

Über sterisch gehinderte freie Radikale, XII¹⁾

Das Radikal *tert*-Butyldiphenylmethyl, sein Dimeres sowie deren Autoxidation. Eine Neuuntersuchung

Antonios K. Zarkadis²⁾, Wilhelm P. Neumann*, Rainer Marx und Wolfram Uzick

Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Dortmund,
Otto-Hahn-Straße, D-4600 Dortmund 50

Eingegangen am 21. Januar 1984

Das Radikal $\text{Ph}_2\text{C}^\bullet - t\text{Bu}$ (**1**) dimerisiert reversibel zum chinoiden Derivat **3** und nicht zum ethanartigen **2**, wie in der Literatur berichtet. Im Gleichgewicht liegt weniger Radikal **1** vor als im Fall von Triphenylmethyl, $\Delta H_{\text{Diss}} = 18.5 \pm 2 \text{ kcal/mol}$ für **3**. Sowohl das Radikal **1** wie sein Dimeres **3** werden durch Sauerstoff rasch oxidiert. **1** gibt das Dialkylperoxid **6**, das schon bei 20°C fragmentiert, hauptsächlich zu Benzophenon und $t\text{Bu}^\bullet$, **3** führt zum Keton **7**, wahrscheinlich über das Hydroperoxid **10**. **3** lagert sich, sowohl säure- wie basenkatalysiert, unter 1,5-H-Verschiebung um in das benzoide Derivat **4**. Einzelheiten zu den Darstellungen sowie zur ESR-Spektroskopie werden angegeben.

Sterically Hindered Free Radicals, XII¹⁾

The Radical *tert*-Butyldiphenylmethyl, Its Dimer, and Their Autoxidation. A Reinvestigation

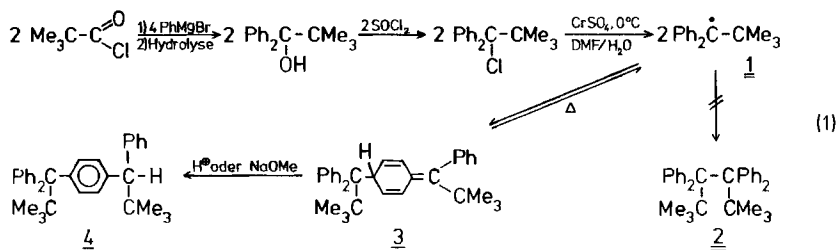
The radical $\text{Ph}_2\text{C}^\bullet - t\text{Bu}$ (**1**) dimerizes giving reversibly the quinonoid derivative **3**, and not the ethane-like **2** as reported in the literature. In equilibrium there are less radicals **1** than in the case of triphenylmethyl, $\Delta H_{\text{diss}} = 18.5 \pm 2 \text{ kcal/mol}$ for **3**. Both the radical **1** and its dimer **3** are rapidly oxidized by oxygen. **1** gives the dialkyl peroxide **6** which fragmentates already at 20°C mainly to benzophenone and $t\text{Bu}^\bullet$, **3** leads to the ketone **7**, probably via the hydroperoxide **10**. **3** rearranges catalysed by acid and by base as well via a 1,5-hydrogen migration forming the benzenoid derivative **4**. Preparative and ESR details are given.

