

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 $\text{Ph}_2\text{C}^* - t\text{Bu}$ (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, $\Delta H_{\text{Diss}} = 18.5 \pm 2$ 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 $t\text{Bu}^+$, 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

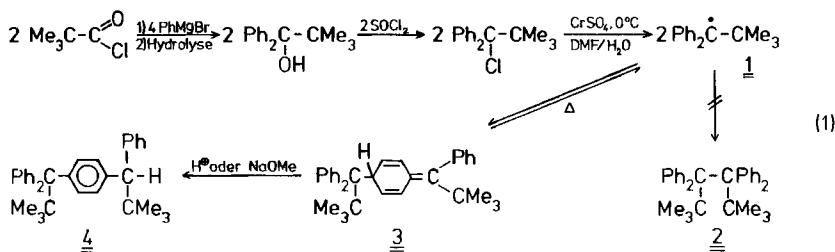
The radical $\text{Ph}_2\text{C}^* - t\text{Bu}$ (1) dimerizes giving reversibly the quinonoid derivative 3, and not the ethane-like 2 as reported in the literature. In equilibrium there are less radicals 1 than in the case of triphenylmethyl, $\Delta H_{\text{diss}} = 18.5 \pm 2$ kcal/mol for 3. Both 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 $t\text{Bu}^+$, 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 $\text{Ph}_2\text{C}^* - t\text{Bu}$ (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 $\text{R}_2\text{C}^* - \text{MR}_3$, $\text{R} = \text{Ph}$, $t\text{Bu}$, $\text{M} = \text{Si}$, Ge , Sn ⁸⁾ und den Vergleich mit dem jetzigen Titelradikal 1, $\text{M} = \text{C}$. 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⁾ abspalteten. Das Dimere hat auf den ersten Blick (z. B. Schmp. 140 – 141 °C) die bekannten Eigenschaften (z. B. Schmp. 138 – 141 °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 $\text{Ph}_2(\text{iBu})\text{C}-\text{OMe}$ mit K/Na-Legierung umgesetzt, wobei NaOMe entsteht⁶⁾, und in dessen Gegenwart das Na-Derivat mit Tetramethylethylendibromid 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 °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 **3** \rightleftharpoons **2** \times **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 hochauflöstes, 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 29.3¹²⁾ gegenüber 23.6 G¹⁴⁾ 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 G¹⁴⁾.

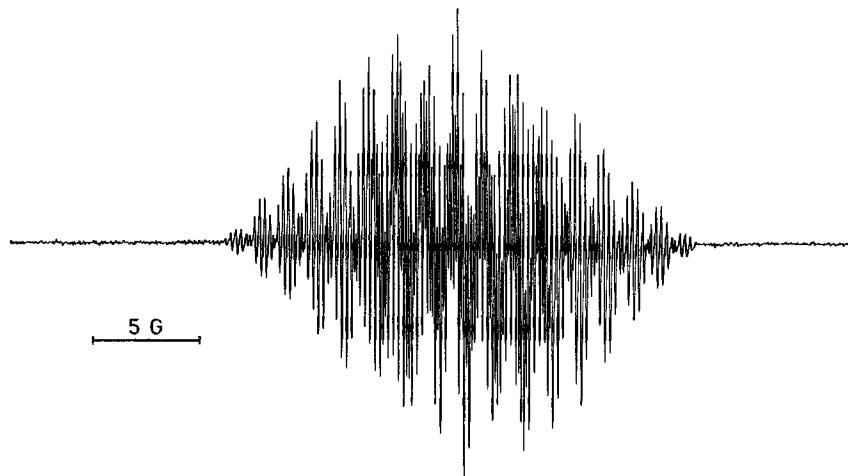


Abb. 1. ESR-Spektrum von $\text{Ph}_2\text{C}^* - \text{CMe}_3$ (**1**) bei 25 °C in Benzol.
 $a_{\text{ortho}}^{\text{H}} = 2.68$, $a_{\text{meta}}^{\text{H}} = 1.10$, $a_{\text{para}}^{\text{H}} = 2.80$, $a_{\text{CMe}_3}^{\text{H}} = 0.24$ (G), $g = 2.0020$

Der Vergleich mit den Radikalen $\text{Ph}_2\text{C}^* - \text{MMe}_3$, $\text{M} = \text{Si, Sn}$ ^{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.

