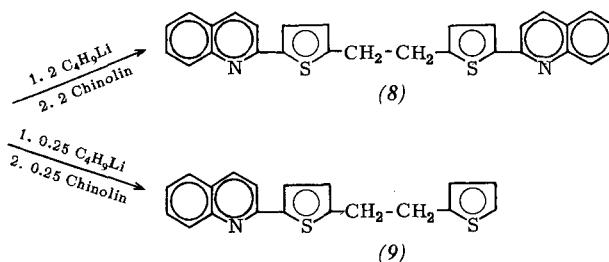
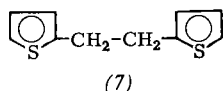
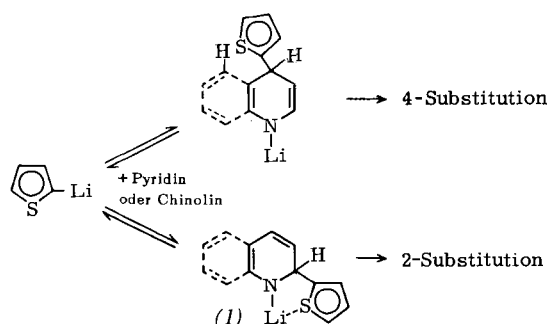


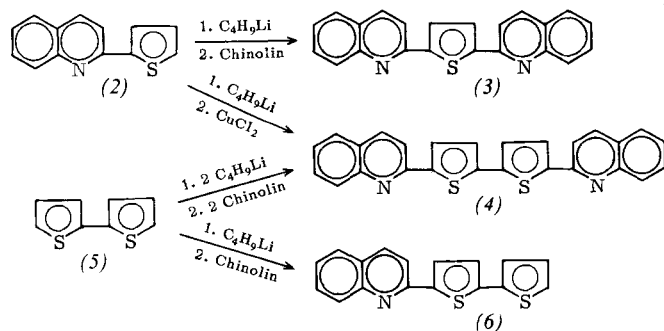
des Thienylrestes durch entsprechende Synthese mit 2-Chlorchinolin statt Chinolin sowie NMR-spektroskopisch gesichert werden. Die daraus mit n-Butyllithium erhaltliche Lithiumverbindung^[6] [Ausbeute 33%, auf-



grund der Ausbeute an Alkohol (Fp=221°C) bei der Umsetzung mit Benzophenon] reagierte mit Chinolin zum Triaren (3) und mit CuCl₂ zum Tetraaren (4). Verbindung (4) war, wie Formelschema und Tabelle



zeigen, in besserer Ausbeute durch Umsetzung von 2,2'-Bithienyl mit 2 mol n-Butyllithium und anschließend mit Chinolin zugänglich. Die entsprechende Umsetzung mit je einem mol der beiden Reagentien ergab als Hauptprodukt das Triaren (6).



Reaktion	Umsetzung [a] des metall. [b] Produktes	Ausb. (%)	Produkt Fp (°C)	Farbe
(2) → (3)	2 Std., 35°C	14	189–190	gelb
(2) → (4)	3 Std., 35°C	14	250–251	gelbrot
(5) → (4)	1 Std., 35°C	37		
(5) → (6)	1 Std., 35°C	40 [c]	142	gelb
(7) → (8)	2 Std., 35°C	57	189	bläßgelb
(7) → (9)	2 Std., 35°C	24 [d]	87	bläßgelb

[a] Lösungsmittel Diäthyläther (+ ca. 10% mit n-Butyllithium eingeschlepptes n-Hexan); bei Reaktion (2) → (4) zusätzlich 10% THF.

[b] Metallierung jeweils mit n-Butyllithium bei 0°C (30 min).

[c] Als Nebenprodukt entstand zu 26% (4).

[d] Ausbeute, bezogen auf n-Butyllithium, das im Unterschuß eingesetzt wurde, um die Bildung von (8) zu unterdrücken.

Die zu (4) und (6) homologen Verbindungen (8) und (9), die als Ausgangssubstanzen für Protophan-Synthesen^[7] von Interesse sind, konnten analog gewonnen werden. Ihre Darstellung wird dadurch ermöglicht, daß

1,2-Di(2-thienyl)äthan (7) („arenologes Diamin“, vgl.^[2]) durch n-Butyllithium in Äther/n-Hexan (9:1) nur an den Thiophenkernen und nicht an der aliphatischen Brücke metalliert wird. – Die Ausbeute an (8) ist wesentlich besser als die an (9), da die Monolithiumverbindung von (7) mit der Dilithiumverbindung und nichtmetallierten Verbindung im Gleichgewicht steht.

Über die Umsetzungsbedingungen sowie Ausbeuten und Eigenschaften der erhaltenen, anscheinend noch nicht beschriebenen Verbindungen, deren Konstitution durch Elementaranalysen, Massen- und NMR-Spektren sowie die Art der Darstellung gesichert ist, orientiert die Tabelle.

Eingegangen am 5. Juli 1971 [Z 473e]

[1] Protophane und Polyarene, 5. Mitteilung. – 4. Mitteilung: [2].