Das Titelradikal $\text{Ph}_2\text{C}^\bullet - t\text{Bu}$ (**1**) und sein Dimeres haben schon frühzeitig Aufmerksamkeit gefunden. Der erste Versuch der Darstellung³⁾ führte jedoch infolge einer Wagner-Meerwein-Umlagerung nicht zum gewünschten Produkt^{4,5)}. Später wurde die Synthese des Dimeren auf mehreren Wegen beschrieben^{4,6)}, aber ein Strukturbeweis war mit damaligen Mitteln nicht möglich. Man nahm einhellig die Ethanstruktur **2** an. Eine Dissoziation in Radikale **1** wurde aus der Gelbfärbung beim Erwärmen qualitativ hergeleitet bzw. aus dem Verbrauch von Radikalfänger geschlossen. Oxidationsversuche zum Nachweis von **1** bzw. der Struktur des Dimeren brachten kein sicheres Ergebnis^{6a)}. Quantitative Angaben wären aber zum Vergleich mit denen anderer sterisch gehinderter Radikale nunmehr erwünscht.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über sterisch gehinderte, metallorganisch substituierte Methyl-Radikale⁷⁾ interessierten wir uns für Radikale $\text{R}_2\text{C}^\bullet - \text{MR}'_3$, R = Ph, $t\text{Bu}$, M = Si, Ge, Sn⁸⁾ und den Vergleich mit dem jetzigen Titelradikal **1**, M = C. In dieser Arbeit überprüfen wir

die bisher angenommene Ethanstruktur **2** des Dimeren, die Identität der bisher beschriebenen Präparate sowie die Autoxidation von **1** bzw. des Dimeren **2**.

Wir erhielten **1** gemäß Gl. (1), wobei sich auch hier SOCl_2 ⁹⁾ gut zur Gewinnung des Chlorids ohne Gerüstumlagerung eignete. Aus diesem entstand das Dimere vorteilhaft in nur einer Stufe, als wir – nach zahlreichen vergeblichen Versuchen – Chlor reduktiv mittels CrSO_4 ⁸⁾ absplatteten. Das Dimere hat auf den ersten Blick (z. B. Schmp. $140 - 141^\circ\text{C}$) die bekannten Eigenschaften (z. B. Schmp. $138 - 141^\circ\text{C}$ ^{4,6)}) und ist unter Ausschluß von Luft, Säuren und Basen stabil. Seine Struktur ist jedoch nicht die bisher angenommene ethanartige **2**, sondern eine chinoide **3** und entspricht damit der des Triphenylmethyl-Dimeren¹⁰⁾. Dies folgt einwandfrei aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das 2 unterschiedliche *tert*-Butyl-Gruppen, nur 15 aromatische Protonen, dagegen 4 olefinische und eines am $\text{sp}^3\text{-C}$ anzeigt. Die Struktur von **3** folgt ferner aus Oxidationsversuchen (s. unten) und aus seiner – aus der Tritylreihe bekannten¹¹⁾ – raschen säurekatalysierten Umlagerung zum benzoiden Isomeren **4**. Die Umlagerung wird auch durch Basen katalysiert (Gl. (1)).



Dies ist verblüffend, denn bei der Zieglerschen „Ethermethode“ zur Darstellung von „**2**“ (jetzt **3**) wird $\text{Ph}_2(\text{tBu})\text{C}-\text{OMe}$ mit K/Na -Legierung umgesetzt, wobei NaOMe entsteht⁶⁾, und in dessen Gegenwart das Na-Derivat mit Tetramethylethyldibromid zu „**2**“ dimerisiert. Tatsächlich erhielten wir nach diesem Verfahren sofort das Umlagerungsprodukt **4**, anstatt des echten Dimeren **3**. **4** schmilzt bei 137°C , **3** bei $140 - 141^\circ\text{C}$. Aus den sehr knappen Literaturangaben können wir nicht sicherstellen, worin der Unterschied zwischen dem früheren und dem jetzigen Vorgehen besteht. **4** ist an der Luft stabil, es reagiert weder mit O_2 noch mit I_2 . Seine Struktur folgt zweifelsfrei aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (2 verschiedene *tert*-Butylgruppen, 1H am $\text{sp}^3\text{-C}$, keine olefinischen H, jedoch 19 Aryl-H) und den MS-Daten. Es zeigt erwartungsgemäß beim Erwärmen von Raumtemperatur auf 130°C in Xylol unter Luftausschluß keinerlei ESR-Signal (z. B. das von **1**).

