

Für die *o*- und *m*-substituierten Phenylphosphite besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem Verhältnis $\log(exo/endo)$ und den Hammettschen σ -Werten der Substituenten R, was darauf hindeutet, daß die gefundenen Effekte in ihrem Ursprung rein elektronischer Natur sind. Trotzdem wirken sie aber letztlich über die sterische Behinderung eines der beiden möglichen Übergangszustände. Der Autor spricht von einem stereo-elektronischen Effekt. Bei *o*-Substitution werden niedrigere Werte für *(exo/endo)* gefunden als nach der Hammet-Geraden zu erwarten wäre. Dieser rein sterische Effekt zeigt wiederum, daß durch räumliche Behinderung die *exo*-Form (34) gegenüber der *endo*-Form (35) benachteiligt ist.

5. Schluß

Die Zahl der Arbeiten, in denen systematisch der Einfluß der Liganden auf die katalytische Aktivität eines Übergangsmetall-Katalysators untersucht wurde, ist noch verhältnismäßig klein. Solange eine breite experimentelle Basis fehlt, ist sicher auch eine gelegentliche Fehlinterpretation nicht ganz auszuschließen. In diesem Sinne sei dieser Fortschrittsbericht in erster Linie als Anregung verstanden. Es wäre uns eine Genugtuung, wenn durch ihn hier und dort systematische Forschung initiiert würde, die das Verständnis dieser für das gesamte Gebiet der Katalyse an Übergangsmetallen so wichtigen Zusammenhänge vertiefen helfen könnte.

Eingegangen am 24. Juni 1970 [A 804]

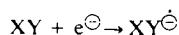
Radikal-Anionen als Zwischenstufen in der Organischen Chemie^[**]

Von N. L. Holy und J. D. Marcum^[**]

Radikal-Anionen treten in einer Vielzahl von Reaktionen der Organischen Chemie als reaktive Zwischenstufen auf. Sie ermöglichen mehrere einzigartige synthetische Umwandlungen und bieten daneben die Gelegenheit, strukturelle Beziehungen zu untersuchen. In diesem Aufsatz werden Beispiele derartiger Reaktionen zusammengefaßt und die gegenwärtigen mechanistischen Ansichten diskutiert.

1. Einleitung

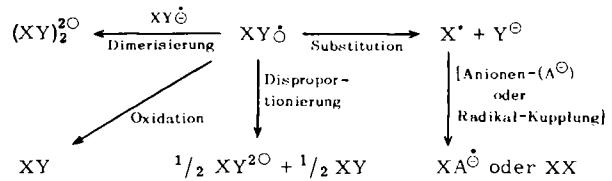
Ein Radikal-Anion entsteht durch chemische, elektrolytische oder photolytische Reduktion:



Das Minuszeichen zeigt die Anwesenheit einer negativen Ladung und damit das Vorliegen eines Ions an, während der Punkt darauf hinweist, daß diese neue Verbindungs-klasse eine ungerade Anzahl von Elektronen und somit radikalischen Charakter besitzt.

Von den Systemen, die Elektronen aufnehmen können, sind die aromatischen Verbindungen am gründlichsten untersucht worden. Weiterhin hat man sich mit Alkyl-halogeniden, Alkenen, Azoverbindungen, Dionen und Trionen befaßt. Zwar wurden Reaktionen, bei denen Radikal-Anionen als Zwischenstufe auftreten, schon 1867 von *Berthelot* untersucht^[1], doch sind sie erst in den letzten Jahren als solche erkannt worden.

Der vorliegende Aufsatz gibt eine Übersicht über derartige Reaktionen. Über die Erzeugung von Radikal-Anionen sind bereits Zusammenfassungen erschienen^[2,3]. Aus Schema 1 gehen die Reaktionsmöglichkeiten radikal-anionischer Zwischenstufen hervor.



Schema 1.

2. Radikal-Anionen als Zwischenstufen bei Substitutionsreaktionen

Die meisten Substitutionsreaktionen der Radikal-Anionen wurden bei aliphatischen und aromatischen Nitroverbindungen beobachtet. So ist schon länger bekannt, daß aromatische Nitrogruppen einige ungewöhnliche Reaktionen begünstigen. 1949 ergab sich bei Untersuchungen über die Reaktion *p*-substituierter Benzylhalo-

[*] Prof. Dr. N. L. Holy und J. D. Marcum, M.S. Chemistry Department bzw. Department of Biology Western Kentucky University Bowling Green, Kentucky (USA)

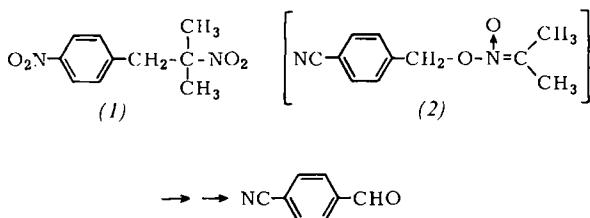
[**] An Abkürzungen werden verwendet:
Et = Äthyl, Bu = Butyl, Ph = Phenyl, Naph = Naphthalin, DME = Dimethoxyäthan, THF = Tetrahydrofuran, DMSO = Dimethylsulfoxid.

[1] M. Berthelot, Ann. Chim. 12, 1955 (1867).

[2] E. T. Kaiser u. L. Kevan: Radical Ions. Interscience, New York 1968, S. 783.

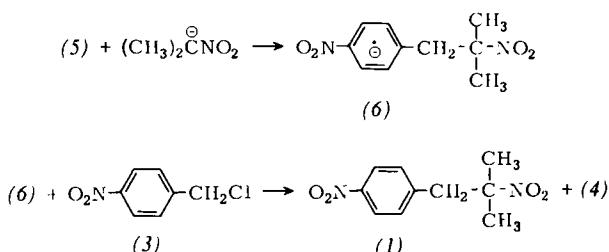
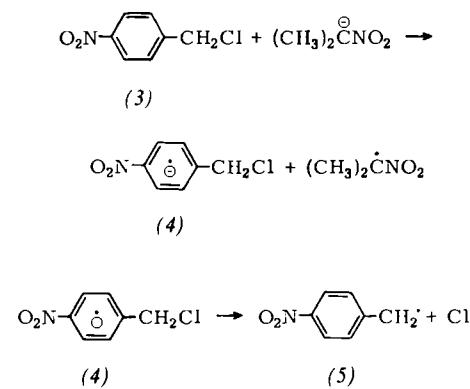
[3] M. Szwarc, Progr. Phys. Org. Chem. 6, 323 (1968).

genide mit dem Lithiumsalz des 2-Nitropropan^[4], daß *p*-Nitrobenzylchlorid eine *C*-Alkylierung zu (1) bewirkt. Sind die Benzylhalogenide in *p*-Stellung mit CN, CF₃, \oplus N(CH₃)₃, CH₃CO, CH₃OCO, Br oder CH₃ substituiert, so erfolgt eine *O*-Alkylierung zu (2), das in den Aldehyd übergeht.



Das bloße Vorhandensein einer Nitrogruppe ist allerdings nicht hinreichend für eine *C*-Alkylierung; die Nitrogruppe muß sich in *o*- oder *p*-Stellung befinden. So ergibt *p*-Nitrobenzylchlorid mit dem 2-Nitropropyl-lithium die Verbindung (1) in 83- bis 95-proz. Ausbeute^[4-8], *o*-Nitrobenzylchlorid führt in 46-proz. Ausbeute ebenfalls zum *C*-Alkylierungsprodukt^[4], *m*-Nitrobenzylchlorid dagegen ruft keine *C*-Alkylierung hervor, sondern liefert *m*-Nitrobenzaldehyd^[4]. Aus *p*-Nitrobenzyljodid und -bromid erhält man das *C*-Alkylierungsprodukt zu 7 bzw. 17%^[5,7].

Heute weiß man, daß bei der *C*-Alkylierung durch *o*- und *p*-Nitrobenzylchlorid Radikal-Anionen auftreten^[7,8], während die *O*-Alkylierung einem S_N2 -Mechanismus folgt. Schema 2 zeigt den Verlauf der Umsetzung von *p*-Nitrobenzylchlorid mit dem 2-Nitropropyl-Anion^[9]. (Bei den Jod- und Brom-Analoga herrscht der konkurrierende S_N2 -Mechanismus vor und führt zur *O*-Alkylierung.)



Schema 2.

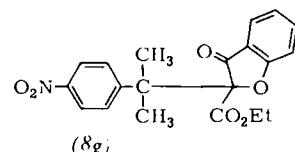
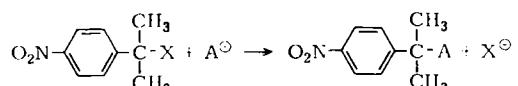
[4] *H. B. Hass u. M. L. Bender*, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1767, 3482 (1949).
 [5] *N. Kornblum, P. Pink u. K. V. Yorka*, J. Amer. Chem. Soc. 83, 2779 (1961).

Die Nitrogruppe in (3) erniedrigt das Reduktionspotential (Tabelle 1) und begünstigt die Bildung des Radikal-Anions (4). Durch Abspaltung des Chloridions entsteht dann das mesomeriestabilisierte Radikal (5). Daß es sich dabei um einen Kettenmechanismus handelt, wird dadurch bewiesen, daß der Zusatz einer geringen Menge eines leichter reduzierbaren Nitroaromaten, z. B. *p*-Dinitrobenzol (Tabelle 1), die *C*-Alkylierung unterdrückt. Es ist bekannt, daß bei Nitroaromaten ein Elektron oft sehr schnell ausgetauscht wird^[10]; sehr wahrscheinlich ist die Wirkung des *p*-Dinitrobenzols darauf zurückzuführen, daß es das Elektron aus dem Radikal-Anion (4) entfernt.

