

Über sterisch gehinderte freie Radikale, XVI¹⁾

Zur Existenz von Tetraphenylbernsteinsäure und ihrer Ester sowie über die Struktur der Dimeren der Diarylmethyl-Radikale $\text{Ar}_2\text{C}^\bullet - \text{X}$, $\text{X} = \text{CO}_2\text{R}, \text{CN}, \text{COR}$

Wilhelm P. Neumann* und Ralf Stapel²⁾

Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Dortmund,
Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

Eingegangen am 9. Juni 1986

Alle in der Literatur bekannten Darstellungen von Tetraphenylbernsteinsäure(-estern) führen tatsächlich zu chinoiden Isomeren **5** oder, nach 1,5-H-Verschiebung, zu benzoiden Derivaten **6**. **5** dissoziiert reversibel zu Radikalen $\text{Ph}_2\text{C}^\bullet - \text{CO}_2\text{R}$ **4**. Ein echtes Bernsteinsäure-Derivat **9** wurde jedoch erhalten, wenn in **4** die *para*-Positionen durch tBu-Gruppen blockiert wurden (**8**). Radikale $\text{Ph}_2\text{C}^\bullet - \text{CO} - \text{R}$ **14**, $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$, dimerisieren überraschend weder zu ethanartigen noch zu chinoiden, sondern über ihre Enoxyle zu ungespannten, neuartigen Enolethern **17**. ESR- und ΔH_{Diss} -Werte werden angegeben und diskutiert.

Sterically Hindered Free Radicals, XVI¹⁾

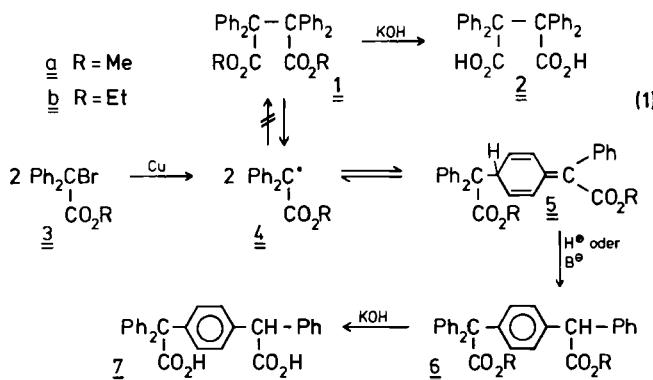
The Existence of Tetraphenylsuccinic Acid and Its Esters, and the Structure of the Dimers of the Diarylmethyl Radicals $\text{Ar}_2\text{C}^\bullet - \text{X}$, $\text{X} = \text{CO}_2\text{R}, \text{CN}, \text{COR}$

All syntheses of tetraphenylsuccinic acid (esters) described in the literature in fact yield the quinonoids **5** or, after a 1,5-H shift, the benzoids **6**. **5** dissociates reversibly giving the radicals $\text{Ph}_2\text{C}^\bullet - \text{CO}_2\text{R}$ **4**. A real succinic acid derivative, **9**, arises, however, by blocking of the *para*-positions in **4** by tBu groups (**8**). The radicals $\text{Ph}_2\text{C}^\bullet - \text{CO} - \text{R}$ **14**, $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$, dimerize surprisingly giving neither ethanes nor quinonoids, but via their enoxyls the unstrained novel enol ethers **17**. ESR and ΔH_{diss} values are given and discussed.

Bereits 1889 beschrieb *Bickel*³⁾ Tetraphenylbernsteinsäure-diethylester (**1b**) und die daraus gewonnene freie Säure **2**. Später wurde die Synthese dieser Verbindungen auf verschiedenen Wegen durchgeführt, wobei einhellig und unkritisch die vorgeschlagene Ethanstruktur übernommen wurde^{4–6)}. 1941 beschrieben *Witten* und *Wiselogle*⁷⁾ die von ihnen als Tetraphenylbernsteinsäure-diethylester (**1b**) bezeichnete Verbindung. Aus der Reaktion von **1b** mit Sauerstoff schlossen sie, daß **1b** offenbar bereits bei Raumtemperatur in $\text{Ph}_2\text{C}^\bullet - \text{CO}_2\text{Et}$ -Radikale **4b** dissoziert. Durch Einwirkung von Säure auf **1b** erhielten sie das benzoide Derivat **6b** und nach Verseifen der Estergruppe die benzoide Dicarbonsäure **7**.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über α -metallierte Diphenylmethyl-Radikale⁸⁾ sowie metallierte Diphenylketyl-Radikale⁹⁾ interessierten uns nun α -funktionalisierte Diphenylmethyl-Radikale $\text{Ph}_2\text{C}^\bullet - \text{X}$, $\text{X} = \text{CO}_2\text{R}, \text{CN}, \text{COR}$. Hierfür war zunächst die Darstellung geeigneter Ausgangsverbindungen zu erproben und

