

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^[9], 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, NO₂, COOR oder SO₂R 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^[*]

Bisher hat man angenommen, daß Phenylradikale bei Alkoholen H-Atome nur aus der α -C—H-Bindung entreißen, da die O—H-Bindung mindestens um 10 kcal fester sei^[1,2], obwohl Bartlett und Nozaki^[3] aus der Produktanalyse bei der Zersetzung des Dibenzoylperoxids in Äthanol auf eine geringfügige Bildung von Alkoxyradikalen geschlossen haben und die Untersuchung von Melander^[11] diese Frage innerhalb von 10% offen läßt. Um den Reduktionsmechanismus von Diazoniumsalzen mit komplexen Hydriden^[4–6] 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 CH₃OD Benzol mit ca. 1%, in CD₃OH Benzol mit ca. 50% und in CD₃OD Benzol mit ca. 80% Deuterium liefern, wobei der Deuterierungsgrad mit steigender Verdünnung zunimmt^[7].

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

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

Unter Berücksichtigung der Ausbeuten und Isotopeneffekte ($k_{C-H}/k_{C-D}=6-8$, $k_{O-H}/k_{O-D}=5-8$)^[8] berechneten wir das Verhältnis, in welchem die Phenylradikale H-Atome aus der CH₃- 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^[9]; 92 bzw. 102 kcal/mol^[10]) 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 ($k_{C-H}/k_{O-H}=1.2$)^[10].

Eingegangen am 1. September 1971 [Z 521a]

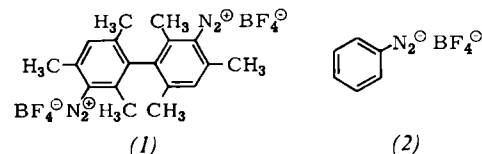
- [1] L. Meleander: Isotope Effects on Reaction Rates. Ronald Press, New York 1960, S. 105; Ark. Kemi 3, 525 (1951); C. Walling: Free Radicals in Solution. Wiley, New York 1957, S. 480.
- [2] D. F. DeTar u. M. N. Turetzky, J. Amer. Chem. Soc. 77, 1745 (1955).
- [3] P. D. Bartlett u. K. Nozaki, J. Amer. 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 H₂O-Gehalten der eingesetzten Proben (Deuterierung: CH₃OD 99%, CD₃OH 98%, CD₃OD 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^[*]

Bei der Reduktion von diazotiertem Diamino-bimesityl (1) mit NaBH₄ 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 CH₃-Gruppe des Lösungsmittels stammt. Daraus kann man entnehmen, daß Hydrid-Ionen am endständigen Stickstoff der Diazo-Gruppe angreifen, wie es für viele Nucleophile (CN⁻, N₃⁻, OH⁻ u. a.) bekannt ist, und ein Phenyldiimin als instabiles Zwischenprodukt dieser Reduktion auftritt^[1].

Da inzwischen dieser Mechanismus auch von anderen Seiten untersucht und z. T. unterschiedlich diskutiert wurde^[2–4], 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 CH₃OD enthält das Benzol 1.6%, in CD₃OH 54% und in CD₃OD 81% Deuterium (Tab.). Diese Werte sind für freie Phenylradikale charakteristisch^[5]; 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

serstoff zu 90% aus der CH₃- und zu 10% aus der OH-Gruppe entnehmen^[5]. In Abwesenheit von Kupferpulver ist das Diazoniumsalz unter diesen Bedingungen stabil; in 2 Std. entstehen weniger als 0.3% Benzol.

Reduziert man (2) mit NaBD₄ in Methanol bei 0°C, so werden bei einer Benzolabbeute von 48% nur ca. 1% Deuterium eingebaut, in CH₃OD aber 60%, in CD₃OH 26% und in CD₃OD 88%. Zersetzt man das Kaliumsalz der Phenylazocarbonsäure (3) analog in CH₃OD, CD₃OH und CD₃OD, so enthält das Benzol 40, 14 bzw. 94% Deuterium (Tab.).

CD₃OH: 14%, in CD₃OD: 88%) kommt dem des aus derselben Reaktionslösung erhaltenen Benzols nahe (Tab.). Das gleiche gilt auch für die Zersetzung des Salzes (3) in deuteriertem Methanol (Biphenyl: 17, 12 bzw. 40% d₁). Damit ist wohl eindeutig nachgewiesen, daß beim Zerfall des Phenylidimins die Hauptmenge des Biphenyls durch radikalische Substitution des gerade gebildeten Benzols entsteht und nicht durch die Kombination von zwei Phenylradikalen.