Tabelle 1. Polarographische Daten für substituierte Nitrobenzole $R-C_6H_4NO_2$ [11] in Gegenwart von 0.1 M Tetra-n-propylammonium-perchlorat in Acetonitril bei 25°C.

| R | -E _h (V) | R | -E _h (V) | R | -E _h (V) |
|---|------------------------|---|------------------------|------------------------------|------------------------|
| <i>p</i> -NH ₂ | 1.358 | <i>p</i> -CONH ₂ | 1.014 | <i>m</i> -NH ₂ | 1.208 |
| <i>p</i> -OCH ₃ | 1.250 | <i>p</i> -SCN | 0.96 | <i>m</i> -CH ₃ | 1.180 |
| <i>p</i> -CH ₃ | 1.203 | <i>p</i> -COOCH ₃ | 0.947 | <i>m</i> -OCH ₃ | 1.147 |
| <i>p</i> -H | 1.147 | <i>p</i> -COCH ₃ | 0.925 | <i>m</i> -COOCH ₃ | 1.044 |
| <i>p</i> -F | 1.128 | <i>p</i> -CN | 0.875 | <i>m</i> -COCH ₃ | 1.042 |
| <i>p</i> -C ₆ H ₅ | 1.103 | <i>p</i> -CHO | 0.863 | <i>m</i> -CHO | 1.016 |
| <i>p</i> -Cl | 1.063 | <i>p</i> -SO ₂ CH ₃ | 0.847 | <i>m</i> -CN | 0.938 |
| <i>p</i> -Br | 1.050 | <i>p</i> -NO ₂ | 0.69 | <i>m</i> -NO ₂ | 0.898 |
| <i>p</i> -I | 1.050 | <i>p</i> -NO | 0.525 | | |

Als besonders gute Beispiele haben sich Reaktionen erwiesen, bei denen die S_N2 -Substitution nicht mit dem Radikal-Anionen-Prozeß konkurrieren kann. So schließt die Substitution am tertiären C-Atom von Cumylchloriden einen S_N2 -Mechanismus aus; echte S_N2 -Substitutionen an tertiären Halogenverbindungen sind nämlich äußerst selten (wenn überhaupt) beobachtet worden^[12]. Dennoch wird bei der Reaktion von *p*-Ni-



[6] L. Weisler u. R. W. Helmkamp, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1167 (1945); N. Kornblum u. P. Pink, Tetrahedron 19, Suppl. 1, 17 (1963).
 [7] R. C. Kerber, G. W. Urry u. N. Kornblum, J. Amer. Chem. Soc. 87, 4520 (1965).

[8] G. A. Russell u. W. C. Danen, J. Amer. Chem. Soc. 90, 347 (1968);

[9] Drei andere Mechanismen für die C-Alkylierung wurden in Betracht gezogen, aber wieder verworfen: ein abgestufter S_N1-S_N2 -Prozeß, ein Carben-Mechanismus und der Angriff des 2-Nitropropyl-Anions am C-1-Atom des Benzylrestes. Siehe R. C. Kerber, Dissertation, Purdue University 1965.

[10] Siehe z. B. *S. I. Weissman*, Z. Elektrochem. 64, 47 (1960); *R. L. Ward*, J. Chem. Phys. 32, 410 (1960); *M. T. Jones u. S. I. Weissman*, J. Amer. Chem. Soc. 84, 4269 (1962).

[11] A. H. Maki u. D. Y. Geske, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1852 (1961).

[11] H. H. Maki u. D. T. Geske, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1852 (1961).
 [12] S. Winstein, S. Smith u. D. Darwish, Tetrahedron Lett. 16, 24 (1959).

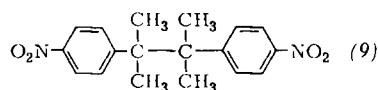
trocumylchlorid (7a) und von α, p -Dinitrocumol (7b) mit einer Vielzahl nucleophiler Partner das tertiäre Kohlenstoffatom leicht substituiert^[13]. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse derartiger Reaktionen zusammengestellt.

Tabelle 2. Tertiäre Substitutionsprodukte (8) bei der Reaktion von Anionen A[⊖] [13, 14] mit *p*-Nitrocumylchlorid (7a) und α, p -Dinitrocumol (7b).

| Produkt | A | (8), Ausb. (%) mit (7a) | (8), Ausb. (%) mit (7b) |
|---------|--|-------------------------|-------------------------|
| (8a) | C(CH ₃) ₂ NO ₂ | 65 | 71 |
| (8b) | SPh | 95 | 97 |
| (8c) | CH(COOEt) ₂ | 84 | 95 |
| (8d) | C-nBu(COOEt) ₂ | 78 | 98 |
| (8e) | 1-Methyl-2-naphthoxy | 62 | 64 |
| (8f) | NO ₂ | 94 | |
| (8g) | s. o. | | 70 |
| (8h) | OPh | | 66 |
| (8i) | NH ₂ CH ₃ | 91 | |

Auch in diesen Fällen kommt die Substitution nur dann zustande, wenn eine *p*-Nitrogruppe vorhanden ist^[13]. Beispielsweise reagiert das Analogon von (7a) ohne *p*-Nitrogruppe zu α -Methylstyrol, und während α, p -Dinitrocumol (7b) mit Thiophenolat in 20 min die Verbindung (8b) bildet, findet beim α -Nitrocumol überhaupt keine Reaktion statt.

Der vorgeschlagene Reaktionsverlauf über Radikal-Anionen steht mit diesen Ergebnissen in Einklang. Er wird weiter durch die Bedeutung der *p*-Nitrogruppe für die Bildung der radikal-anionischen Zwischenstufe erhärtet. Außerdem lassen sich damit folgende Beobachtungen erklären: Licht beschleunigt die Reaktion, da die Übertragung eines Elektrons von A[⊖] nach (3) erleichtert wird; das Dimere (9) wird in Ausbeuten von 1–5% isoliert; geringe Mengen *p*-Dinitrobenzol oder Sauerstoff verzögern die Substitutionsreaktion außerordentlich^[13].



Die Bedeutung des Sauerstoffs für den Beweis des Mechanismus derartiger Reaktionen bedarf einer näheren Erklärung. In Gegenwart von Sauerstoff fallen die Ausbeuten bei den Reaktionen von *p*-Nitrocumylchlorid (7a) und α, p -Dinitrocumol (7b) scharf ab. So erhält man aus α, p -Dinitrocumol und dem Anion des *n*-Butylmalonesters in Abwesenheit von Sauerstoff in 98-proz. Ausbeute das *C*-Alkylierungsprodukt (8d), während in Gegenwart von Sauerstoff überhaupt kein (8d), sondern *p*-Nitrocumylalkohol in 80-proz. Ausbeute entsteht^[13]. Diese Werte sprechen dafür, daß ein Radikal auftritt^[15]. Interessant sind die Untersuchungen an *m*-Nitrobenzylverbindungen. Hier kann die Zwischenstufe des benzy-

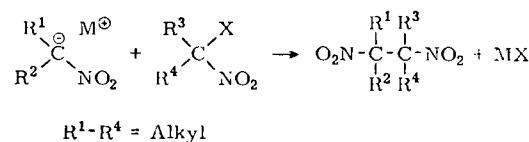
[13] N. Kornblum, T. M. Davies, G. W. Earl, G. S. Greene, N. L. Holy, R. C. Kerber, J. W. Manthey, M. T. Musser u. D. H. Snow, J. Amer. Chem. Soc. 89, 725 (1967); 89, 5714 (1967); N. Kornblum u. F. W. Stuchal, ibid. 92, 1804 (1970).

[14] N. Kornblum, G. W. Earl, N. L. Holy, J. W. Manthey, M. T. Musser, D. H. Snow u. R. T. Swiger, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6221 (1967).

[15] G. A. Russell u. W. C. Danen, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5663 (1966); G. A. Russell u. A. G. Bemis, ibid. 88, 5492 (1966).

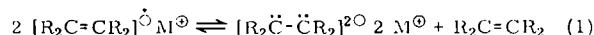
lischen Radikals offensichtlich nicht mesomeriestabilisiert werden, und man findet auch keinen Hinweis dafür, daß die Reaktion beim *m*-Nitrobenzylchlorid über ein Radikal-Anion verläuft. *m*-Nitrobenzylchlorid und α, m -Dinitrocumol liefern jedoch in hohen Ausbeuten tertiäre Substitutionsprodukte, die offensichtlich in einem radikal-anionischen Prozeß entstehen^[16]. Diese *m*-Nitroverbindungen reagieren langsamer als die *p*-Nitroverbindungen. Da das *m*-Nitrocumylsystem im Gegensatz zum *m*-Nitrobenzylsystem aber keine S_N2-Substitution eingeht kann, kommt die Substitution über Radikal-Anionen zum Zuge.

Auch bei aliphatischen Nitroverbindungen wurde untersucht, ob Substitutionsreaktionen über Radikal-Anionen verlaufen. Die Reaktionen des 2-Nitropropyl-Anions mit 2-Chlor- und 2-Brom-2-nitropropan stehen mit diesem Mechanismus in Einklang^[17]. Russell fand, daß diese Reaktionen photochemisch initiiert und durch Hexaphenyläthan und *p*-Dinitrobenzol verhindert werden können. In allen Fällen entstehen die *C*-Alkyl-Derivate des 2-Nitropropyl-Anions. Eine ältere Arbeit zeigt, daß diese Dimerisierung allgemein stattfindet, solange R¹, R², R³ und R⁴ Alkylgruppen und nicht Wasserstoffatome sind^[18].



