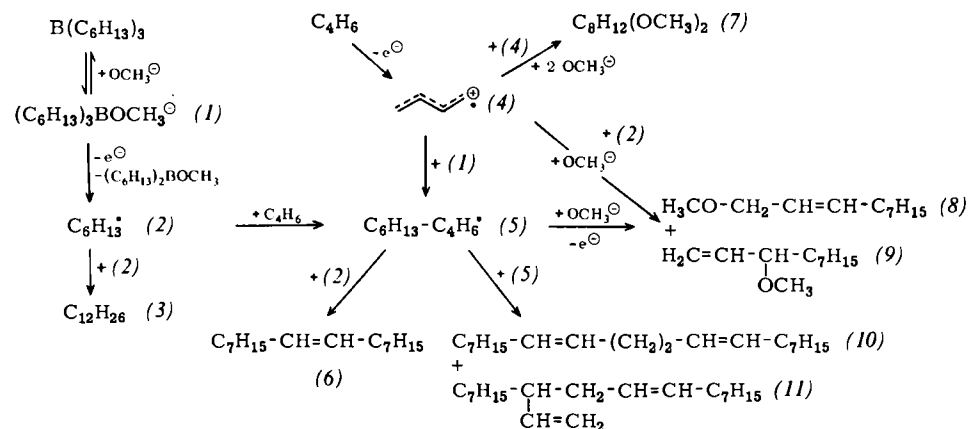


*Spiro[inden-1,7'-norcaradien] ⇌ Spiro[2,4,6-cycloheptatrien-1,1'-inden] (2a) ⇌ (2b)*

6.6 g Diazoinden (1) in 300 ml wasserfreiem Benzol werden bei 18–20°C in einer Umwälzapparatur aus Quarz 20 Std. mit einem 150-Watt-Hg-Hochdruckbrenner bestrahlt. In diesem Zeitraum werden 60% der berechneten Menge N<sub>2</sub> entwickelt. Das Benzol wird im Vakuum abgedampft und der Rückstand in Petroläther (Kp=40–60°C)

Olefinen<sup>[5]</sup> konnten wir, ausgehend von Trihexylboran, den Hexylrest anodisch an Butadien addieren.

Eine 10<sup>-2</sup> M Lösung von in situ dargestelltem Trihexylboran zeigt voltammetrisch im Elektrolyten 0.3 mol/l NaClO<sub>4</sub>/0.5 mol/l NaOCH<sub>3</sub>/Methanol an einer Graphitscheibe als Anode<sup>[6]</sup> die Stufenpotentiale E<sub>p</sub>(1)= -0.04 V und E<sub>p</sub>(2)= +0.3 V (gegen Ag/AgCl). Durch Vergleich der entsprechenden Ströme i<sub>p</sub>(1) und i<sub>p</sub>(2) mit dem einer wäßri-



an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Woelm, basisch, Aktiv.-Stufe III) chromatographiert. (1) und (2a) ⇌ (2b) werden nahezu gleichzeitig zuerst eluiert [Gesamtmenge 5.0 g, NMR-spektroskopisch ermittelte Zusammensetzung: 2.6 g (1) und 2.4 g (2a) ⇌ (2b) (45% Ausbeute, bez. auf umgesetztes (1))]. Fraktionen mit mehr als 40% (2a) ⇌ (2b) werden vereinigt, das Lösungsmittel wird abgedampft und der Rückstand aus n-Pentan umkristallisiert: 1.2 g farblose Kristalle vom Fp=76–78°C (nach mehrfachem Umkristallisieren aus n-Pentan). 0.7 g (1) konnten zurückgewonnen werden. IR (in CCl<sub>4</sub> bzw. CS<sub>2</sub>): 3080, 3055, 3030 (m), 1615 (sch), 1471, 1460 (m), 1090, 1028, 1008 (sch), 940 (m), 765, 742, 725 (s) cm<sup>-1</sup>. UV/VIS (in n-Heptan): 303 (3.568), 290 (3.668), 257 (4.118) nm (log ε). Molekulargewicht: 192 (massenspektrometrisch bestimmt).

Eingegangen am 30. August 1971 [Z 520]

[1] W. von E. Doering u. C. H. DePuy, J. Amer. Chem. Soc. 75, 5955 (1963).

[2] H. Staudinger u. O. Kupfer, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 2197 (1911).

