

Die Bildung von Semibenzolen bei der Dimerisierung von Benzyl-Radikalen

Heinz Langhals¹⁾ und Hanns Fischer*

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich,
Rämistr. 76, CH-8001 Zürich

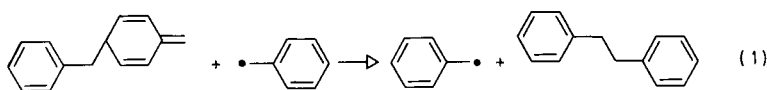
Eingegangen am 5. Mai 1977

Bei der Dimerisierung von Benzyl-Radikalen bilden sich neben dem $\alpha\alpha$ -Kopplungsprodukt Bibenzyl (9) auch instabile Semibenzole durch αo - und αp -Kopplung, die im Verlauf der Reaktion zu Bibenzyl umlagern. Sie werden anhand ihrer ¹H-CIDNP-NMR-Spektren nachgewiesen. Mit Säure lassen sie sich als *o*- und *p*-Benzyltoluole abfangen. Aus der Ausbeute der Benzyltoluole wird geschlossen, daß die Dimerisierung bei 30°C zu 19% über Semibenzole verläuft. Die Produktverteilung und ihre Temperaturabhängigkeit weisen auf intermediäre energetisch verschiedene bimolekulare Benzyl-Komplexe als produktkontrollierende Zwischenstufen hin.

Semibenzenes During the Dimerization of Benzyl Radicals

The dimerization of benzyl radicals leads to bibenzyl (9) via $\alpha\alpha$ -coupling and to instable semibenzenes via αo - and αp -coupling. The semibenzenes rearrange to bibenzyl. They are detected by ¹H CIDNP NMR and can be trapped by acids as *o*- and *p*-benzyltoluenes. At 30°C the total yield of semibenzenes is 19%. The product distribution and its temperature dependence point to energetically different bimolecular complexes of benzyl radicals as product controlling intermediates.

α -Substituierte Benzyl-Radikale bilden bei der Dimerisierung außer $\alpha\alpha$ -Kopplungsprodukten auch Semibenzole durch αo - und αp -Kopplung²⁻⁵⁾. Die Dimerisierung des Triphenylmethyl-Radikals führt sogar ausschließlich zum αp -Dimeren^{6, 7)}. Jedoch wird nach der Termination unsubstituierter Benzyl-Radikale nur das $\alpha\alpha$ -Dimere Bibenzyl, und zwar in quantitativer Ausbeute, isoliert^{8, 9)}. Wir vermuten nun, daß auch in diesem Fall primär Semibenzole entstehen, die aber im Verlauf der Reaktion nach Gl. (1) in Bibenzyl umgewandelt¹⁰⁾ werden.



¹⁾ Neue Adresse: Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, Albertstr. 21, D-7800 Freiburg.

²⁾ K. J. Skinner, H. S. Hochster und J. M. McBride, J. Am. Chem. Soc. **96**, 4301 (1974).

³⁾ S. F. Nelsen und P. D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc. **88**, 137 (1966).

⁴⁾ S. F. Nelsen und P. D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc. **88**, 143 (1966).

⁵⁾ D. Bethell, M. R. Brinkmann und J. Hayes, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 1324.

⁶⁾ H. Lankamp, N. T. Nauta und C. MacLean, Tetrahedron Lett. **1968**, 249.

⁷⁾ H. A. Staab, H. Brettschneider und H. Brunner, Chem. Ber. **103**, 1101 (1970).

⁸⁾ T. O. Meiggs, L. I. Grossweiner und S. I. Miller, J. Am. Chem. Soc. **94**, 7986 (1972).

⁹⁾ G. Quinkert, K. Opitz, W. W. Wiersdorf und J. Weinlich, Tetrahedron Lett. **1963**, 1863.

¹⁰⁾ B. Miller und K. H. Lai, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3472 (1972).

Hinweise darauf haben wir bereits früher durch die Beobachtung relativ intensitäts-schwacher Linien im Bereich olefinischer Protonen bei der Untersuchung der chemisch induzierten Kernpolarisation (CIDNP) während der Photolyse von Dibenzylketon in Lösung erhalten^{11, 12)} (vgl. Abb. 1).