[2] Th. Kauffmann, Angew. Chem. 83, 798 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 10 (1971).

[3] H. Wynberg, T. J. van Bergen u. R. M. Kellogg, J. Org. Chem. 34, 3175 (1969).

[4] K. Kahmann, H. Sigel u. H. Erlenmeyer, Helv. Chim. Acta 47, 1754 (1964).

[5] A. Woltermann u. Th. Kauffmann, Versuche 1971.

[6] H. Gilman u. D. A. Shirley, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1870 (1949).

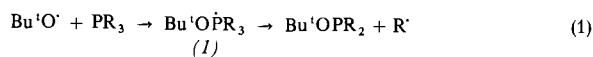
[7] Th. Kauffmann, G. Beißner u. R. Maibaum, Angew. Chem. 83, 795 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 10 (1971).

ESR-Spektroskopische Studien zur Oxidation von Triäthylphosphit durch tert.-Butoxyl-Radikale

Von Alwyn G. Davies, D. Griller und B. P. Roberts^[*]

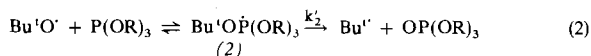
Radikalreaktionen von Phosphor-Verbindungen finden beträchtliches Interesse^[1].

Wenn Di-tert.-butyl-peroxid Bu'O₂OBu' in Gegenwart eines Trialkylphosphans (R₃P mit R=CH₃, C₂H₅, (CH₃)₂CH, (CH₃)₂CHCH₂ oder cyclo-C₆H₁₁) photolysiert wird, setzt sich das tert.-Butoxyl-Radikal am Phosphor unter S_H2-Reaktion um; das dabei entstehende Radikal R' kann ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Im Fall R=CH₃ tritt ebenfalls das Spektrum des intermediären Phosphoranyl-Radikals (1), a_P=618 G auf^[2].



[*] Prof. Dr. A. G. Davies, D. Griller und Dr. B. P. Roberts
Chemistry Department, University College
20 Gordon Street, London WC 1 H OAJ (England)

Unter den gleichen Bedingungen wurde bei Trialkylphosphiten $[(\text{RO})_3\text{P}]$ mit $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 oder $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ nur das Spektrum des tert.-Butoxyl-Radikals beobachtet^[2]. Ein intermediäres Phosphoranyl-Radikal (2)^[3] ließ sich nicht nachweisen.



Wir untersuchten die Photolyse von Di-tert.-butyl-peroxid in Gegenwart von Triäthylphosphit in Cyclopentan und konnten ESR-Spektren sowohl des Phosphoranyl-Radikals (2), $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, als auch des tert.-Butyl-Radikals beobachten; in verdünnten Lösungen trat auch das Spektrum des nach Gl. (3) gebildeten Cyclopentyl-Radikals auf.



Durch Verfolgen der Konzentrationen dieser drei Radikale konnten wir Arrhenius-Parameter für die Gesamtreaktion (2) sowie für den Zerfall des intermediären Phosphoranyl-Radikals (2) ermitteln.

Wir erhielten das in Abbildung 1 gezeigte Spektrum durch Photolyse einer Lösung von Di-tert.-butyl-peroxid (1.1 M) und Triäthylphosphit (1.2 M) in Cyclopentan bei -85°C im Probenraum eines ESR-Spektrometers^[4]. Das Phosphor-Radikal ($a_p = 891 \text{ G}$; $g = 2.008$), dem wir Struktur (2), $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ zuschreiben^[**], ergibt ein Spektrum ohne auflösbare Feinstruktur. Die Radikal-Konzentrationen wurden gegen einen Rubin gemessen, der im Probenraum des ESR-Spektrometers befestigt war^[5].

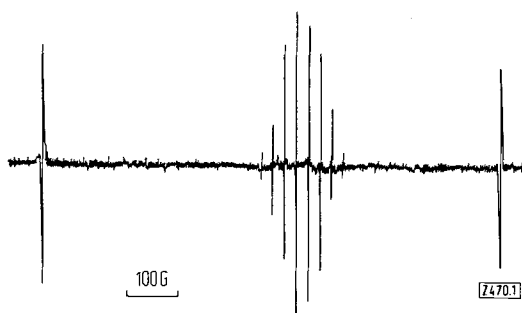


Abb. 1. Durch Bestrahlung von Di-tert.-butyl-peroxid und Triäthylphosphit in Cyclopentan bei -85°C mit UV-Licht erzeugtes ESR-Spektrum. Die im Text angegebenen, spektralen Parameter sind bereits nach der Formel von Breit und Rabi korrigiert worden.