Die reversible radikalische Dissoziation $\mathbf{3} \rightleftharpoons \mathbf{2} \times \mathbf{1}$

Schon früher schloß man^{4,6)} auf eine spontane thermische Dissoziation des Dimeren **3** (damals fälschlich als **2** formuliert), die etwas hinter derjenigen des Trityl-Dimeren zurückstehen sollte. Schon bei Raumtemperatur beobachteten wir in Lösung von **3** ein hochaufgelöstes, intensives ESR-Signal¹²⁾, das **1** zuzuordnen ist, siehe Abb. 1.

Seine Intensität ist temperaturabhängig (reversibel bis kurzzeitig 87°C) und läßt die Ermittlung des Dissoziationsgrades α von **3** zu, siehe Tab. 1¹³⁾. Dieser ist deutlich niedri-

ger als derjenige des Trityl-Dimeren. Ersatz von Phenyl durch *tert*-Butyl – das raumerfüllender ist – destabilisiert also das Radikal **1** mehr als das Dimere **3**: durch die *tert*-Butyl-Gruppe werden die Arylringe in **1** stärker verdrillt als in Ph_3C^* , was die Mesomeriestabilisierung vermindert. Diese Deutung steht auch mit der höheren Spindichte am Zentralatom C (^{13}C -Kopplung im ESR-Spektrum) von $29.3^{12)}$ gegenüber $23.6 \text{ G}^{14)}$ bei Ph_3C^* im Einklang. Noch deutlicher ist dieser Effekt, wenn ein weiterer Phenylrest durch *tert*-Butyl ersetzt wird: Die ^{13}C -Kopplung des Zentralatoms C beträgt bei $\text{PhC}^*(\text{CMe}_3)_2$ $45 \text{ G}^{14)}$.

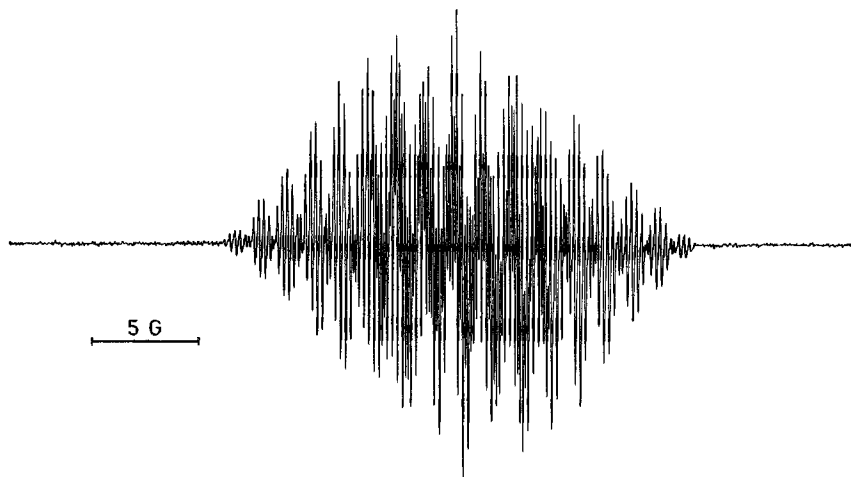


Abb. 1. ESR-Spektrum von $\text{Ph}_2\text{C}^* - \text{CMe}_3$ (**1**) bei 25°C in Benzol.
 $a_{\text{ortho}}^{\text{H}} = 2.68$, $a_{\text{meta}}^{\text{H}} = 1.10$, $a_{\text{para}}^{\text{H}} = 2.80$, $a_{\text{CMe}_3}^{\text{H}} = 0.24 \text{ (G)}$, $g = 2.0020$

Der Vergleich mit den Radikalen $\text{Ph}_2\text{C}^* - \text{MMe}_3$, $\text{M} = \text{Si}, \text{Sn}^{8,13)}$ (**5a, c**) zeigt ein weiteres Sinken des Dissoziationsgrades der Dimeren an. Durch die länger werdenden Bindungen $\text{C} - \text{C} < \text{C} - \text{Si} < \text{C} - \text{Sn}$ sinken die Spannungen sowohl im Radikal wie im Dimeren. Sie müssen folglich im Dimeren stärker absinken, was im Einklang mit Modellbetrachtungen steht. Das leichte Ansteigen der Dissoziationsenthalpien in gleicher Reihe, siehe Tab. 1, stützt diese Aussagen. ΔH_{Diss} liegt jedenfalls höher als beim Trityl-Dimeren, gemessen mit der gleichen ESR-Methode in derselben Apparatur.