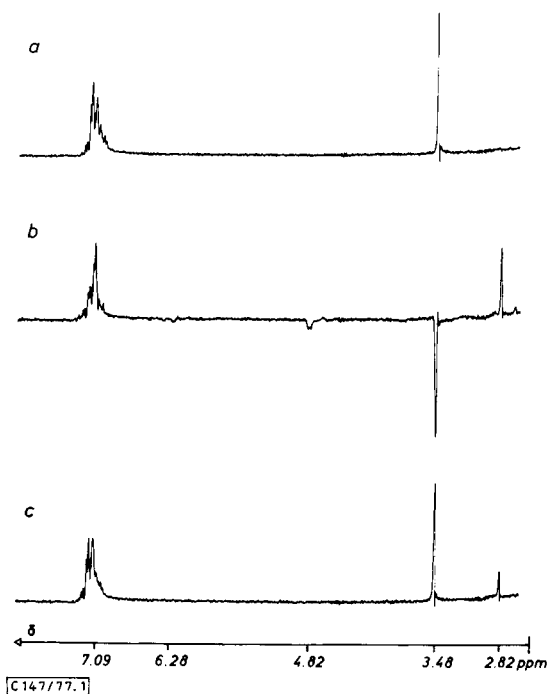


Abb. 1. ^1H -CIDNP bei der Photolyse von Dibenzylketon in Cyclopentan. a) Spektrum vor der Bestrahlung, b) Spektrum während der Bestrahlung, c) Spektrum nach 9 min Bestrahlung. $\delta = 2.82$: CH_2 -Gruppen von Bibenzyl, $\delta = 3.48$: CH_2 -Gruppen von Dibenzylketon, $\delta = 4.82, 6.28$: Protonen von Semibenzolen. $\delta = 7.09$: Aromatische Protonen

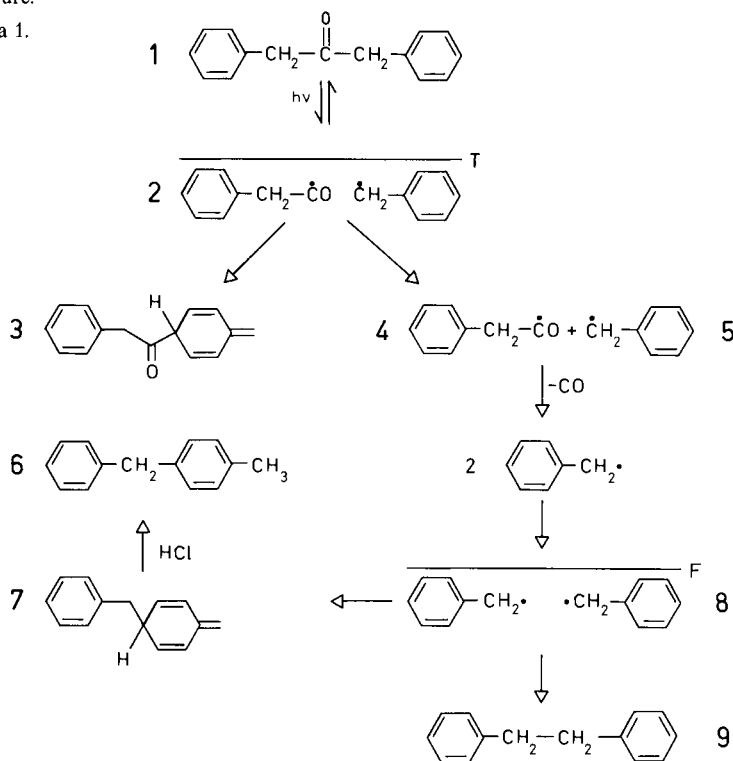
Ziel dieser Arbeit ist es, die Bildung von Semibenzolen durch αo - und αp -Kopplung unsubstituierter Benzyl-Radikale eindeutig nachzuweisen und die relativen Anteile von $\alpha\alpha$ -, αo - und αp -Kopplung zu bestimmen. Dazu werden die ^1H -CIDNP-Signale bei der Photolyse von Dibenzylketon in Lösung eingehend analysiert. Es wird im besonderen durch Einsatz partiell deuterierter Dibenzylketone gesichert, daß eine Reihe von ^1H -CIDNP-Signalen Semibenzolen zugeordnet werden muß. Durch Säure werden die Semibenzole abgefangen. Aus den Ausbeuten der dabei entstehenden Benzyltoluole werden die relativen Anteile der verschiedenen Kopplungswege bestimmt.

¹¹⁾ H. Fischer, B. Blank und P. G. Mennitt, IUPAC Spec. Lect. XXIII Congress, Pure Appl. Chem., Vol. 4, 1 (1971).

¹²⁾ J. Lipscher, unveröffentlichte Studienarbeit, Univ. Zürich 1972.

Die Photochemie von Dibenzylketon in Lösung ist von mehreren Arbeitsgruppen untersucht worden. Gesichert sind im einzelnen folgende Schritte des in Schema 1 dargestellten Mechanismus: Nach Anregung des Ketons **1** im Bereich der $n\pi^*$ -Bande ($295 \leq \lambda \leq 340$ nm) und Intersystem Crossing entsteht durch Typ-I-Spaltung das Triplett-Radikalpaar ^{11,13} **2**, aus dem in geringem Maß nach Übergang in den Singulett-Zustand das Keton zurückgebildet wird ¹¹, in größerem Maß jedoch die auch ESR-spektroskopisch nachgewiesenen ¹⁴ freien Radikale **4** und **5** folgen. Bei Raumtemperatur decarboxyliert **4** zu **5** mit einer Geschwindigkeitskonstanten ¹⁵ von ca. 10^8 s^{-1} . $\alpha\alpha$ -Kopplung zweier Benzyl-Radikale **5** im Paar **8** liefert Bibenzyl (**9**), das als einziges Produkt isoliert wird ⁹). Die Quantenausbeute der Photoreaktion beträgt $\Phi = 0.7 (\lambda = 313 \text{ nm})$ ^{13,16}, CO wird in quantitativer chemischer Ausbeute ($100 \pm 1\%$) erhalten ¹³). Nicht gesichert sind die ebenfalls in Schema 1 für das Beispiel der αp -Kopplung dargestellten Bildungswege der Semibenzole **3** und **7**, ihre Umlagerung zu Bibenzyl (**9**) entsprechend Gl. (1) und zu Benzyltoluolen **6** in Gegenwart von Säure.

