

Über sterisch gehinderte freie Radikale, XIII¹⁾

Über das Wittig-Radikal 4-Benzoyltriphenylmethyl und analoge mono-4-substituierte Tritylradikale

Antonios K. Zarkadis²⁾, Wilhelm P. Neumann* und Wolfram UzickLehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Dortmund,
Otto-Hahn-Straße, D-4600 Dortmund 50

Eingegangen am 15. März 1984

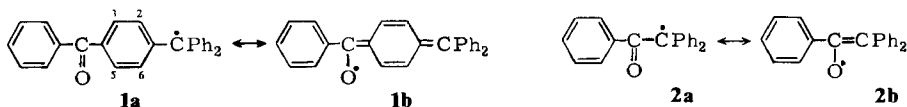
Die mono-4-R-Triphenylmethyl-Radikale **1**, **8b–f**, R = *t*Bu, CF₃, COMe, COPh, CN, Me, bzw. deren chinoiden Dimere **4**, **9b–f** werden dargestellt, überwiegend erstmalig. Die letzteren dissoziieren bei 25°C überraschend stark ($\leq 33\%$, 0.01 M), wobei Donoren gleichsinnig wirken wie Akzeptoren. ESR-Daten werden angegeben und diskutiert.

Sterically Hindered Free Radicals, XIII¹⁾

Wittig's Radical 4-Benzoyltriphenylmethyl and Analogous Mono-4-substituted Trityl Radicals

The mono-4-R-triphenylmethyl radicals **1**, **8b–f**, R = *t*Bu, CF₃, COMe, COPh, CN, Me, or their quinonoid dimers **4**, **9b–f** are prepared, most of them for the first time. The degree of dissociation of the latter at 25°C is surprisingly high ($\leq 33\%$, 0.01 M), donors and acceptors being effective here likewise. ESR data are given and discussed.

Wittig und Mitarbb.³⁾ trugen 1932 zur Entwicklung des Vinylogie- bzw. Phenylogie-Prinzips und darüber hinaus zur Entstehung der Mesomerielehre⁴⁾ bei, als sie das Titelradikal **1** erstmalig darstellten und mit den damals verfügbaren Mitteln seine Mesomerie studierten. Sie stellten sein chemisches Verhalten dem des kurz vorher von Löwenbein und Mitarb.⁵⁾ beschriebenen Benzoyldiphenylmethylen (**2**) gegenüber (in heutiger Schreibweise).



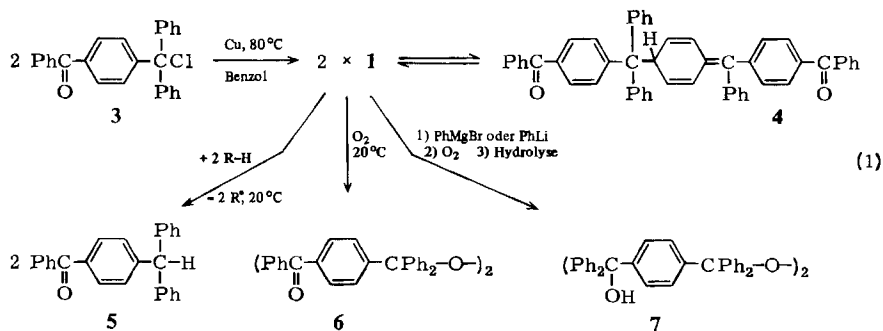
Aus der „tiefroten“ Lösung „schied sich das Radikal bei längerem Stehen in dunkelroten Prismen ab“. Wenngleich auch „das in Lösung befindliche Dimere ebenfalls“ erwähnt wird, so schlossen die Autoren doch offensichtlich zumindest auf einen hohen Dissoziationsgrad³⁾. Über diesen ist nichts weiter bekannt, desgleichen über die Art des Dimeren.

Anscheinend ist **1** bisher nicht weiter untersucht worden. Das ist zu bedauern, denn bei mono-*p*-substituierten Triphenylmethyl-Radikalen ist die Dimerisierung über unsubstituierte Phenylkerne zur chinoiden Struktur sterisch nicht beeinflusst. Damit kommt die elektronische Wirkung des Substituenten ($\pm I$ -, $\pm M$ -Effekte) auf die Stabilisierung des Radikals in reiner Form zur Geltung⁶⁾. Jedoch ist über Radikale dieser Art wenig bekannt^{6–8)}. Ein genaueres Studium kann also für freie Radikale allgemeiner gültige Aussagen liefern.

Wir stießen auf **1**, im folgenden als „Wittig-Radikal“ bezeichnet, als wir durch eine überraschende Umlagerung bei der Autoxidation des chinoiden Dimeren von $\text{Ph}_2\text{C}-\text{MMe}_3$, $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$, die Verbindung $p\text{-PhCOC}_6\text{H}_4\text{CPh}_2\text{MMe}_3$ erhielten und aus dieser photolytisch $\text{Me}_3\text{M}^{\cdot}$ abspalteten⁹⁾. Das entstehende Radikal war identisch mit dem Wittig-Radikal **1**, und wir entschlossen uns, die Klärung der 1932³⁾ offengebliebenen Fragen mit heutiger Methodik zu versuchen. Gleichzeitig wollten wir, wegen der oben genannten allgemeineren Bedeutung, weitere Beiträge zur Kenntnis monosubstituierter Triphenylmethyl-Radikale und deren Stabilisierung durch induktive und mesomere Effekte leisten.

