

Hans F. Ebel und Burkhard O. Wagner¹⁾

Ionisation von Organomagnesium-Verbindungen, III²⁾

UV-Spektroskopischer Nachweis des carbanionoiden Charakters in Äther gelöster benzylischer Organomagnesium-Verbindungen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 17. September 1970)

Die UV-Absorptionen von Phenyl-, Benzyl- und verwandten Organomagnesium-Verbindungen **1–7** in Diäthyläther werden gemessen und störungstheoretisch diskutiert. Die Banden der benzylartigen Magnesiumverbindungen nehmen eine mittlere Lage zwischen den Banden der zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe und der durch die Alkalimetall-Derivate repräsentierten Carbanionen ein, woraus auf einen beträchtlichen Ionencharakter der Organomagnesium-Verbindungen mit potentieller Ladungsdelokalisation geschlossen wird. Die Mittelstellung zwischen kovalenten und ionischen Strukturen läßt eine starke Beeinflußbarkeit dieser Systeme durch das Lösungsmittel erwarten.

Ionization of Organomagnesium Compounds, III²⁾

U. V. Spectroscopic Demonstration of Carbanionic Character in Ethereal, Benzyl-like Organomagnesium-Compounds

The u. v. absorptions of phenyl-, benzyl-, and related organomagnesium compounds **1–7** in diethylether are measured and discussed on the basis of perturbation theory. The absorption bands of the benzyl-like magnesium compounds are situated midway between those of the corresponding hydrocarbons and carbanions, as represented by the alkali metal compounds. It is concluded that organomagnesium derivatives of systems with potential charge delocalization are distinguished by a remarkable degree of ionic character. Strong solvent effects on these compounds are to be expected.

A. Einleitung

Die im Sichtbaren gelegenen Absorptionen gewisser Organoalkalimetall-Verbindungen erweckten seit der Entdeckung dieser Substanzklasse valenztheoretisches Interesse. Die Bedeutung, die man dem genannten Merkmal zumaß, fand in der Einteilung der Organoalkalimetall-Verbindungen in „farbige“ und „farblose“ ihren Niederschlag. Mit dem Aufkommen verbesserter Methoden³⁾ für die Absorptions-

¹⁾ Zum Teil der Dissertation B. O. Wagner, Univ. Heidelberg 1969, entnommen.

²⁾ Als I. und II. Mitteil. sollen gelten: H. F. Ebel und R. Schneider, *Angew. Chem.* **77**, 914 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 878 (1965); H. F. Ebel, V. Dörr und B. O. Wagner, *Angew. Chem.* **82**, 136 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 163 (1970).

³⁾ G. Wittig und E. Stahnecker, *Liebigs Ann. Chem.* **605**, 69 (1957); I. V. Astafev und A. I. Shatshstein, *Optika Spektroskopiya (USSR) (Engl. Transl.)* **6**, 410 (1959).

messung luft- und feuchtigkeitsempfindlicher organometallischer Lösungen wurde der spektroskopischen Untersuchung derartiger Systeme eine ständig steigende Aufmerksamkeit zugewandt, die in jüngster Zeit zum Nachweis diskreter carbanionischer Solvatationszustände geführt hat⁴⁾. Stets erwiesen sich die Elektronenanregungsspektren als unentbehrliches Mittel zur Aufklärung der Bindungsbeziehung zwischen Metall und organischem Strukturteil, die Farbigkeit zeigte die Gegenwart von Carbanionen an.

An den Organomagnesium-Verbindungen ist diese Entwicklung fast völlig vorbeigegangen. Die Farblosigkeit der Magnesium-Derivate von solchen Resten, die farbige Alkalimetall-Verbindungen liefern, führte allgemein zu der Auffassung, daß Organomagnesium-Verbindungen nicht oder nicht nennenswert zu ionisieren vermöchten. Auch in neueren Besprechungen der Struktur von Grignard-Reagentien⁵⁾ spielen Carbanionen allenfalls eine untergeordnete Rolle. Wir legten uns die Frage vor, ob man bei geeigneten Organomagnesium-Verbindungen nicht doch carbanionische⁶⁾ Eigenschaften spektroskopisch nachweisen und durch Solvation verstärken könnte. Über den ersten Teil der so gestellten Aufgabe wird in dieser Arbeit, über den zweiten in der nachfolgenden⁷⁾ berichtet.

B. Ergebnisse

1. Darstellung

Die in Tab. 1 aufgeführten Organomagnesium-Verbindungen wurden in der üblichen Weise aus den Halogenverbindungen (**1**, **2**) oder aus den Kalium-Verbindungen durch Metall/Metall-Austausch⁸⁾ mit Magnesiumbromid in Diäthyläther (**4**–**7**) hergestellt. Diese letztere Methode liefert reinere Präparate von **4**–**7** als die konventionelle Umsetzung der Halogenverbindungen mit Magnesium, die insbesondere bei Diphenylchloromethan sehr uneinheitlich verläuft⁹⁾. Die **4** entsprechende Kalium-Verbindung wurde aus Methyl- $[\alpha$ -phenyl-isopropyl]-äther durch Spaltung mit Kalium/Natrium-Legierung erhalten¹⁰⁾, die **5**–**7** entsprechenden durch Metallierung der Kohlenwasserstoffe mit äquimolaren Mengen Kalium-tert.-butylalkoholat/Butyl-lithium in Benzol¹¹⁾. Die Kalium-Verbindungen wurden unter Stickstoff abfiltriert, zweimal mit Pentan gewaschen und in Äther aufgenommen. Die orangen bis roten Lösungen oder Suspensionen wurden auf Zusatz von Magnesiumhalogenid mehr oder weniger rasch – unter Ausscheidung von Kaliumhalogenid – entfärbt. Zur Analyse und Messung dienten die überstehenden klaren, nur in höherer Kon-

⁴⁾ T. E. Hogen-Esch und J. Smid, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 669 (1965); **88**, 307 (1966).