Schema 1.



Chemisch induzierte Kernpolarisation

¹H-CIDNP-Spektren, aufgenommen während der Bestrahlung von Dibenzylketon und von partiell deuterierten Dibenzylketonen in Cyclopentan, zeigen außer den bereits bekannten und in Abb. 1b deutlich sichtbaren polarisierten Linien des Ketons (E) und

¹³) P. S. Engel, J. Am. Chem. Soc. **92**, 6074 (1970).

¹⁴) H. Paul und H. Fischer, Helv. Chim. Acta **56**, 1575 (1973).

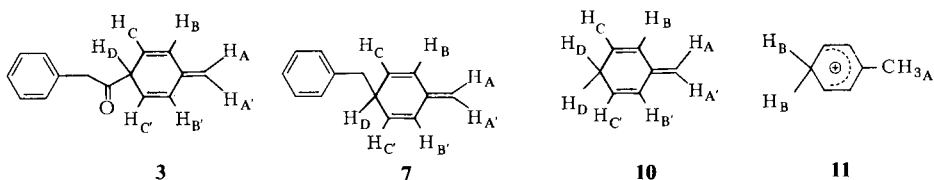
¹⁵) W. K. Robbins und R. H. Eastman, J. Am. Chem. Soc. **92**, 6077 (1970).

¹⁶) W. K. Robbins und R. H. Eastman, J. Am. Chem. Soc. **92**, 6076 (1970).

des Bibenzyls (A) im Bereich $4.8 \leq \delta \leq 6.3$ schwächere Linien. Diese sind für Dibenzylketon (a), $[\alpha, \alpha, \alpha', \alpha' - D_4]$ - (b), $[4, 4' - D_2]$ - (c) und $[3, 3', 5, 5' - D_4]$ Dibenzylketon (d) in Abb. 2 wiedergegeben. Ihre chemischen Verschiebungen (Tab. 1) weisen auf olefinische Protonen hin. Wir ordnen die Resonanzen den Protonen H_A , H_B und H_C der durch αp -Kopplung entstehenden Semibenzole **3** und **7** zu und stützen diese Zuordnung durch folgende Befunde:

1. Bei Einsatz von $[\alpha, \alpha, \alpha', \alpha' - D_4]$ Dibenzylketon werden, wie erwartet, die H_A , bei Einsatz von $[3, 3', 5, 5' - D_4]$ Dibenzylketon die H_C zugeordneten Resonanzen nicht gefunden (vgl. Abb. 2a, b und d). Deuterierung in α -, m - und p -Stellung ändert das Aufspaltungsmuster in erwarteter Weise.

2. Die aus der Analyse von Linienlagen und Aufspaltungen nach 1. Ordnung folgenden, in Tab. 1 zusammengestellten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten stimmen mit Werten überein, die für die Verbindungen **3** und **7** erwartet werden. Insbesondere sind die chemischen Verschiebungen denen des unsubstituierten Semibenzols **10** ähnlich¹⁷⁾. Die Kopplungskonstanten sind gut mit denen planarer Butadiene¹⁸⁾ verträglich, und schließlich findet die große 6J -Kopplung zwischen H_A und H_D ihr Analogon im Carbokation¹⁹⁾ **11**.



3. Die Phasen der CIDNP-Nettoeffekte (Emission E für **3** H_A , **3** H_B und **7** H_C , verstärkte Absorption A für **3** H_C , **7** H_A und **7** H_B) stimmen mit den Phasen überein, die man unter Annahme der in Schema 1 dargestellten Bildungswege von **3** und **7** mit Hilfe der Kaptein-Regeln²⁰⁾ und den bekannten g -Faktoren und Aufspaltungsparametern der Radikale¹⁴⁾ **4** und **5** erhält.

4. Eine Simulation der CIDNP-Effekte mittels eines bereits früher^{21, 22)} beschriebenen Verfahrens unter Verwendung der NMR-Daten von Tab. 1, der bekannten Radikalparameter¹⁴⁾ und der Annahme, daß die in Paar **2** aufgebaute und in **3** bzw. **7** beobachtete Polarisation zu 67 bzw. 27%, die in Paar **8** aufgebaute und in **7** beobachtete Polarisation zu 6% zum Gesamtspektrum beiträgt, liefert das in Abb. 3 dargestellte Spektrum. Es stimmt im Rahmen der experimentellen Unsicherheiten mit dem beobachteten Spektrum (Abb. 2) überein. Geringfügige Intensitätsunterschiede sind dabei auf Vernachlässigung intensitätsschwacher Linien bei der Simulation zurückzuführen.

¹⁷⁾ H. Plieninger und W. Maier-Borst, *Angew. Chem.* **75**, 1177 (1963), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 62 (1964).

¹⁸⁾ C. Pascual, J. Meier und W. Simon, *Helv. Chim. Acta* **49**, 164 (1966).

