

$(YCH_2)_2C(CH_2X)_2$ (27), $X = Br, Y = OH$
 (28), $X = Y = Br, J$
 $X(CH_2-NC_6H_4O_2)_n$ (29), $X = RS, n = 1$ [211]
 (30), $X = N, n = 3$ [212]
 (31), $X = NO_2, n = 1$ [213]

Schwierigkeiten beim zweiten Schritt der Synthese beruhen meistens auf der Instabilität der erhaltenen Amine. So liefern die Verbindungen (29)–(31)

[211] W. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 386, 332 (1912).

[212] F. B. Kipping u. F. G. Mann, J. chem. Soc. (London) 1927, 528.

[213] L. W. Kissinger u. H. E. Ungnade, J. org. Chemistry 23, 815 (1958).

bei der Hydrolyse oder Hydrazinolyse gewöhnlich u. a. Formaldehyd und Ammoniak, während sich *N*-Thienylphthalimide u. a. zu Schwefelwasserstoff zersetzen [201].

Trotz dieser kleinen Einschränkungen wird die Gabriel-Synthese zur Darstellung primärer Amine zweifellos weiter ausgebaut werden. Ein besseres Verständnis der Reaktionen setzt allerdings weitere mechanistische Untersuchungen voraus.

Wir danken Dr. E. M. Howells für das Lesen des Manuskriptes.

Eingegangen am 16. Februar 1968 [A 670]

ZUSCHRIFTEN

Ionenpaarbildung in Lösungen von Benzolradikal-Anionen^(**)

Von G. L. Malinoski jr. und W. H. Bruning^(*)

Bei der ESR-spektroskopischen Untersuchung des Elektronenüberganges während der Reduktion von Benzol mit Alkalimetall in Tetrahydrofuran (THF), Dimethoxyäthan (DME) und Gemischen dieser Lösungsmittel fanden wir, daß zwischen Benzolradikal-Anionen ($C_6H_6^-$) und Alkalimetall-Kationen starke Ionenpaarbildung^[1] auftritt.

Unsere Ergebnisse stimmen jedoch nicht überein mit den Befunden von Köhnlein, Böddeker und Schindewolf^[2]: Diese Autoren beobachteten, daß das unterhalb $\approx -20^\circ C$ für das Benzolradikal-Anion charakteristische ESR-Septett bei Temperaturerhöhung irreversibel in ein 15-Linien-Spektrum überging, wobei sich auch die Farbe der Lösung (in THF/DME) von tiefgrün nach gelbbraun änderte; beim Abkühlen der Lösung in Gegenwart von überschüssigem Alkalimetall traten aber erneut die grüne Farbe sowie das normale 7-Linien-Spektrum auf.

Das 15-Linien-Spektrum wurde auf eine Wechselwirkung zwischen $C_6H_6^-$ und Alkalimetallionen zurückgeführt, welche eine Aufhebung der Orbitalentartung im Grundzustand des Radikal-Anions hervorrufen sollte.

Wir versuchten vergeblich, diese Resultate zu reproduzieren. Dabei verwendeten wir große Sorgfalt auf die Qualität der Reagentien (Benzol: „Spectroquality“, Lösungsmittel: „A.R. grade“; über Na–K-Legierung getrocknet, destilliert, entgast und wiederholt über Na/K getrocknet). Die Glasapparatur zur Herstellung der $C_6H_6^-$ -Lösungen wurde durch mehrere analoge Vorversuche von möglichen Verunreinigungen befreit. In allen Fällen blieb die blaue bis blau-grüne Farbe der Proben auch nach mehrmaligem Erwärmen und Abkühlen in Gegenwart oder Abwesenheit von Alkalimetall erhalten; ebenso wurden die ESR-Spektren dadurch nicht verändert. (In Abwesenheit von Alkalimetall verringerte sich nur die Signalintensität, vermutlich durch Zersetzung von $C_6H_6^-$.)

Die Spektren der verschiedenen Proben (ursprüngliche Benzolkonzentration: 0,1 bis 4 M; Reduktion mit Kalium bzw. Na–K-Legierung in THF, DME oder Gemischen dieser Lösungsmittel bzw. nur in Gemischen) zeigten ausschließlich das normale ESR-Septett des Benzol-Anions, bisweilen verbreitert als Folge von Elektronenübergang (in Abhängigkeit von der Benzolkonzentration und der Temperatur).