die Radikalerzeugung aus diesen zu optimieren. Bewährt hat sich hierbei, nach verschiedenen anderweitigen Versuchen²⁾, die Reduktion der Halogenide, z. B. 3, mit Cu-Pulver. Man erhält so glatt die Radikale 4, die bereits bei Raumtemperatur im Gleichgewicht mit einem Dimeren liegen. Erstaunliches erbrachte allerdings die Strukturaufklärung dieser Dimeren: Es handelt sich keineswegs um ein Tetraphenylbernsteinsäurederivat 1, sondern um α,p -Kopplungsprodukte mit der chinoiden Struktur 5 [Gl. (1)].



Als kristalline Verbindung konnten wir 5a isolieren, das unter Schutzgas unbegrenzt haltbar ist. 5 geht säure- oder basenkatalysiert die für derartige chinoide Verbindungen typische Isomerisierung^{8,10-14)} zur benzoiden Form 6 ein, die nun nicht mehr in die Radikale 4 dissoziieren kann.

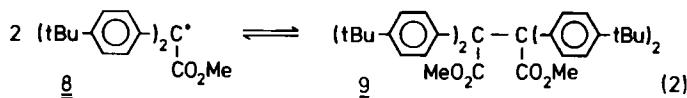
Die in der Literatur³⁻⁷⁾ beschriebene Struktur 1 für die Dimeren der Radikale 4 ist somit revisionsbedürftig. Bei den über lange Zeit unverändert haltbaren Dimeren von 4 handelt es sich vielmehr um Verbindungen 5 mit chinoider Struktur.

Dies veranlaßte uns, die erwähnten Literaturvorschriften zur Darstellung von Tetraphenylbernsteinsäure bzw. ihrer Ester zu überprüfen. Dabei erhielten wir jedoch stets nur die benzoiden Verbindungen 6 oder 7, was auf die verwendeten basischen Reaktionsmedien bzw. auf die basische Aufarbeitung zurückzuführen ist, Bedingungen also, unter denen die Isomerisierung von 5 nach 6 erfolgt.

Es kann also festgestellt werden, daß Tetraphenylbernsteinsäure und ihre Ester bislang nicht isoliert wurden, und daß es sich bei den in der Literatur so bezeichneten Verbindungen stets um Isomere mit chinoider bzw. benzoïder Struktur handelt.

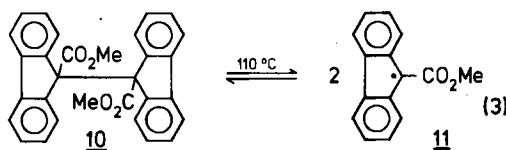
Was geschieht nun, wenn die *para*-Positionen der Phenylreste durch geeignete Substituenten blockiert werden? Wie kürzlich in diesem Laboratorium ESR-spektroskopische Untersuchungen an tris-*para*-substituierten Trityl-Radikalen zeigten¹⁵⁾, wird die α,p -Rekombination durch die *para*-Substituenten völlig unterdrückt, und die entsprechenden Radikale liegen in Lösung unassoziiert vor. Die Darstellung eines bis-*para*-tBu-substituierten Diaryl(methoxycarbonyl)methyl-

Radikale führte über einen mehrstufigen Syntheseweg zum Erfolg. Die so erhaltenen Radikale **8** liegen jedoch erstaunlicherweise nicht monomer vor, sondern bereits bei Raumtemperatur im Gleichgewicht mit einem Dimeren, dem gemäß allen spektroskopischen Daten die Ethanstruktur **9** zukommt [Gl. (2)].