¹⁹⁾ A. A. Bothner-By und R. K. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3451 (1965).

²⁰⁾ R. Kaptein, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 732.

²¹⁾ B. Blank, A. Henne und H. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **57**, 920 (1974).

²²⁾ B. Blank, A. Henne, G. P. Laroff und H. Fischer, *Pure Appl. Chem.* **41**, 475 (1975).

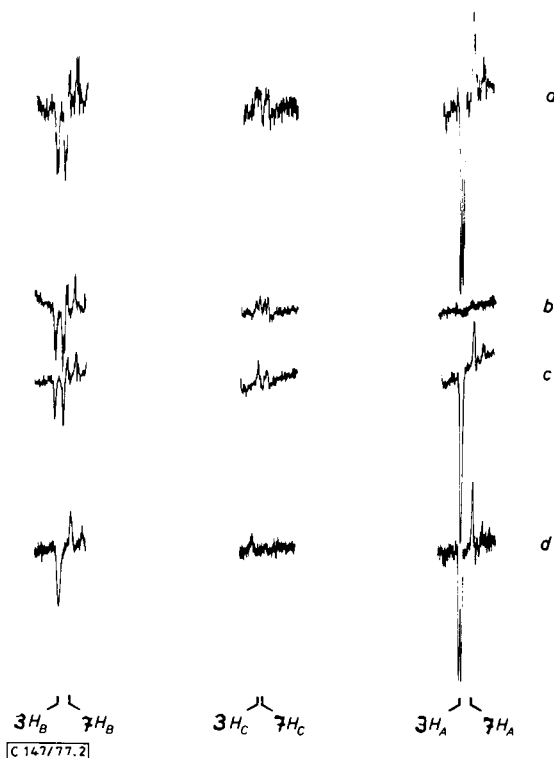


Abb. 2. Polarisierte ^1H -NMR-Übergänge olefinischer Protonen von Semibenzolen während der Photolyse von Dibenzylketonen. a) Dibenzylketon, b) $[\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'\text{-D}_4]$ Dibenzylketon, c) $[4,4'\text{-D}_2]$ -Dibenzylketon, d) $[3,3',5,5'\text{-D}_4]$ Dibenzylketon

Tab. 1. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von Semibenzolen

	3	7	10
δ_A ^{a)}	4.82	4.68	4.65
δ_B	6.28	6.14	6.3—
δ_C	5.71	5.66	5.5
δ_D			2.94
$J_{AA'}$ ^{b)}			(2) ^{c)}
J_{AB}		≈ 0	(+1 ... -1) ^{d)}
$J_{AC'}$	≈ -1.5	≈ -1.5	(-0.9 ... -1.5) ^{d)}
J_{AD}	-2.5	-3.0	(3.5) ^{e)}
J_{BC}	10.1	10.4	(10 ... 12) ^{d)}
J_{BD}	-1.8	-1.8	(0 ... -3) ^{d)}
J_{CD}	≈ 4	≈ 4	

^{a)} Chemische Verschiebung in Cyclopentan gegen TMS. Einheit ppm.

^{b)} In Hz.

^{c)} Geschätzt aus der 2J -Kopplung von Ethylen²³⁾.

^{d)} Geschätzt aus den Kopplungskonstanten planarer Butadiene²³⁾.

^{e)} Nach Lit.¹⁹⁾.

²³⁾ L. M. Jackman und S. Sternhell, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, 2. Aufl., Pergamon Press, Oxford 1969.

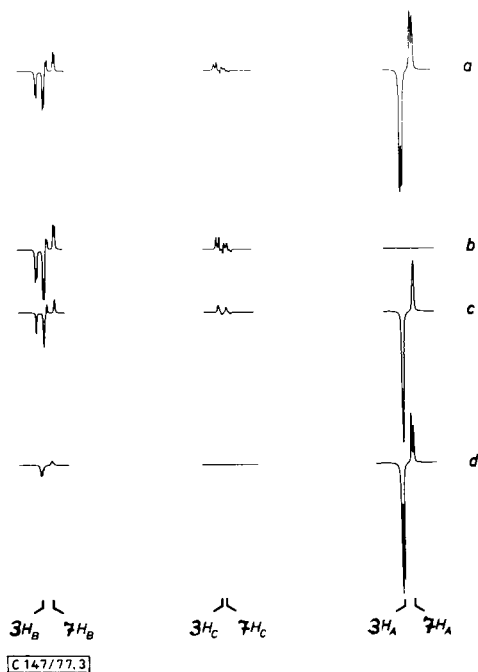


Abb. 3. Simulierte CIDNP-Effekte olefinischer Protonen von Semibenzolen während der Photolyse von Dibenzylketonen. a) Dibenzylketon, b) $[\alpha, \alpha, \alpha', \alpha' - D_4]$ Dibenzylketon, c) $[4, 4' - D_2]$ Dibenzylketon, d) $[3, 3', 5, 5' - D_4]$ Dibenzylketon

Bei näherer Betrachtung der CIDNP-Effekte (Abb. 2, 3) fällt auf, daß offenbar nur die αp -Dimeren **3** und **7** anhand ihrer polarisierten NMR-Übergänge nachgewiesen werden können, während die entsprechenden αo -Dimeren, die auch entstehen (s. unten), nicht beobachtet werden. Wir führen dies darauf zurück, daß die αo -Dimeren aufgrund ihrer weniger symmetrischen Struktur wesentlich linienreichere NMR-Spektren aufweisen. Dadurch werden bei gleicher Gesamtpolarisation die Einzellinien nicht mehr nachweisbar.