3. Disproportionierung

Aromatische Kohlenwasserstoffe mit ausreichender Elektronenaffinität bilden mit Alkalimetallen Salze im Verhältnis 1:1 oder 1:2^[19]. Ihre Radikal-Anionen befinden sich oft in einem Gleichgewicht mit dem Dianion und dem Kohlenwasserstoff [Gl. (1)].



Die Gleichgewichtskonstante K hängt dabei von der Struktur, dem Lösungsmittel und dem zugehörigen Kation ab. Die Radikal-Anionen in diesem Gleichgewicht sind Zwischenstufen bei Dimerisierungen und Reduktionen.

Die Wirkungen des Kations und des Lösungsmittels müssen zusammen besprochen werden, da die Art des Kations ausschlaggebend für Details der Solvatation werden kann^[20-25]. Als Beispiel sind in Tabelle 3 die K-Werte für das Gleichgewicht zwischen Tetraphenyläthylen (T) und Alkalimetallen aufgeführt^[25c]. Die Unterschiede in den K-Werten zeigen, daß sich Assoziation oder Aggregation aufgrund der Kationen auf das Gleichgewicht auswirken sollten.

[16] N. Kornblum, T. M. Davies, G. W. Earl, N. L. Holy, J. W. Manthey, M. T. Musser u. R. T. Swiger, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6219 (1968).

[17] G. A. Russell u. W. C. Danen, J. Amer. Chem. Soc. 90, 347 (1968).

[18] L. W. Seigle u. H. B. Hass, J. Org. Chem. 5, 100 (1940).

Tabelle 3. Gleichgewichtskonstante (Disproportionierungskonstante) K für das Gleichgewicht

$2 [\text{Ph}_2\text{C}=\text{CPh}_2]^\ominus \text{M}^\oplus \rightleftharpoons [\text{Ph}_2\text{C}=\text{CPh}_2]^{2\ominus} 2 \text{M}^\oplus + \text{Ph}_2=\text{CPh}_2$
bei 25°C. Wenn K konzentrationsabhängig ist, sind obere und untere Grenzen angegeben.

| M | in Diglyme | in DME | in THF |
|----|------------|----------|---------|
| Li | | 0.3-1.3 | 0.7-1.2 |
| Na | | 0.05-0.3 | 8-30 |
| K | 9-12 | 40-50 | 6000 |
| Cs | 200-400 | 2700 | groß |

Aus der Tabelle wird ersichtlich, daß K mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels von Tetrahydrofuran nach Dimethoxyäthan und Diglyme abnimmt. Da die Phenylgruppen im Radikal-Anion T^\ominus nicht in einer Ebene liegen^[3, 26], kann das Kation der negativen Ladung nicht sehr nahe kommen. Im Dianion $\text{T}^{2\ominus}$ hingegen ist eine Rotation um die zentrale CC-Achse und damit auch eine schiefe Konformation mit koplanarer Anordnung der Phenylgruppen möglich, die eine starke Annäherung des Gegenions an die CPh_2 -Zentren gestattet. So bildet das $\text{T}^{2\ominus}, 2\text{M}^\oplus$ ein Kontakt-Ionenpaar, während im $\text{T}^\ominus\text{M}^\oplus$ die Ionen durch das Lösungsmittel getrennt sind. Das Salz des Radikal-Anions ist daher empfindlicher als das Salz des Dianions gegenüber Lösungsmittelfeffekten^[27, 28] und wird durch steigende Polarität des Solvens begünstigt.

Die Disproportionierung nach Gl. (1) hängt von der Struktur des Radikal-Anions ab. Bei den Arylähthylenen nimmt die Disproportionierung mit zunehmender sterischer Spannung des Radikal-Anions zu. Aus Tabelle 4 geht hervor, daß sich die K-Werte von Tetraphenyläthylen und Stilben um mehr als vier Größenordnungen unterscheiden. Dies läßt sich auf zweierlei Weise deuten: Nach der einen Interpretation^[25a] hebt eine Disproportionierung die sterische Spannung auf, da man für die Dianionen schiefe Konformationen annimmt, während die Äthylenstruktur eine planare Lage des Radikal-Anions erzwingen soll. Nach der anderen Deutung^[27] ist im Stilben-Dianion die Abstoßung zwischen den Elek-

[19] Weiterführende Literatur zu Arbeiten über Alkalimetall-Addukte aromatischer Kohlenwasserstoffe siehe A. Streitwieser jr.: Molecular Orbital Theory. Wiley, New York 1961, S. 159ff.

[20] Eingehende Diskussion siehe bei: N. Kornblum, R. Selzer u. P. Haberfield, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1148 (1963).

[21] H. D. Zook u. T. J. Russo, J. Amer. Chem. Soc. 82, 1258 (1960); H. D. Zook u. W. L. Gumby, ibid. 82, 1386 (1960).

[22] H. E. Zaugg, B. W. Horrom u. S. Borgwardt, J. Amer. Chem. Soc. 82, 2895 (1960); H. E. Zaugg, ibid. 82, 2093 (1960); 83, 837 (1961).

[23] J. F. Garst, D. Walmsley, C. Hewitt, W. R. Richards u. E. R. Zabolotny, J. Amer. Chem. Soc. 86, 412 (1964); J. F. Garst, C. Hewitt, D. Walmsley u. W. Richards, ibid. 83, 5034 (1961).

[24] A. Streitwieser jr. u. J. I. Brauman, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2633 (1963).

[25] a) J. F. Garst, J. G. Pacifici u. E. R. Zabolotny, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3872 (1966); J. F. Garst u. R. S. Cole, ibid. 84, 4352 (1962); c) J. F. Garst u. E. R. Zabolotny, ibid. 87, 495 (1965); d) E. Zabolotny u. J. F. Garst, ibid. 86, 1645 (1964).

[26] G. Favini u. M. Simonetta, Theoret. Chim. Acta 1, 294 (1963).

[27] N. S. Hush u. J. Blackledge, J. Chem. Phys. 23, 514 (1955).

[28] Weitere Zitate über den Einfluß von Lösungsmitteln auf das Tetraphenyläthylen-Gleichgewicht siehe: W. Schlenk, J. Appenrot, A. Michael u. A. Thal, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47, 473 (1914); W. Schlenk u. E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 463, 1 (1928); N. B. Keevil u. H. E. Bent, J. Amer. Chem. Soc. 60, 193 (1938); H. Gilman u. R. V. Young, J. Org. Chem. 1, 315 (1936).

tronenpaaren größer als im Tri- oder Tetraphenyläthylen-Dianion (die Phenylgruppen ermöglichen eine Ladungsverteilung). Daher liegt im Stilben-System das Gleichgewicht vorzugsweise auf der Seite des Radikal-Anions.

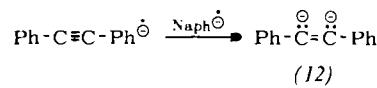
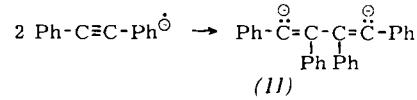
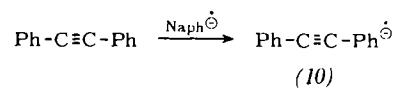
Tabelle 4. Gleichgewichtskonstante (Disproportionierungskonstante) K [a] von Arylähthylenatrium-Verbindungen in 2-Methyltetrahydrofuran bei 25°C [25].

| Kohlenwasserstoff | K [a] |
|-------------------------|-------|
| α -Methylstilben | 1000 |
| Stilben | 0.09 |
| Triphenyläthylen | 36 |
| Tetraphenyläthylen | 1000 |

[a] K ist die Gleichgewichtskonstante für die Disproportionierung eines Ionenpaares nach Gl. (1). Die Konzentration der Ionen betrug ca. 10^{-5} bis ca. 10^{-3} mol/l; in diesem Bereich ist K unabhängig von der Konzentration.

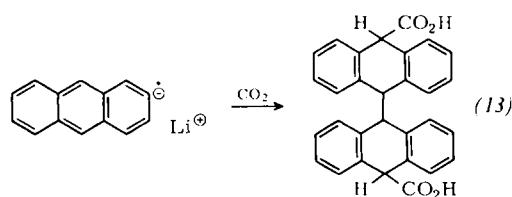
Die erste Deutung scheint eher zuzutreffen, denn die Substitution des Stilbens durch eine Methylgruppe erhöht den K-Wert um mindestens den Faktor 10^4 . Man darf wohl voraussetzen, daß eine Methyl-Substitution die gegenseitige Abstoßung der Elektronen im Dianion stärker als im Radikal-Anion beeinflußt; dies bedingt aber einen niedrigeren K-Wert und widerspricht somit den Tatsachen. Daher führt man die Auswirkungen der Methyl-Substitution am besten auf geometrischen Effekt zurück, der auf geometrischen Änderungen im Verlauf der Disproportionierung beruht.

Der Einfluß des Kations auf die Gleichgewichtskonstante hängt von der Struktur des substituierten Äthylenes ab. Bei den Radikal-Anionen, die sich vom Stilben ableiten, nimmt die Disproportionierung mit abnehmender Größe des Kations zu, während es bei den Radikal-Anionen, die sich vom Tetraphenyläthylen ableiten, umgekehrt ist. Wahrscheinlich liegt das Radikal-Anion des Stilbens genau wie das Dianion mit dem Kation als Kontakt-Paar vor^[3]. Die Bildung eines Ionenpaares begünstigt die Disproportionierung, da die Anziehungskraft zwischen zwei Gegenionen und einem Dianion doppelt so stark ist wie die Anziehungskraft zwischen einem Radikal-Anion und seinem Partner. Demnach würde die stärkere Bindung eines kleinen Kations die Disproportionierung begünstigen. Im Tetraphenyläthylen-System sind beim Radikal-Anion die Ionenpaare dagegen durch das Lösungsmittel getrennt, während das Dianion ein Kontakt-Paar bildet. Die Solvatation des Kations trägt zur Stabilisierung des Radikal-Anions bei und wird bei kleineren Kationen in zunehmendem Maße bedeutsam.