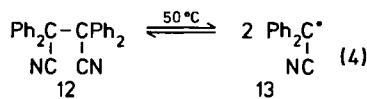


Es handelt sich dabei also tatsächlich und erstmalig um ein Tetraarylbernsteinäurederivat. Der Alkoxy carbonylrest ist demnach offenbar groß genug, um die Diphenylmethyl-Radikale **4** zur α,p -Rekombination zu zwingen, andererseits lässt er aber auch bei Blockierung der *p*-Positionen noch die α,α -Rekombination der Radikale **8** zu. Die Bindungsdissoziationsenthalpien des Ethan- (**9**) und des chinoiden Dimeren (**5a**) sind mit 21.5 ± 0.1 (**9**) bzw. 21.8 ± 0.1 kcal · mol⁻¹ (**5a**) nahezu identisch, siehe Tab. 2. ESR-Spinkonzentrationsmessungen sollten dagegen Aufschluß über die Dissoziationsentropien ΔS_{Diss} geben.

Verknüpft man die *ortho*-Positionen der Phenylreste und senkt damit den sterischen Druck, so erhält man den bereits beschriebenen [9,9'-Bifluoren]-9,9'-dicarbonsäure-dimethylester (**10**)^{16,17}, welcher erst oberhalb 110 °C in die entsprechenden, bisher unbekannten 9-Fluorenyl-Radikale **11** dissoziiert [Gl. (3)].

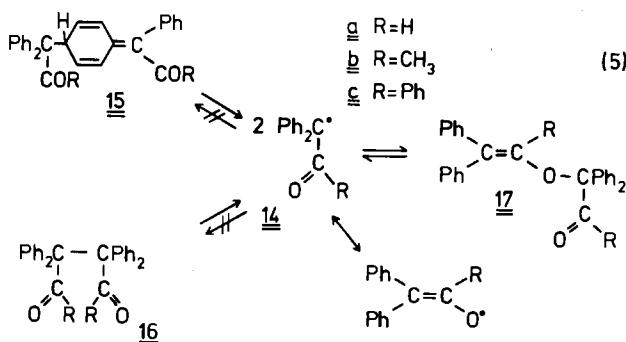


Auch der Übergang von einem Methoxycarbonylrest zu der kleineren Nitrilgruppe am Radikalzentrum führt dazu, daß die entsprechenden Radikale zu einem Ethan **12** dimerisieren^{18–20} [Gl. (4)].



Die Struktur der Verbindungen **10** und **12** wurde von uns nochmals geprüft und bestätigt. Daraufhin erzeugten wir Radikale des Typs **14**, Ph₂C[·] – CO – R, R = H, Me, Ph. Ihre Dimerisierung, so vermeinten wir, sollte zu chinoiden Dimeren **15** führen, was nach Modellbetrachtungen durchaus möglich wäre, oder aber zu ethanartigen Dimeren **16** (wie bei **9**), denn die Reste CO – R sind zwar etwas sperriger als CN, aber deutlich kleiner als Ph²¹, siehe Gl. (5).

Jedoch stießen wir auf eine völlig neue Art der Dimerisierung von Diphenylmethyl-Radikal en, als wir die Struktur der Dimeren von **14a–c** durch spektroskopische Daten (siehe Exp. Teil) aufklärten: Es liegen die bisher unbekannten Enolether **17a–c** vor; die Röntgenstrukturanalyse von **17a** ergab zudem, daß das Molekül praktisch ohne Spannung ist²²⁾.



Löwenbein et al. meinten **16c** isoliert zu haben²³⁾. Wie die Nacharbeitung ergab, entsteht auch nach ihrer Vorschrift **17c**.

Die Dimeren **17** dissoziieren reversibel in die Radikale **14**. Die Dissoziationstemperaturen (erste Beobachtung des ESR-Signals, siehe Tab. 1) sinken von 40°C für **17a**, R = H, bis unter Raumtemperatur für **17c**, R = Ph.

Die ESR-Spektren der Radikale **14a–c** erweisen überraschend hohe *g*-Faktoren²⁴⁾, die zwischen denen reiner *C*-zentrierter und denen *O*-zentrierter Radikale liegen, siehe Tab. 1 und dort gegebene Vergleichsradikale. Daraus folgt ein erhebliches Gewicht der mesomeren Oxyl-Grenzform dieser Radikale, siehe Gl. (5). Dies dürfte, neben der Spannungsfreiheit von **17**, Ursache für die ungewöhnliche Dimerisierung von **14** zu diesen Enolethern sein.