[3] T. Weil u. M. Cais, J. Org. Chem. 28, 2472 (1963).

[4] H. Dürr u. H. Kober, Angew. Chem. 83, 362 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 342 (1971).

[5] H. Günther u. H. Görlitz, Tetrahedron 25, 4467 (1969).

[6] D. Schönleber, Chem. Ber. 102, 1789 (1969).

## Anodische Oxidation von Trihexyl-methoxyborat in Gegenwart von Butadien<sup>[1][\*\*]</sup>

Von Hans Schäfer und Dietrich Koch<sup>[\*]</sup>

Alkylgruppen in Boraten lassen sich mit Ag(I)<sup>[2]</sup> dimerisieren oder mit aktiven Anoden zu Alkylmetall-Verbindungen<sup>[4]</sup> umsetzen; Arylgruppen in Boraten können elektrochemisch dimerisiert werden<sup>[3]</sup>. Im Rahmen unserer Untersuchungen zur anodischen Bifunktionalisierung von

gen K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>-Lösung läßt sich beiden Oxidationsstufen jeweils ein Einelektronen-Übergang zuordnen.

Die präparative Elektrolyse von 50 mmol hydroboriertem 1-Hexen und 80 mmol NaOCH<sub>3</sub> in Methanol liefert in einer Zelle ohne Diaphragma an einer Graphitanode bei einem Anodenpotential von ≤ +0.5 V (gegen Ag/AgCl) und einer Stromdichte von 25 mA/cm<sup>2</sup> bei -5°C in 25% Stromausbeute (48%, bezogen auf umgesetztes Boran) Dodecan (3). Unter gleichen Reaktionsbedingungen entstehen bei -20°C in Gegenwart von 0.63 mol/l Butadien in 41% Ausbeute (bez. auf umgesetztes Boran) die Produkte: 9%<sup>[7]</sup> Dodecan (3), 18% 8-Hexadecen (6), 23% 1-Methoxy-2-decen (8), 20% 3-Methoxy-1-decen (9), 16% 8,12-Eikosadien (10) und 13% 8-Vinyl-10-octadecen (11); gleichzeitig werden in 17% Stromausbeute drei isomere Dimethoxyoctadiene (7), Dimere des Butadiens<sup>[8]</sup>, gebildet.

Als Arbeitshypothese nehmen wir an, daß Trihexyl-methoxyborat (1) – vermutlich auch Dihexylborat – bzw. Butadien nebeneinander zum Hexylradikal (2) bzw. Butadien-Radikalkation (4) oxidiert werden, deren Dimerisierung (3) bzw. (7) und deren gemischte Kupplung (8) und (9) ergibt. Die Produkte (6), (10) und (11) bzw. (8) und (9) könnten durch Addition von (2) an Butadien und anschließende Kupplung bzw. Oxidation des Primäradduk-

[1] Anodische Oxidation organischer Verbindungen, 8. Mitteilung. – 7. Mitteilung: H. Schäfer u. E. Steckhan, Tetrahedron Lett. 1970, 3835.

[2] H. C. Brown u. C. H. Snyder, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1002 (1961).

[3] D. H. Geske, J. Phys. Chem. 66, 1743 (1962); W. R. Turner u. P. J. Elving, Anal. Chem. 37, 207 (1965).

[4] K. Ziegler u. O. Steudel, Liebigs Ann. Chem. 652, 1 (1962).

[5] H. Schäfer, Chem.-Ing.-Techn. 42, 164 (1970).

[6] Platin ist wegen starker Passivierung als Anodenmaterial ungeeignet.

[7] Relative Ausbeute; alle Produkte wurden durch IR-, NMR-, Massenspektrum und C,H-Analyse oder durch gaschromatographischen Vergleich mit authentischen Verbindungen identifiziert.

[8] H. Schäfer u. E. Steckhan, Angew. Chem. 81, 532 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 518 (1969).

[9] H. Schäfer u. H. Küntzel, Tetrahedron Lett. 1970, 3333.

[\*] Doz. Dr. H. Schäfer und Dipl.-Chem. D. Koch  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Windausweg 2

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

tes (5) entstehen. Daneben ist die Bildung von (6) sowie (8)–(11) durch elektrophilen Angriff von (4) an (1) denkbar.

