyl-4-piperidyl)ester<sup>4</sup> 7*

Zu 10,30 g (0,06 mol) HO-TMPO und 5,00 g (0,063 mol) Pyridin in 150 ml Diäthyläther wurden 3,10 g (0,03 mol) Dischwefeldichlorid in 100 ml Äther bei -30° bis -40°C getropft. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde noch 3 h gerührt, das Hydrochlorid abfiltriert und dieses zuerst mit Äther, anschließend mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Abziehen der Lösungsmittel blieben 4,00 g eines gelbbraunen, diamagnetischen Feststoffs (siehe Ref. 8) aus dem Ätherextrakt und aus dem Methylenchloridextrakt 6,50 g rote, paramagnetische Kristalle (Verbindung 7) zurück. 7 wurde aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute: 6,00 g (53%); Fp. 137°C.<sup>4</sup>

MS: 374 (M<sup>+</sup>, 7), 220 (M<sup>+</sup>—C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>NO, 1) 205 (M<sup>+</sup>—C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>, 1), 100 (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, 100), 64 (SO<sub>2</sub><sup>+</sup>, 2).

*Bis(2.2.6.6-tetramethyl-1-oxyl-4-piperidyl)sulfit<sup>4</sup> 8*

Zu 3,40 g (0,02 mol) HO-TMPO und 2,10 g (0,021 mol) Triäthylamin in 150 ml Diäthyläther wurden bei -5°C 1,20 g (0,01 mol) Thionylchlorid in 10 ml Äther langsam zugetropft und anschließend bei Raumtemperatur 12 h gerührt. Das entstandene Hydrochlorid wurde abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Die zurückbleibenden orangefarbenen Kristalle

wurden aus Methylcyclohexan/Äther (50:50) umkristallisiert. Ausbeute an 8: 3,10 g (80%); Fp. 103°C.

MS: 390 (M<sup>+</sup>, 11), 375 (M<sup>+</sup>—CH<sub>3</sub>, 2), 360 (M<sup>+</sup>—2CH<sub>3</sub>, 2), 236 (M<sup>+</sup>—C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>NO, 5), 220 (M<sup>+</sup>—C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>, 1), 140 (C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>NO<sup>+</sup>, 100).

#### Bis(2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-4-piperidyl)disulfid 9

Zu 6,88 g (0,04 mol) HO-TMPO und 3,50 g (0,044 mol) Pyridin in 100 ml Diäthyläther wurden 2,70 g (0,02 mol) Dischweifeldichlorid in 50 ml Äther bei —30°C gegeben, während 2 h auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h gerührt. Nach der Abtrennung des entstandenen Hydrochlorids und Abziehen des Lösungsmittels blieb ein rotes, öliges Produkt zurück, das aus Benzol als gelber Feststoff kristallisierte. Ausbeute an 9: 5,50 g (68%); Fp. 100—104°C.

MS: 406 (M<sup>+</sup>, 39), 391 (M<sup>+</sup>—CH<sub>3</sub>, 9), 376 (M<sup>+</sup>—2CH<sub>3</sub>, 14), 252 (M<sup>+</sup>—C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>NO, 5), 235 (M<sup>+</sup>—CH<sub>8</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>, 39), 205 (C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>S, 4), 189 (C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>NOS<sup>+</sup>, 4), 64 (SO<sub>2</sub><sup>+</sup>, 25), 41 (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sup>+</sup>, 100).

C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (406,60) Ber. C 53,20 H 8,44 S 15,76  
Gef. C 53,13 H 8,44 S 15,52

#### DANKSAGUNG

Professor R. Schmutzler danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für finanzielle Unterstützung durch Sachmittel, Personalmittel (W.S.) und für die Bereitstellung eines NMR-Gerätes gedankt; Professor J. Fuhrhop, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig, für die Einräumung von ESR-Meßzeit; Dr. R. Schliebs, Bayer AG, Leverkusen, und Professor H. Harnisch, Hoechst AG, Frankfurt/Main-Höchst, für die freundliche Überlassung von MePCl<sub>2</sub> bzw. MeP(O)Cl<sub>2</sub>; Dr. H. M. Schiebel und H. Steinert, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung m.b.H., Braunschweig-Stöckheim, für die Aufnahme von Massenspektren.