Damit ist die Frage nach einem O–O-Dimeren aufgeworfen, das aber aus den gleichen Gründen wie beim Diphenylperoxid²⁵⁾ wenig stabil sein dürfte. Jedenfalls konnten wir bisher Anzeichen für seine Existenz nicht entdecken.

Die Enolisierung der Esterradikale **4** erfordert dagegen den höheren Betrag der Resonanzenergie einer Estergruppe: So ist bei Aldehyden die Ketoform um ca. 10 kcal · mol⁻¹ energieärmer als die Enolform, bei Ketonen um 16, bei Estern jedoch um 24 kcal · mol⁻¹²⁶⁾. Jedoch dürfte allgemein die Enolform gegenüber der Ketoform durch raumfüllende oder mesomeriefähige Substituenten stabilisiert werden, in unserem Fall der Radikale **4**, **14a–c** also durch die beiden Phenylgruppen.

Die Einzelheiten der unterschiedlichen Dimerisierungen von **4**, **8**, **13** und **14** sowie deren Ursachen und die daraus zu ziehenden Schlüsse sind Gegenstand laufender Untersuchungen.

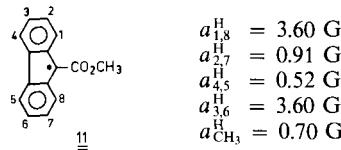
ESR-Kopplungsparameter der untersuchten Radikale und ΔH_{Diss} -Werte ihrer Dimeren

Von allen untersuchten Radikalen konnten hochaufgelöste ESR-Spektren aufgenommen werden. Die durch Simulation abgesicherten Daten sind in Tab. 1 wiedergegeben²⁷⁾.

Tab. 1. ESR-Kopplungsparameter der Radikale $\text{Ar}_2\text{C}^{\cdot}-\text{X}$

| Ar | X | a_o^H [G] | a_m^H [G] | a_p^H [G] | a^X [G] | g-Fak- tor | T [°C] | |
|---|------------------------|----------------|----------------|----------------|--------------|---------------------------|-----------|-----|
| Ph | CO_2Me | 4a | 2.80 | 1.20 | 3.02 | $a_{\text{CH}_3} = 0.80$ | — | 22 |
| Ph | CO_2Et | 4b | 2.80 | 1.20 | 3.05 | $a_{\text{CH}_2} = 0.75$ | — | 22 |
| 4-tBuC ₆ H ₄ | CO_2Me | 8 | 2.80 | 1.20 | tBu = 0.105 | $a_{\text{CH}_3} = 0.80$ | — | 22 |
| Ph | CN | 13 | 3.00 | 1.20 | 3.20 | $a_{\text{CN}} = 2.00$ | 2.0028 | 100 |
| Ph | CHO | 14a | 2.50 | 1.10 | 2.75 | $a_{\text{CHO}} = 0.98$ | 2.0040 | 100 |
| Ph | COCH_3 | 14b | 2.50 | 1.10 | 2.69 | $a_{\text{CH}_3} = 0.70$ | 2.0037 | 100 |
| Ph | COPh | 14c | 2.82 | 1.20 | 3.09 | — | 2.0033 | 22 |
| Ph ²⁸⁾ | Me | — | 3.24 | 1.24 | 3.35 | $a_{\text{CH}_3} = 15.14$ | 2.0027 | — |
| Ph ²⁹⁾ | tBu | — | 2.68 | 1.10 | 2.80 | $a_{\text{tBu}} = 0.24$ | 2.0020 | 25 |
| $\text{H}_2\text{C}^{\cdot}-\text{CHO}^{28)}$ | — | — | — | — | — | — | 2.0046 | — |

Auch das Spektrum des 9-(Methoxycarbonyl)fluorenyl-Radikals **11** konnte eindeutig interpretiert werden.



