

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 Anionreaktivität der Borate sollte die Verwendung von Boranen oder Olefinen mit Substituenten wie Halogen,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{COOR}$  oder  $\text{SO}_2\text{R}$  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 entziehen, 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 verschiedenen 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  $\text{CH}_3\text{OD}$  Benzol mit ca. 1%, in  $\text{CD}_3\text{OH}$  Benzol mit ca. 50% und in  $\text{CD}_3\text{OD}$  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)	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{OD}$	$\text{CD}_3\text{OH}$	$\text{CD}_3\text{OD}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—N—COCH}_3$		(53)	(45)	(15)	(7)
NO	0.9	0.0	0.6	52	79
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—N=N—C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	0.12	(68)	(60)	(32)	(24)
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2$	0.45	0.0	0.4	45	74
		(32)	(30)	(25)	(22)
		0.0	0.7	48	86

Unter Berücksichtigung der Ausbeuten und Isotopeneffekte ( $k_{\text{C—H}}/k_{\text{C—D}} = 6–8$ ,  $k_{\text{O—H}}/k_{\text{O—D}} = 5–8$ )<sup>[8]</sup> berechneten wir das Verhältnis, in welchem die Phenylradikale H-Atome aus der  $\text{CH}_3$ - 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 ( $k_{\text{C—H}}/k_{\text{O—H}} = 1.2$ )<sup>[10]</sup>.

Eingegangen am 1. September 1971 [Z 521a]

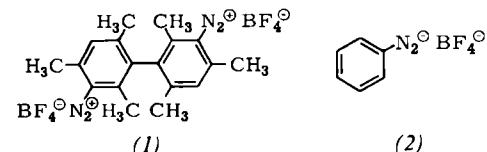
- [1] L. Melander: Isotope Effects on Reaction Rates. Ronald Press, New York 1960, S. 105; Ark. Kemi 3, 525 (1951); C. Walling: Free Radicals in Solution. Wiley, New York 1957, S. 480.
- [2] D. F. DeTar u. M. N. Turetzky, J. Amer. Chem. Soc. 77, 1745 (1955).
- [3] P. D. Bartlett u. K. Nozaki, J. Amer. 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. Taylor, 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  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalten der eingesetzten Proben (Deuterierung:  $\text{CH}_3\text{OD}$  99%,  $\text{CD}_3\text{OH}$  98%,  $\text{CD}_3\text{OD}$  99%) und außerdem auf den Unterschieden in den komplizierteren Zerfallsmechanismen, die auch für die Unterschiede in den Ausbeuten verantwortlich sind.
- [8] Aus der Zersetzung des Nitrocoacettanilids und Phenylazonium-tetrafluoroborates [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 diaziertem Diamino-bimesityl (1) mit  $\text{NaBH}_4$  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  $\text{CH}_3$ -Gruppe des Lösungsmittels stammt. Daraus kann man entnehmen, daß Hydrid-Ionen am endständigen Stickstoff der Diazogruppe angreifen, wie es für viele Nucleophile ( $\text{CN}^\ominus$ ,  $\text{N}_3^\ominus$ ,  $\text{OH}^\ominus$  u. a.) bekannt ist, und ein Phenyldiimin als instabiles Zwischenprodukt dieser Reduktion auftritt<sup>[11]</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 Phenylazonium-tetrafluoroborat (2) in Methanol mit Kupferpulver bei 0°C, so entsteht Benzol in 62% Ausbeute. In  $\text{CH}_3\text{OD}$  enthält das Benzol 1.6%, in  $\text{CD}_3\text{OH}$  54% und in  $\text{CD}_3\text{OD}$  81% Deuterium (Tab.). Diese Werte sind für freie Phenylradikale charakteristisch<sup>[12]</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