Es ist bekannt, daß Semibenzole säurekatalysiert unter Aromatisierung umlagern¹⁷⁾. Wird die Photolyse von **1** in Cyclopentan in Gegenwart von Chlorwasserstoff durchgeführt, so werden die Signale der Semibenzole **3** und **7** schwächer, dagegen werden zusätzlich bei $\delta = 3.91$ und 3.84 die Methylenresonanzen von *o*- und *p*-Benzyltoluol beobachtet²⁴⁾. Für Chlorwasserstoff-Konzentrationen $c \gtrsim 10^{-2}$ M können **3** und **7** nicht mehr nachgewiesen werden. Analoges Verhalten wird bei Bestrahlung von **1** in anderen aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln und bei Verwendung anderer Säuren gefunden. Im Lösungsmittel Benzol werden in Gegenwart von HCl auch die Methylenresonanzen von *o*- und *p*-Benzyltoluol bei $\delta = 2.13$ und 2.22 beobachtet.

Die Methylenresonanzen der Benzyltoluole zeigen eine ausgeprägte Multipletstruktur ($J \simeq 1.6$ Hz), einen Multipletteffekt²⁰⁾ vom A/E-Typ und geringe verstärkte Absorption.

²⁴⁾ Die Methylenresonanzen überlappen stark mit denen des Lösungsmittels und können deshalb nicht beobachtet werden.

Die Methylresonanzen haben ebenfalls Multipletstruktur ($J \approx 0.7$ bzw. 1.0 Hz) und weisen einen Multipletteffekt vom A/E-Typ auf. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß die Benzyltoluole aus den *o*- und *p*-Semibenzolen vom Typ 7, also aus Primärprodukten der Kombination von Benzyl-Radikalen *via* Paar 8 entstehen. Den Benzyltoluolen analoge Verbindungen als Produkte von 3 wurden nicht gefunden. Dies stimmt mit der Erfahrung überein, daß Triplettadikalpaare wie 2 zwar zu starker Polarisation, jedoch zu geringen Ausbeuten ihrer direkten Reaktionsprodukte führen.

Produktausbeuten

Die durch CIDNP während der Reaktion nachgewiesenen Semibenzole können nach der Reaktion im NMR-Spektrum nicht gefunden werden, auch nicht bei Reaktionstemperaturen $T < -30^\circ\text{C}$. Die GC-Analyse der Reaktionsprodukte von 1 bei Ausschluß von Säure liefert bei 40% Umsatz an 1 eine Ausbeute an Bibenzyl (9) von $98 \pm 1.5\%$, bezogen auf das umgesetzte Keton. Daneben entstehen noch etwa 3% Toluol und 1% Phenylelessigsäure²⁵⁾. Toluol könnte als Disproportionierungsprodukt der Paare 2 und 8 gebildet werden²⁶⁾. Aus Paar 2 entsteht bei der Disproportionierung auch Phenylketen, das mit Spuren von Wasser Phenylelessigsäure liefern könnte. Bei der Photolyse von Dibenzylketon (1) in Gegenwart von Chlorwasserstoff bilden sich außer Bibenzyl (9) die *o*- und *p*-Benzyltoluole. Ihre Ausbeute steigt mit wachsender HCl-Konzentration und erreicht bei $7 \cdot 10^{-3}$ M HCl einen Sättigungswert von $19 \pm 2\%$ des umgesetzten Ketons ($T = 30^\circ\text{C}$). Daraus ist zu schließen, daß bei Säurekonzentrationen $c \approx 7 \cdot 10^{-3}$ M die Semibenzole vollständig abgefangen werden. *m*-Benzyltoluol wird bei diesen Bedingungen nicht in nachweisbaren Mengen ($\approx 1\%$ des umgesetzten Ketons) gebildet. Damit ist ausgeschlossen, daß die säurekatalysierte Umlagerung von Semibenzolen zu Benzyltoluolen von Isomerisierungen der intermediären protonierten Semibenzole begleitet ist, und gesichert, daß die Ausbeuten der Benzyltoluole direkt die Ausbeuten der Semibenzole angeben.

Tab. 2. Temperaturabhängigkeit der Ausbeutenverhältnisse von *o*-Benzyltoluol (α_o), *p*-Benzyltoluol (α_p) und Bibenzyl ($\alpha\alpha$) bei der Photolyse von 1 in Gegenwart von HCl

T ($^\circ\text{C}$)	$(\alpha_o + \alpha_p)/\alpha\alpha$	α_o/α_p	T ($^\circ\text{C}$)	$(\alpha_o + \alpha_p)/\alpha\alpha$	α_o/α_p
-18	0.11	0.79	+28	0.21	1.04
-9	0.16	0.81	+36	0.20	1.10
+2	0.18	0.90	+45	0.19	1.21
+12	0.20	0.97	+54	0.18	1.33
+20	0.20	0.96	+62	0.18	1.54

Bei verschiedenen Temperaturen bestimmte Verhältnisse der Ausbeuten von *o*-Benzyltoluol (α_o), *p*-Benzyltoluol (α_p) und Bibenzyl ($\alpha\alpha$) sind in Tab. 2 zusammengestellt. Offenbar hängt insbesondere das Verhältnis von α_o - zu α_p -Kopplung stark von der Temperatur ab. Bei einer Auftragung des Logarithmus des α_o/α_p -Verhältnisses gegen den Kehrwert der

²⁵⁾ Nachgewiesen als Methylester nach Reaktion mit Diazomethan.