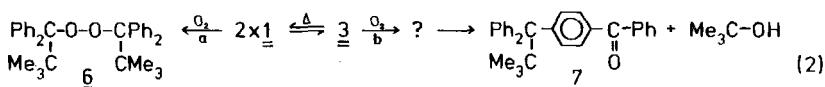
Tab. 1. Dissoziationsgrade und Dissoziationsenthalpien der Dimeren von Ph_3C^* , $\text{Ph}_2\text{C}^* - \text{MMe}_3$, $\text{M} = \text{C}$ (**1**) und $\text{Ph}_2\text{C}^* - \text{MMe}_3$, $\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$ (**5a – c**); 0.01 M in Benzol bei 18 °C

Radikal	koval. Radius von M (Å)	ΔH_{Diss} (kcal/mol)	[Radikal] (mol/l)	Diss.-Grad α (%) des Dimeren
Ph_3C^*	–	$8.9 \pm 115)$	–	12.0 ¹⁶⁾
1 , M = C	0.77	18.5 ± 2	$1.7 \cdot 10^{-4}$	0.85
5a , M = Si	1.17	19.6 ± 2	$3.2 \cdot 10^{-6}$	0.02
5b , M = Ge	1.22	19.9 ± 2	–	–
5c , M = Sn	1.40	23.9 ± 2	$1.4 \cdot 10^{-6}$	0.007

Autoxidation des Radikals 1 bzw. seines Dimeren 3

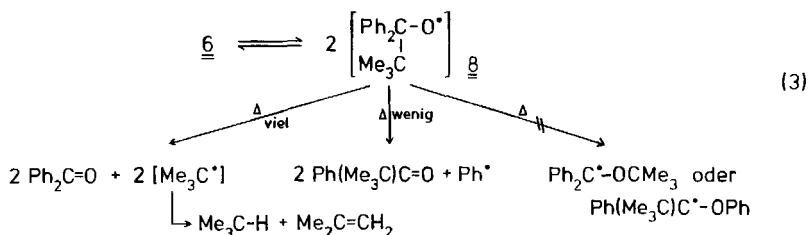
Zur Sicherung von Existenz und Struktur des Radikals 1 sowie seines Dimeren 2 (jetzt richtig: 3) fehlt es nicht an Abfang- bzw. Autoxidationsversuchen mittels Sauerstoff. Es wird berichtet, daß das Dimeren genau 1 mol O₂ aufnehme⁴⁾. Verblüffenderweise steht jedoch im Versuchsteil⁴⁾, daß die Substanz bei 14°C reproduzierbar 1.65 mol O₂ aufnimmt. Jedoch gelang die Identifizierung bzw. Isolierung eines Peroxids oder anderer Oxidationsprodukte nicht. So nutzten wir die nun gute Zugänglichkeit von 3 zur Wiederaufnahme der Bemühungen, auch zum Zwecke des Vergleichs mit Ergebnissen, die wir mit metallierten Analogen 5 bzw. deren Dimeren erhalten hatten⁸⁾.

Die benzolische Lösung von 3 nimmt bei 20°C rasch und genau 1 mol O₂ auf (nach 20 min 90%, nach 90 min 100%, dann bis 250 min keine weitere Aufnahme). Aus der Lösung isolierten wir nach Chromatographie 26% des lange gesuchten Peroxids 6 in kristalliner Form (siehe Gl. (2), Weg a) daneben jedoch überraschend auch 50% an Keton 7, und wiesen *tert*-Butylalkohol, Isobutan und Isobuten nach. Berücksichtigt man die Aufarbeitungsverluste, so sind, im Einklang mit der NMR-Analyse, nennenswerte weitere Produkte auszuschließen. 7 ist offensichtlich durch Oxidation des Dimeren 3 mit anschließender Fragmentierung entstanden (Gl. (2), Weg b). Weg b wird noch mehr begünstigt, wenn man die Dissoziation von 3 durch Senken der Temperatur auf -10°C zurückdrängt: Wir isolierten 90% an 7.



Umgekehrt sollte bei höherer Temperatur und damit stärkerer Dissoziation von 3 zu 1 mehr Dialkylperoxid 6 entstehen und dementsprechend weniger Keton 7. Letzteres wird bestätigt bei 50°C, jedoch erhielten wir auch weniger Peroxid 6, nämlich nur 11% nach Chromatographie.

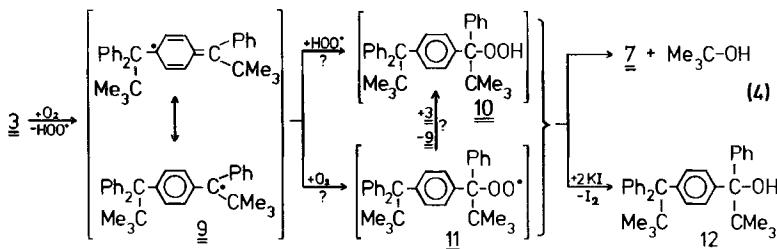
Grund ist die Thermolyse von 6, die mit kristallinem 6 in Benzol und unter Luftauschluß bei 70°C rasch verläuft, siehe Gl. (3). Wir fanden die Spaltprodukte Benzophenon, Isobutan und Isobuten. Letztere stammen aus frei diffundierenden *tert*-Butyl-Radikalen, wie der starke CIDNP-Effekt (A/E-Multipletteffekt) erweist.