Wir ermittelten zunächst das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_2 für die Gesamtreaktion (2) und k_3 nach unserer Methode^[6,7] aus dem Konzentrationsverhältnis des tert.-Butyl- und Cyclopentyl-Radikals, die in verdünnten Lösungen von Triäthylphosphit (0.07 M) in Cyclopentan auftreten, das außerdem Di-tert.-butyl-peroxid (1.1 M) enthält. Eine Arrhenius-Auftragung der Ergebnisse führt zu

$$k_2/k_3 = (0.83 \pm 0.01) \exp(2960 \pm 180)/\text{RT}$$

Bei 130°C beträgt k_2/k_3 190. Zum Vergleich: Aus Wallings und Pearsons^[8] Analyse der Produkte der thermischen

[**] Die Struktur $\text{Bu}^{\cdot}\dot{\text{P}}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ wird ausgeschlossen, weil bei der Photolyse von 2,2'-Azoisobutan in Gegenwart von Triäthylphosphit nur das Spektrum des tert.-Butyl-Radikals auftritt.

Zersetzung von Di-tert.-butyl-peroxid in Triäthylphosphit und Cyclohexan läßt sich ein Wert von 600 abschätzen.

Mit einem wie folgt angenommenen Wert für k_3 ^[7]

$$k_3 = 1.0 \times 10^9 \exp(-5200/\text{RT}) \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

erhalten wir

$$k_2 = 6.7 \times 10^9 \exp(-2240/\text{RT}) \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

und

$$k_2(30^{\circ}\text{C}) = 1.6 \times 10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Demnach ist Reaktion (2), obwohl sie über einen intermediären Komplex abläuft, eine der schnellsten bekannten bimolekularen Reaktionen. Im stationären Zustand gilt

$$k'_2 = [\text{Bu}^{\cdot}]/[(2)] \{2k_1[\text{Bu}^{\cdot}] + k'_1[(2)] + k'_3[\text{Bu}^{\cdot}\text{O}]\} \text{ s}^{-1}$$

Die letzten drei Terme beziehen sich auf das Verschwinden der tert.-Butyl-Radikale durch ihre Reaktionen mit den Radikalen Bu^{\cdot} , (2) bzw. $\text{Bu}^{\cdot}\text{O}$. Der letzte Term kann wegen der sehr geringen $\text{Bu}^{\cdot}\text{O}$ -Konzentration vernachlässigt werden.

Bis jetzt ist die Geschwindigkeit der Reaktion von Phosphoranyl-Radikalen (2) mit Alkyl-Radikalen noch unbekannt^{[9][***]}; der zweite Term könnte in der gleichen Größenordnung wie der erste liegen^[11]. Wenn der zweite Term vernachlässigt wird, erhält man

$$k'_2 = 2k_1[\text{Bu}^{\cdot}]^2 / [(2)] \text{ s}^{-1}$$

Dieser Ausdruck gibt ein ausgezeichnetes Arrhenius-Diagramm entsprechend

$$k'_2 = (2.40 \pm 0.06) \times 10^{13} \exp(-9340 \pm 230)/\text{RT} \text{ s}^{-1}$$

Die untere Grenze für k'_2 bei 30°C liegt demnach bei $4.4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$.

Eingegangen am 26. Juni 1971 [Z 470]

[***] Es sollte möglich sein, diesen Term durch Experimente bei verschiedenen Lichtintensitäten und durch Verfolgen des Verschwindens der ESR-Signale mit der CAT-Technik zu ermitteln [10].

[1] J. I. G. Cadogan, *Advan. Free Radical Chem.* 2, 203 (1967).

[2] J. K. Kochi u. P. J. Krusic, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 3944 (1969); *Chem. Soc. (London) Spec. Publ.* 24, 183 (1970); s. auch A. Hudson u. H. A. Hussain, *J. Chem. Soc. B* 1969, 793. Nach persönlicher Mitteilung von Prof. Kochi konnte er ebenfalls das Spektrum der aus tert.-Butoxyl-Radikalen und Trimethyl- oder Triisopropylphosphit gebildeten Phosphoranyl-Radikale beobachten; P. J. Krusic, W. Mahler u. J. K. Kochi, unveröffentlicht.

[3] W. G. Bentrude, J. H. Hargis u. P. E. Rusek, *Chem. Commun.* 1969, 296; W. G. Bentrude u. R. A. Wielesek, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 2406 (1969).

[4] A. G. Davies, D. Griller, B. P. Roberts u. J. C. Scaiano, *Chem. Commun.* 1971, 196.

[5] K. Adamic, J. A. Howard u. K. U. Ingold, *Can. J. Chem.* 47, 3803 (1969).

[6] A. G. Davies, D. Griller, B. P. Roberts u. R. Tudor, *Chem. Commun.* 1970, 640.

[7] A. G. Davies, D. Griller u. B. P. Roberts, *J. Chem. Soc. B*, im Druck.

[8] C. Walling u. M. S. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 2262 (1964).

[9] R. S. Davidson, *Tetrahedron* 25, 3383 (1969).

[10] R. S. Cook u. G. S. Hammond, *Chem. Soc. (London) Spec. Publ.* 24, 1 (1970).

[11] Zur Abschätzung von $2k_1$ wurde die Arrhenius-Parameter der Selbst-Reaktion von Äthyl-Radikalen in flüssigem Äthan herangezogen; R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.* 68, 1508 (1964).