⁵⁾ B. J. Wakefield, *Organomet. Chem. Reviews* [Amsterdam] **1**, 131 (1966); G. E. Coates und K. Wade, *Organometallic Compounds*, 3. Aufl., Bd. 1, Methuen, London 1967.

⁶⁾ H. F. Ebel, *Fortschr. chem. Forsch.* **12**, 387 (1969).

⁷⁾ H. F. Ebel und B. O. Wagner, *Chem. Ber.* **104**, 320 (1971), nachstehend.

⁸⁾ Vgl. A. Maercker und J. D. Roberts, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 1742 (1966).

⁹⁾ H. Gilman und E. A. Zoellner, *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 3984 (1930); vgl. auch M. S. Malinovskii und A. A. Yavorovskii, *Ukrainskij chim. Ž.* **21**, 240 (1955), *C. A.* **50**, 9313 (1956), beim Cumyl-System.

¹⁰⁾ K. Ziegler und H. Dislich, *Chem. Ber.* **90**, 1107 (1957).

¹¹⁾ L. Lochmann, J. Pospisil und D. Lim, *Tetrahedron Letters* [London] **1966**, 257; M. Schlosser, *J. organomet. Chem.* **8**, 9 (1967).

zentration schwach gelblichen Lösungen. Dibenzyl-magnesium (**3**) wurde durch Reaktion der Quecksilber-Verbindung mit Magnesiumspänen in Diäthyläther hergestellt¹²⁾.

Tab. 1. Spektraldaten der Organomagnesium-Verbindungen in Diäthyläther bei Raumtemperatur

Nr.	Verbindung	λ_{\max} [nm]	$\tilde{\nu}_{\max} \cdot 10^{-3}$ [cm ⁻¹]	ΔE [eV]	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ [l Mol ⁻¹ cm ⁻¹]	<i>f</i>
1	C ₆ H ₅ -MgBr	248	40.3	5.00	0.142	--
2	C ₆ H ₅ -CH ₂ -MgCl	266	37.6	4.66	1.26	0.33
3 ^{a)}	[C ₆ H ₅ -CH ₂ -] ₂ Mg	277	36.1	4.48	≈ 1.86 ^{b)}	≈ 0.56 ^{b)}
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{MgBr} \end{array}$	291	34.4	4.27	1.12	0.34
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{MgBr} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{H} \end{array}$	298	33.6	4.15	0.97	0.35
6	$\begin{array}{c} \text{MgBr} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	318	31.5	3.90	≈ 0.66 ^{b)}	--
7	C ₆ H ₅ -CH=CH-CH ₂ -MgBr	317	31.6	3.91	1.08	0.31

a) Lösungsmittel THF.

b) Fehler >10%.

Die Analyse der in Äther gelösten Organomagnesium-Verbindungen erfolgte durch Titration der Hydrolyselösungen a) acidimetrisch auf Gesamtbasis, b) komplexometrisch auf Magnesium und c) auf Halogenid nach Volhard. Es wurde angenommen, daß der Gehalt an Gesamtbasis nach Hydrolyse identisch mit dem Gehalt an aktiven C-Mg-Bindungen vor Hydrolyse war.

2. Meßmethode

Die Absorptionsspektren wurden in einer Glasapparatur mit Quarzküvette ähnlich der von *Waack* et al.¹³⁾ beschriebenen gemessen (Abbild. 1). Charakteristisch war die Verwendung eines Quarz-„spacers“, mit dem die effektive optische Schichttiefe der Küvette um einen bestimmten Faktor herabgesetzt werden konnte. Es wurden zwei Küvetten¹⁴⁾ (0.300 auf 0.057 cm, Reduktionsfaktor 5.26; 0.300 auf 0.020 cm, Reduktionsfaktor 15.0) verwendet.

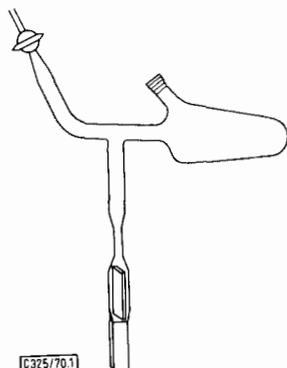
Zur Messung wurde die Apparatur ausgeheizt und mehrmals mit Stickstoff gespült, worauf das absolut wasserfrei gemachte Lösungsmittel mit einer ausgeheizten Pipette einpipettiert und der Tubus (NS 14.5) mit einer „serum cap“¹⁵⁾ verschlossen wurde.

¹²⁾ H. F. Ebel und V. Dörr, unveröffentl.

¹³⁾ R. Waack und M. A. Doran, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1651 (1963).