$a_{1,8}^H = 3.60$ G
 $a_{2,7}^H = 0.91$ G
 $a_{4,5}^H = 0.52$ G
 $a_{3,6}^H = 3.60$ G
 $a_{\text{CH}_3}^H = 0.70$ G

Tab. 2. Bindungsdissoziationsenthalpien ΔH_{Diss}

| Radikal | Dimeres | Solvens | ΔH_{Diss} [kcal · mol ⁻¹] | Temperatur- bereich [°C] |
|---|------------|------------|---|--------------------------------|
| $\text{Ph}_2\text{C}^{\cdot}\text{CO}_2\text{CH}_3$ | 4a | 5a | CCl_4 | 21.8 ± 0.1 |
| $\text{Ph}_2\text{C}^{\cdot}\text{CHO}$ | 14a | 17a | PhtBu | 18.6 ± 0.4 |
| $\text{Ph}_2\text{C}^{\cdot}\text{COCH}_3$ | 14b | 17b | PhtBu | 20.0 ± 0.2 |
| $\text{Ph}_2\text{C}^{\cdot}\text{COPh}$ | 14c | 17c | PhtBu | 17.7 ± 0.2 |
| $\text{Ph}_2\text{C}^{\cdot}\text{CN}$ | 13 | 12 | PhtBu | 23.6 ± 1.1 |
| (tBuC ₆ H ₄) ₂ C [·] CO ₂ CH ₃ | 8 | 9 | CCl_4 | 21.5 ± 0.1 |

Wir danken Herrn Priv.-Doz. Dr. M. Lehnig für Diskussion der ESR-Spektren, Frau Ch. Hauschild für sorgfältige experimentelle Mitarbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Förderung.

Experimenteller Teil

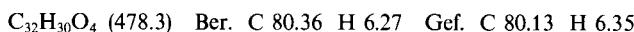
IR: Spektrometer 457, 577, Perkin-Elmer. — NMR: TMS interner Standard, Spektrometer EM 360 A, Varian ($^1\text{H-NMR}$), AM 300, Bruker ($^{13}\text{C-NMR}$). — ESR: Spektrometer E-109 E, Varian. — MS: Spektrometer MAT 8230, Finnigan. — Bezuglich der Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen vgl. frühere Mitteilungen, bezüglich der ΔH_{Diss} -Messungen mittels ESR Lit.¹⁾.

Bromdiphenylessigsäure-methylester (3a) und -ethylester (3b): Die Verbindungen werden analog Lit.³⁰⁾ durch Bromierung der Diphenylessigsäureester mit NBS hergestellt und als Rohprodukte ohne vorherige Destillation eingesetzt. — **3a:** IR (Film): 1723 (C=O), 1220 cm^{-1} (C—O); $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 3.66$ (s, 3H, CH_3), 7.00–7.45 (m, 10H, H_{ar}). — **3b:** $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.16$ (t, 3H, CH_3), 4.15 (q, 2H, CH_2), 7.00–7.45 (m, 10H, H_{ar}), $^3J_{\text{CH}_2\text{CH}_3} = 7.0$ Hz.

[4-[(Methoxycarbonyl)phenylmethylen]-2,5-cyclohexadien-1-yl]diphenylessigsäure-methylester (5a): 11.4 g (37.4 mmol) **3a** werden mit 11.4 g (178 mmol) Cu-Pulver in 25 ml CCl_4 2 h auf 65°C erhitzt. Die Lösung färbt sich während dieser Zeit leicht gelb. Anschließend wird das Lösungsmittel bei Raumtemp. bei 20 Torr abdestilliert. Es verbleibt ein Schaum, der mit möglichst wenig Et_2O aufgenommen wird. Im Laufe von einigen Tagen kristallisiert bei 0–5°C ein hellgelber Feststoff, der nach beendeter Kristallisation abgesaugt und bei 0.01 Torr getrocknet wird. Lösungen des Feststoffes zeigen bei Raumtemp. das ESR-Signal des Radikals **4a**. Ausb. 6.9 g (82%), Schmp. 107–109°C (aus Et_2O). — IR (KBr): 1710 cm^{-1} (C=O); (CCl_4): Aufspaltung der C=O-Bande in eine intensive bei 1712 cm^{-1} und eine etwas schwächere Bande bei 1685 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 3.50$ (s, 3H, CH_3), 3.60 (s, 3H, CH_3), 4.55–4.75 (m, 1H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$), 5.84–6.56 (m, 4H, $\text{H}_{\text{olef.}}$), 6.70–7.45 (m, 15H, H_{ar}).