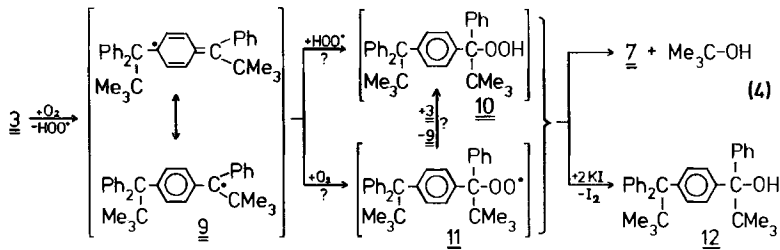
Tab. 1. Dissoziationsgrade und Dissoziationsenthalpien der Dimeren von Ph_3C^* , $\text{Ph}_2\text{C}^* - \text{MMe}_3$, $\text{M} = \text{C}$ (**1**) und $\text{Ph}_2\text{C}^* - \text{MMe}_3$, $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ (**5a–c**); 0.01 M in Benzol bei 18°C

Radikal	koval. Radius von M (Å)	ΔH_{Diss} (kcal/mol)	[Radikal] (mol/l)	Diss.-Grad α (%) des Dimeren
Ph_3C^*	—	$8.9 \pm 1^{15)}$	—	$12.0^{16)}$
1 , $\text{M} = \text{C}$	0.77	18.5 ± 2	$1.7 \cdot 10^{-4}$	0.85
5a , $\text{M} = \text{Si}$	1.17	19.6 ± 2	$3.2 \cdot 10^{-6}$	0.02
5b , $\text{M} = \text{Ge}$	1.22	19.9 ± 2	—	—
5c , $\text{M} = \text{Sn}$	1.40	23.9 ± 2	$1.4 \cdot 10^{-6}$	0.007

32*

tert-Butyldiphenylmethanol *tert*-Butoxyl-Radikale einwirken ließen und so vermutlich **8** erzeugten, konnten wir mittels ESR derart umgelagerte Radikale nicht beobachten.

Unklar ist bisher die Art der Zwischenprodukte bei der Autoxidation von **3** zum Keton **7**, Weg b in Gl. (2). Sicherlich wird zuerst das doppelt allylständige H abstrahiert. Ob aber das mesomeriestabilisierte Radikal **9** das Hydroperoxid **10** bildet oder das Peroxyl-Radikal **11**, das über einen Russell-Mechanismus¹⁸⁾, also Dimerisierung zum Tetraoxid, in O₂ und das Oxyl-Radikal übergehen kann oder mit **3** das Hydroperoxid **10** liefert, bleibt vorerst offen. Dieses Oxyl-Radikal könnte dann unter β -Spaltung¹⁹⁾ **7** bzw. **10**, dann **7** und *tert*-Butylalkohol bilden. Jedenfalls wird auch bei -10°C nur genau 1 mol O₂ verbraucht, und es entsteht mit überschüssigem KI der Alkohol **12**, isoliert in 36% Ausbeute, Gl. (4).



Wir danken Herrn Dr. M. Lehnig für die Diskussion der ESR-Probleme, Fräulein Christa Hauschild für geschickte und engagierte experimentelle Mitarbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die Förderung des Vorhabens.