Von Benzylradikalen her weiß man, daß die Effekte von *p*-Substituenten nur wenig Einfluß haben auf die ESR-Kopplungskonstanten¹⁰⁾, die bisher zur Stabilisierungsmessung herangezogen wurden. Die dort und in unserem Fall zu erwartenden Effekte erreichen also nicht die Größe von mehreren Kilokalorien. Empfindlicher ist die im Dissoziationsgrad α zum Ausdruck kommende Konkurrenz zwischen Rekombinations- und Dissoziations-Reaktion¹¹⁾, die die Enthalpie-Differenz zwischen Monomerem und Dimerem liefert und daher als einfache Meßgröße für die Stabilität verwendet werden kann.

Zur Darstellung benutzten wir die reduktive Abspaltung von Chlor aus dem Chlorid **3** in Benzol oder Toluol und erhielten eine rote Lösung von **1** im Gleichgewicht mit seinem Dimeren, dem wir nach seinem ^1H -, ^{13}C -NMR-, IR- und UV-Spektrum (siehe im Exp. Teil) die chinoide Struktur **4** zuordnen können. Wird die Lösung von **1** in DMF (oder in Gegenwart eines anderen H-Donators) auf Raumtemperatur erwärmt, so entsteht ausschließlich **5** infolge von H-Abstraktion, siehe Gleichung (1). Außerdem ließ sich **1** durch Tri-*n*-butylzinnhydrid unter Bildung von **5** abfangen.



Aus der Reduktionslösung, Gleichung (1), erhielten wir nach mehreren Wochen rote Kristalle vom Schmp. 170°C (Zers.) in geringer Menge, die der früheren Beschreibung³⁾ entsprechen. Sie sind jedoch uneinheitlich, enthalten hauptsächlich das Dimere **4** sowie das Peroxid **6** und nur wenig **1** (ESR), das die Farbe bedingt.

Sauerstoff reagiert bei Raumtemperatur nicht mit dem Dimeren **4**, wie bei verschiedenen anderen chinoiden Radikal-Dimeren^{1,9,12)}, vielmehr nur mit dem Radikal **1** und liefert als einziges Produkt in hoher Ausbeute das Peroxid **6**³⁾, dessen Struktur auch spektroskopisch gesichert wurde. Reaktion von **1** mit PhLi oder auch PhMgBr und sofortige Luftoxidation mit anschließender Hydrolyse ergibt das Carbinol **7** als Produkt einer normalen Carbonylreaktion, dessen Struktur bestätigt wird.

1 zeigt in Toluol ein intensives ESR-Spektrum, das trotz der frühen Beschreibung des Wittig-Radikals³⁾ und seiner Problematik offenbar bisher nicht gemessen oder gar dis-

kutiert wurde. Es ist auch bei -60°C noch sichtbar und bleibt bis $+110^{\circ}\text{C}$ unverändert. Sein g -Faktor von 2.0029 erweist eindeutig ein C-zentriertes Radikal. Das Signal, siehe Abb. 1, ist sehr linienreich (> 200 sichtbar, ber. 675). Dennoch kann das ESR-Spektrum mit den angegebenen Kopplungskonstanten sehr gut simuliert werden. Die Kopplungen der Protonen in 3,5- bzw. 2,6-Stellung (Formel **1a**) sind um ca. 18% grö-