Die Elektrolyse von Alkylboraten in Gegenwart von Olefinen verdient Interesse als Methode zur Alkylierung von Olefinen. Sie ergänzt hierbei die anodische Grignard-Addition<sup>[9]</sup>, da man von alternativen Vorstufen ausgeht und protonische Solventien benutzen kann. Wegen der geringeren Anionenreaktivität der Borate sollte die Verwendung von Boranen oder Olefinen mit Substituenten wie Halogen, NO<sub>2</sub>, COOR oder SO<sub>2</sub>R möglich sein.

Eingegangen am 27. August 1971 [Z 519]

## Über die Reaktion von Phenylradikalen mit Methanol

Von Eckehard König, Hans Musso und Uwe-I. Záhorszky<sup>[\*]</sup>

Bisher hat man angenommen, daß Phenylradikale bei Alkoholen H-Atome nur aus der  $\alpha$ -C—H-Bindung entreißen, da die O—H-Bindung mindestens um 10 kcal fester sei<sup>[1,2]</sup>, obwohl Bartlett und Nozaki<sup>[3]</sup> aus der Produktanalyse bei der Zersetzung des Dibenzoylperoxids in Äthanol auf eine geringfügige Bildung von Alkoxyradikalen geschlossen haben und die Untersuchung von Melander<sup>[1]</sup> diese Frage innerhalb von 10% offen läßt. Um den Reduktionsmechanismus von Diazoniumsalzen mit komplexen Hydriden<sup>[4–6]</sup> aufzuklären, mußten wir wissen, in welchem Mengenverhältnis Phenylradikale Wasserstoff aus der C—H- und der O—H-Bindung des Methanols abstrahieren. Deshalb wurden Nitrosoacetanilid, Phenylazotriphenylmethan und Dibenzoylperoxid in verschieden deuteriertem Methanol unter weitgehendem Sauerstoffausschluß zersetzt. Die Ausbeuten an Benzol wurden gaschromatographisch ( $\pm 2\%$ ) und die Deuterierungsgrade massenspektrometrisch ( $\pm 0.3\%$ ) bestimmt.

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Phenylradikale verschiedener Herkunft in CH<sub>3</sub>OD Benzol mit ca. 1%, in CD<sub>3</sub>OH Benzol mit ca. 50% und in CD<sub>3</sub>OD Benzol mit ca. 80% Deuterium liefern, wobei der Deuterierungsgrad mit steigender Verdünnung zunimmt<sup>[7]</sup>.

Tabelle. (Ausbeuten) und Deuterierungsgrade des Benzols (beide Angaben in Prozent).

Radikal-Quelle	Konz. (mol/l)	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> OD	CD <sub>3</sub> OH	CD <sub>3</sub> OD
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —N—COCH <sub>3</sub>   NO	0.9	(53)	(45)	(15)	(7)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —N=N—C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0.12	(68)	(60)	(32)	(24)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0.45	(32)	(30)	(25)	(22)
		0.0	0.7	48	86

Unter Berücksichtigung der Ausbeuten und Isotopeneffekte ( $k_{C-H}/k_{C-D}=6-8$ ,  $k_{O-H}/k_{O-D}=5-8$ )<sup>[8]</sup> berechneten wir das Verhältnis, in welchem die Phenylradikale H-Atome aus der CH<sub>3</sub>- und der OH-Gruppe abstrahieren. Es beträgt 9:1, d.h., eine C—H-Bindung reagiert nur dreimal rascher als die O—H-Bindung. Nach den Bindungsenergien (C—H 95.5, O—H 103.6 kcal/mol<sup>[9]</sup>; 92 bzw. 102 kcal/mol<sup>[10]</sup>) hätte man eine wesentlich geringere Abspaltung

aus der OH-Gruppe erwartet. Offensichtlich wird in den Übergangszuständen der beiden konkurrierenden Reaktionen nur ein Bruchteil der Differenz aus den Bindungsenergien wirksam. Phenylradikale reagieren in Lösung also spezifischer mit Methanol als Methylradikale in der Gasphase ( $k_{C-H}/k_{O-H}=1.2$ )<sup>[10]</sup>.