Experimenteller Teil

Bezüglich der Arbeiten mit luftempfindlichen Verbindungen und der Analysengeräte vgl. Lit.¹⁾. Alle ¹H-NMR-Werte in ppm gegen TMS als inneren Standard.

tert-Butyldiphenylmethanol, Ph₂(Me₃C)C-OH: Vorteilhafter als in Lit.²⁰⁾ durch Zutropfen von 1 Moläquiv. PhMgBr in Et₂O bei -5°C zu Pivaloylchlorid in Et₂O und weiteren 1.5 Moläquiv. PhMgBr in Et₂O bei 20°C in 90proz. Ausb. (Lit.²⁰⁾ 40–45%). Sdp. $110^{\circ}\text{C}/0.002$ Torr.

tert-Butyldiphenylmethylchlorid: Zu 15.0 g (62.5 mmol) Ph₂(Me₃C)C-OH tropft man langsam 9.0 g (5.5 ml, 75.6 mmol) SOCl₂, wobei bis zum Anspringen (heftige Entwicklung von SO₂ + HCl) im Wasserbad von 50°C erwärmt, dann mit Eis/Wasser gekühlt wird. Die Mischung erstarrt schließlich, wird bei 10^{-3} Torr von Gasen befreit und aus *n*-Hexan umkristallisiert: Ausb. 14.5 g (90%), Schmp. $69-70^{\circ}\text{C}$. – IR (KBr): Keine OH-Bande. – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1.33$ (CMe₃; s, 9H), 7.06–7.53 (H_{ar}; m, 10H).

3-(*tert*-Butyldiphenylmethyl)-6-(*tert*-butylphenylmethyl)-1,4-cyclohexadien (**3**): Zu 7.80 g (30.1 mmol) Ph₂(Me₃C)CCl in 300 ml DMF tropft man bei 0°C 15.0 g (62.8 mmol) CrSO₄ · 5H₂O in 90 ml luftfreiem Wasser, wobei unter Grünfärbung ein farbloser flockiger Feststoff ausfällt, und rührt dann noch 0.5 h. Der Feststoff wird filtriert, mit luftfreiem Wasser von Chromsalzen befreit, bis das Wasser farblos durchläuft, und noch feucht bei 30°C in 100 ml *n*-Hexan gelöst. Das dabei abgeschiedene Wasser wird abpipettiert, die organische Phase mit luftfreiem MgSO₄ getrocknet und auf ca. 5°C gekühlt. Rasches Arbeiten ist erforderlich. **3** kristallisiert aus: 4.1 g (62%), weitere Ausb., etwas unrein, aus der Mutterlauge. Schmp. $140-141^{\circ}\text{C}$ unter Rotfärbung. – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1.1$ (CMe₃; s, 9H), 1.2 (CMe₃; s, 9H), 4.0 (H_{aliph.}; m, 1H), 5.6–6.7 (H_{olef.}; m, 4H), 6.78–7.3 (H_{ar}; m, 15H). – MS (70 eV): $m/e = 223$ (M⁺/2, 20%), 208 (M⁺/2 – Me, 26), 193 (M⁺/2 – 2 Me, 19), 178 (M⁺/2 – 3 Me, 20), 166

($M^+ / 2 - CMe_3$, 50). – 1.70 g (3.80 mmol) **3** nehmen, bei 20°C in Benzol gerührt, nach 9 min 46 Nml = 54%, nach 27 min 81 Nml = 95%, nach 67 min 85 Nml = 100% reines O_2 -Gas aus der Bürette auf, dann bis 5 h nichts mehr.

$C_{34}H_{38}$ (446.7) Ber. C 91.42 H 8.57 Gef. C 91.58 H 8.47

(*tert*-Butyldiphenylmethyl)methylether, $Ph_2(Me_3C)C-OMe$: Analog Lit.⁶⁾ aus 20.0 g (83.3 mmol) des Alkohols in 100 ml Methanol mit 1.5 ml konz. Schwefelsäure. Da die beschriebene⁶⁾ Abscheidung des Produktes auch nach 14 d nicht eintrat, wurde das Gemisch mit wäßriger $NaHCO_3$ -Lösung neutralisiert, überschüssiges Methanol abgezogen, ausgefallenes Na_2SO_4 abfiltriert. Im Rückstand waren noch 25% des Alkohols (1H -NMR), der an der Säule (Aluox neutral/Cyclohexan) abgetrennt wurde. Ausb. 8.1 g (38%).