²⁶⁾ F. A. Bickel und W. A. Waters, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **69**, 312 (1950).

absoluten Temperatur wird die in Abb. 4 dargestellte, stark gekrümmte Kurve erhalten. Im Rahmen der Meßgenauigkeit der Ausbeuten (etwa 1% der Produkte) sind die dargestellten Ergebnisse von der Wahl des Lösungsmittels und der eingesetzten Säure (HCl oder Benzolsulfonsäure, n-Dodecansulfonsäure, Trifluoressigsäure) unabhängig.

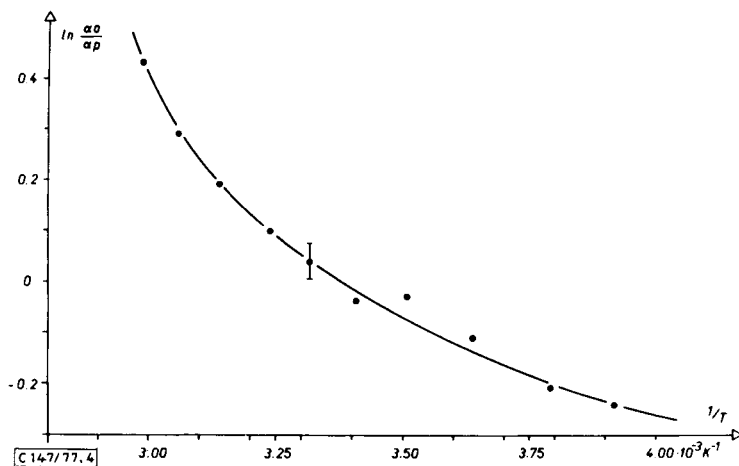
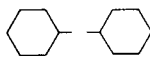


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit des Ausbeuteverhältnisses von $\alpha\alpha$ - und αp -Kopplungsprodukt

Nach Untersuchungen mehrerer Arbeitsgruppen^{8,27-29)} ist die Termination von Benzyl-Radikalen difusionskontrolliert, die Geschwindigkeit der Radikalreaktion zu den $\alpha\alpha$ -, $\alpha\alpha'$ - und αp -Kopplungsprodukten wird also durch den Transport der Radikale und die Bildung von Radikalpaaren bestimmt. Wir finden nun eine starke Temperaturabhängigkeit der Ausbeuteverhältnisse der verschiedenen Reaktionsprodukte dieser Paare und müssen daraus, ähnlich wie für die Termination des *tert*-Butyl-Radikals³⁰⁾, folgern, daß Terminationsgeschwindigkeit und Produktbildung durch unterschiedliche Faktoren beeinflusst werden. Als ein produktbestimmender Faktor kommt für Benzyl-Radikale die Bildung sandwichartiger Radikalkomplexe in Frage, die Energiezwischenminima auf der Reaktionshyperfläche darstellen, aufgrund ihrer Struktur Vorstufen der einzelnen Produkte darstellen, sich ineinander umwandeln und dadurch ein thermisches Gleichgewicht erreichen. Zahradnik und Čarsky³¹⁾ haben die Wechselwirkungsenergie zweier Benzyl-Radikale für verschiedene geometrische Anordnungen untersucht und festgestellt, daß für intermolekulare Abstände größer als etwa 3 Å der Komplex **12** tiefere Energie aufweist als die Struktur **13**, während bei kleineren Abständen **13** energetisch begünstigt ist. **12** hat ein Energieminimum bei einem Abstand von 2.9 Å.



12



13

²⁷⁾ R. D. Burkhart und R. J. Wong, J. Am. Chem. Soc. **95**, 7203 (1973).

²⁸⁾ F. S. Dainton und R. J. Whewell, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 493.

²⁹⁾ J. P. Mittal und E. Hayon, Nature (London), Phys. Sci. **240**, 20 (1972).

³⁰⁾ H. Schuh und H. Fischer, Int. J. Chem. Kinet. **8**, 341 (1976).

³¹⁾ R. Zahradnik und P. Čarsky, Prog. Phys. Org. Chem. **10**, 327 (1973).

Daraus schließen die Autoren³¹⁾ auf einen möglichen Weg zur Bildung des $\alpha\alpha$ -Dimeren Bibenzyl: Zunächst bei Annäherung der Radikale Bildung von **12**, dann Rotation um die durch die exocyclischen Positionen bestimmte Achse und Bildung von **9** aus **13**. Eine Verallgemeinerung dieses Konzepts zur Deutung der Produktverhältnisse führt zur Formulierung der in Abb. 5 skizzierten intermediären Komplexe, aus denen $\alpha\alpha$ -, αo - und αp -Kopplung möglich ist. In Abb. 5 sind alle Komplexe gezeichnet, die durch die Überlappung von mehr als einem π -Zentrum entstehen. g gibt ihr statistisches Gewicht an.

