

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. Böddeker 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. Böddeker, 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).

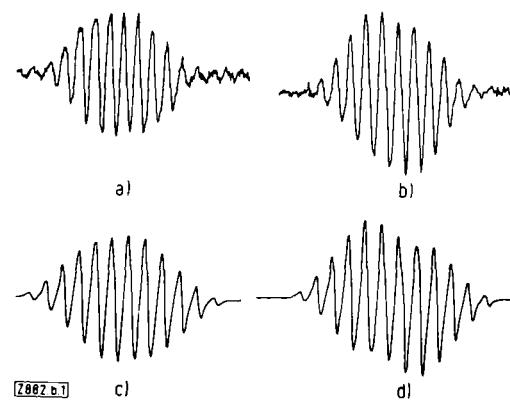
[5]  $a_H$  ändert sich mit der Temperatur;  $a_H = 3,60$  Gauss ist ein brauchbarer Mittelwert für den Bereich von  $-50$  bis  $20$  °C. Vgl. G. L. Malinoski jr. u. W. H. Bruning, J. Amer. chem. Soc. 89, 5063 (1967); M. T. Jones, ibid. 88, 174 (1966); R. W. Fessenden u. S. Ogawa, ibid. 86, 3591 (1964).

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

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

Bei  $-60$  °C erscheint das „normale“ 7-Linien-Spektrum [4] für  $C_6H_6$ . Mit steigender Temperatur werden die Linien breiter und verflachen bei  $0$  °C fast ganz. Bei  $20$  °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 Doublett (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  $22$  °C (a) bzw. bei  $-37$  °C



[Z 882 b]

c)

d)

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 (°C)	a <sub>H</sub> (Gauss)				
	2 H	4 H	1 H	2 H	4 H
-65					
-63	$6,505 \pm 0,013$	$1,774 \pm 0,011$	$0,413 \pm 0,004$	$0,235 \pm 0,002$	$0,116 \pm 0,002$
-60			$0,407 \pm 0,002$	$0,234 \pm 0,001$	$0,119 \pm 0,001$
-37			$0,386 \pm 0,003$	$0,226 \pm 0,002$	$0,114 \pm 0,002$
-36	$6,432 \pm 0,007$	$1,800 \pm 0,007$	$0,383 \pm 0,004$	$0,236 \pm 0,002$	$0,119 \pm 0,002$
-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, Böddeker 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 [1]) 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*-phenylenediamin in Methanol [3]. Die Lösungsmittel (Mallencracht, „chromatographic spectrograde“) wurden über  $CaH_2$ ,  $LiAlH_4$  sowie Na getrocknet undvakuumdestilliert, 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. Böddeker 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. Böddeker, 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*-phenylenediamin (Wursters 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).