1-(*tert*-Butyldiphenylmethyl)-4-(*tert*-butylphenylmethyl)benzol (**4**): Zur Legierung aus 1.3 g (33 mmol) Kalium und 0.3 g (13 mmol) Natrium in 20 ml Et_2O werden 4.0 g (16.7 mmol) des Methyl-ethers (siehe voranstehend) in 50 ml Et_2O getropft, das Gemisch wird nach wenigen min tiefrot. Nach Rühren über Nacht bei 20°C gibt man 3.0 g (12.2 mmol) Tetramethylethylendibromid in 20 ml Et_2O bis zur Entfärbung zu, dampft i. Vak. bei 20°C bis zur beginnenden Kristallisation ein und nimmt in 10 ml Petrolether (Sdp. 50°C) auf. Über Nacht kristallisieren bei 5°C 0.50 g (14%) des Produktes, Schmp. 137°C. – 1H -NMR (CCl_4) δ = 1.01 (CMe_3 ; s, 9H), 1.31 (CMe_3 ; s, 9H), 3.63 ($H_{aliph.}$; s, 1H), 6.93–7.47 ($H_{ar.}$; m, 19H). – MS (70 eV, 200°C): m/e = 389 ($M^+ - CMe_3$, 62%), 333 ($M^+ - 2 CMe_3$, 100), 255 ($M^+ - 2 CMe_3 - Ph$, 12), keine Peaks bei ≈ 223 ($M^+ / 2$). MS (16 eV, 250°C): Zusätzlich m/e = 446 (M^+ , 0.6%).

Schüttelt man 1.0 g **3** in 25 ml absol. Benzol mit 3 Tropfen konz. Salzsäure, so ist bereits nach 15 min (nach Abdampfen von Benzol und Ersetzen durch CCl_4) neben dem von **3** das 1H -NMR-Spektrum von **4** zu erkennen, das immer stärker wird, während das von **3** nach 2 h völlig verschwindet. Umkristallisieren aus Methanol ergibt **4** als einziges Produkt. – Analoges erreicht man mit 0.3 g **3** und 0.2 g NaOMe (fest) in 10 ml Et_2O , jedoch erst nach 24 h (geringe Nebenprodukte).

Bis(*tert*-butyldiphenylmethyl)peroxid (**6**) und 4-(*tert*-Butyldiphenylmethyl)benzophenon (**7**) aus **3**: In die Lösung von 2.90 g (6.5 mmol) **3** in 50 ml Benzol leitet man bei 20°C 6 h O_2 ein, bis mittels 1H -NMR das Verschwinden von **3** feststeht (3 große und 4 kleine neue Peaks). Bei 14 Torr und höchstens 30°C dampft man ein, nimmt in wenig *n*-Hexan bei 30°C auf, aus dem beim Abkühlen wenig **6** auskristallisiert. DC (Al_2O_3 Woelm basisch, Aktivität 1/ CCl_4) zeigt 2 Komponenten in der Lösung, R_F = 0.11 und 0.55. An der Säule (40 cm Al_2O_3/CCl_4) wird die letztere isoliert und aus *n*-Hexan (bis 30°C) umkristallisiert: 0.80 g (26%) **6**. Zers.-P. 115°C (Gasentwicklung oder Verpuffung, Vorsicht!). – 1H -NMR (CCl_4): δ = 0.98 (CMe_3 ; s, 18H), 7.13 ($H_{ar.}$; s, 20H). Alle Arbeiten sollen wegen der Zersetzlichkeit von **6** zügig ausgeführt werden.