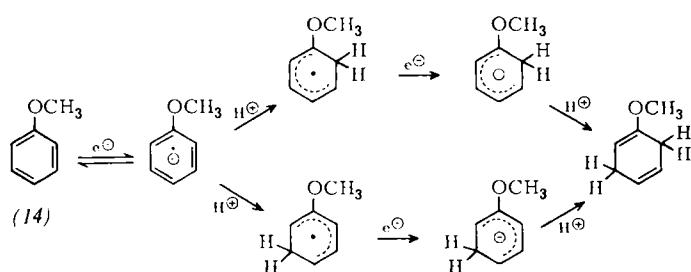


Das Radikal-Anion kann unter Kupplung und/oder Reduktion reagieren. Wenn Tolan in THF mit überschüssigem Naphthalinnatrium behandelt wird^[29], ist der erste Schritt ein schneller Elektronen-Transfer unter Bildung des Radikal-Anions (10), aus dem entweder das Dimerc (11) oder das monomere Dianion (12) entsteht.

Mit überschüssigem Tolan erhält man zwar (11), aber kein (12). Die Bildung von (11) entspricht der bekannten Kupplung des Anthracen-Radikal-Anions zu (13)^[30]. Über andere Beispiele gibt Birch eine Übersicht^[31].

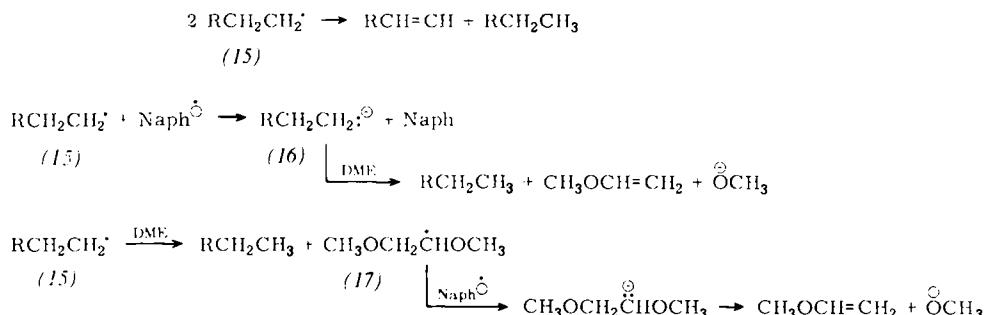


Die Vorstellung, daß bei der Birch-Reduktion ein Radikal-Anion als Zwischenstufe auftritt, ist gut fundiert^[32]. Ein Beispiel dafür ist die Reduktion von Anisol (14).



4. Radikal-Anionen der aromatischen Kohlenwasserstoffe

Seit über hundert Jahren ist bekannt, daß Aromaten mit Alkalimetallen reagieren können. Die erste richtige Beschreibung dieser Reaktion, wenn auch nicht in der heutigen Terminologie, stammt von Schlenk^[34]. In den letzten Jahren wurden Bildung und Reaktionen dieser Addukte über radikal-anionische Zwischenstufen erklärt.

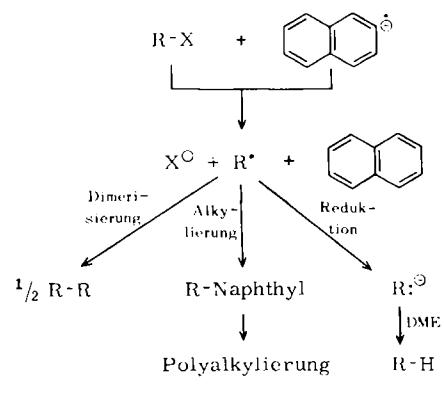


[29] D. A. Dadley u. A. G. Evans, J. Chem. Soc. B 1968, 107.

[30] W. Schlenk u. E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 463, 83 (1928).

[31] A. J. Birch, Quart. Rev. Chem. Soc. 4, 69 (1950).

Naphthalin bildet mit Natrium ein Salz, das Substitutions-, Gleichgewichts- und Redoxreaktionen geben kann. Diese Prozesse laufen häufig gleichzeitig ab. So erhält man aus Naphthalinnatrium und Alkylhalogeniden in 1,2-Dimethoxyäthan (DME) Produkte von Redox-,^[35, 36] Alkylierungs-,^[37, 38] und Dimerisierungsreaktionen^[35] (s. Schema 3 und 5).



Schema 3.

Die Reduktionsprodukte (R-H) der Alkylhalogenide entstehen dabei durch Disproportionierung oder durch aufeinanderfolgende Elektronen-Transfer-Reaktionen. Die Reaktion des Naphthalinnatriums mit n-Propyl- und n-Pentylhalogeniden^[35] führt wie mit anderen Halogeniden^[36] zu recht unterschiedlichen Ausbeuten an Oxidations- und Reduktionsprodukten (Tabelle 5).

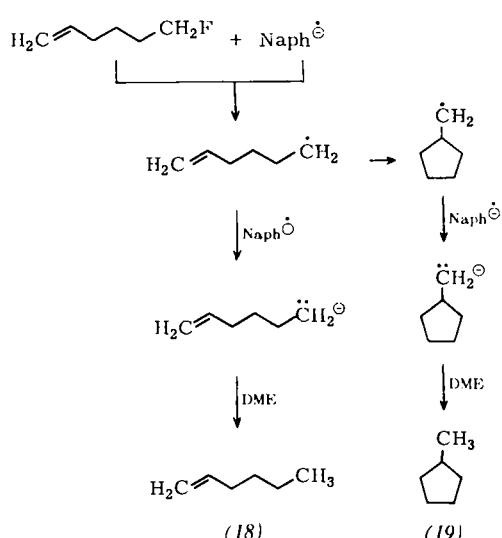
Tabelle 5. Ausbeuten an aliphatischen Kohlenwasserstoffen bei der Reaktion von Naphthalinnatrium mit $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{X}$ [35].

| X | R | $\text{R}(\text{CH}_2)_4\text{R}$ | Ausb. (%) an RCH_2CH_3 | $\text{RCH}=\text{CH}_2$ |
|----|------------------------------|-----------------------------------|---|--------------------------|
| Cl | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2$ | 0 | 44 | 0 |
| Br | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2$ | 5.0 | 29 | 0 |
| J | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2$ | 56 | 17 | 3.7 |
| J | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4$ | 50 | 22 | 6 |

Offensichtlich kann nur ein Teil der Reduktionsprodukte durch Disproportionierung des Radikals (15) erklärt werden; daher sind zwei Alternativen [über das Anion (16) bzw. das Radikal (17)] vorgeschlagen worden^[35].

[32] Mechanistische Untersuchungen siehe z. B.: A. P. Krapbo u. A. A. Bothner-By, J. Amer. Chem. Soc. 81, 3658 (1959); A. J. Birch u. D. Nasipuri, Tetrahedron 6, 148 (1958); W. Huchel, B. Graf u. D. Munk, Liebigs Ann. Chem. 614, 47 (1958); J. F. Eastham u. D. R. Larkin, J. Amer. Chem. Soc. 81, 3652 (1959).

Untersuchungen am 5-Hexenylfluorid trugen zur Entscheidung zwischen diesen Vorstellungen bei. Garst fand, daß bei der Reduktion von 5-Hexenylfluorid mit Naphthalinnatrium 1-Hexen (18) und Methylcyclopentan (19) entstehen, und schlägt den in Schema 4 gezeigten Reaktionsverlauf vor^[36b].



Schema 4.

Mit überschüssigem Naphthalinnatrium liegt das Verhältnis 1-Hexen: Methylcyclopentan bei 40:1; es sinkt nie unter 2:1. Demnach ist der Reaktionsverlauf über (17) weniger wahrscheinlich als der über (16), da diese Radikale bekanntlich wesentlich schneller cyclisieren als ein Wasserstoffatom übertragen wird^[36a, 39].

[33] I. K. Brown, D. R. Burnham u. N. A. Rogers, *Tetrahedron Lett.* 1966, 2621.

[34] Zuerst mitgeteilt von W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael u. A. Thal, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 47, 473 (1914); spätere wichtige Arbeiten: R. Willstätter, F. Seitz u. E. Bumm, *ibid.* 61, 871 (1928); W. Schlenk u. E. Bergmann, *Liebigs Ann. Chem.* 463, 1 (1928); 464, 1 (1928).

[35] G. D. Sargent, J. N. Cron u. S. Bank, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 5363 (1966).

[36] a) J. F. Garst, P. W. Ayers u. R. C. Lamb, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 4260 (1966); b) Preprints, Meeting Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem. 13, D65 (1968); c) J. F. Garst u. F. E. Barton, *Tetrahedron Lett.* 1969, 587.

[37] D. Lipkin, F. R. Galiano u. R. W. Jordan, *Chem. Ind. (London)* 1963, 1957; D. Lipkin, G. J. Divis u. R. W. Jordan, Preprints Meeting Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem. 13, D61 (1968).

[38] N. D. Scott u. J. F. Walker, US-Pat. 2150039 (1939).

[39] R. C. Lamb, P. W. Ayers u. M. K. Toney, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 3483 (1963).

[40] J. A. Kerr u. A. F. Trotman-Dickenson, *Progr. Reaction Kinetics* 1, 105 (1961); A. F. Trotman-Dickenson, *Annu. Rep. Chem. Soc.* 55, 41 (1958).