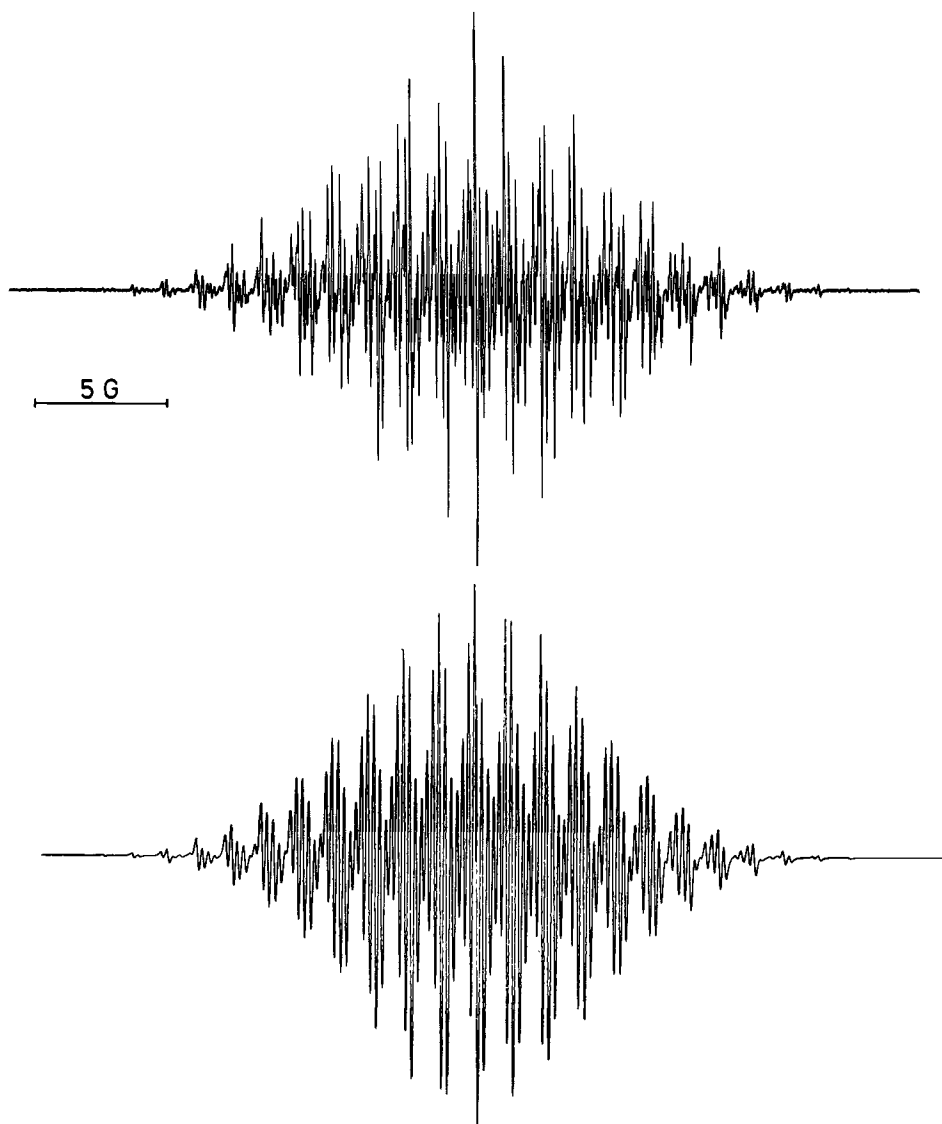


Abb. 1, oben: Gemessenes ESR-Spektrum des Wittig-Radikals **1** in Toluol bei 25°C . Signalbreite 27.86 G. Weitere Daten siehe Tab. 2.

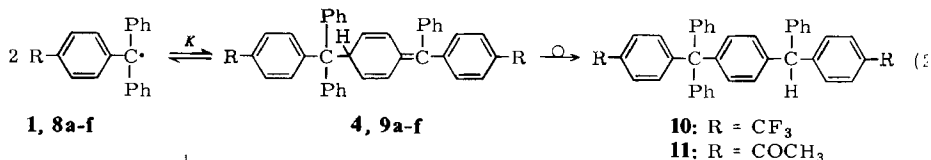
Unten: Simuliertes ESR-Spektrum, Lorentz-Kurve. Linienbreite 0.04 G

ber als die in den unsubstituierten Phenylringen. Demnach sind keine Kopplungen von Arylprotonen des *p*-Benzoylrestes auszumachen, was der Fall sein sollte, wenn die mesomere Form **1b** nennenswerten Anteil hätte. Die *p*-Benzoylgruppe führt also zwar nicht meßbar zur Oxyform **1b**, übt aber einen elektronenanziehenden Effekt aus. Damit ergeben sich zwei Problemkreise:

a) Der Dissoziationsgrad des Dimeren $4 \rightleftharpoons 2 \times 1$ ließ sich aus der Intensität des ESR-Signals ermitteln, siehe Tab. 1. Er ist mit 33% (0.01 M) deutlich größer als der des Trityl-Dimeren mit 12% (0.01 M).

b) Dissoziationsgrade anderer mono-*p*-substituierter Trityl-Dimeren sind nur in wenigen Fällen bekannt⁷⁾ und fast nur mit solchen Substituenten, die lediglich geringe induktive Effekte ausüben.

So stellten wir die Radikale **8** her, davon **8c, d, e** erstmalig, bzw. ihre Dimeren, die nach allen Argumenten chinoid dimerisieren (Struktur **9**). Hierzu gehört auch die strukturbeweisende 1,5-H-Wanderung¹³⁾ zum benzoiden Derivat, z. B. **10** und **11**. Wir ermittelten die Gleichgewichtskonstanten der Dissoziation, Gleichung (2), sowie den Dissoziationsgrad α bei 25°C, siehe Tab. 1.



	a	b	c	d	e	f
R	H	<i>t</i> Bu	CF ₃	COCH ₃	CN	Me

Da Änderungen an den reaktiven Zentren der Dimerisierung und damit deren Stereochemie nicht eintreten – dies wird durch Modellbetrachtungen bestätigt –, sind die Unterschiede, siehe Tab. 1, offenbar der Stabilisierung der Radikale **1, 8b–e** gegenüber dem Tritylradikal (**8a**) zuzuschreiben, also einer Absenkung des SOMO^{14a)} um ein oder einige Zehntel kcal/mol. Dies kann in praktisch gleicher Weise durch +I- wie –I-Effekte bewirkt werden, vgl. **8b** und **c** samt den zugehörigen σ -Werten in Tab. 1. Stärker wirken –M-Effekte, siehe **1, 8d, e**. Daß die Dissoziationsenthalpien ΔH_{Diss}

Tab. 1. Dissoziation der Dimeren **4, 9a–f** zu mono-4-substituierten Tritylradikalen **1, 8a–f** gemäß Gleichung (2) bei 25°C in Benzol, 0.01 M

R	$\sigma^{15)}$	α [%]	$K \cdot 10^4$ [mol l ⁻¹]	ΔH_{Diss} [kcal mol ⁻¹]
8a H	± 0	12 ± 1	3.3	10.7 ± 0.2
8b <i>t</i> Bu	-0.20	18 ± 1	7.9	10.2 ± 0.3
8c CF ₃	$+0.55$	17 ± 1	7.0	10.5 ± 0.2
1 CPh	$+0.46$	33 ± 2	33	10.3 ± 0.2
8d COMe	$+0.52$	27 ± 3	20	10.2 ± 0.3
8e CN	$+0.63$	28 ± 2	22	10.0 ± 0.2
8f Me	-0.17	a)	–	a)

a) Wegen bekannter¹⁶⁾ irreversibler Reaktionen des Radikals blieben Messungen unter den angegebenen Bedingungen ohne Erfolg.

(Tab. 1) innerhalb der Meßgenauigkeit nicht verändert werden, bestätigt die Größenordnung der beobachteten Effekte^{14b,c)}.