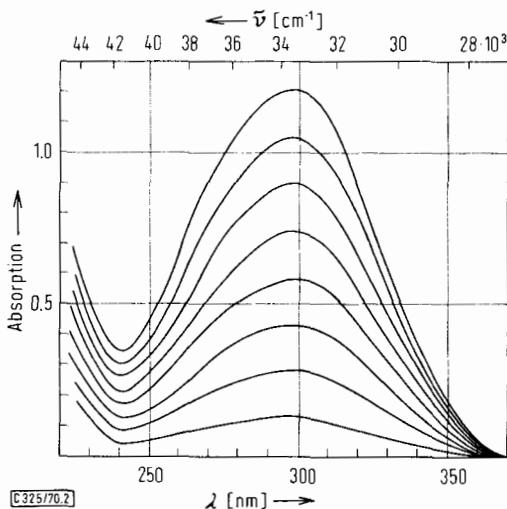
¹⁴⁾ Hellma GmbH, Glastechnische Optische Werkstätten, 748 Müllheim/Baden.

¹⁵⁾ Zu beziehen von Firma Becker Analysentechnik GmbH, 401 Hilden, Fichtestr. 27, Best. Nr. 03.92.702.



Abbild. 1. Glasapparatur mit Quarzküvette und „spacer“ zur Messung der Absorptionsspektren

Mit einer gasdichten Hamilton-Spritze (2.5 ccm), die vorher in einem Glasrohr ausgedämpft und mit Stickstoff gespült worden war¹⁶⁾, wurden die Lösungen der Organometall-Verbindungen bekannter Konzentrationen eingespritzt. Die vorgelegten Lösungsmittel enthielten bis zu $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l an Verunreinigungen (z. B. Restfeuchtigkeit, Sauerstoff), die sich mit den ersten Anteilen der Organometall-Verbindungen umsetzten. Aus dem Verdünnungsverhältnis und dem Anstieg der Absorption pro Einspritzung (unter Vernachlässigung der ersten Anteile) konnte der molare dekadische Extinktionskoeffizient ϵ_{\max} [$l \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$] berechnet werden.



Abbild. 2. Prüfung des Lambert-Beer-Gesetzes und Ermittlung des Extinktionskoeffizienten durch wiederholte Einspritzung gleicher Mengen Stammlösung. Beispiel: Diphénylmethylmagnesiumbromid (5)

¹⁶⁾ U. Schöllkopf in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. XIII/1, S. 17, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1970.

Mit dieser Methode traten Schwankungen in ϵ_{\max} von $\pm 10\%$ auf. Gleichzeitig konnte auf diese Weise das *Lambert-Beer-Gesetz* geprüft werden, das sich in allen Fällen im Rahmen der Meßgenauigkeit als erfüllt erwies. Als Beispiel zeigt Abbild. 2 die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten von Diphenylmethylmagnesiumbromid (5).

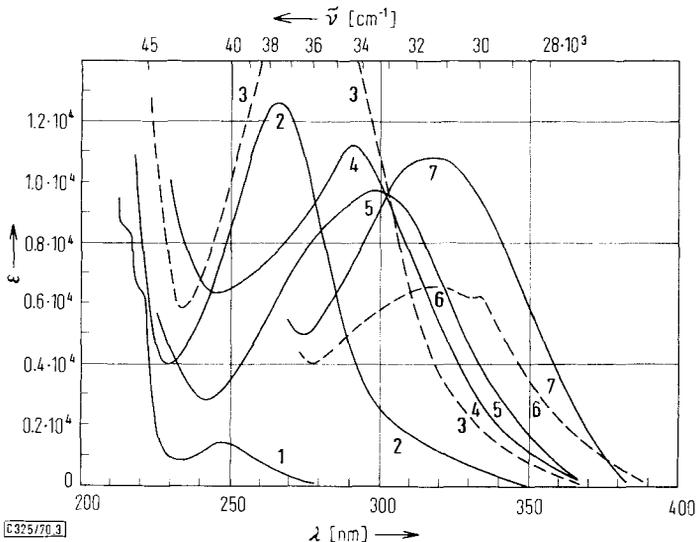
Die Spektren wurden mit einem Leitz-Unicam-Spektralphotometer SP 800 aufgenommen. Dazu wurde die Küvettenapparatur mit Hilfe einer eigens konstruierten Halterung in den Strahlengang gestellt, dieser mit einem Wachstuch abgedeckt und bei roter Raumbeleuchtung das Spektrum (gegen Luft im Vergleichsstrahl) aufgezeichnet.

3. Spektren der Organomagnesium-Verbindungen

Abbild. 3 zeigt die Spektren der untersuchten Verbindungen in Diäthyläther, Tab. 1 ihre wichtigsten Daten. Die Wellenlängen der meist breiten Maxima ließen sich auf ± 2 nm genau ermitteln. Die molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_{\max} wurden aus den analytisch bestimmten Konzentrationen für „RMgX“ oder „R₂Mg“ angegeben (zur Reproduzierbarkeit s. oben). Die integrierten Oszillatorenstärken f wurden nach

$$f = 4.32 \cdot 10^{-9} \int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \cong 4.32 \cdot 10^{-9} \epsilon_{\max} \Delta\tilde{\nu}_{1/2}$$

berechnet¹⁷⁾, worin ϵ_{\max} der molare Extinktionskoeffizient im Maximum und $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ die Halbwertsbreite der Bande in Wellenzahlen (cm^{-1}) ist.



Abbild. 3. Spektren der Organomagnesium-Verbindungen 1–7 in Diäthyläther bei Raumtemperatur. — — — : Ungenauigkeit in $\epsilon > 10\%$

¹⁷⁾ J. N. Murrell, *The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules*, S. 9, Methuen, London und Wiley and Sons, New York, 1963.

hoben als π^* . Die Folge davon ist, daß die Lichtanregung der Organomagnesium-Verbindungen im Vergleich zu den Kohlenwasserstoffen bathochrom verschoben wird; dies wird im Schema durch die gestrichelten Linien angedeutet.