[4-[(Methoxycarbonyl)phenylmethyl]phenyl]diphenylessigsäure-methylester (6a): 0.9 g (2.0 mmol) **5a** werden mit 3 ml HCl-gesättigtem CHCl_3 versetzt, und die Lösung wird 4 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Et_2O aufgenommen, wobei **6a** auskristallisiert. Ausb. 0.7 g (78%), Schmp. 120°C (aus Et_2O). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 3.64$ (s, 3H, CH_3), 3.69 (s, 3H, CH_3), 4.85 (s, 1H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$), 6.90–7.75 (m, 19H, H_{ar}). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 51.74$ (CH_3), 52.08 (CH_3), 56.94 ($\text{Ph}-\text{CHCO}_2\text{Me}$), 67.58 ($\text{Ph}_2\text{ArCCO}_2\text{Me}$), 127.07–131.92 (HC_{ar}), 138.04, 139.05, 142.54, 143.55 (C_{ar}), 172.40, 173.78 (C=O).

[4-[(Ethoxycarbonyl)phenylmethyl]phenyl]diphenylessigsäure-ethylester⁷⁾ (6b): 3.2 g (10.0 mmol) **3b** und 3.8 g (60.0 mmol) Cu-Pulver werden in 10 ml Benzol 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird die überstehende Lösung abpipettiert und das überschüssige Cu-Pulver bzw. die Cu-Salze mit 5 ml Benzol ausgewaschen. Die so erhaltene Lösung von **5b** wird dann i. Vak. bei Raumtemp. eingeengt. Der verbleibende Rückstand wird mit 5 ml HCl-gesättigtem CHCl_3 versetzt und die Lösung 6 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand durch Behandeln mit EtOH/PhH zur Kristallisation gebracht. Falls alle Kristallisationsversuche scheitern, wird der ölige Rückstand mit etwas Et_2O versetzt und die Lösung auf –78°C abgekühlt. Anschließend lässt man die Mischung langsam unter Röhren auf Raumtemp. erwärmen, wobei **6b** kristallisiert. Ausb. 2.0 g (84%), Schmp. 87°C (aus Et_2O) (Lit.⁷⁾ Schmp. 88–89°C). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.18$ (t, 3H, CH_3), 1.24 (t, 3H, CH_3), 4.15 (q, 2H, CH_2), 4.22 (q, 2H, CH_2), 4.85 (s, 1H, $\text{H}_{\text{aliph.}}$), 6.90–7.53 (m, 19H, H_{ar}).



(4-(Carboxyphenylmethyl)phenyl)diphenylessigsäure⁷⁾ (7): 1.0 g (2.1 mmol) **6b** wird mit 10 g KOH in 10 ml MeOH 15 min auf 100°C erhitzt. Der Ester geht zunächst in Lösung und gegen Ende der Reaktion wird die Mischung dickflüssig. Anschließend wird soviel Wasser zugegeben, daß eine klare Lösung entsteht. Nach Ansäuern mit Salzsäure fällt 7 als farbloser, pulveriger Feststoff aus. Ausb. 0.85 g (96%), Zers.-P. 295°C (Lit.⁷⁾ Zers.-P. 291°C). — IR (KBr): 2300—3600 (OH), 1690 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 5.00 (s, 1 H, H_{aliph.}), 6.85—7.60 (m, 19 H, H_{ar.}). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 56.02 (Ar-PhCHCO₂H), 66.85 (ArPh₂CCO₂H), 126.81, 127.11, 127.87, 127.92, 128.65, 128.70, 130.02, 130.16 (HC_{ar.}), 137.98, 139.52, 141.98, 143.34 (C_{ar.}), 173.50, 174.40 (C=O).



Bis(4-tert-butylphenyl)essigsäure: Aus 13.7 g (107 mmol) Naphthalin und 2.5 g (108 mmol) Na in 80 ml THF wird eine Na-Naphthalin-Lösung hergestellt³¹⁾. Zu dieser Lösung werden anschließend 30.0 g (107 mmol) Bis(4-tert-butylphenyl)methan³²⁾ in 50 ml THF zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 18 h unter Rückfluß erhitzt, wobei die Farbe von Grün nach Gelb-braun umschlägt. Nach Abkühlen wird trockenes CO₂-Gas eingeleitet, bis keine Absorption mehr erfolgt. Zur Hydrolyse der Reaktionsmischung werden 200 ml Wasser zugegeben, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase mit Salzsäure angesäuert. Bis(4-tert-butylphenyl)essigsäure fällt dabei als farbloser Feststoff aus, der bei 50°C/0.01 Torr getrocknet wird. Ausb. 21 g (60%), Schmp. 230°C. — IR (KBr): 2300—3500 (OH), 1690 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (s, 18 H, tBu), 3.84 (s, 1 H, H_{aliph.}), 6.87—7.35 (m, 8 H, H_{ar.}).