$C_{34}H_{38}O_2$ (478.7) Ber. C 85.31 H 8.01 Gef. C 85.37 H 7.94

Mittels THF wird auch die langsame Komponente (R_F = 0.11) eluiert, das THF i. Vak. abgedampft und aus *n*-Hexan/Benzol kristallisiert. Ausb. 1.30 g (50%) **7**, Schmp. 154°C. – IR (KBr): 1655 cm^{-1} (C=O). – UV (Cyclohexan): λ_{max} = 264 nm ($\lg \epsilon$ = 4.32). – 1H -NMR (CCl_4): δ = 1.33 (CMe_3 ; s, 9H), 7.20–7.87 ($H_{ar.}$; m, 19H). – MS (70 eV): m/e = 404 (M^+ , 0.2%), 389 ($M^+ - Me$, 1), 347 ($M^+ - CMe_3$, 100), 105 ($PhCO^+$, 90).

$C_{30}H_{28}O$ (404.6) Ber. C 89.07 H 6.98 Gef. C 88.92 H 7.12

Ein gleichartiger Ansatz ohne Eindampfen lieferte neben **6** und **7** (1H -NMR) *t*BuOH, wenig $Ph(tBu)C=O$, wenig $Ph_2C=O$ sowie Isobutan und Isobuten (GC, 4 m SE 30). – Aus 1.60 g (3.58 mmol) **3** in 60 ml Toluol erhält man bei –10°C nach Aufnahme von 78 Nml (3.4 mmol) O_2 0.14 g (53%) *t*BuOH, Isobutan, Isobuten (GC, 4 m SE 30) und nach Aufarbeitung wie oben 1.30 g (90%) an **7**.

Thermolyse von 6: Eine Probe von kristallinem **6** wird in wenig Benzol bei 20°C unter Luftausschluß digeriert. Nach einigen Stunden sind mittels IR $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ (1660 cm^{-1}), mittels GC (4 m SE 30) $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$, Isobutan und Isobuten im Molverhältnis 2:1:1 nachzuweisen, kein *t*BuOH. Auch bei längerem Chromatographieren (siehe oben) entstehen diese Produkte. – 0.01 g **6** in 0.5 ml C_6D_6 (0.042 M) werden im Meßkopf des ^1H -NMR-Spektrometers auf 70°C erwärmt. Es erscheinen A/E-CIDNP-Signale von Isobutan ($\delta_{\text{CMe}_3} = 0.88$) und Isobuten ($\delta_{\text{CMe}_2} = 1.6$) als einziger CIDNP-Effekt.

tert-Butyl[4-(tert-butyldiphenylmethyl)phenyl]phenylmethanol (12) aus 3: 1.60 g (3.58 mmol) **3** nehmen bei –10°C in Toluol in 4 h 78 Nml (3.49 mmol) O_2 auf. Danach gibt man bei gleicher Temperatur 6.8 g (40 mmol) KI in 10 ml Eisessig und 20 ml Wasser hinzu, ersetzt die Sauerstoffatmosphäre durch Argon und rührt bei 20°C über Nacht. Das freigesetzte Iod verbraucht 23.0 ml 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2.3$ mmol (64%) an Hydroperoxid **10**. Nach Zugabe von 50 ml Ether und Abtrennen (Ausetthern) wird mit MgSO_4 getrocknet. Nach dem Eindampfen (Badtemp. 50°C) verbleibt ein viskoser Rückstand. DC [0.2 mm Kieselgel N-HR/UV₂₅₄ (Macherey-Nagel)/Benzol]: Zwei Komponenten, $R_F = 0.67$ und 0.58. Präparative DC [2 mm Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck)/Benzol] liefert die beiden Komponenten: **7** [$R_F = 0.58$. – ^1H -NMR (CCl_4): $\delta = 1.32$ (CMe_3 ; s, 9H)] sowie Alkohol **12**, Ausb. 0.60 g (36%), Zers. ab 122°C (aus MeOH). $R_F = 0.67$. – IR (KBr): 3600 cm^{-1} (O–H). – ^1H -NMR (CCl_4): $\delta = 1.13$ (CMe_3 ; s, 9H), 1.27 (CMe_3 ; s, 9H), 2.0 (O–H; s, 1H), 6.83–7.57 (H_a ; m, 19H). – MS (70 eV): $m/e = 448$ ($\text{M}^+ - \text{Me}$, 0.3%), 406 ($\text{M}^+ - \text{CMe}_3$, 64), 349 ($\text{M}^+ - 2\text{CMe}_3$, 100), 223 ($\text{Ph}_2\text{CCMe}_3^+$, 23), 105 (PhCO^+ , 58), 77 (Ph^+ , 23).