Im freien Carbanion sind die beiden aus der σ_{C-Mg} -Bindung hervorgegangenen Valenzelektronen unter Anhebung der Energie auf C- α übergetreten, dessen Hybridisierung sich nach rein trigonal geändert hat. Das freie 2p-Orbital kann ungehindert mit dem Benzol- π -System in Resonanzwechselwirkung treten. Gegenüber der Organomagnesium-Verbindung ist die Wechselwirkung verstärkt, so daß der π -Term noch mehr gehoben wird. Da π^* nicht um den gleichen Betrag energiereicher wird, liegt die Lichtanregung des Carbanions noch weiter im Langwelligen.

Die induktiven Effekte (insbesondere der Methylgruppen im Cumyl-System) lassen sich weniger gut vorhersagen. Sie sind auch kleiner als die Resonanzeffekte und werden deshalb in den Termschemata der Abbild. 4 nicht berücksichtigt.

Im einzelnen sollen die Spektren nun noch genauer besprochen werden. Wir beginnen die Diskussion mit der Phenyl-Verbindung und kommen dann auf die besonderen Verhältnisse bei den benzyllischen Verbindungen zurück.

2. Phenyl-magnesiumbromid

Das Absorptionsspektrum des Phenyl-magnesiumbromids (1) ähnelt nach der Lage und in gewissem Umfang auch nach der Intensität der längstwelligeren Bande — die demnach im wesentlichen einer $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung zugehören muß — noch demjenigen des Benzols im Bereich der α -Bande. Es fällt lediglich auf, daß deren Schwingungsstruktur verloren gegangen ist. Dies ist verständlich, da der große, in Solvation und Aggregation einbezogene MgBr-Substituent die sechszählige Symmetrie des Benzols aufhebt. Hiermit steht auch der Anstieg des Extinktionskoeffizienten im Maximum, ϵ_{\max} , von 204 bei Benzol¹⁹⁾ auf 1420 in Zusammenhang (Aufhebung des ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ -Übergangsverbots). Die Beteiligung einer $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung²⁰⁾ oder $\sigma_{C-Mg} \rightarrow \pi^*$ -Anregung²¹⁾ sollte nur gering sein. Jedenfalls läßt der Vergleich mit dem Spektrum des Phenyl-lithiums^{20,21)} einen nur geringen Carbanion-Charakter der Magnesium-Verbindung erkennen²²⁾.

3. Benzyl-magnesiumchlorid — Vergleich mit anderen Benzyl-Metallverbindungen

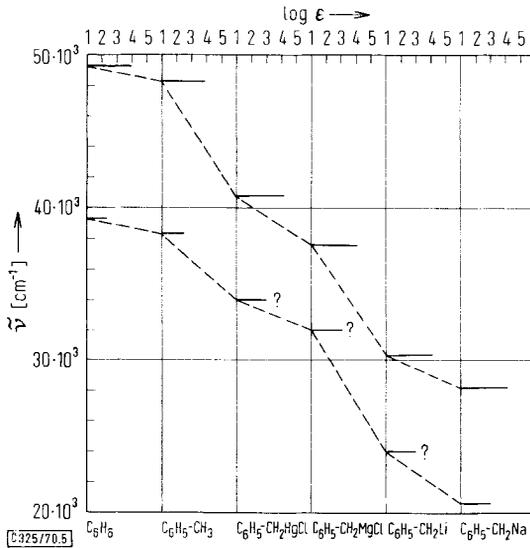
In der Reihe der Benzolsubstituenten $-CH_2M$ ($M = H, HgX, MgX, Li, Na, Cs$) ändert sich der Charakter der C—M-Bindung von kovalent (Toluol, $M = H$, tetraedrisch an C- α) bis ionisch (Benzyl-cäsium, $M = Cs$, trigonal an C- α). Die fortschreitende Polarisation der C—M-Bindung führt zu steigender Mesomeriefähigkeit der Methylengruppe mit dem Benzolring. In der gleichen Reihenfolge wandert das Ab-

¹⁹⁾ L. Doub und J. M. Vandenbelt, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2714 (1947).

²⁰⁾ R. Waack und M. A. Doran, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1651 (1963); J. phys. Chem. **68**, 1148 (1964).

²¹⁾ G. Fraenkel, D. G. Adams und R. R. Dean, J. phys. Chem. **72**, 944 (1968); G. Fraenkel, S. Dayagi und S. Kobayashi, ebenda **72**, 953 (1968).

²²⁾ Zur Theorie der Bindungspolaritäten von C—Alkalimetall- und C—Mg-Bindungen s. H. F. Ebel, Tetrahedron [London] **24**, 459 (1968).



Abbild. 5. Platt-Diagramm von Benzol und benzyliischen Systemen

sorptionsmaximum der starken Bande von 206.5 nm ($M = H$) bis 355 nm ($M = Na$), und für die Alkalimetall-Kationen Natrium und Cäsium erscheint eine flache zweite Bande, die die rote Farbe des Benzyl-Anions bedingt. Bei Benzyl-magnesiumchlorid (**2**), $M = MgCl$, und auch bei Benzyl-lithium ($M = Li$) ist diese zweite Bande durch den langwelligen Auslauf der Hauptbande noch fast völlig überdeckt, so daß ihre Lage und Intensität nur geschätzt werden kann. Die eigenen Meßergebnisse sind zusammen mit Daten aus der Literatur in Tab. 2 zusammengestellt und in Abbild. 5 nach Art eines Platt-Diagramms aufgezeichnet.