Unter Verwendung der Lösungen von Dichte-Matrix-Gleichungen^[3] lassen sich diese Spektren im Verbreiterungsbereich mit Hilfe eines Computers simulieren, wobei als Kopplungskonstanten $a_M = 0,5\text{--}0,7$ Gauss ($M = \text{Alkalimetall}$) und $a_H = 3,6$ Gauss^[4] eingegeben wurden (Abb. 1).

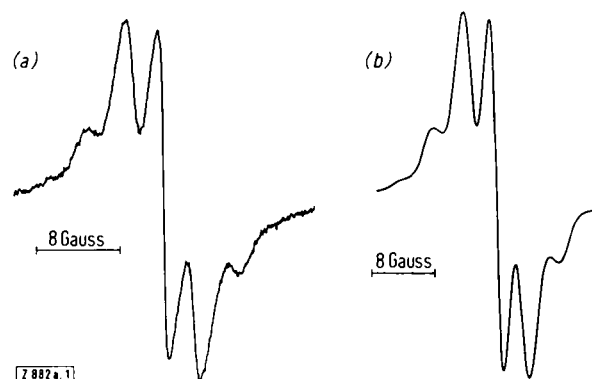


Abb. 1. (a) ESR-Spektrum von $C_6H_6^-$, dargestellt durch Reduktion von Benzol (≈ 4 M in DME) mit Kalium. $T = -24^\circ C$. (b) Computersimulation desselben Spektrums: $a_H = 3,6$, $a_K = 0,7$ Gauss, mittlere Lebensdauer des Radikals $\tau = 3,75 \cdot 10^{-7}$ sec. Im Falle $a_K = 0$ entsteht ein völlig anderes Signal.

Unsere Versuche zeigten, daß a_M von der Benzolkonzentration sowie von der Temperatur abhängt. (Wenn $[C_6H_6]$ zunimmt, wird a_M größer. Die Dielektrizitätskonstante von Benzol beträgt ca. ein Drittel derjenigen von THF oder DME^[5], und so erscheint eine Zunahme von a_M nicht unerwartet.) Wir erhielten jedoch kein Spektrum, das einer überwiegenden Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem symmetrischen E_{2u} -Zustand des Benzols zuzuordnen wäre. Zwischen -85 und $+30^\circ C$ wurde keine Signalaufspaltung durch Wechselwirkung mit Alkalimetallkernen beobachtet, was auf zeitabhängigen Elektronenübergang, Metallionenübergang oder rasche gegenseitige Umwandlung zwischen verschiedenartigen Ionenpaaren zurückzuführen sein dürfte^[6]. Solche Aufspaltungseffekte werden bei Temperaturerniedrigung im allgemeinen kleiner und können dann auch durch relativ langsame Prozesse ausgelöscht werden^[5]. (In den betrachteten Systemen sind immer auch Benzolmoleküle vorhanden, und der Elektronenübergang spielt sogar noch bei $-50^\circ C$ eine wichtige Rolle.)

Unsere Ergebnisse lassen uns vermuten, daß Köhnlein et al. das Spektrum einer mit $C_6H_6^-$ verwandten Spezies beobachteten; sie zeigen jedoch, daß dieses Spektrum nicht mit einer Wechselwirkung zwischen $C_6H_6^-$ und dem Gegenion vereinbar ist. Das Temperaturverhalten in An- oder Abwesenheit von Alkalimetall ist möglicherweise damit zu erklären, daß $C_6H_6^-$ ein Proton aus einer in Spuren vorhandenen Verunreinigung aufnimmt. Die Protonierung könnte eine Energieerniedrigung des symmetrischen Zustandes bewirken und so ein 15-Linien-Spektrum hervorrufen, wenn die magnetische Wechselwirkung mit dem hinzugekommenen Proton sehr

schwach ist. Der Kontakt mit Alkalimetall würde dann eine solche Spezies unter Entwicklung von H_2 zerstören.