ESR-Spektren der Radikale **1**, **8b–f**

Interessanterweise wird das bekannte ESR-Spektrum des Tritylradikals (**8a**)⁸⁾ durch die mono-4-Substituenten in charakteristischer Weise beeinflusst, so daß die Spektren von **1**, **8b–f** sehr gut aufgelöste Feinstrukturen und Gliederungen enthalten. Da zu solchen Effekten noch kaum Beispiele vorliegen, seien zwei ESR-Spektren wiedergegeben (Abb. 1, 2). Die bisher ermittelbaren Kopplungen enthält Tab. 2.

Die Simulation erbrachte im Falle von **1** eine Bestätigung und weitere Verfeinerungen der Werte. In den übrigen Fällen wurde daraufhin bisher von Simulationen abgesehen, da deren Aufwand nicht im Verhältnis zu dem zu erwartenden weiteren Erkenntnisgewinn steht.

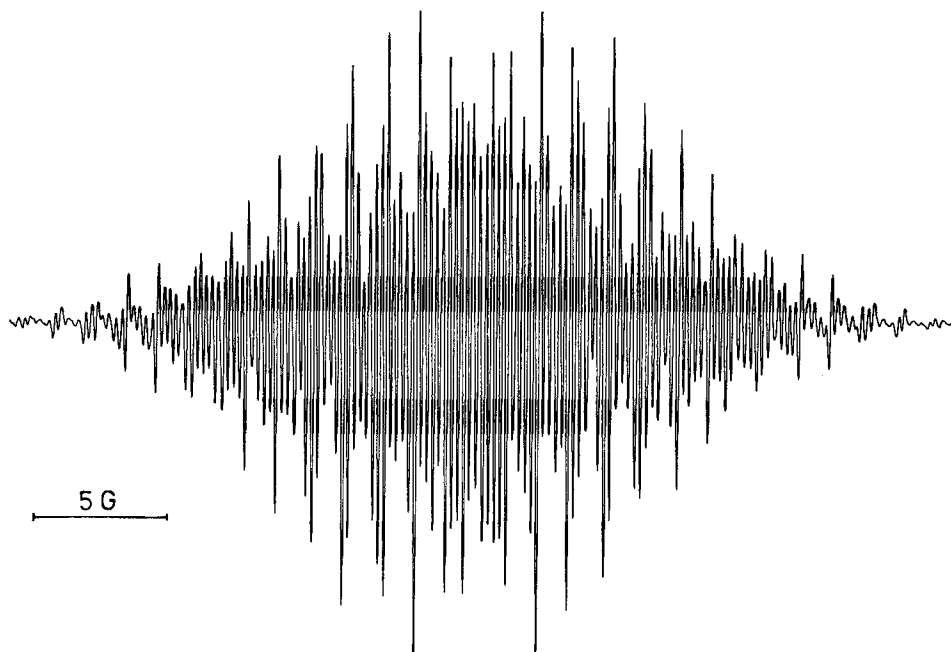


Abb. 2. ESR-Spektrum des Radikals **8c** in Benzol bei 25°C

Die Kopplungen der Protonen in den nicht substituierten Phenylresten sind gegenüber **8a** allgemein erniedrigt, die in den substituierten (soweit aufgelöst) erhöht. Bemerkenswert ist die Kopplung der jeweiligen mono-4-Substituenten, die zwar bei **1** nicht zu erkennbarer Auflösung führt, in der analogen Acetylverbindung **8d** aber doch, siehe Tab. 2. Auch die 4-Me- und selbst die 4-*t*Bu-Gruppen in **8f** bzw. **8b** liefern aufgelöste Kopplungen. Gleiches gilt für die Fluor-Kopplung in **8c** und die Stickstoff-Kopplung in **8e**.

Tab. 2. ESR-Daten der Radikale **8a–f** (Kopplungskonstanten in Gauß)

	a_o^H	a_m^H	a_p^H	$a_{2,6}^H$	$a_{3,5}^H$	a^R	g -Faktor
8a	2.53	1.14	2.75	2.53	1.14	$a_p^H = 2.75$	2.0026 ⁸⁾
8b	2.6	1.3	2.6	2.6	1.3	$a_{Me}^H = 0.1$	—
8c	2.6	1.1	2.8	2.6	1.1	$a^F = 4.5$	—
1	2.45	1.10	2.63	2.90	1.30	$a_{Ph}^H < 0.05^*$	2.0029
8d	2.4	1.1	2.6	2.8	1.3	$a_{Me}^H = 0.2$	2.0028
8e	2.4	1.1	2.5	2.8	1.2	$a^N = 0.5$	2.0030
8f	2.7	1.2	2.9	2.7	1.2	$a_{Me}^H = 3.0$	—
	2.60	1.14	2.84	2.60	1.14	$a_{Me}^H = 3.03$	2.0026 ⁸⁾

* Dieser Wert ist aufgrund der Tatsache zu erwarten, daß bei **8d** a_{Me}^H aufgelöst werden kann.

Wir danken Herrn Dr. M. Lehnig für Auswertung und Diskussion der ESR-Spektren, Abb. 1–2, Fräulein Ch. Hauschild für geschickte experimentelle Mitarbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Förderung.

Experimenteller Teil

IR: Spektrometer 325, 577, Perkin-Elmer. – NMR: Spektrometer EM 360, Varian (^1H -NMR), AM 300, Bruker (^{13}C -NMR). – UV: Spektrometer Pye Unicam SP 1800, Philips. – ESR: Spektrometer E-109 E, Varian. – Alle Lösungsmittel waren absolut und unter Argon destilliert und aufbewahrt. Alle Experimente mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden unter nachgereinigtem Argon als Schutzgas durchgeführt.