Tab. 2. Spektraldaten der Benzyl-Metallverbindungen

Verbindung	λ_{\max} [nm]	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ [l Mol ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{\max} [nm]	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ [l Mol ⁻¹ cm ⁻¹]	Farbe	Lösungs- mittel*)	Lit.
$C_6H_5CH_3$	207	0.70	261	0.22	farblos	—	19)
$C_6H_5-CH_2HgCl$	245	1.45	?	?	farblos	ÄtOH	23)
$(C_6H_5-CH_2-)_2Hg$	259	2.37	?	?	farblos	THF	24)
2	266	1.26	≈ 310	≈ 1.6	farblos	Ät ₂ O	**)
3	277	1.86	≈ 327	≈ 1.6	farblos	THF	**)
4	291	1.12	≈ 339	≈ 1.6	farblos	Ät ₂ O	**)
$C_6H_5-CH_2Li$	330	0.96	≈ 420	≈ 1	gelb	THF	13)
$C_6H_5-CH_2Na$	355	1.2	≈ 485	≈ 1.5	rot	THF	25)
$C_6H_5-CH_2Cs$	356	—	—	—	rot	THF	24)
—	—	—	≈ 470	—	rot	CHA	26)

*) ÄtOH: Äthanol; Ät₂O: Diäthyläther; THF: Tetrahydrofuran; CHA: Cyclohexylamin.
**) Eigene Messung.

- 23) B. G. Gowenlock und J. Trotman, J. chem. Soc. [London] **1955**, 1454.
24) F. J. Hopton und N. S. Hush, Molecular Physics **6**, 209 (1963).
25) R. Asami, M. Levy und M. Szwarc, J. chem. Soc. [London] **1962**, 361.
26) G. Häfelinger und A. Streitwieser jr., Chem. Ber. **101**, 672 (1968).

Über die Absorptionsspektren substituierter Benzole ist in früheren Arbeiten ausführlich berichtet worden (vgl. z. B. I. c.¹⁹⁾). Gewöhnlich wurden bisher Substituenten behandelt, die den Benzolchromophor mehr oder minder unverändert lassen. In Benzyl-magnesiumchlorid (**2**) und Cumyl-magnesiumbromid (**4**) ist der Chromophor des Benzols nicht mehr zu erkennen, und in Benzyl-natrium und -cäsium ist derjenige des Benzyl-Anions voll ausgebildet. Dieser Übergang läßt sich im Rahmen des HMO-Modells dadurch herbeiführen, daß man das Coulomb-Integral α von C- α variabel als

$$\alpha_{C-\alpha} = \alpha + \delta\beta$$

ansetzt und den Korrelationsparameter von $\delta = 0$ nach höheren Werten laufen läßt²⁷⁾.

Zum chromophoren System des Benzyl-Anions gehören zwei Übergänge²⁸⁾ $4 \rightarrow 5$ (${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_2$, C_{2v}) und $4 \rightarrow 6$ (${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$, C_{2v}). Das Spektrum besteht aus zwei Banden im Intensitätsverhältnis ca. 1 : 10, wie experimentell (für Benzyl-cäsium²⁶⁾) und rechnerisch^{29,30)} gefunden worden ist. Die rote Farbe dieses Carbanions wird durch die schwache langwellige Bande verursacht.

Im Korrelationsdiagramm bleibt der angeregte Term Nr. 6 (π^* bzw. π_3 in Abbild. 4) bei der δ -Variation nahezu konstant. Daraus folgt, daß die Lage des Substituenten-terms (C- α), der durch seine Wechselwirkung die Lage des Terms Nr. 4 (oberster besetzter π -Term, π bzw. π_2 in Abbild. 4) bestimmt, für die Lichtanregung der starken Absorption $4 \rightarrow 6$ ausschlaggebend ist. Diese Bande besitzt für die verschiedenen Benzyl-Metallverbindungen ungefähr die gleiche Intensität und kann auf die Absorption ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$ (p-Bande) des Benzols zurückgeführt werden. Die schwache Absorption $4 \rightarrow 5$ darf wohl mit der Absorption ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ (α -Bande) des Benzols korreliert werden^{31,32)} (vgl. auch Abbild. 5). Geht man vom freien Benzyl-Anion zum Benzyl-lithium über, so werden beide Banden hypsochrom verschoben: Benzyl-lithium ist in ätherischer Lösung gelb³³⁾. Beide Banden sind jedoch nicht mehr differenziert, sondern nur noch die ins Gelbe auslaufende Absorption gibt Hinweise auf den langwelligen Übergang $4 \rightarrow 5$, der im Bereich 390–420 nm mit einem Extinktionskoeffizienten $\epsilon \approx 1000$ vermutet werden kann.

In keinem anderen als dem Benzyl-System ist bisher eine so starke hypsochrome Verschiebung der Banden der Lithium-Verbindung gegenüber denen der Derivate der schwereren Alkalimetalle gefunden worden. Auf eine starke C- α –Li-Wechselwirkung in Benzyl-lithium schlossen auch *Waack et al.*^{34,35)} aus NMR-Daten.

²⁷⁾ F. A. Matsen, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5243 (1950); F. A. Matsen, R. S. Becker und D. R. Scott in A. Weissberger, Technique of Organic Chemistry, Bd. IX/1, S. 264, Interscience Publishers, New York 1968

²⁸⁾ Die Numerierung der HMO-Terme erfolgt von unten nach oben.