Eingegangen am 27. Mai 1968 [Z 882a]

[*] G. L. Malinoski jr. und Prof. Dr. W. H. Bruning
Avery Laboratory of Chemistry
University of Nebraska
Lincoln, Nebraska 68508 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund der American Chemical Society, Nr. 3188-A 4,5, unterstützt. G.L.M. dankt der National Science Foundation für die Gewährung eines Stipendiums.

[1] W. H. Bruning u. G. L. Malinoski jr., noch unveröffentlicht.

[2] W. Köhnlein, K. W. Bölddeker u. U. Schindewolf, *Angew. Chem.* 79, 318 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 360 (1967). Vgl. P. Wormington u. J. R. Bolton, *Angew. Chem.* 80, 997 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, Heft 12 (1968), und K. W. Bölddeker, G. Lang u. U. Schindewolf, *Angew. Chem.* 80, 998 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, Heft 12 (1968).

[3] S. Alexander, *J. chem. Physics* 37, 967, 974 (1962); J. Norris, *Chem. Physics Letters* 1, 333 (1967). Wir danken R. Griffin, Washington University, St. Louis, Mo., für die Aufstellung des Rechenprogramms.

[4] C. Carvajal, K. J. Tölle, J. Smid u. M. Szwarc, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 5548 (1965).

[5] a_H ändert sich mit der Temperatur; $a_H = 3,60$ Gauss ist ein brauchbarer Mittelwert für den Bereich von -50 bis $20^\circ C$. Vgl. G. L. Malinoski jr. u. W. H. Bruning, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 5063 (1967); M. T. Jones, *ibid.* 88, 174 (1966); R. W. Fessenden u. S. Ogawa, *ibid.* 86, 3591 (1964).

[6] N. Hirota, *J. physic. Chem.* 71, 127 (1967); M. C. R. Symons, *ibid.* 71, 172 (1967).

Die Proben wurden nach der von Bölddeker et al.^[1c] angegebenen Methode hergestellt.

Bei $-60^\circ C$ erscheint das „normale“ 7-Linien-Spektrum^[4] für $C_6H_6^-$. Mit steigender Temperatur werden die Linien breiter und verflachen bei $0^\circ C$ fast ganz. Bei $20^\circ C$ tritt ein Triplett hervor, das in drei Quintetts aufgespalten wird. Verringert man die Mikrowellenleistung auf < 1 mW und benutzt eine sehr kleine Modulationsamplitude, so wird jede der fünfzehn Linien in mindestens zwölf Komponenten aufgelöst. Wir führen diese Substruktur auf ein Dublett (1 Proton), ein Triplett (2 Protonen) und ein Quintett (4 Protonen) zurück.

Die Abbildung zeigt die weitere Feinaufspaltung der mittleren Linie des 12-Linien-Spektrums bei $22^\circ C$ (a) bzw. bei $-37^\circ C$

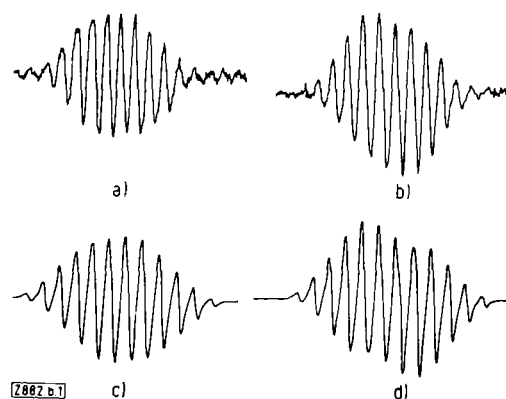


Tabelle 1. Kopplungskonstanten in der Hyperfeinstruktur des ESR-Spektrums, das bei der Reaktion von Benzol mit Na-K-Legierung in THF/DME beobachtet wird.