[41] Die stillschweigende, aber notwendige Annahme, daß sich beide Radikale gleich schnell bilden, wird durch Daten gestützt, aus denen sich eine Diffusionskontrolle der Reaktion beider Halogenide mit Naphthalinnatrium ableiten läßt; D. J. Morantz u. E. Warhurst, *Trans. Faraday Soc.* 51, 1375 (1955).

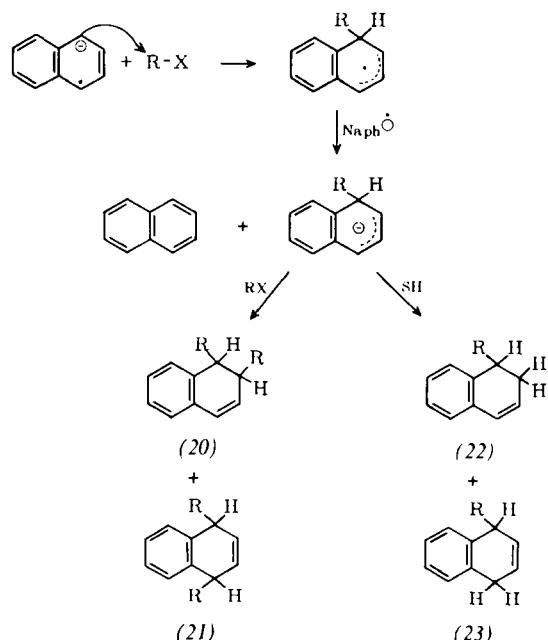
[42] Die nucleophilen Verdrängungsreaktionen an n-Propylverbindungen sind mindestens zehnmal schneller als an Isopropylverbindungen; A. Streitwieser jr.: *Solvolytic Displacement Reactions*. McGraw-Hill, New York 1962, S. 11ff; *Chem. Rev.* 56, 571 (1956).

[43] Bei Verwendung harter Basen als Nucleophile tritt die konkurrierende E2-Eliminierung bei Isopropylhalogeniden stärker als bei Propylhalogeniden hervor; siehe z. B. M. L. Dahr, E. D. Hughes, C. K. Ingold u. S. Masterman, *J. Chem. Soc.* 1948, 2055.

Die Dimerisierung der Alkylgruppe kann offensichtlich entweder durch Kupplung zweier Radikale oder durch eine Verdrängungsreaktion herbeigeführt werden. Um die Herkunft des Dimeren festzustellen, wurde ein Gemisch aus n-Propyljodid und Isopropyljodid mit Naphthalinnatrium behandelt. Dabei entstehen die Hexane in statistischer Verteilung^[35]. Dieses Ergebnis steht mit einer Kupplung, aber nicht mit einer Verdrängung im Einklang^[40-43].

Ein weiterer interessanter Gesichtspunkt bei der Dimerisierung war die Tatsache, daß die Bildung von Dimeren im wesentlichen auf die Alkyljodide beschränkt bleibt. Da die Alkyljodide sehr schnell reagieren, ist die Konzentration der Radikale anscheinend groß genug, so daß die Dimerisierung mit den anderen Reaktionen konkurriert kann. Fluoride, Chloride und Bromide bilden nur wenig Dimeres; die Anzahl der Reduktionsprodukte steigt (Tabelle 5).

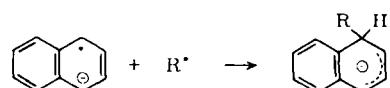
Für die Bildung der Alkylierungsprodukte sind mehrere Mechanismen zur Diskussion gestellt worden. Lipkin schlägt vor, daß zunächst ein nucleophiles Radikal-Anion das Alkylhalogenid in einer S_N2-Reaktion angreift^[37] (Schema 5).



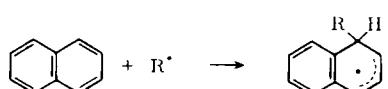
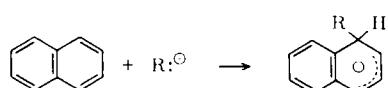
Schema 5. SH = Lösungsmittel.

Dabei entsteht ein Radikal, das zum Carbanion reduziert wird. Dieses Carbanion kann nun ein zweites Molekül Alkylhalogenid angreifen und die Produkte (20) und (21) bilden und/oder ein Proton aus dem Lösungsmittel aufnehmen, wobei (22) und (23) entstehen.

Ein anderer Mechanismus fordert als Anfangsschritt für die Alkylierung eine Vereinigung eines Alkyrradikals mit dem aromatischen Radikal-Anion^[44].



Zwei weitere Vorschläge sehen den Angriff eines Alkylradikals oder Alkylanions an einem Naphthalinmolekül vor^[44,45]. In beiden Fällen werden Zwischenstufen wie bei den anderen möglichen Reaktionswegen gebildet.

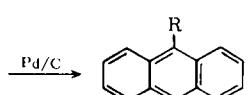
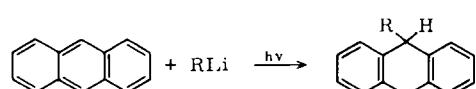


Die vorläufigen Ergebnisse sind am besten mit der Kombination zweier Radikale zu vereinbaren. Drei Beobachtungen stützen diese Vorstellung: 1. Die Ausbeute an Alkylierungsprodukt hängt nicht von der Art des Halogens ab^[46]. 2. Aus Tabelle 6 ist ersichtlich, daß die Ausbeute an Alkylierungsprodukt in der Reihe tertiäres, sekundäres, primäres Alkyhalogenid abfällt^[44]. Beide Beobachtungen sprechen gegen eine Verdrängungsreaktion (S_N2).

Tabelle 6. Produktverteilung bei der Reaktion von Naphthalinnatrium mit Alkyliodiden RJ [44].

| Produkte | rel. Ausb. (%) aus | | | |
|---|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|--|
| | (CH ₃) ₃ CJ | n-C ₅ H ₁₁ J | sek.-C ₅ H ₁₁ J | tert.-C ₅ H ₁₁ J |
| Gesamt-Alphenen | 89 | 65 | 52 | 39 |
| davon R-R | 72 | 46 | 22 | 3 |
| R-H | 17 | 16 | 17 | 22 |
| Alken | | 3 | 13 | 14 |
| Gesamt-Alkylierungsprodukte | 11 | 35 | 48 | 61 |
| Alphenen/Alkylierungsprod. | 8.1 | 1.9 | 1.1 | 0.64 |
| Dialkylierungsprod./Monoalkylierungsprod. | 0 | 2.5 | 0.72 | 0 |

Außerdem ist das Alkylierungsprodukt überschüssigem Naphthalin gegenüber vollkommen stabil^[44]. Daher dürfte ein Mechanismus, bei dem Naphthalin entweder mit einem Alkylradikal oder einem Alkylcarbanion koppelt, nicht entscheidend für die Reaktionsprodukte sein.



Diese Beobachtung ist besonders im Hinblick auf die Ergebnisse der Reaktion von Alkyllithium mit Anthracen von Interesse. In einem analogen System wie bei der Reaktion von Naphthalinnatrium mit Alkyhalogeniden wird Anthracen in einer photolytisch katalysierten Umsetzung von Alkyllithium-Verbindungen alkyliert^[47] (siehe Tabelle 7).

Tabelle 7. Reaktion von Alkyllithium RLi mit Anthracen [a].

| Lösungsmittel | R | Ausb. (%) an R-Anthracen | Ausb. (%) an 9,10-Dihydroanthracen |
|---------------|---------------------------------|--------------------------|------------------------------------|
| Äthyläther | CH ₃ | 0 | 0 |
| THF | CH ₃ | 0 | 37 |
| THF | C ₂ H ₅ | 74 | 0 |
| THF | n-C ₄ H ₉ | 66 | 0 |

[a] Der Verbleib eines Teils der Äthylgruppen ist nicht geklärt. Angaben über Dimerenbildung fehlen.

Die Ergebnisse deuten nicht darauf hin, daß das Radikal-Anion des Anthracens durch die Alkyllithium-Verbindung angegriffen wird. Für ein Radikal-Anion des 9-Butylanthracens gibt das ESR-Spektrum keinen Hinweis (das Radikal-Anion des Anthracens kann nachgewiesen werden). Bringt man weiterhin unabhängig dargestelltes Anthracenlithium mit n-Butyllithium zur Reaktion, dann findet man nur wenig Alkylierung, sondern hauptsächlich Bildung von 9,10-Dihydroanthracen. Das Dihydroanthracen entsteht wahrscheinlich aus dem Dianion, das unter diesen Bedingungen eher als unter normalen Alkylierungsbedingungen vorliegen dürfte.

Die Photolyse von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von n-Butyllithium zeigt, daß ihre Reaktivität in der Reihe Anthracen, Phenanthren, Naphthalin, Biphenyl abnimmt^[47]. Das könnte darauf beruhen, daß das zur Katalyse benutzte UV-Licht unterschiedlich absorbiert wird oder daß ihre Elektronenaffinität verschieden groß ist^[48].

Es wäre nun naheliegend, die Reaktion dahingehend zu erklären, daß kurz ein Radikal-Anion auftritt, das durch Elektronen-Transfer vom Alkyllithium zum Anthracen in einem Lösungsmittelkäfig erzeugt wird, und beide Spezies anschließend zusammenbrechen. Dieser Reaktionsablauf würde zwar mit dem am besten fundierten Mechanismus für die Reaktion von Naphthalinnatrium mit Alkyhalogeniden in Einklang stehen, dürfte aber im Hinblick auf die Ergebnisse anderer photonucleophiler aromatischer Substitutionsreaktionen wie Hydroxylierung^[49,50], Aminierung^[50,51], Cyanierung^[52], Halogenierung^[53] und Alkoxylierung^[54] aber doch nicht

[44] G. D. Sargent u. G. A. Lux, J. Amer. Chem. Soc. 90, 7160 (1968).