Intermediär entstehen wohl, wie beim Bis(triphenylmethyl)peroxid¹⁷⁾, Oxy-Radikale 8. Diese lagern sich nicht, wie das Trityloxy¹⁷⁾ oder die Radikale Ph₂(Me₃M)C-O[•], M = Si, Sn⁸⁾, zum mesomeriestabilisierten und sterisch weniger gehinderten Ether-Radikal um, sondern fragmentieren hauptsächlich zu Benzophenon und dem *tert*-Butyl-Radikal (in geringer Menge fanden wir auch Ph(tBu)C=O). Auch wenn wir auf

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 Haußchild für geschickte und engagierte experimentelle Mitarbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die Förderung des Vorhabens.

Experimenteller Teil

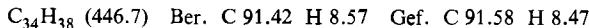
Bezüglich der Arbeiten mit luftempfindlichen Verbindungen und der Analysengeräte vgl. Lit.¹⁾. Alle ¹H-NMR-Werte in ppm gegen TMS als inneren Standard.

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 Moläquivv. 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°C. – IR (KBr): Keine OH-Bande. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.33 (CMe₃; s, 9H), 7.06–7.53 (H_{ar}; m, 10H).

3-(*tert*-Butyldiphenylmethyl)-6-(*tert*-butylphenylmethylen)-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 röhrt 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°C unter Rotfärbung. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 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 – CMe₃, 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 O₂-Gas aus der Bürette auf, dann bis 5 h nichts mehr.

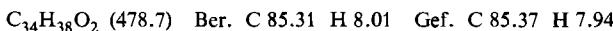


(tert-Butylidiphenylmethyl)methylether, Ph₂(Me₃C)C – OMe: Analog Lit.⁶⁾ aus 20.0 g (83.3 mmol) des Alkohols in 100 ml Methanol mit 1.5 ml konz. Schwefelsäure. Da die beschriebene⁶⁾ Abscheidung des Produktes auch nach 14 d nicht eintrat, wurde das Gemisch mit wässriger NaHCO₃-Lösung neutralisiert, überschüssiges Methanol abgezogen, ausgefallenes Na₂SO₄ abfiltriert. Im Rückstand waren noch 25% des Alkohols (¹H-NMR), der an der Säule (Aluox neutral/Cyclohexan) abgetrennt wurde. Ausb. 8.1 g (38%).

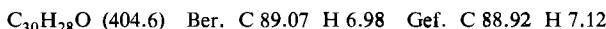
1-(tert-Butylidiphenylmethyl)-4-(tert-butylphenylmethyl)benzol (4): Zur Legierung aus 1.3 g (33 mmol) Kalium und 0.3 g (13 mmol) Natrium in 20 ml Et₂O werden 4.0 g (16.7 mmol) des Methylathers (siehe voranstehend) in 50 ml Et₂O getropft, das Gemisch wird nach wenigen min tiefrot. Nach Rühren über Nacht bei 20°C gibt man 3.0 g (12.2 mmol) Tetramethylethylen dibromid in 20 ml Et₂O 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 (CCl₄) δ = 1.01 (CMe₃; s, 9H), 1.31 (CMe₃; 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⁺ – CMe₃, 62%), 333 (M⁺ – 2 CMe₃, 100), 255 (M⁺ – 2 CMe₃ – 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 CCl₄) 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 Et₂O, jedoch erst nach 24 h (geringe Nebenprodukte).

Bis(tert-butyldiphenylmethyl)peroxid (6) und 4-(tert-Butylidiphenylmethyl)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 O₂ 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 (Al₂O₃ Woelm basisch, Aktivität I/CCl₄) zeigt 2 Komponenten in der Lösung, R_F = 0.11 und 0.55. An der Säule (40 cm Al₂O₃/CCl₄) 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 (CCl₄): δ = 0.98 (CMe₃; s, 18H), 7.13 (H_{ar}; s, 20H). Alle Arbeiten sollen wegen der Zersetzung von **6** zügig ausgeführt werden.



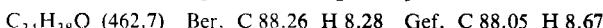
Mittels THF wird auch die langsame Komponente (R_F = 0.11) eluiert, das THF i. Vak. abgedampft und aus n-Hexan/Benzol kristallisiert. Ausb. 1.30 g (50%) **7**, Schmp. 154°C. – IR (KBr): 1655 cm⁻¹ (C=O). – UV (Cyclohexan): λ_{max} = 264 nm (lg ε = 4.32). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.33 (CMe₃; s, 9H), 7.20 – 7.87 (H_{ar}; m, 19H). – MS (70 eV): m/e = 404 (M⁺, 0.2%), 389 (M⁺ – Me, 1), 347 (M⁺ – CMe₃, 100), 105 (PhCO⁺, 90).



Ein gleichartiger Ansatz ohne Eindampfen lieferte neben **6** und **7** (¹H-NMR) tBuOH, wenig Ph(tBu)C=O, wenig Ph₂C=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) O₂ 0.14 g (53%) tBuOH, 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 Luftauschluß 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 $t\text{BuOH}$. 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-butylidiphenylmethyl)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 röhrt 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 (Ausethern) 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_{ar} ; 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).



- 1) XI. Mitteil.: *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 $\text{Ph}_2\text{C}^{\cdot-} - \text{R}$, $\text{R} = c\text{-Hexyl, iPr}$, eine chinoide 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).