T ($^\circ C$)	a_H (Gauss)				
	2 H	4 H	1 H	2 H	4 H
-65			$0,413 \pm 0,004$	$0,235 \pm 0,002$	$0,116 \pm 0,002$
-63	$6,505 \pm 0,013$	$1,774 \pm 0,011$	$0,407 \pm 0,002$	$0,234 \pm 0,001$	$0,119 \pm 0,001$
-60			$0,386 \pm 0,003$	$0,226 \pm 0,002$	$0,114 \pm 0,002$
-37			$0,383 \pm 0,004$	$0,236 \pm 0,002$	$0,119 \pm 0,002$
-36	$6,432 \pm 0,007$	$1,800 \pm 0,007$			
-34			$0,363 \pm 0,002$	$0,228 \pm 0,001$	$0,117 \pm 0,001$
-3	$6,252 \pm 0,001$	$1,774 \pm 0,001$	$0,349 \pm 0,003$	$0,232 \pm 0,002$	$0,117 \pm 0,002$
22	$6,116 \pm 0,003$	$1,758 \pm 0,002$	$0,326 \pm 0,006$	$0,231 \pm 0,005$	$0,115 \pm 0,005$

Reinterpretation des einem nichtentarteten Zustand des Benzolradikal-Anions zugeschriebenen ESR-Spektrums^[**]

Von Pamela Wormington und J. R. Bolton^[*]

Köhnlein, Bölddeker und Schindewolf^[1] berichteten über ein 15-Linien-ESR-Spektrum, das sie – Aufhebung der Entartung des Grundzustandes voraussetzend – dem symmetrischen Zustand (E_{2u})^[2] des Benzolradikal-Anions zuordneten. Das Spektrum zeigte eine große Triplett(1:2:1)-Aufspaltung (6,5 Gauss) und eine kleinere Quintett(1:4:6:4:1)-Aufspaltung (1,7 Gauss). Diese Feinstruktur entspricht weitgehend derjenigen, die man für das symmetrische MO von $C_6H_6^-$ erwarten würde.

Bei einer neuerlichen Untersuchung desselben Systems ($C_6H_6^-$ in THF/DME^[3]) fanden wir jedoch, daß jede Linie des 15-Linien-Spektrums weiterhin in mindestens zwölf Komponenten aufgespalten wird; dieses Ergebnis macht deutlich, daß das ursprünglich beobachtete 15-Linien-Spektrum nicht von irgendeiner Form des Benzolradikal-Anions stammen kann.

Die Spektren wurden von einem modifizierten ESR-Spektrometer Varian V 4502 aufgezeichnet; zur Feld-Eichung diente N,N,N',N' -Tetramethyl-p-phenyldiamin in Methanol^[3]. Die Lösungsmittel (Mallencrardt, „chromatographic spectrograde“) wurden über CaH_2 , $LiAlH_4$ sowie Na getrocknet und vakuumdestilliert, das Benzol (Coleman, Matheson and Bell, „spectrograde“) wurde ohne Vorbehandlung verwendet.

(b) sowie die entsprechende Computer-Simulierung aufgrund der Kopplungskonstanten aus Tabelle 1 (c bzw. d).

Aus der verbesserten Auflösung des ursprünglichen 15-Linien-Spektrums geht hervor, daß dieses Spektrum nicht vom Benzolradikal-Anion stammen kann, da wenigstens dreizehn Protonen zur Hyperfeinaufspaltung beitragen. Das beobachtete Radikal ist offenbar ein noch unbekanntes Produkt von Kopplungsreaktionen.

Eingegangen am 16. August 1968 [Z 882b]

[*] Pamela Wormington und Prof. Dr. J. R. Bolton
Department of Chemistry
University of Minnesota
Minneapolis, Minn. 55455 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, Nr. GP 5847, und der Graduate School, University of Minnesota, unterstützt.

[1] a) W. Köhnlein, K. W. Bölddeker u. U. Schindewolf, *Angew. Chem.* 79, 318 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 360 (1967); vgl. b) G. L. Malinoski jr. u. W. H. Bruning, *Angew. Chem.* 80, 996 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, Heft 12, (1968), und c) K. W. Bölddeker, G. Lang u. U. Schindewolf, *Angew. Chem.* 80, 998 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, Heft 12 (1968).

[2] J. R. Bolton u. A. Carrington, *Molecular Physics* 4, 497 (1961).

[3] W. Knolle, persönliche Mitteilung. Für N,N,N',N' -Tetramethyl-p-phenyldiamin (Wurstes Blau) wurden die Kopplungskonstanten $a_H = 1,989$, $a_{CH_3} = 6,773$, $a_N = 7,051$ Gauss verwendet.

[4] T. R. Tuttle u. S. J. Weissman, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 5342 (1958); J. R. Bolton, *Molecular Physics* 6, 219 (1963).