[45] G. J. Hoijink, Chemie-Ing.-Techn. 35, 333 (1963).

[46] J. F. Garst, J. T. Barbas u. F. E. Barton II, J. Amer. Chem. Soc. 90, 7159 (1968).

[47] H. J. S. Winkler, R. Bollinger u. H. Winkler, J. Org. Chem. 32, 1700 (1967).

[48] H. J. S. Winkler u. H. Winkler, J. Org. Chem. 32, 1965 (1967).

[49] E. Havinga, R. O. de Jongh u. W. Dorst, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 75, 378 (1956).

[50] E. Havinga, Pure Appl. Chem. 16, 137 (1968); E. Havinga u. R. O. de Jongh, Bull. Soc. Chim. belges 71, 803 (1962); R. O. de Jongh u. E. Havinga, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 87, 1318 (1968); S. de Vries u. E. Havinga, ibid. 84, 601 (1965).

[51] A. Van Vliet, M. E. Kronenberg u. E. Havinga, Tetrahedron Lett. 1966, 5957; M. E. Kronenberg, A. van der Heyden u. E. Havinga, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 85, 56 (1966); 86, 254 (1967); R. M. Johnson u. C. W. Rees, J. Chem. Soc. B 1967, 15; J. A. Barltrop, J. N. Bunce u. A. Thomson, ibid. C 1967, 1142.

[52] R. L. Letsinger u. J. H. McCain, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2884 (1966).

[53] M. D. Johnson, J. Chem. Soc. 1965, 805; R. L. Letsinger u. G. G. Wubbels, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5041 (1966).

[54] J. T. Pinhey u. R. D. G. Rigby, Tetrahedron Lett. 1969, 1271.

wahrscheinlich sein. Es hat den Anschein, als ob diese Reaktion über eine Anregung des Aromaten in den S_1 -Zustand und anschließende Kupplung mit dem Nucleophil verläuft und nicht über einen Elektronen-Transfer^[55].

Ein weiterer Prozeß, bei dem ein Reaktionsverlauf über ein Radikal-Anion nachgewiesen werden konnte, ist die Reaktion von Naphthalinnatrium mit Alkyltoluolsulfonaten^[56], die in guten Ausbeuten zu den Alkoholen führt (Tabelle 8).

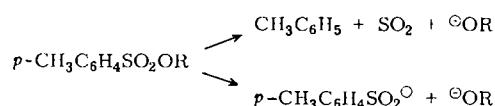


Tabelle 8. Spaltung von Toluolsulfonaten $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OR}$ mit Naphthalinnatrium zu Alkoholen ROH [57].

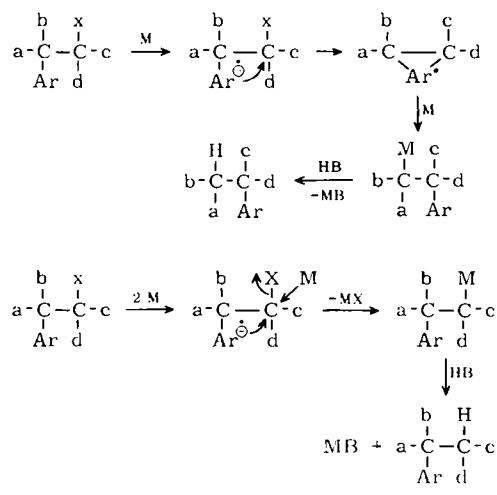
| R | ROH, Ausb. (%) |
|----------------------------------|----------------|
| Cyclohexyl | 100 |
| Cyclopentyl | 98 |
| <i>cis</i> -4-Cyclooctenyl | 98 |
| Methyl | 98 |
| <i>trans</i> -2-Phenylcyclohexyl | 93 |
| Cholesteryl | 95 |
| Phenyl | 99 |
| Stearyl | 99 |
| Neopentyl | 85 |

Dabei können auch andere Radikal-Anionen eingesetzt werden. So scheint Phenanthrennatrium recht geeignet zu sein, während Anthracennatrium wesentlich langsamer reagiert und schlechtere Ausbeuten gibt (aus Cyclohexyltoluolsulfonat z. B. nur ca. 50% Alkohol). Natrium-diphenylketyl reduziert die Sulfonate nicht, obwohl das Reduktionspotential von Benzophenon ($-E_{1/2} = 1.22 \text{ V}$)^[58] dem des Anthracens ($-E_{1/2} = 1.46 \text{ V}$)^[59] vergleichbar ist. Die Reduktion der Toluolsulfonate durch Natrium im Ammoniak^[60] und durch Natriumamalgam in Äthanol^[61] liefert ebenfalls Alkohole. Auch hier ist ein Reaktionsverlauf über ein Radikal-Anion denkbar.

Phenyl-Radikal-Anionen als Substituenten zeigen nur einen geringen Nachbargruppeneffekt. Man kann sich vorstellen, daß ein Phenyl-Radikal-Anion entweder direkt an der Reaktion teilnimmt oder einen Elektronen-Transfer ermöglicht (Schema 6, oben bzw. unten)^[62].

- [55] *F. Pietra*, Quart. Rev. Chem. Soc. 23, 504 (1969).
- [56] *W. D. Closson, S. Ji u. S. Schulenberg*, J. Amer. Chem. Soc. 92, 650 (1970).
- [57] *W. D. Closson, P. Wriede u. S. Bank*, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1581 (1966).
- [58] *C. A. Streuli u. W. D. Cooke*, Anal. Chem. 26, 963 (1954).
- [59] *I. Bergman*, Trans. Faraday Soc. 50, 829 (1954).
- [60] *D. B. Denney u. B. Goldstein*, J. Org. Chem. 21, 479 (1956).
- [61] *F. Freudenberg u. F. Brauna*, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 3233 (1922).
- [62] *D. J. Cram u. C. K. Dalton*, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1268 (1963).
- [63] Zusammenfassung s. *D. J. Cram* in *M. S. Newman*: Steric Effects in Organic Chemistry. McGraw-Hill, New York 1956, S. 283.
- [64] *H. E. Zimmerman u. F. Smentowski*, J. Amer. Chem. Soc. 79, 5455 (1957).
- [65] *G. Stork u. J. Tsuji*, J. Amer. Chem. Soc. 83, 2783 (1961).

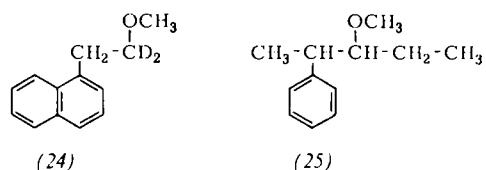
Cram fand^[62], daß *threo*-2-Phenyl-3-pentyl-methansulfonat bei der Behandlung mit Kalium in DME 94% 2-Phenylpentan und (durch Phenylwanderung) 6% 3-Phenylpentan liefert. *threo*-3-Phenyl-2-pentyl-methansulfonat gibt mit Natrium in flüssigem Ammoniak 75% 3-Phenylpentan und (durch Phenylwanderung) 3% 2-Phenylpentan. Eine Umlagerung könnte zwar auch



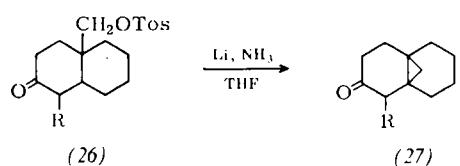
Schema 6.

durch die Wanderung der Phenylgruppe zu einem Kohlenstoff-Radikal oder zu einer Organometall-Verbindung zustandekommen, aber die Teilnahme eines Radikal-Anions scheint doch näher zu liegen, da eine 1,2-Wanderung der Phenylgruppe zu einem Kohlenstoff-Radikal^[63] oder zu einem an ein Metall gebundenen Kohlenstoffatom^[64] nur in Systemen stattfindet, die sich von den hier besprochenen sehr stark unterscheiden.

Die Reduktion von 1,1-Dideuterio-1-methoxy-2-(1-naphthyl)äthan (24) mit Kalium scheint zu bestätigen, daß ein Elektronen-Transfer als Nachbargruppeneffekt auftritt. Die Reduktion vollzieht sich *leicht* und ohne Umlagerung. *threo*-2-Phenyl-3-methoxypentan (25) wird dagegen außerordentlich langsam reduziert. Diese Versuche zeigen, daß die Naphthylgruppe bei der Reduktion vorhanden sein muß und daher eine Nachbargruppeneinwirkung über einen Elektronen-Transfer naheliegt.

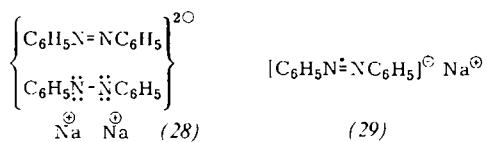


Die Umwandlung von (26) in (27)^[65] ist ein weiteres Beispiel für eine Reaktion, bei der ein Radikal-Anion als Nachbargruppe gedient haben könnte.



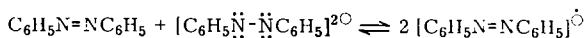
5. Radikal-Anionen von Azoverbindungen

Schon Schlenk wies ein 1 : 1-Addukt von Natrium und Azobenzol nach^[66], formulierte das Produkt jedoch wie (28) und nicht als Radikal-Anion (29).



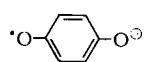
Aus Arbeiten, die zeigen, daß die „Di-Grignard“-Verbindung des Hydrazobenzols leicht Benzoin reduziert und daß Azobenzol viele Organometall-Verbindungen oxidiert^[67], kann geschlossen werden, daß Radikal-Anionen als Zwischenstufe auftreten. So wird Azobenzol durch Phenyllithium oder Phenylmagnesiumbromid zu einem Salz des Hydrazobenzols reduziert; beide Organometall-Verbindungen gehen dabei in Biphenyl über^[68]. Gilman und Adams^[69] zeigten, daß das Biphenyl nicht über die Zwischenstufe eines Triphenylhydrazin-Anions entsteht.