4-(Chlordiphenylmethyl)benzophenon [(4-Benzoylphenyl)chlordiphenylmethan]³⁾ (**3**) wurde gemäß Lit.³⁾ dargestellt. Schmp. 125°C (aus Ether) (Lit.³⁾ 123–125°C). – IR (KBr): 1655 cm^{-1} (C=O). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.30$ (s, 10H, H_{ar}), 7.50 (m, 5H, H_{ar}), 7.75 (m, 4H, H_{ar}).

$\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{ClO}$ (382.9) Ber. C 81.55 H 5.01 Gef. C 81.90 H 5.56

(4-Benzoylphenyl)diphenylmethyl (**1**)³⁾: Eine 0.1 M bzw. 0.01 M Lösung von **3** in Benzol oder Toluol wurde mit der fünffachen molaren Menge Cu-Pulver versetzt und 1 h bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde vom Cu und Cu_2Cl_2 abfiltriert und eingengt. Es verblieb ein tiefroter hochviskoser Rückstand, der nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Er war Cl-frei (Beilstein-Probe). – IR (Film): 1730 (Cyclohexadien), 1660, 1597 cm^{-1} (C=O). – ^1H -NMR (CCl_4 , –20°C): $\delta = 5.62$ (s, H_{aliph}), 6.1–6.8 (m, H_{olef}). – ^{13}C -NMR ($\text{CCl}_4/[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 83.60$ ($\text{ArPh}_2\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_2)_2$), 84.60 ($\text{ArPh}_2\text{C}-\text{CH}$), 129.80, 130.80, 132.45 (C_{Ar}), 134.55 ($\text{HC}=\text{CH}$), 138.80 ($=\text{C}(\text{CH}_2)_2$), 139.60–141.10, 147.60 (C_{Ar}), 149.80 ($=\text{CAr}_2$), 152.20 ($\text{C}_{Ar}-\text{COPh}$), 196.52, 196.92 (C=O).

UV-Spektroskopie von **1**: Eine 0.01 M Lösung von **3** in Benzol wurde wie oben beschrieben dehalogeniert und UV-spektroskopisch vermessen: $\lambda_{\text{max}} = 340, 395, 546, 588$ (Lit.³⁾ 340, 400, 545, 590) nm. Durch Vergleich mit den Absorptionsdaten des Tritylradikals (0.01 M, Benzol: $\lambda_{\text{max}} = 330, 488, 516$ (Lit.¹⁷⁾ 335, 478, 498, 521) nm wurde der Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 588$ nm vorläufig das Cyclohexadiensystem des Dimeren zugeordnet. Dies wird außerdem durch die Temperaturabhängigkeit dieses Signals bestätigt: $T = 25^\circ\text{C}$: $E = 0.44$ mol cm; 75°C : $E = 0.21$ mol cm. Die Verringerung der Dimerenkonzentration um den Faktor 2 im angegebenen Temperaturbereich steht in Einklang mit ESR-Messungen.

ESR-Spektroskopie von 1: Die Spinkonzentration der 0.01 M benzolischen Reduktionslösung wurde mittels Rechner auf der Grundlage des übermodulierten ESR-Signals mit Hilfe eines UV-spektroskopisch geeichten DPPH-Standards bestimmt¹⁸⁻²⁰.

c_{spin} [mol l ⁻¹]	$\ln K$	T [°C]	T^{-1} [K ⁻¹]
$2.40 \cdot 10^{-3}$	-6.472	12	$3.51 \cdot 10^{-3}$
$3.22 \cdot 10^{-3}$	-5.762	23	$3.38 \cdot 10^{-3}$
$4.20 \cdot 10^{-3}$	-5.106	33	$3.27 \cdot 10^{-3}$
$5.65 \cdot 10^{-3}$	-4.220	49	$3.11 \cdot 10^{-3}$
$6.70 \cdot 10^{-3}$	-3.583	63	$2.98 \cdot 10^{-3}$
$7.71 \cdot 10^{-3}$	-2.977	79	$2.84 \cdot 10^{-3}$

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K wurde nach der van't Hoffschen Reaktionsisobaren $\ln K/dT = \Delta H/RT^2$ zur Bestimmung von ΔH_{diss} ausgewertet: $\Delta H_{\text{diss}} = -(\Delta \ln K/\Delta T^{-1}) R$. Es ergab sich: $\Delta H_{\text{diss}} = 10.3 \pm 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($r = 0.9987$). Eichung der DPPH-Standardprobe: UV ($c = 3.271 \text{ mol l}^{-1}$, Benzol, $d = 0.1 \text{ cm}$): $\lambda_{\text{max}} = 521 \text{ nm}$, $E = 0.46 \text{ mol cm}$, $\epsilon = 1.415 \cdot 10^4$. Gemäß Lambert-Beerschem Gesetz ist dann $c_{\text{spin}} = 3.251 \text{ mol l}^{-1}$. Das übermodulierte ESR-Signal der Standardprobe wurde mittels Rechner integriert und gespeichert. Analog erfolgte die Vermessung der übrigen Radikale 8.

4-(Diphenylmethyl)benzophenon (5): Zu 3.8 g (10 mmol) 3 in 120 ml absol. DMF wurden bei -45°C 5.0 g (21 mmol) $\text{CrSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ in 30 ml Wasser (luftfrei) getropft. Dabei färbte sich die DMF-Lösung tiefrot (1). Danach wurde noch 0.5 h bei gleicher Temp. gerührt. Bei Erwärmen auf Raumtemp. verschwand die Rotfärbung, und ein farbloser Feststoff fiel aus. Dieser wurde abfiltriert, mit wenig Wasser (luftfrei) gewaschen und getrocknet. Umkristallisation aus Aceton unter Zusatz von wenig Benzol ergab 2.4 g (69%) 5 mit Schmp. 164°C (Lit.³) 164°C). - IR (KBr): 1655 cm^{-1} (C=O). - ¹H-NMR (CCl_4): $\delta = 5.43$ (s, 1H, H_{aliph}), 7.27-7.90 (m, 19H, H_{ar}). - MS (70 eV): $m/e = 348$ (100%, M^+), 243 (80, $\text{M}^+ - \text{PhCO}$), 165 (58, $\text{M}^+ - \text{PhCO}$, - PhH), 105 (100, PhCO^+), 77 (36, Ph^+).

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}$ (348.4) Ber. C 89.65 H 5.74 Gef. C 89.29 H 5.69

Abfang von 1 mit *n*-Bu₃SnH: 1.16 g *n*-Bu₃SnH (1.0 ml, 4.0 mmol) wurden bei Raumtemp. mit 4 ml 0.1 M toluolischer 1-Lösung (4.0 mmol) versetzt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemp. war die Radikallösung entfärbt und ein farbloser Feststoff ausgefallen, der sich als 5 erwies (GC, 0.5 m OV 101: *n*-Bu₆Sn₂).

Bis[4-(benzoylphenyl)diphenylmethyl]peroxid (6): In 3 ml einer 0.1 M benzolischen Lösung von 1 (0.30 mmol) wurde trockenes O₂ bis zur vollständigen Entfärbung eingeleitet. Aufarbeitung gemäß Lit.³) ergab 0.20 g 6 (92%) mit Schmp. 177°C (Zers.) (Lit.³) 175-177°C). - IR (KBr): 1655 cm^{-1} (C=O). - ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 7.25$ (s, 20H, H_{ar}), 7.75 (m, 18H, H_{ar}).

$\text{C}_{52}\text{H}_{38}\text{O}_4$ (726.9) Ber. C 85.92 H 5.28 Gef. C 85.28 H 5.16

Bis[4-(hydroxydiphenylmethyl)phenyl]diphenylmethyl]peroxid (7): 10 ml einer 0.1 M benzolischen Lösung von 1 (1.0 mmol) wurden mit 1.0 mmol PhLi in Ether oder 1.0 mmol PhMgBr in THF versetzt, wobei Dunkelrotfärbung und eine Wärmetönung auftrat. Es wurde noch 1 h gerührt, danach erfolgte Oxidation, Hydrolyse und Aufarbeitung gemäß Lit.³). Umkristallisation aus Ether/Petrolether (30-60°C) (1:1) ergab 0.30 g (68%) 7 mit Schmp. 171°C (Lit.³) 169-171°C). - IR (KBr): 3450 cm^{-1} (OH).

$\text{C}_{64}\text{H}_{50}\text{O}_4$ (883.1) Ber. C 87.03 H 5.72 Gef. C 86.91 H 5.65

(4-*tert*-Butylphenyl)chlordiphenylmethan²¹⁾: 20 g (0.15 mol) *tert*-Butylbenzol in 40 ml CS₂ wurden mit 13 g (0.10 mol) AlCl₃ und 20 g (0.08 mol) Dichlordiphenylmethan gemäß Vorschrift versetzt. Ausb. 9.8 g (34%) mit Schmp. 134°C (aus Essigsäure-ethylester) (Lit.²¹⁾ 133–134°C). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.30 (s, 9H, *t*Bu), 7.13–7.23 (m, 14H, H_{ar}).

C₂₃H₂₃Cl (334.9) Ber. C 82.48 H 6.94 Gef. C 82.04 H 6.48

3-[(4-*tert*-Butylphenyl)diphenylmethyl]-6-[(4-*tert*-butylphenyl)phenylmethyl]-1,4-cyclohexadien (**9b**)²²⁾: Die Lösung von 1.0 g (3.2 mmol) (4-*tert*-Butylphenyl)diphenylmethanol (gewonnen durch Hydrolyse von (4-*tert*-Butylphenyl)chlordiphenylmethan) in 20 ml absol. Aceton wurde vorsichtig mit 4 ml einer 1 N wäßrigen, luftfreien VCl₂-Lösung^{22,23)} und 2 ml konz. Salzsäure versetzt. Es begann ein Feststoff zu kristallisieren. Nun wurden nochmals 2 ml konz. Salzsäure und 4 ml 1 N VCl₂-Lösung zugegeben. Nach 5 min setzte man nochmals 2 ml konz. Salzsäure und ca. 50 ml Wasser (luftfrei) zu und saugte ab. Nach Waschen mit wenig eiskaltem Aceton und Trocknen bei 10⁻³ Torr ergaben sich 0.82 g (86%) farblose Kristalle. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35 (s, *t*Bu), 2.23 (s, *t*Bu), 5.03 (s, H_{aliph}), 5.90–7.00 (m, H_{olef}), 7.05–7.50 (m, H_{ar}). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 31.20 (Me), 33.99 (*t*Bu), 34.01 (*t*Bu), 44.07 (CH(CH₂)), 62.20 (Ar₃C–), 124.05–130.50 (C_{Ar}), 137.24, 138.55 (HC=CH), 141.90 (C_{Ar}), 145.4 (C_{Ar}), 148.38 (=C(CH₂)₂), 149.50 (C_{Ar}).

Chlordiphenyl[4-(trifluormethyl)phenyl]methan²⁴⁾ wurde gemäß Literaturvorschriften²⁴⁾ mit Schmp. 68°C gewonnen. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.15 (s, 10H, H_{ar}), 7.40 (d, 4H, H_{ar}).