²⁹⁾ G. Häfelinger, A. Streitwieser jr. und J. S. Wright, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **73**, 456 (1969).

³⁰⁾ Unsere Berechnung des freien Benzyl-Anions nach *Pariser, Pople* und *Parr* ergab 472 nm ($f = 0.066$) und 302 nm ($f = 0.658$); zur Methode vgl. *B. O. Wagner* und *H. F. Ebel*, Tetrahedron [London], im Druck.

³¹⁾ L. Goodman und H. Shull, J. chem. Physics **27**, 1388 (1957).

³²⁾ H. Baba, Bull. chem. Soc. Japan **34**, 76 (1961).

³³⁾ F. Hein, E. Petzchner, K. Wagler und F. A. Segitz, Z. anorg. allg. Chem. **141**, 161 (1924).

³⁴⁾ R. Waack, M. A. Doran, E. B. Baker und G. A. Olah, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1272 (1966).

³⁵⁾ R. Waack, L. D. McKeever und M. A. Doran, Chem. Commun. **1969**, 117.

Die hypsochrome Verschiebung des starken Absorptionsmaximums des Benzyl-lithiums von 330 nm in Tetrahydrofuran¹³⁾ nach 292 nm in Benzol³⁵⁾ zeigt deutlich, wie durch Solvatation die Kation/Anion-Wechselwirkung beeinflusst und damit die Hybridisierung an C- α gesteuert wird (fallender p-Charakter im C- α – Li-Bindungsorbital mit abnehmender Donorstärke des Solvens). Im Benzyl-magnesiumchlorid (2) ist die Wechselwirkung zwischen C- α und Metall noch stärker als in der Lithium-Verbindung. Dennoch steht 2 nach seinem Absorptionsspektrum den Benzyl-Alkali-metall-Verbindungen (überwiegend trigonale Hybridisierung an C- α) näher als dem Toluol (tetraedrisch an C- α). Wie bei Benzyl-lithium sollte das Lösungsmittel beträchtliche Änderungen der Kation/Anion-Wechselwirkung hervorrufen. Über die Ergebnisse unserer in diese Richtung zielenden Untersuchungen berichten wir in der nachstehenden Arbeit⁷⁾.

4. Einfluß der Methyl-Substitution an C- α des Benzyl-magnesiumchlorids

Die Methyl-Substitution an C- α beim Übergang von Benzyl- zu Cumyl-magnesium-halogenid [(2) \rightarrow (4)] bewirkt eine Rotverschiebung, während beim Übergang von Benzyl-natrium zu Cumyl-kalium eine Blauverschiebung eintritt (s. Tab. 3). Der Übergang Benzyl-lithium \rightarrow α -Methyl-benzyl-lithium ist mit keiner nennenswerten Veränderung des Spektrums verbunden.

Tab. 3. Einfluß von α -Alkyl-Substituenten auf die Elektronenanregung benzylartiger Metallverbindungen

Verbindung	λ_{\max} [nm]	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ [l Mol ⁻¹ cm ⁻¹]	Lösungs- mittel	Lit.
2	266	1.26	Ät ₂ O	*)
4	291	1.12	Ät ₂ O	*)
C ₆ H ₅ –CH ₂ –Li	330	0.96	THF	13)
C ₆ H ₅ –CH(CH ₃)–Li	333	1.2	THF	13)
Polystyryl-lithium	335	1.0	THF	13)
C ₆ H ₅ –CH ₂ –Na	355	1.2	THF	25)
Polystyryl-natrium	340	1.4	THF	25)
C ₆ H ₅ –C(CH ₃) ₂ –K	338	1.8	THF	25)
	338	1.3	Ät ₂ O	*)

*) Eigene Messung.

In der Magnesium-Verbindung fixiert das Magnesiumatom die negative Ladungsdichte noch weitgehend am lateralen Kohlenstoffatom, so daß die Resonanz mit dem Benzolring erschwert ist. Methylgruppen an C- α führen hier durch ihren Elektronendruck zu einer Destabilisierung der in C- α angehäuften negativen Ladung. Nimmt man wieder an (vgl. S. 313), daß die Anregungszustände durch die Substitution an C- α wenig betroffen werden, so folgt, daß Benzyl-magnesiumchlorid um ca. 9 kcal/Mol stabiler ist als Cumyl-magnesiumbromid.

Im Cumyl-kalium mit seiner von vornherein höheren C- α -Metall-Bindungspolarität und Ladungsdelokalisation entfällt der übliche Alkylgruppen-Effekt auf die Stabilität von Carbanionen³⁶⁾; stattdessen scheint die starke Beteiligung der chinoiden

³⁶⁾ H. F. Ebel, Die Acidität der CH-Säuren, S. 79, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1969.

Grenzstruktur I zu einer Mesomeriestabilisierung des Grundzustandes zu führen (vgl. die Stabilisierung der Doppelbindung in verzweigten Olefinen):



Sie wirkt sich in einer hypsochromen Verschiebung der Lichtanregung des Cumylkaliums gegenüber dem Benzyl-natrium aus. Mit der Annahme energetisch wenig verschiedener Anregungsterme ist das Cumyl-Anion um ca. 4 kcal/Mol stabiler als das Benzyl-Anion.