Eingegangen am 1. September 1971 [Z 521a]

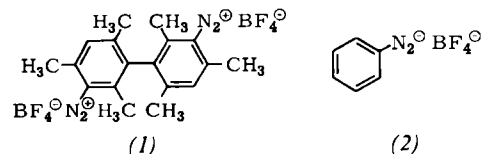
- [1] L. Melander: Isotope Effects on Reaction Rates. Ronald Press, New York 1960, S. 105; Ark. Kemi 3, 525 (1951); C. Walling: Free Radicals in Solution. Wiley, New York 1957, S. 480.
- [2] D. F. DeTar u. M. N. Turetzky, J. Amer. Chem. Soc. 77, 1745 (1955).
- [3] P. D. Bartlett u. K. Nozaki, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2299 (1947).
- [4] M. Bloch, H. Musso u. U. I. Záhorszky, Angew. Chem. 81, 392 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 370 (1969).
- [5] E. König, H. Musso u. U. I. Záhorszky, Angew. Chem. 84, 33 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 1 (1972).
- [6] Siehe auch J. B. Hendrickson, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1251 (1961); A. Rieker, P. Niederer u. D. Leibfritz, Tetrahedron Lett. 1969, 4287; C. E. McKenna u. T. G. Traylor, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2313 (1971).
- [7] Die etwas unterschiedlichen Deuterierungsgrade beruhen erstens auf z. T. unterschiedlichen Konzentrationen, zweitens auf etwas verschiedenen H- und H<sub>2</sub>O-Gehalten der eingesetzten Proben (Deuterierung: CH<sub>3</sub>OD 99%, CD<sub>3</sub>OH 98%, CD<sub>3</sub>OD 99%) und außerdem auf den Unterschieden in den komplizierten Zerfallsmechanismen, die auch für die Unterschiede in den Ausbeuten verantwortlich sind.
- [8] Aus der Zersetzung des Nitroacetanilids und Phenylazonium-tetrafluorborates [5] ermittelt. Diese Werte müssen noch auf anderem Wege genauer bestimmt werden.
- [9] Aus der Gasphasenreaktion mit Jod: F. R. Cruickshank u. S. W. Benson, J. Phys. Chem. 73, 733 (1969).
- [10] P. Gray, A. A. Herold u. A. Jones, Chem. Rev. 71, 247 (1971).

## Phenyldiimin bei der Reduktion von Diazoniumsalzen mit Natriumtetrahydridoborat

Von Eckehard König, Hans Musso und Uwe-I. Záhorszky<sup>[\*]</sup>

Bei der Reduktion von diazotiertem Diamino-bimesityl (1) mit NaBH<sub>4</sub> in Methanol zu Bimesityl konnte gezeigt werden, daß der im Produkt eingebaute Wasserstoff zur Hauptsache nicht aus dem Hydrid, sondern aus der OH-Gruppe und zum geringen Teil aus der CH<sub>3</sub>-Gruppe des Lösungsmittels stammt. Daraus kann man entnehmen, daß Hydrid-Ionen am endständigen Stickstoff der Diazo-Gruppe angreifen, wie es für viele Nucleophile (CN<sup>−</sup>, N<sub>3</sub><sup>−</sup>, OH<sup>−</sup> u. a.) bekannt ist, und ein Phenyldiimin als instabiles Zwischenprodukt dieser Reduktion auftritt<sup>[1]</sup>.

Da inzwischen dieser Mechanismus auch von anderen Seiten untersucht und z. T. unterschiedlich diskutiert wurde<sup>[2–4]</sup>, seien hier Versuche angegeben, die am einfachsten Beispiel die Anwesenheit von Phenyldiimin belegen sollen.



Zersetzt man Phenyldiazonium-tetrafluoroborat (2) in Methanol mit Kupferpulver bei 0°C, so entsteht Benzol in 62% Ausbeute. In CH<sub>3</sub>OD enthält das Benzol 1.6%, in CD<sub>3</sub>OH 54% und in CD<sub>3</sub>OD 81% Deuterium (Tab.). Diese Werte sind für freie Phenylradikale charakteristisch<sup>[5]</sup>; es ist berechnet worden, daß die Radikale Was-

[\*] Dipl.-Chem. E. König, Prof. Dr. H. Musso und Dr. U. I. Záhorszky  
Institut für Organische Chemie der Universität  
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

[\*] Dipl.-Chem. E. König, Prof. Dr. H. Musso und Dr. U. I. Záhorszky  
Institut für Organische Chemie der Universität  
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee