

DER NACHWEIS VON ARYL-RADIKALEN BEI DER MEERWEIN-REDUKTION (1) AROMATISCHER DIAZONIUMSALZE DURCH CHEMISCH INDUZIERTE DYNAMISCHE KERNPOLARISATION

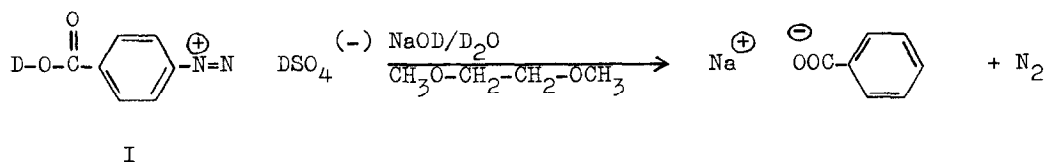
Allen G. Lane, Christoph Rüchardt und Rüdiger Werner

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster

(Received in Germany 25 June 1969; received in UK for publication 8 July 1969)

Die chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation (CIDKP) (2,3) eignet sich zum Nachweis kurzlebiger Radikale. Sie besitzt besondere Bedeutung bei der Aufklärung von Reaktionsmechanismen, da Kernpolarisation der Reaktionsprodukte nur dann auftreten kann, wenn diese aus radikalischen Zwischenstufen gebildet wurden. So gelang es z. B., Radikale beim Zerfall von Peroxiden und Azoverbindungen (2), bei der Metall-Halogen-Austauschreaktion von Lithiumalkylen mit Alkyljodiden (3,4) sowie bei der Umsetzung von Dehydrobenzol mit N, N-Dimethyl-benzylamin nachzuweisen (5).

Kürzlich schlugen wir für die Meerwein-Reduktion (1a) aromatischer Diazoniumsalze einen Radikalkettenmechanismus vor (1b). Dieser läßt sich nunmehr durch den Nachweis der CIDKP in NMR-Spektren des folgenden Systems stützen:



Das in Abb. 1 dargestellte Spektrum (6) wurde nach Zugabe von 0.2 ccm 40-proz. NaOD zu einer Lösung von ca. 75 mg I in 0.5 ccm 10-proz. D₂SO₄ und 0.5 ccm Glykoldimethyläther aufgenommen. In Abb. 2 sind die Spektren von Diazoniumsalz I in 10-proz. D₂SO₄ (a) und von Natriumbenzoat in 10-proz. NaOD (b) wiedergegeben. Die Emission der Phenylprotonen des Benzoats (Abb. 1) war nur für ca. 10 Sek. nach Zugabe von Alkali sichtbar. Dieser Umstand sowie die heftige Gasentwicklung erschwerten die Aufnahme des Spektrums erheblich.

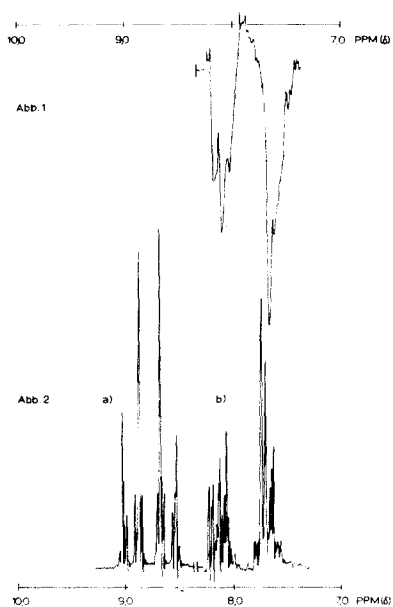


Abb. 1: NMR-Spektrum der Reaktionslösung von Diazoniumsalz I mit Alkali und Glykoldimethyläther. Die Registriergeschwindigkeit betrug 0.6 Sek. pro ppm nach Beginn der N_2 -Entwicklung.

Abb. 2: NMR-Spektrum von I in 10-proz. D_2SO_4 (a) und von Natriumbenzoat in 10-proz. NaOD (b)

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit, der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Stipendium (an A. G. L.).

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 a) H. MEERWEIN et. al., *Angew. Chem.* 70, 211 (1958)
b) R. WERNER u. C. RÜCHARDT, *Tetrahedron Letters*, im Druck
- 2) J. BARGON, H. FISCHER u. U. JOHNSON, *Z. Naturforschg.* 22a, 1551 (1967)
- 3) H. R. WARD u. R. G. LAWLER, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 5518 (1967)
- 4) A. R. LEPLEY, *Chem. Commun.* 1969, 64
- 5) A. R. LEPLEY, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 1237 (1969)
- 6) Die Spektren wurden mit einem Varian A 56 - 60 NMR-Gerät bei Raumtemperatur mit DSS als internem Standard aufgenommen.