C₂₀H₁₄ClF₃ (346.8) Ber. C 69.26 H 4.08 Gef. C 69.79 H 4.12

1-*[Diphenyl[4-(trifluormethyl)phenyl]methyl]-4-[phenyl[4-(trifluormethyl)phenyl]methyl]-benzol* (**10**): 0.90 g (2.6 mmol) Diphenyl[4-(trifluormethyl)phenyl]methanol wurden analog zur Darstellung von **9b** mit wäbr. VCl₂-Lösung umgesetzt. Es entstand **10** in farblosen Kristallen als Umlagerungsprodukt des Dimeren **9c**. Ausb. 0.34 g (40%). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.56 (s, 1H, H_{aliph}), 7.22–7.89 (m, 27H, H_{ar}).

C₄₀H₂₈F₆ (622.6) Ber. C 77.16 H 4.54 Gef. C 77.89 H 4.61

2-(4-Bromphenyl)-2-methyl-1,3-dioxolan (4-Bromacetophenon-ethylenacetal): 85 g 4-Bromacetophenon (0.43 mol) in 140 ml Benzol wurden mit 28 g Ethylenglycol (0.45 mol) und 0.3 g *p*-Toluolsulfonsäure bis zum Ende der Wasserabscheidung unter Rückfluß erhitzt. Fraktionierung über eine Vigreux-Kolonnen ergab 92.2 g Acetal (89%) mit Sdp. 105°C/0.09 Torr. – IR (KBr): Keine C=O-Bande. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.55 (s, 3H, Me), 3.70 (m, 2H, OCH), 3.95 (m, 2H, OCH), 7.38 (m, 4H, H_{ar}).

C₁₀H₁₁BrO₂ (243.1) Ber. C 49.40 H 4.57 Gef. C 50.01 H 4.78

[4-(2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl)phenyl]diphenylmethanol: Zu 9.4 g (0.39 mol) mit 1,2-Dibromethan aktivierten Mg-Spänen wurde bei 70°C die Lösung von 92.1 g (0.38 mol) 4-Bromacetophenon-ethylenacetal in 380 ml absol. THF getropft. Danach wurde noch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Ausb. gemäß Titration 79%. Zu 0.30 mol Grignard-Lösung tropfte man bei Raumtemp. 54.6 g (0.30 mol) Benzophenon in 150 ml THF. Danach wurde noch 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Hydrolyse mit Eis/verd. Salzsäure und Ausetern der wäßrigen Phase wurde mit gesätt., wäbr. NaHSO₃-Lösung, NaHCO₃-Lösung und schließlich mit wenig Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels kristallisierte das Produkt aus Petrolether (60–90°C). Ausb. 91.7 g (70%, bezogen auf das Acetal), Schmp. 128°C. – IR (KBr): 3440 cm⁻¹ (OH). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.60 (s, 3H, Me), 2.57 (s, 1H, OH), 3.75 (m, 2H, OCH), 3.95 (m, 2H, OCH), 7.30 (d, 14H, H_{ar}).

C₂₃H₂₂O₃ (346.5) Ber. C 79.73 H 6.41 Gef. C 80.52 H 6.71

(4-Acetylphenyl)diphenylmethanol: Die Lösung von 10.0 g (29 mmol) des vorstehenden Methanolderivats in 800 ml absol. THF wurde mit 200 ml Wasser und 1.0 g *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man farblose Kristalle aus Petrolether (30–60°C). Ausb. 8.4 g (96%), Schmp. 142°C. – IR (KBr): 3350 (OH), 1660 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.60 (s, 1 H, OH), 2.65 (s, 3 H, Me), 7.35 (s, 10 H, H_{ar}), 7.55 (d, 2 H, H_{ar}), 8.00 (d, 2 H, H_{ar}).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (302.4) Ber. C 83.41 H 6.01 Gef. C 83.40 H 6.11

4-(Chlordiphenylmethyl)acetophenon [(4-Acetylphenyl)chlordiphenylmethan]: Die Lösung von 25.0 g (82.6 mmol) (4-Acetylphenyl)diphenylmethanol in 350 ml Toluol wurde unter Rückfluß erhitzt, wobei man 9.5 ml (0.13 mol) destilliertes Acetylchlorid durch den Rückflußkühler zutropfte. Danach wurde noch 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen der flüchtigen Komponenten und Zusatz von Petrolether (60–90°C) kristallisierte das Produkt aus. Es wurde zweimal aus Ether umkristallisiert. Ausb. 12.8 g (48%), Schmp. 104°C. – IR (KBr): 1680 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 2.60 (s, 3 H, Me), 7.27 (s, 10 H, H_{ar}), 7.40 (d, 2 H, H_{ar}), 7.95 (d, 2 H, H_{ar}).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ClO}$ (320.8) Ber. C 78.61 H 5.35 Gef. C 80.20 H 5.95

1-[(4-Acetylphenyl)diphenylmethyl]-4-[(4-acetylphenyl)phenylmethyl]benzol (11): 0.80 g (2.6 mmol) (4-Acetylphenyl)diphenylmethanol wurden analog zur Darstellung von **9b** mit wäßr. VCl_2 -Lösung umgesetzt. Ausb. 0.24 g (31%), Schmp. 94°C. – IR (KBr): 1665 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.10 (s, 6 H, Me), 5.34 (s, 1 H, H_{aliph}), 6.95–7.85 (m, 27 H, H_{ar}).