#### LITERATUR UND ANMERKUNGEN

1. E. G. Rozantsev, *Free Nitroxyl Radicals*, Plenum Press, New York, London, 1970.
2. G. Sosnovsky, M. Konieczny und H. L. Lin, *Phosphorus*, **2**, 241 (1973).
3. W. Storzer und G.-V. Rösenthaler, *Z. Naturforsch.* **33b**, 305 (1978).
4. E. G. Rosantsev, G. F. Pavelko, A. L. Buchanenko und M. B. Neiman, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1967**, 2603.
5. K. Murayama, S. Morimura und T. Yoshioka, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42**, 1640 (1969); U. Schmidt und A. Müller, *Liebigs Ann. Chem.* **672**, 90 (1964); U. Schmidt, K. Kabitze, K. Markau und A. Müller, *Liebigs Ann. Chem.* **672**, 78 (1964); B. C. Gilbert, H. A. H. Laue, R. O. C. Norman und R. C. Sealy, *J.C.S. Perkin Trans. II* **1975**, 892.
6. Ellman, *Arch. Biochem. Biophys.* **82**, 70 (1959); C.-W. Wu und L. Stryer, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **69**, 1104 (1972); T. C. Werner, J. R. Bunting und R. E. Cathon, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **69**, 795 (1972).
7. M. B. Neiman, E. G. Rozantsev und V. A. Golubev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1965**, 548.
8. Als Nebenprodukte der Umsetzung SCl<sub>2</sub> und S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit HO-TMPO entstehen feinkristalline, diamagnetische Substanzen. MS, IR- und NMR-Spektroskopie geben keine eindeutigen Hinweise auf die Struktur. Offensichtlich ist die Nitroxylgruppe in einem Redoxprozeß an der Reaktion beteiligt. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei der Umsetzung von SCl<sub>2</sub> und S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl(TMPO) gemacht.
9. Q. E. Thompson, M. M. Crutchfield, M. W. Dietrich und E. Pierron, *J. Org. Chem.* **30**, 2692 (1965).
10. H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds* (Holden Day, San Francisco, Cambridge, London, Amsterdam, 1967).
11. R. G. Kostyanovsky und K. Khafizov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **198**, 363 (1971); A. Morrison und A. P. Davies, *Org. Mass. Spectr.* **3**, 353 (1970).
12. W. Gerrard und H. R. Hudson in G. M. Kosolapoff und L. Maier (Herausg.), *Organic Phosphorus Compounds* **5**, 21 (1973); W. A. Frank, *Organic Phosphorus Compounds* **4**, 255 (1972); K. H. Worms und M. Schmidt-Dunker, *Organic Phosphorus Compounds* **7**, 1 (1976).
13. Zu Linienzahl, relativer Intensität und Austauschwechselwirkung siehe Ref. 3 und dort zitierte Literatur.
14. A. R. Forrester, J. M. Hay und R. H. Thomson, *Organic Chemistry of Stable Free Radicals* (Academic Press, London, New York, 1968).
15. R. Brière, H. Lemaire und A. Rassat, *Bull. Soc. Chim. France* **1965**, 3273; H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **25**, 709 (1956).
16. H. Lemaire, A. Rassat und P. Rey, *Bull. Soc. Chim. France*, **1968**, 886; S. H. Glarum und J. H. Marshall, *J. Chem. Phys.* **47**, 1374 (1967); K. Scheffler, P. Schuler und G. Sosnovsky, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1265 (1976); D. Jahr, K. H. Rebhan, K. E. Schwarzhans und J. Wiedemann, *Z. Naturforsch.* **28b**, 55 (1973).
17. R. W. Kreilick, *J. Chem. Phys.* **46**, 4260 (1967).
18. R. Brière, R.-M. Dupeyre, H. Lemaire, C. Morat, A. Rassat und P. Rey, *Bull. Soc. Chim. France* **1965**, 3290.
19. H. J. Keller und K. E. Schwarzhans, *Angew. Chem.* **82**, 227 (1970).
20. G. Sosnovsky und M. Konieczny, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1376 (1976).
21. A. E. Arbuzov, V. M. Zoroastrova und N. J. Rizpolozhenskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1948**, 208.
22. A. Zwierzak, *Can. J. Chem.* **45**, 2501 (1967).
23. L. Anschütz, W. Broeker, R. Neher und A. Ohnheiser, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **76**, 218 (1943).