

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^[1] 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 521 a]

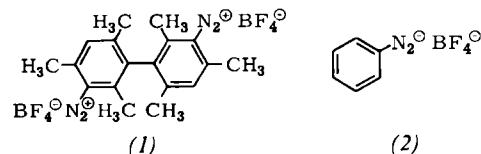
- [1] L. Melander: Isotope Effects on Reaction Rates. Ronald Press, New York 1960, S. 105; Ark. Kemi 3, 525 (1951); C. Walling: Free Radicals in Solution. Wiley, New York 1957, S. 480.
- [2] D. F. DeTar u. M. N. Turetzky, J. Amer. Chem. Soc. 77, 1745 (1955).
- [3] P. D. Bartlett u. K. Nozaki, J. Amer. 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 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