5. Diphenylmethyl- und Triphenylmethyl-magnesiumbromid

*Hauser und Hoffenberg*³⁷⁾ hatten angesichts der Schwierigkeiten, die sich der direkten Grignardierung von Diphenylchlormethan oder -brommethan entgegenstellen, zur Darstellung von **5** den Umweg über die Organokalium-Verbindung eingeschlagen, die sie durch Metallierung von Diphenylmethan in flüssigem Ammoniak gewonnen hatten. Nach Überführung des orangefarbenen Metallierungsprodukts in ätherische Suspension setzten sie mit Magnesiumbromid um und bemerkten eine rasche Entfärbung, wodurch „die Entstehung der mehr kovalenten C–Mg-Bindung angezeigt“ wurde. Wir bedienten uns im wesentlichen dieses Verfahrens, nur daß wir die Metallierung des Kohlenwasserstoffs mit Kalium-tert.-butylalkoholat/Butyl-lithium¹¹⁾ vornahmen. Die in 90proz. Ausbeute (bezogen auf Diphenylmethan) erhaltene ätherische Lösung von **5** war – ebenso wie die der anderen auf diesem Wege hergestellten Präparate – frei von einer im Sichtbaren liegenden Absorption. Sie zeigte eine breite, von 250–350 nm reichende Bande mit Maximum bei 298 nm (vgl. Abbild. 2 und Abbild. 3).

Das UV-Spektrum des Triphenylmethyl-magnesiumbromids (**6**), hergestellt wie **5** über die Kalium-Verbindung, konnte nicht frei von Absorptionen nicht-zugehöriger Komponenten erhalten werden (vgl. die Spitze im Spektrum von **6** in Abbild. 3). Im Gegensatz zu allen anderen in dieser Arbeit untersuchten Banden verschwanden die Fremdb absorptionen nicht auf Zusatz geringer Mengen Wasser.

Die niedrige Ausbeute (ca. 20%) an gelöster Magnesium-Verbindung **6** nach dem Metall/Metall-Austausch ist möglicherweise auf deren geringe Löslichkeit³⁸⁾ zurückzuführen.

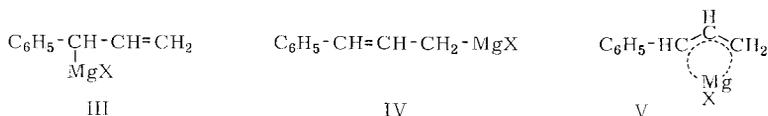
6. Cinnamyl-magnesiumbromid

Für Cinnamyl(Phenylallyl)-magnesiumhalogenid (**7**) kommen mehrere Strukturen infrage, nämlich eine α -phenylallyl-artige (III) und eine γ -phenylallyl-artige Struktur (IV) mit jeweils strenger, vorwiegend kovalenter Zuordnung des Metalls an ein Kohlenstoffatom der Allyltriade, sowie eine „delokalisierte“, vermutlich weitgehend

³⁷⁾ C. R. Hauser und D. S. Hoffenberg, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5742 (1955).

³⁸⁾ M. Gomberg und W. E. Bachmann, J. Amer. chem. Soc. **52**, 2455 (1930).

ionische Struktur (V). Zwischen allen diesen sind rasche metallotrope Übergänge denkbar, wobei eine Struktur vom Typ V den Übergang $\text{III} \rightleftharpoons \text{IV}$ vermitteln könnte³⁹⁾.



In einer früheren UV-Untersuchung⁴⁰⁾ war es offenbar nicht gelungen, schädigende Einflüsse auf die Magnesium-Verbindung auszuschließen. Das scheinbare Fehlen einer langwelligen Absorptionsbande hatte zu dem irrigen Schluß geführt, daß der ionische Zustand bei Organomagnesium-Verbindungen keine Rolle spielen könne.

Tatsächlich besitzt aber **7** (in Äther) eine starke Bande (317 nm), die im Propenylbenzol-Spektrum nicht enthalten ist. Für die Richtigkeit der von uns getroffenen Zuordnung spricht außer der Empfindlichkeit dieser Bande gegenüber hydrolytischen Einflüssen vor allem auch ihr Verhalten bei Zugabe starker Donor-Solventien, das völlig dem der anderen hier untersuchten Organomagnesium-Verbindungen entspricht⁷⁾. Die schon in Äther gegebene langwellige Verschiebung der Bande gegenüber derjenigen von **2** oder **4** muß wohl dahin gedeutet werden, daß **7** bereits in Äther über einen schwachen Ionencharakter mit beginnender Ausdehnung des chromophoren Bereichs über das ganze Kohlenstoffgerüst verfügt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Unterstützung unserer Arbeit zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden unter Reinstickstoff ausgeführt. Die Lösungsmittel Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Benzol und Pentan wurden mit Natrium-Draht, die ersten beiden zusätzlich mit LiAlH_4 getrocknet und fraktionierend destilliert.

Phenyl-magnesiumbromid (1) wurde aus *Brombenzol* und *Magnesiumspänen* in Äther hergestellt.

Analyse: 1.13 *m* acidimetrisch, 1.13 *m* komplexometrisch, 1.17 *m* Bromid nach Volhard.
UV (Diäthyläther): λ_{max} ($\varepsilon \cdot 10^{-2}$) 248 (1.42), 219 Schulter (6.54), 215 nm Schulter (8.50).

Benzyl-magnesiumchlorid (2) wurde aus *Benzylchlorid* und *Magnesiumspänen* in Äther hergestellt.

Analyse: 0.682 *m* acidimetrisch, 0.682 *m* komplexometrisch.

*Dibenzyl-magnesium (3)*¹²⁾: *Dibenzyl-quecksilber*, Schmp. 105–107° (Lit.⁴¹⁾: 111°), wurde mit einem großen Überschuß an *Magnesiumspänen* in Äther in ein Schlenk-Rohr eingeschmolzen und eine Woche geschüttelt.