Wittig^[70] beschreibt das kristalline Salz eines Radikal-Anions, das er durch Reaktion von Azobenzol mit dem Lithiumsalz des Azobenzols erhielt. Allerdings weiß man heute, daß das Gleichgewicht weit zur linken Seite hin verschoben ist.



6. Dione und Trione

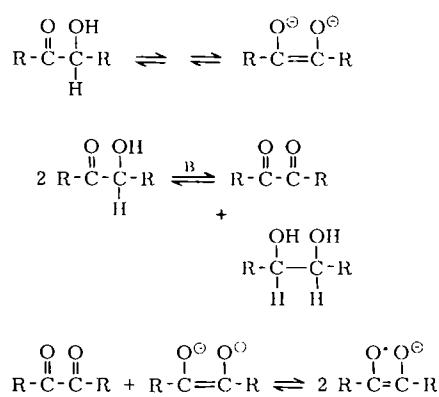
Die Chemie der Radikal-Anionen von Ketylen (30) und Benzosemichinon (31) ist hinreichend bekannt.



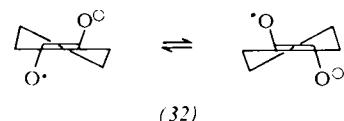
Ketyle treten als Zwischenstufe bei der Pinakol-Reduktion auf. Semichinone sind besonders als Elektronenträger in bestimmten biologischen Systemen wichtig. Über die Reaktionen der Semidione und der Semitrione ist weniger bekannt.

Die Radikal-Anionen der Dione werden durch elektrolytische Reduktion oder durch die Reaktion geeigneter α -Hydroxyketone mit überschüssigem Kalium-tert.-butanolat in DMSO erhalten^[71]. Diese Radikal-Anionen

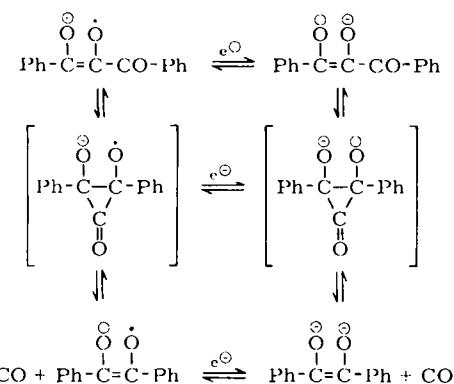
sind sehr stabil, selbst dann noch, wenn R eine Alkylgruppe oder Wasserstoff ist.



Die Untersuchungen an Semidionen bewegten sich hauptsächlich auf dem Gebiet der Konformationsanalyse. Russell untersuchte z. B. die Semidione von Cycloalkanen^[72]. Der Einfluß der Temperatur auf die Population der (stabileren) äquatorialen und der axialen Konformation bei Methylcyclohexan-semidionen ließ Enthalpiedifferenzen von 0.7 und 1.4 ($\Delta S = 0$) für die Substituenten an C-3 und C-4. Die beiden Halbesselkonformationen des Cyclohexan-semidions (32) gehen mit einer Aktivierungsenthalpie von 4.0 kcal/mol und mit einer Aktivierungsentropie von +1 cal grad⁻¹ mol⁻¹ ineinander über.



Semitrione werden durch polarographische oder elektrolytische Reduktion erhalten. Bei der Reduktion von Triketonen treten oft Umlagerungen ein. So spaltet das 1,3-Diphenyl-1,2,3-propantrion Kohlenmonoxid ab und geht in das Semidion über, das mit dem Dianion im Gleichgewicht steht. Den wahrscheinlichen Reaktionsablauf zeigt Schema 7^[73].



Schema 7.

[66] W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael u. A. Thal, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47, 473 (1914).

[67] W. E. Bachman, J. Amer. Chem. Soc. 53, 2758 (1931).

[68] H. Gilman u. J. C. Bailie, J. Org. Chem. 2, 84 (1937), und dort zit. Lit.

[69] H. Gilman u. C. E. Adams, J. Amer. Chem. Soc. 48, 2004 (1926).

[70] G. Wittig, Angew. Chem. 53, 241 (1940).

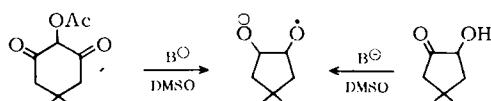
[71] Eingehende Übersicht s. G. A. Russell in E. T. Kaiser u. L. Kevan: Semidione Radical Anions. Interscience, New York 1968, S. 87ff.

[72] G. A. Russell, A. R. Underwood u. D. C. Lini, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6636 (1967).

[73] G. A. Russell u. S. A. Weiner, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6623 (1967).

Der vorgeschlagene Reaktionsweg wird dadurch gestützt, daß eine ^{14}C -Markierung von C-1 und C-3 kein radioaktives Kohlenmonoxid liefert^[74].

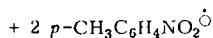
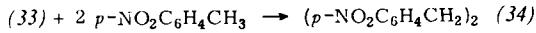
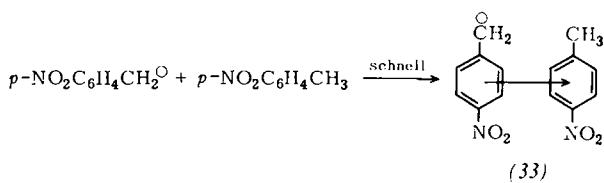
In mindestens einem Fall tritt eine Ringverengung auf^[73]. Bei der Reaktion von 2-Acetoxy-5,5-dimethylcyclohexan-1,3-dion und von 4,4-Dimethyl-2-hydroxycyclopentanon mit Kalium-tert.-butanolat in DMSO läßt sich das gleiche ESR-Spektrum aufnehmen. Es ist ein Fünf-Linien-Spektrum mit einer Kopplungskonstanten $a_{\text{H}} = 12.8$ Gauß, das mit der Annahme von vier gleichwertigen Wasserstoffatomen in Einklang steht.



7. Andere Reaktionen der Nitroverbindungen

In Abschnitt 2 wurde erwähnt, daß Nitroverbindungen gute Elektronenacceptoren sind. Außer Substitutionsreaktionen sind andere Reaktionen bekannt, die über ein reaktives Radikal-Anion verlaufen. So wurden die Umsetzungen von *o*- und *p*-Nitrotoluol mit Basen und die dabei entstehenden Disproportionierungsprodukte von einer Reihe früherer Autoren untersucht^[75].

Neuere Arbeiten zeigen, daß *p*-Nitrotoluol bei der Behandlung mit Kalium-tert.-butanolat in tert.-Butanol oder DMSO in Abwesenheit von Sauerstoff in das Radikal-Anion übergeht^[76, 77]. Die Reaktion verläuft spontan und ist auf die Reduktion des ursprünglichen Nitrotoluols durch die Ionisationsprodukte des Nitrotoluols zurückzuführen.



Neben dem *p*-Nitrotoluol-Radikal-Anion liefert die spontane Disproportionierung von *p*-Nitrotoluol in

Tabelle 9. Spontane Dimerisierung von *p*-Nitrotoluol in tert.-Butanol/Kalium-tert.-butanolat bei 25°C.

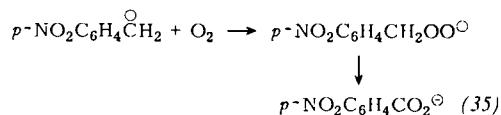
| Reaktionszeit (min) | (34), Ausb. (%) | <i>p</i> -Nitrotoluol, zurückgewonnen (%) | Benzolunlösliches (%) |
|---------------------|-----------------|---|-----------------------|
| 5 | 21 | 69 | 0 |
| 10 | 37 | 56 | 0.4 |
| 20 | 41 | 51 | 1.5 |
| 30 | 47 | [a] | |
| 60 | 57 | [a] | |

[a] Nicht gemessen.

basischem tert.-Butanol in Abwesenheit von Sauerstoff *p,p'*-Dinitrobibenzyl (34) und unlösliche Produkte (Tabelle 9)^[77].

In einer Mischung aus 80% DMSO und 20% tert.-Butanol erhält man aus *p*-Nitrotoluol jedoch zusätzlich *p,p'*-Dinitrostilben und dessen Radikal-Anion. Das Stilben stammt aus der Bibenzylverbindung. Seine Bildung ist hier anscheinend möglich, weil *p,p'*-Dinitrobibenzyl in DMSO löslich ist, in tert.-Butanol dagegen nicht.

In Gegenwart von Sauerstoff liefert die Reaktion von *p*-Nitrotoluol mit Kalium-tert.-butanolat in tert.-Butanol *p,p'*-Dinitrobibenzyl und zusätzlich *p*-Nitrobenzoat (35)^[78]. Dabei kann molekularer Sauerstoff die Rolle des nicht ionisierten *p*-Nitrotoluols als Elektronen-acceptor übernehmen. Daneben überführt er das Radikal-Anion des *p*-Nitrotoluols in *p*-Nitrotoluol, so daß der Sauerstoff letzten Endes die Ausbeute an Dimerem steigert. Die *p*-Nitrobenzoesäure bildet sich in einer Konkurrenzreaktion, deren Geschwindigkeit vom Sauerstoffdruck abhängig ist.



Da molekularer Sauerstoff mit Alkyradikalen und Radikalen, wie sie beim *p*-Nitrotoluol auftreten, sehr schnell reagiert, kann man ausschließen, daß *p*-Nitrobenzylradikale unter diesen Bedingungen dimerisieren.