$\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (570.7) Ber. C 88.39 H 6.00 Gef. C 89.12 H 6.22

4-(Chlordiphenylmethyl)benzonitril [Chlor(4-cyanphenyl)diphenylmethan]: Die Lösung von 2.0 g (7.0 mmol) (4-Cyanphenyl)diphenylmethanol²⁵⁾ in 20 ml Toluol wurde bei ca. 100°C durch den Rückflußkühler tropfenweise mit 1.4 ml Acetylchlorid (19.6 mmol) versetzt und 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile und Zusatz von Petrolether (30–60°C) kristallisierte das Produkt bei 4°C über Nacht. Ausb. 1.2 g (94%), Schmp. 110°C (aus Petrolether 60–90°C). – IR (KBr): 2230 cm^{-1} (C≡N). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 7.27–7.51 (m, 14 H, H_{ar}).

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{ClN}$ (303.8) Ber. C 79.07 H 4.65 N 4.61 Gef. C 80.03 H 5.02 N 4.95

4-Substituierte Tritylradikale **8** wurden (außer **8f**) analog zur Darstellung von **1** aus den Halogeniden mit Cu-Pulver gewonnen und ESR-spektroskopisch vermessen. **8e**: IR (Film): 2225 (C≡N), 1735 cm^{-1} (Cyclohexadien). **8f** wurde durch Reduktion mit $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ⁹⁾ in DMF/Wasser bei 0°C gewonnen, Schmp. 95°C (unter Argon).

¹⁾ XII. Mitteil.: A. K. Zarkadis, W. P. Neumann, R. Marx und W. Uzick, Chem. Ber. **118**, 450 (1985).

²⁾ A. K. Zarkadis, Teil der Dissertation, Univ. Dortmund 1981.

³⁾ G. Wittig, W. Kairies und W. Hopf, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **65**, 767 (1932).

⁴⁾ Damals wurde noch der Begriff „Valenztautomerie“ gebraucht, entsprechend den Thieleschen Vorstellungen über das Benzol. Heute gilt hier der Begriff Mesomerie.

⁵⁾ A. Löwenbein und L. Schuster, Liebigs Ann. Chem. **481**, 106 (1930).

⁶⁾ In den wenigen untersuchten Fällen sind zweifach *p*-substituierte Tritylradikale kaum stabiler als monosubstituierte, während für dreifach *p*-substituierte deutlich höhere Dissoziationsgrade des Dimeren (mittels magnetischer Waage) gefunden wurden⁷⁾. Dies beruht aber vermutlich auf sterischer Behinderung der Dimerisierung.

⁷⁾ C. S. Marvel, J. Whitson und H. W. Johnston, J. Am. Chem. Soc. **66**, 415 (1944), dort frühere Literatur.

⁸⁾ Landolt-Börnstein, Bd. II/9b, S. 718 f., Springer-Verlag, Berlin – Göttingen – Heidelberg 1977, dort weitere Literatur.

- ⁹⁾ H. Hillgärtner, W. P. Neumann, W. Schulten und A. K. Zarkadis, *J. Organomet. Chem.* **201**, 197 (1980).
- ¹⁰⁾ P. Neta und R. H. Schuler, *J. Phys. Chem.* **17**, 1368 (1973).
- ¹¹⁾ Entsprechende kinetische Messungen sind in Vorbereitung.
- ¹²⁾ J. M. McBride, *Tetrahedron* **30**, 2009 (1974); K. J. Skinner, H. S. Hochster und J. M. McBride, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4301 (1974).
- ¹³⁾ H. A. Staab, H. Brettschneider und H. Brunner, *Chem. Ber.* **103**, 1101 (1970).
- ^{14a)} H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella und Z. Janousek, *Angew. Chem.* **91**, 982 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 917 (1979).
- ^{14b)} Anmerkung bei der Korrektur (4. 10. 1984): Die Beeinflussung von α durch R ist nicht auf unterschiedliche Verdrillung der Phenylreste im Tritylsystem zurückzuführen, denn selbst in zahlreichen 4-R,4'-R-disubstituierten Tritylen bleibt die Gesamtbreite des ESR-Signals unverändert^{14c)}. Über weitere Ergebnisse mit diesen Radikalen wird andernorts berichtet.
- ^{14c)} W. P. Neumann (Vortrag), W. Uzick und A. Zarkadis, Vorträge bei der Gordon Conference über freie Radikale, Wolfboro/NH, 21. 6. 84, und dem IVth International Symposium on Organic Free Radicals, St. Andrews/Schottland, 10. 7. 84.
- ¹⁵⁾ H. H. Jaffé, *Chem. Rev.* **53**, 191 (1953). Siehe hierzu gründliche Diskussion bei J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York 1977.
- ¹⁶⁾ W. Schlenk und C. Meyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **52**, 9 (1919); C. S. Marvel, M. B. Mueller, C. M. Himmel und J. F. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 2769 (1939).
- ¹⁷⁾ L. C. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1673 (1935).
- ¹⁸⁾ E. Ohmes, G. Kothe, A. Naujok und H. Zimmermann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **75**, 895 (1971).
- ¹⁹⁾ W. Schöfler, D. Kirsch und G. Laßmann, *Z. Chem. (Leipzig)* **13**, 364 (1973).
- ²⁰⁾ M. Lehnig, H. U. Buschhaus, W. P. Neumann und Th. Apoussidis, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **89**, 907 (1980).
- ²¹⁾ W. Schlenk, Th. Weickel und A. Herzenstein, *Liebigs Ann. Chem.* **372**, 1 (1910).
- ²²⁾ J. B. Conant, L. F. Small und B. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 1959 (1925).
- ²³⁾ B. S. Srikantan, *J. Indian Chem. Soc.* **34**, 74 (1957).
- ²⁴⁾ R. V. Hoffman und D. J. Poelker, *J. Org. Chem.* **44**, 2364 (1979).
- ²⁵⁾ W. E. Parham und L. D. Jones, *J. Org. Chem.* **41**, 1187 (1976).

[94/84]