Die Benzolabbeuten wurden gaschromatographisch (±2%), die Deuterierungsgrade massenspektrometrisch

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

	Konz. (mol/l)	CH ₃ OH	CH ₃ OD	CD ₃ OH	CD ₃ OD
C ₆ H ₅ -N=N ⁺ BF ₄ ⁻ + Cu		(62)	(57)	(15)	(8)
	0.6	0.0	1.6	54	81
	1.0		1.6	53	
C ₆ H ₅ -N=N ⁺ BF ₄ ⁻ + NaBD ₄		(48)	(33)	(45)	(28)
	0.6	0.7	60	26	88
	1.0	1.3	67	20	
C ₆ H ₅ -N=N-CO ₂ K (3)		(28)	(23)	(32)	(25)
	0.27	0.0	28	17	94
	0.82		40	14	

Nach Arbeiten von Bunnnett^[6], Kosower^[7], Hoffmann^[8] und Heesing^[9] ist beim Zerfall des Salzes (3), seiner Ester und anderer Derivate das Auftreten von Phenylidimin gesichert. Die Werte für den Zerfall von (3) stimmen mit denen für die Reduktion von (2) etwa überein, unterscheiden sich aber stark von den Werten für Reaktionen, die über Phenylradikale verlaufen. Damit ist gezeigt, daß bei der Reduktion von Diazoniumsalzen mit NaBH₄ ein Zwischenprodukt auftritt, das mit Methanol wie Phenylidimin reagiert. Inzwischen konnten auch die für Phenylidimin charakteristischen UV-Maxima in der Reaktionslösung nachgewiesen werden^[3].

Die Deuterierungsgrade in der 2. und 3. Zeile der Tabelle geben ebenfalls Hinweise auf das weitere Schicksal des Phenylidimins. 20–30% zerfallen in freie Phenylradikale, die Wasserstoff aus der CH₃- und der OH-Gruppe des Methanols (9:1) abstrahieren. 65–80% des Phenylidimins müßten als Phenylianion das saure Proton aus der OH-Gruppe übernehmen. Dieses Verhältnis (20–30%/65–80%) trifft jedoch nur zu, wenn man für beide Wege etwa gleiche Isotopeneffekte annimmt. Die voranstehende Arbeit^[5] zeigt, daß dieses Verhältnis durch die geringe OH-Abstraktion der freien Phenylradikale nicht wesentlich verfälscht wird.

Wie bei der Bildung von Phenylradikalen nimmt auch beim Phenylidiminzerfall der Deuterierungsgrad des Benzols bei H-Abstraktion aus der CH₃-Gruppe des Methanols mit steigender Verdünnung zu. Im Gegensatz dazu steigt beim Phenylidiminzerfall der Deuterierungsgrad des Benzols mit steigender Konzentration, wenn das O—H-Proton eingebaut wird. Das kann zwei Ursachen haben. Entweder steigt die Konzentration des Diiminanions mit der Konzentration, oder es gibt noch einen dritten Zerfallsweg, z. B. über dimere Assoziate des Phenylidimins, wie sie Kosower in Acetonitril^[7] und Heesing in saurer Lösung^[9] für die Bildung von Hydrazobenzol diskutierten.

Bei der Reduktion des Diazoniumsalzes (2) mit NaBD₄ in Methanol treten als Nebenprodukte Biphenyl (2–4%), Hydrazobenzol, Azobenzol und Phenylazid auf. Der Deuteriumgehalt des Biphenyls (in CH₃OD: 56%, in

(±0.3%) bestimmt. Das eingesetzte Methanol war mindestens zu 98% deuteriert, die Salze wurden bei Raumtemperatur im Hochvakuum ca. 1–2 Std. getrocknet und enthalten sicher noch Wasserspuren, die nicht bestimmt wurden.

Eingegangen am 1. September 1971 [Z 521 b]

- [1] M. Bloch, H. Musso u. U. I. Záhorszky, *Angew. Chem.* 81, 392 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 370 (1969).
- [2] A. Rieker, P. Niederer u. D. Leibfritz, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4287.
- [3] C. E. McKenna u. T. G. Traylor, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 2313 (1971).
- [4] T. Severin, R. Schmitz, J. Loske u. J. Hufnagel, *Chem. Ber.* 102, 4152 (1969).
- [5] E. König, H. Musso u. U. I. Záhorszky, *Angew. Chem.* 84, 33 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, Nr. 1 (1972).
- [6] J. F. Bunnnett u. H. Takayama, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 5173 (1968).
- [7] P. C. Huang u. E. M. Kosower, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 2354, 2362 (1968); E. M. Kosower, P. C. Huang u. T. Tsuji, *ibid.* 91, 2325 (1969).
- [8] R. W. Hoffmann u. G. Guhn, *Chem. Ber.* 100, 1474 (1967).
- [9] A. Heesing u. B. U. Kaiser, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2845; 1971, 1307.

Thiolactame aus cyclischen Nitronen und Schwefelkohlenstoff

Von David St. Clair Black und Keith G. Watson^[*]

Wir fanden, daß die cyclischen Aldonitrone (1a)–(1c)^[1] beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff unter Rückfluß in die Thiolactame (3a)–(3c) übergehen. Die Umlagerung verläuft quantitativ (spektroskopisch geprüft); die reinen Thiolactame können leicht in hohen Ausbeuten isoliert werden. Wesentlich für den Verlauf der Reaktion ist vermutlich die Abspaltung von Kohlenoxidsulfid aus den Zwischenstufen (2), die als Produkte der Cycloaddition von Schwefelkohlenstoff an die Nitrone (1) erwartet werden. Bei einer ähnlichen Reaktion^[2] wird

[*] Dr. D. St. C. Black und K. G. Watson
Department of Chemistry, Monash University
Clayton, Victoria, 3168 (Australien)