$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{O}$ (462.7) Ber. C 88.26 H 8.28 Gef. C 88.05 H 8.67

- 1) XI. Mittell.: W. P. Neumann, K.-D. Schultz und R. Vieler, J. Organomet. Chem. **264**, 179 (1984).
- 2) A. K. Zarkadis, Teil der Dissertation, Univ. Dortmund 1981.
- 3) W. Schlenk, Liebigs Ann. Chem. **394**, 178, insbes. 202 (1912).
- 4) D. E. Bateman und C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc. **49**, 2914 (1927).
- 5) J. B. Conant und N. M. Bigelow, J. Am. Chem. Soc. **50**, 2041 (1928).
- 6) K. Ziegler, A. Seib, K. Knoevenagel, P. Herte und F. Andreas, Liebigs Ann. Chem. **551**, 150, insbes. 184 (1942).
- 6a) W. B. Smith und G. D. Branum, Tetrahedron Lett. **22**, 2055 (1981), erwähnen ohne Strukturbeweis ein chinoides Dimeres.
- 7) Übersicht: W. P. Neumann, Persistent Metalated Methyl, Oxymethyl and Aminomethyl-Radicals, in: Radicaux Libres Organiques, Coll. Internat. du CNRS **278**, 321 (1978).
- 8) H. Hillgärtner, W. P. Neumann, W. Schulten und A. K. Zarkadis, J. Organomet. Chem. **201**, 197 (1980).
- 9) J. B. Conant und R. F. Schultz, J. Am. Chem. Soc. **55**, 2098 (1933).
- 10) H. Lankamp, W. T. Nauta und C. MacLean, Tetrahedron Lett. **1968**, 249. Nach Abschluß unserer Versuche²⁾ wurde auch für die Dimeren von $\text{Ph}_2\text{C}^+ - \text{R}$, R = *c*-Hexyl, *i*Pr, eine chinoides Struktur bekannt: H.-D. Beckhaus, J. Schaezter und Ch. Rüchardt, Tetrahedron Lett. **24**, 3307 (1983).
- 11) H. A. Staab, H. Brettschneider und H. Brunner, Chem. Ber. **103**, 1101 (1970), dort frühere Literatur.
- 12) Die Werte sind identisch mit den früher auf anderem Wege erhaltenen: A. Berndt und K. Kalkowski, Landolt-Börnstein II, **9b**, 640 (1977).
- 13) S. Overthun, Dissertation, Univ. Dortmund 1983.
- 14) F. Baer, A. Berndt und K. Dimroth, Chem. Unserer Zeit **9**, 43 (1975).
- 15) K. Ziegler und L. Ewald, Liebigs Ann. Chem. **473**, 163 (1929), geben 11 kcal/mol an.
- 16) K. H. Fleurke, J. De Jong und W. T. Nauta, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **84**, 1380 (1965).
- 17) H. Wieland, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**, 2553 (1911).
- 18) G. A. Russell, J. Am. Chem. Soc. **79**, 3871 (1957).
- 19) J. A. Howard und K. U. Ingold, Can. J. Chem. **47**, 3797 (1969).
- 20) J. H. Ford, C. D. Thompson und C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc. **57**, 2619 (1935).

[14/84]