³⁹⁾ Vgl. beispielsweise: *J. E. Nordlander* und *J. D. Roberts*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 1769 (1959); *G. M. Whitesides*, *J. E. Nordlander* und *J. D. Roberts*, ebenda **84**, 2010 (1962); *E. J. Nienhouse*, *Chem. Commun.* **1967**, 101.

⁴⁰⁾ *R. H. DeWolfe*, *D. L. Hagmann* und *W. G. Young*, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 4795 (1957).

⁴¹⁾ *P. Wolff*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **46**, 64 (1913).

Analyse: 2.60 *m* acidimetrisch, 1.40 *m* komplexometrisch. In der ätherischen Lösung ließ sich nach der Hydrolyse mit Schwefelwasserstoff kein Quecksilber nachweisen.

λ_{\max} in THF ist von der Konzentration abhängig: 275 ($2.8 \cdot 10^{-4} m$), 280 nm ($1.1 \cdot 10^{-3} m$).

Cumyl-magnesiumbromid (4): Aus 3.06 g (20.4 mMol) *Methyl- β -*a*-phenyl-isopropyl]-äther*, gaschromatographisch rein (Säule: 2 m Carbowax 1500; 205°), n_D^{20} 1.4961 (Lit.¹⁰): 1.4956), wurde in 200 ccm Diäthyläther durch Spaltung mit *Kalium/Natrium-Legierung* die Kalium-Verbindung erhalten. Analyse acidimetrisch 0.081 *m*.

UV (Diäthyläther): λ_{\max} ($\varepsilon \cdot 10^{-4}$), *f* 338 (1.3), 0.36 sowie eine sehr breite Schulter bei ≈ 490 nm (0.1), 0.05.

Die *Kalium-Verbindung* wurde mit ätherischer Lösung von *Magnesiumbromid*⁴²⁾ unter Entfärbung nach Blaußgelb zur Organomagnesium-Verbindung umgesetzt. Dabei fiel ein farbloser Niederschlag aus.

Analyse: 0.075 *m* acidimetrisch, 0.063 *m* komplexometrisch, 0.050 *m* Bromid nach Volhard⁴³⁾.

Diphenylmethyl-magnesiumbromid (5): 1.68 g (10 mMol) *Diphenylmethan*, gaschromatographisch rein (Säule: 3 m silicon rubber; 159°), Sdp._{0,30} 72.0°, n_D^{20} 1.5732 (Tabellenwerk: 1.5732), wurden in ca. 100 ccm Benzol mit 1.12 g (10 mMol) sublimiertem *Kalium-tert.-butylalkoholat* vorgelegt. Dazu gab man 7.5 ccm (12 mMol) *Butyl-lithium* in Hexan. Die Lösung färbte sich sofort orange, und die Kalium-Verbindung fiel aus. Nach ca. 40 Min. wurde vom Lösungsmittel abfiltriert, der Niederschlag zweimal mit Pentan gewaschen und in 100 ccm Äther aufgenommen. Zu der so erhaltenen Suspension gab man 4 ccm (10 mMol) ätherische Lösung von *Magnesiumbromid*. Die Lösung entfärbte sich dabei nach Blaußgelb, und ein farbloser Niederschlag fiel aus.

Analyse: 0.090 *m* acidimetrisch, 0.090 *m* komplexometrisch, 0.103 *m* Bromid nach Volhard. Das entspricht einer Ausb. von ca. 90%, bez. auf Diphenylmethan.

Triphenylmethyl-magnesiumbromid (6) wurde aus 2.44 g (10 mMol) *Triphenylmethan*, Schmp. 91.5–92.5° (Tabellenwerk: 92.5°) analog 5 hergestellt. Die rote Kalium-Verbindung war in 100 ccm Äther nur wenig löslich ($< 0.01 m$). Die Suspension wurde mit 3.5 ccm (8.6 mMol) ätherischer Lösung von *Magnesiumbromid* bis zur Entfärbung nach Blaußgelb versetzt. Dabei fiel ein farbloser Niederschlag aus.

Analyse: 0.0174 *m* acidimetrisch, 0.0226 *m* komplexometrisch. 6 ist schwerlöslich in Äther³⁸⁾.

Cinnamyl-magnesiumbromid (7) wurde analog 5 aus 1.18 g (10 mMol) *Allylbenzol*, gaschromatographisch ca. 99% rein (Säule: DEGS 3 m; 133°), n_D^{20} 1.5119 (Lit.⁴⁰): 1.5119), hergestellt. Die orangefarbene Kalium-Verbindung war nur wenig löslich in 100 ccm Äther (ca. 0.013 *m*). Zu dieser Suspension gab man 3 ccm (7.45 mMol) ätherische Lösung von *Magnesiumbromid* bis zur Entfärbung nach Blaußgelb. Dabei fiel ein farbloser Niederschlag aus.

Analyse: 0.0585 *m* acidimetrisch, 0.0637 *m* komplexometrisch, 0.0760 *m* Bromid nach Volhard (überschüssiges MgBr₂ zugegen).

⁴²⁾ Hergestellt aus 1,2-Dibrom-äthan und Magnesiumspänen in Äther; die untere Phase wurde verwendet.

⁴³⁾ Der zu niedrige Bromwert zeigt vermutlich an, daß teilweise Schlenk-Disproportionierung (Ausfällung von MgBr₂) stattgefunden hat.