	E/β	g
$\alpha\alpha$-Komplexe		
	0.0	1
	0.0501	2
	0.0780	2
αo-Komplexe		
	0.0764	4
	0.0990	2
	0.1065	4
	0.1262	4
αp-Komplexe		
	0.0144	2
	0.1066	2
C 147/77,5		

Abb. 5. Dimerisierungskomplexe von Benzyl-Radikalen. g = statistisches Gewicht

Nehmen wir nun an, daß diese Komplexe wie **12** Energieminima darstellen, genügend langlebig sind, um sich ineinander umzuwandeln und zu den entsprechenden Produkten führen (Hammond-Prinzip), so läßt sich die starke Temperaturabhängigkeit des $\alpha o/\alpha p$ -Verhältnisses zwanglos deuten, wenn mindestens ein αp -Komplex energetisch gegenüber den mit hohen statistischen Gewichten auftretenden αo -Komplexen begünstigt ist. Dann sollte nämlich, wie beobachtet, das Verhältnis von αo - zu αp -Kopplung mit steigender Temperatur zunehmen. Eine einfache Hückel-Rechnung, die die Wechselwirkung sich überlappender Zentren i und k berücksichtigt ($\beta_{ik} = 0.1\beta$), liefert die in Abb. 5 angegebenen Energien relativ zur Energie von **12**. Tatsächlich weist einer der αp -Komplexe eine tiefere Energie als die αo -Komplexe auf.

Frau I. Verhoolen danken wir für die Durchführung der GC-Untersuchungen, der Arbeitsgruppe Prof. Dr. M. Hesse, Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, für massenspektrometrische Messungen. H. L. dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Gewährung eines Liebig-Stipendiums. Die Arbeit wurde partiell durch den *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung wissenschaftlicher Forschung* unterstützt.

Experimenteller Teil

¹H-CIDNP-NMR-Spektren wurden mit einem Varian HA 100 D Spektrometer und der früher beschriebenen²¹⁾ Bestrahlungsapparatur aufgenommen. Licht mit $\lambda \lesssim 295$ nm wurde ausgefiltert. Die intensivsten CIDNP-Signale der Semibenzole wurden bei einer Ketonkonzentration von 0.25 M in Cyclopentan gefunden. Alle Spektren wurden deshalb unter Verwendung dieser Konzentration aufgenommen. — Gaschromatographische Trennungen erfolgten mit 35-m-Glaskapillarsäulen OV1 und Polyphenylether auf einem Gaschromatographen Carlo Erba Fractovap 2101 mit FID-Analyse und einem Integrator M-2 (Perkin-Elmer). Analysiert wurden bestrahlte Lösungen mit einem Bibenzylgehalt von 1–2% bei 128 °C Säulentemperatur. Die Retentionszeiten betragen für Bibenzyl 232 s, für *o*-Benzyltoluol 238 s und für *p*-Benzyltoluol 245 s bei Verwendung der OV1-Säule. Die Halbwertsbreiten waren 2 s. Absolute und relative Ausbeuten wurden durch Vergleich der Flächen unter den Detektorkurven der einzelnen Substanzen mit der Fläche bekannter Mengen von *n*-Tetradecan oder *n*-Nonylbenzol bestimmt, die den bestrahlten Lösungen als interne Standards jeweils zugesetzt waren. Die zur Umrechnung von Flächen- auf Mengenverhältnisse benötigten Korrekturfaktoren wurden in getrennten Experimenten an Proben bekannter Mengenverhältnisse authentischer Substanzen ermittelt. — Zur Simulation der CIDNP-Signale wurde das vorhandene Programm²¹⁾ zur Erhöhung der Speicherkapazität *V* und zur Berücksichtigung heteronuklearer Kopplungen modifiziert. Die abgebildeten Spektren sind eine Superposition der 3000 intensivsten Linien.

Substanzen

[4-D]Phenyllessigsäure: 10 g (46 mmol) 4-Bromphenyllessigsäure wurden mit 5 g wasserfreiem Natriumcarbonat und 5 ml D₂O 48 h auf 80 °C erhitzt. Das Wasser wurde abgedampft, der Rückstand im Vakuumtrockenschrank bei 110 °C und 1 Torr getrocknet, das Salz mit 10 ml 30proz. NaOD-Lösung in D₂O und anschließend mit so viel D₂O versetzt, bis die Mischung eine breiige Konsistenz hatte. Es wurden 6.0 g (92 mmol) Zinkstaub zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 3 Tage unter Rückfluß gekocht, nach dem Abkühlen mit 500 ml Wasser verdünnt und mit konz. Salzsäure angesäuert, die ausgefallene Carbonsäure mit Ether ausgeschüttelt, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Ausb. 6.0 g (94%), Schmp. 75 °C. — MS (70 eV): Die Carbonsäure war in 4-Stellung und zusätzlich auch in α -Stellung deuteriert. Der Gesamtdeuterierungsgrad betrug 64.4%.