Ähnlich verhalten sich die aliphatischen Polynitroverbindungen. Aus Tri- und Tetranitromethan entstehen durch Elektronen-Transfer von einer Reihe von Carbanionen instabile Radikal-Anionen, die anschließend eine Nitrogruppe abspalten^[79]. Aus Triniromethan bildet sich dann $[(\text{NO}_2)_2\text{CH}]^{2\ominus}$ und aus Tetranitromethan $[(\text{NO}_2)_3\text{C}]^{2\ominus}$. Die Behandlung des verwandten 1,1,1-Trinitroäthans mit Butylthiolat und dem 2-Nitropropyl-Anion führt zum Dimeren des Anions in 71- bzw. 87-proz. Ausbeute^[80].

[74] J. D. Roberts, D. R. Smith u. C. C. Lee, J. Amer. Chem. Soc. 73, 618 (1951).

[75] W. H. Perkin, J. Chem. Soc. 37, 546 (1880); H. Klinger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16, 941 (1883); F. Bender u. G. Schultz, ibid. 19, 3234 (1886); O. Fischer u. E. Hepp, ibid. 26, 2231 (1893); A. G. Green, J. Chem. Soc. 85, 1424 (1904); A. G. Green, F. Marsden u. F. Scholefield, ibid. 85, 1432 (1904); A. G. Green, A. H. Davis u. R. S. Horsfall, ibid. 91, 2076 (1907); A. J. Plisov, Ukr. Khim. Zh. 4, 241 (1929); A. E. Porai-Koshitz, Anilinokrasochnava Prom. 4, 261 (1934); Chem. Abstr. 23, 139 (1935); H. O. House, Org. Synth. Coll. Vol. 4, 367 (1963); F. W. Bergstrom, I. M. Granara u. V. Erikson, J. Org. Chem. 7, 98 (1942); W. Bradley u. R. Robinson, J. Chem. Soc. I, 35, 1254 (1932); H. Klinger u. R. Pitschke, Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 2551 (1885); R. Scholl, Monatsh. Chem. 34, 1011 (1913).

[76] G. A. Russell u. E. G. Janzen, J. Amer. Chem. Soc. 84, 4153 (1962); G. A. Russell, E. G. Janzen u. E. T. Strom, ibid. 84, 4155 (1962).

[77] G. A. Russell u. E. J. Janzen, J. Amer. Chem. Soc. 89, 300 (1967).

[78] G. A. Russell, H. J. Moye, E. G. Janzen, S. Mak u. E. R. Talaty, J. Org. Chem. 32, 137 (1967); G. A. Russell u. E. J. Janzen, J. Amer. Chem. Soc. 89, 300 (1967); G. A. Russell u. E. J. Williams, ibid. 86, 2354 (1964).

[79] C. Lagercrantz u. M. Yland, Acta Chem. Scand. 16, 1807 (1962); C. Lagercrantz, ibid. 18, 382, 1384 (1964).

[80] L. Zeldrin u. H. Shechter, J. Amer. Chem. Soc. 79, 4708 (1957).

Man kennt heute zahlreiche, überaus unterschiedliche Reaktionen, die über Radikal-Anionen verlaufen. Eine erschöpfende Übersicht konnte in diesem Aufsatz nicht gegeben werden. Wahrscheinlich werden zukünftige Untersuchungen weitere Beispiele für die Beteiligung von Radikal-Anionen erkennen lassen.

Der Autor dankt den Professoren W. G. Lloyd, J. W. Reasoner und R. D. Farina für ihre Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts.

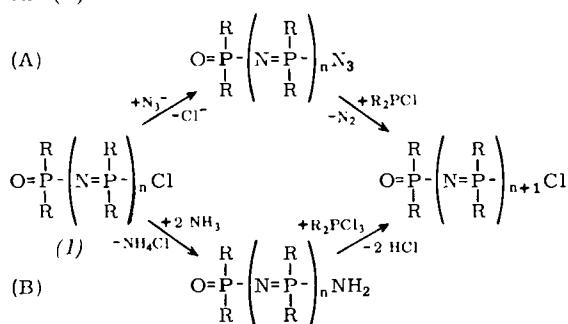
Eingegangen am 19. Mai 1970
Übersetzt von Dipl.-Chem. Bernd Riberi, Aachen (A 803)

ZUSCHRIFTEN

Cycloisomerisierung von Tetraphosphor-nitridoxid-Derivaten: Oktaphenyl-oxatriazatetra-P^V-phosphocinium-Salze^[1]

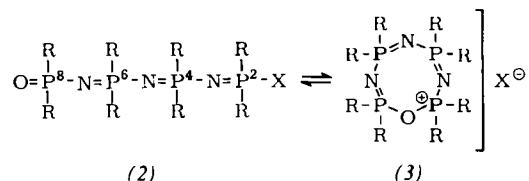
Von Alfred Schmidpeter und Karl Stoll^[*]

Für den Aufbau und die schrittweise Verlängerung der Kette eines Phosphornitrid-oxidchlorids (1) bieten sich die Wege (A) und (B) an:



Der Versuch, die Alternative (A) für den Fall $n = 0$ (R hier und in den weiteren Beispielen = C_6H_5) zu verwirklichen^[2], ergab statt (1), $n = 1$, als Hauptprodukt eine Verbindung, die in ihrer Zusammensetzung (1), $n = 3$, entspricht und auch als solche gekennzeichnet wurde^[2]. Inzwischen haben wir (1), $n = 1$, auf anderem Wege darstellen können und damit die Alternative (B) probiert, überraschenderweise aber auch hier im zweiten Schritt ein Produkt erhalten, das nach Analyse und Eigenschaften mit dem von Paciorek^[2] beschriebenen übereinstimmt. Es ist durch einen sehr hohen Schmelzpunkt und geringe Löslichkeit in unpolaren Solventien ausgezeichnet.

und gerechtfertigterweise annimmt, daß mit $n = 3$, d. h. im Fall des achtgliedrigen Rings (3), $X = Cl$, die cyclische Form besonders stabil wird.



Das ^{31}P -NMR-Spektrum von $(R_2P)_4N_3OCl$ weist nur zwei intensitätsgleiche Signale auf und bestätigt damit eine hohe Symmetrie, der nur die cyclische Form gerecht wird. Der ionische Aufbau geht überdies daraus hervor, daß das Chlor (mit $NaB(C_6H_5)_4$, $(C_6H_5N)_2AgClO_4$, $AgSbF_6$) durch ein anderes Anion ersetzt^[3] oder (mit $SbCl_3$) in ein Chloroanion einbezogen werden kann, ohne daß sich am IR- und ^{31}P -NMR-Spektrum des restlichen Moleküls, d. h. eben des Kations etwas ändert (vgl. Tabelle).

Dagegen ersetzen stärkere Nucleophile das Chlorid-Ion unter gleichzeitiger Öffnung des Rings; mit Ammoniak, Mono- und Dimethylamin entstehen Verbindungen (2), $X = NH_2$, $NHCH_3$ bzw. $N(CH_3)_2$, die im Vergleich zu (3) niedrig schmelzen und auch in Benzol leicht löslich sind. Ihr ^{31}P -NMR-Spektrum weist für jedes der vier Phosphoratome ein in seiner Verschiebung von X abhängiges Signal auf; die Verschiebungssumme ist mit -27 ± 1.7 ppm erheblich höher als beim Ring (rund -75 ppm). Auch das Azid und Phenoxid^[2] liegen offenbar kovalent als (2), $X = N_3$, OC_6H_5 , vor. Hydrolyse von (3), $X = Cl$, führt zu (2), $X = OH$.

Tabelle. Chemische Verschiebungen $\delta^{31}P \cdot 10^6$ der Oktaphenyl-tetraphosphornitridoxid-Derivate.

| | X | Fp (°C) | $P^2 + P^8$ | $P^4 + P^6$ | Lösungsmittel | | |
|-----|----------------------------------|--------------------------|----------------|----------------|---------------|---------------|------------|
| (3) | Cl | 339-340 (338-345 [2]) | -25.7 | -11.5 | CH_2Cl_2 | | |
| (3) | BPh ₄ | 202-204 | -25.4 | -11.6 | CH_2Cl_2 | | |
| (3) | ClO ₄ | 303-305 | -25.7 | -11.3 | CH_2Cl_2 | | |
| (3) | SbF ₆ | 285-290 | -25.0 | -10.4 | CH_3NO_2 | | |
| (3) | SbCl ₆ | 308-313 | -27.6 | -13.1 | $C_2H_2Cl_4$ | | |
| (2) | NH ₂ | 77-83 | P^2 -15.2 | P^4 -10.4 | P^6 -1.0 | P^8 +1.3 | CH_2Cl_2 |
| (2) | NHCH ₃ | 171-175 | -19.5 | -9.7 | +0.2 | +2.0 | CH_2Cl_2 |
| (2) | N(CH ₃) ₂ | 130-136 | -22.5 | -6.5 | +0.2 | CH_2Cl_2 | |

Positiv angegebene Verschiebungen liegen gegenüber H_3PO_4 bei höherem Feld.

Die auffallende Begünstigung der P_4 -Kette beim Aufbau nach (A) und (B) sowie die für eine Verbindung (1) ungewöhnliche Eigenschaften des Produkts finden eine Erklärung, wenn man die Möglichkeit cyclischer, ionischer Isomerer in Betracht zieht

Das Kation in (3) ist der erste Vertreter ($n = 3$) einer mit den Cyclophosphazenen isosteren Reihe $[(R_2P)_{n+1}N_nO]^+$. Ein Sechsring-Phosphornitridoxid-Kation wurde als intermediäres Reaktionsprodukt schon früher formuliert^[8].