[3,5-D₂]Phenyllessigsäure: 9.0 g (60 mmol) 4-Aminophenyllessigsäure wurden mit 6 ml konz. Salzsäure³²⁾ versetzt. Das überschüssige Wasser wurde abdestilliert. Es wurden 20 ml D₂O zugegeben und die Lösung 24 h unter Rückfluß gekocht. Das D₂O wurde anschließend abdestilliert. Zwei weitere Austausch-Operationen wurden analog vorgenommen. Die deuterierte Säure wurde mit 5.1 g (60 mmol) Natriumnitrit und 40 ml halbkonz. Salzsäure unter Eis + Kochsalz-Kühlung diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung wurde unter starkem Rühren in eine eiskalte Lösung von 20 g NaOH und 20 ml 20proz. Formaldehydlösung in 500 ml Wasser gegossen und über Nacht stehengelassen. Die Lösung wurde mit Ether extrahiert, der Ether nach Trocknen mit Magnesiumsulfat abgedampft, der Rückstand mit CCl₄ geschüttelt, das Lösungsmittel abgetrennt und abgedampft und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Ausb. 3.0 g (36%), Schmp. 72–73 °C. —

³²⁾ R. G. Cooks, I. Howe, S. W. Tami und D. H. Williams, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4064 (1968).

MS (70 eV): Die Carbonsäure war zweifach kerndeutert und zusätzlich auch in α -Stellung. Der Gesamtdeuterierungsgrad betrug 61.5%.

Partiell deutierte Dibenzylketone

Die Synthese von [4,4'-D₂]- und [3,3',5,5'-D₄]Dibenzylketon erfolgte nach Lit.³³⁾ aus den entsprechenden Phenyllessigsäuren. Die Ketone wurden zweimal aus Pentan umkristallisiert.

[4,4'-D₂]Dibenzylketon: Ansatz: 3.0 g (22 mmol) [4-D]Phenyllessigsäure. Ausb. 1.4 g (31%, Lit.³³⁾ 41%), Schmp. 31–32°C. – ¹H-NMR (Cyclopentan): $\delta = 3.53$ s (2H), 7.01, 7.09, 7.15, 7.23 m (4H) AA'BB'-Typ. – MS (70 eV): 90.3% Deuterierung.

[3,3',5,5'-D₄]Dibenzylketon: Ansatz: 2.0 g (14 mmol) [3,5-D₂]Phenyllessigsäure. Ausb. 840 mg (28%, Lit.³³⁾ 41%), Schmp. 30–31°C. – ¹H-NMR (Cyclopentan): $\delta = 3.53$ s (2H), 7.06 m (2H), 7.13 m (1H). – MS (70 eV): 90.3% Deuterierung.

[$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -D₄]Dibenzylketon: 2.1 g (10 mmol) **1** wurden mit 4 ml 7proz. NaOD-Lösung in D₂O 24 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde die wäßrige Phase abgetrennt, anschließend das Keton noch dreimal wie beschrieben mit Natronlauge behandelt, nach Abtrennen der Lauge der Rückstand in absol. Ether gelöst, die Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet, der Ether abdestilliert und der Rückstand zweimal aus Pentan umkristallisiert. Ausb. 1.3 g (61%), Schmp. 33–35.5°C (Lit. undeutert³³⁾ 30°C). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 7.11$ m. – MS (70 eV): 97.8% Deuterierung in α -Stellung.

Benzyltoluole: Die Vorschrift³⁴⁾ wurde wie folgt abgewandelt: 200 ml Benzol wurden unter Rühren mit 4 g wasserfreiem Zinkchlorid und 1 g wasserfreiem Eisen(III)-chlorid versetzt. Tropfenweise wurden unter Rühren vorsichtig 100 mmol des entsprechenden α -Chlorxylole zugegeben. Nach Abklingen der heftigen Reaktion wurde die Reaktionslösung mit 300 ml 3 N HCl geschüttelt, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit je 50 ml Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Benzol wurde im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktioniert.

o-Benzyltoluol: Ansatz: 14 g (100 mmol) α -Chlor-*o*-xylole. Ausb. 4.0 g (22%), Sdp. 112°C/1 Torr, $n_D^{20} = 1.5752$. – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 2.20$ s (3H), 3.94 s (2H), 7.1 m (9H).

m-Benzyltoluol: Ansatz: 14 g (100 mmol) α -Chlor-*m*-xylole. Ausb. 4.5 g (25%), Sdp. 83–85°C/0.15 Torr, $n_D^{20} = 1.5709$. – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 2.27$ s (3H), 3.87 s (2H), 7.0 m (9H).

p-Benzyltoluol: Ansatz: 15 g (81 mmol) α -Brom-*p*-xylole. Ausb. 5.1 g (35%), Sdp. 83–85°C/0.15 Torr, $n_D^{20} = 1.5680$. – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 2.26$ s (3H), 3.86 s (2H), 6.97 s (5H), 7.10 m (4H) AA'BB'-Typ.

³³⁾ C. D. Hurt und C. L. Thomas, J. Am. Chem. Soc. **58**, 1240 (1936).

³⁴⁾ G. A. Olah und J. A. Olah, J. Org. Chem. **32**, 1612 (1967).