Bis(4-tert-butylphenyl)essigsäure-methylester: 10.0 g (30.8 mmol) der Säure werden in 100 ml MeOH mit 10 ml konz. H₂SO₄ versetzt, und der Ansatz wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Der überschüssige Alkohol wird im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in Eiswasser gegossen. Der Ester fällt aus und wird aus MeOH umkristallisiert. Ausb. 9.6 g (92%), Schmp. 109—110°C. — IR (KBr): 1733 (C=O), 1145, 1190 cm⁻¹ (C—O). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.30 (s, 18 H, tBu), 3.65 (s, 3 H, Me), 4.78 (s, 1 H, H_{aliph.}), 6.95—7.35 (m, 8 H, H_{ar.}).

Brombis(4-tert-butylphenyl)essigsäure-methylester: Durchführung analog zur Darstellung von **3a, b**³⁰⁾. Nach Aufarbeitung erhält man einen hellgelben Feststoff, der ohne weitere Reinigung zur Radikaldarstellung eingesetzt wurde. — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.34 (s, 18 H, tBu), 3.77 (s, 3 H, Me), 7.10—7.70 (m, 8 H, H_{ar.}).

Reduktion von Brombis(4-tert-butylphenyl)essigsäure-methylester mit Cu-Pulver: 1.0 g (2.4 mmol) des Halogenids und 1.0 g (16 mmol) Cu-Pulver in 7 ml CCl₄ werden 2 h auf 65°C erhitzt und die entstandene Radikallösung spektroskopisch untersucht. Die Lösung weist bei Raumtemp. ein intensives ESR-Signal des Radikals **8** auf. Die Intensität des Radikalsignals ist temperaturabhängig. Versuche, das Dimere **9** als Reinsubstanz zu isolieren, wurden nicht unternommen. — IR (CCl₄): 1728 cm⁻¹ (C=O), keine C=C-Absorption zwischen 1600—1700 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.28 (s, 36 H, tBu), 3.40 (s, 6 H, Me), 6.70—7.00 (m, 16 H, H_{ar.}).

9-Brom-9-fluorencarbonsäure-methylester³³⁾: Diese Verbindung wurde durch Bromierung von 5.0 g (22.3 mmol) 9-Fluorencarbonsäure-methylester mit 5.1 g (28.7 mmol) NBS (DBPO, 50 mg)/25 ml CCl₄ hergestellt. Reaktionszeit 36 h, Ausb. 6.5 g (96%), Schmp. 108°C (aus CHCl₃/MeOH). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.75 (s, 3 H, Me), 7.00—7.95 (m, 8 H, H_{ar.}).

[9,9'-Bifluoren]-9,9'-dicarbonsäure-dimethylester^{16,17)} (10): 6.5 g (21.5 mmol) 9-Brom-9-fluorencarbonsäure-methylester werden mit 6.5 g (0.1 mol) Cu-Pulver in 25 ml Benzol 2 h

unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird die Lösung filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Es verbleibt ein Feststoff, der durch Aufkochen mit MeOH gereinigt werden kann. Eine Lösung des Feststoffes in PhtBu weist oberhalb 110°C das Radikal signal von 11 im ESR-Spektrum auf. Ausb. 4.1 g (85%), Schmp. 238°C (aus MeOH). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.67 (s, 6H, Me), 6.60—7.55 (m, 16H, H_{ar}).

Bromdiphenylacetaldehyd³⁴: Die Literaturvorschrift liefert ein durch Diphenylacetaldehyd verunreinigtes und damit ungeeignetes Produkt. Bewährt hat sich folgende Bromierungs-vorschrift: Zu 5.0 g (24.2 mmol) Ph₂CHCHO in 30 ml CCl₄ werden 1.2 ml (24.0 mmol) Br₂ in 9 ml CCl₄ bei Raumtemp. getropft. Nach einer kurzen Induktionsperiode setzen sofortige Entfärbung der zutropfenden Bromlösung und HBr-Entwicklung ein. Nach Beendigung der Zugabe wird 1 h gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer unter verminderter Druck entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt kann weiter eingesetzt werden. — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.95—7.45 (m, 10H, H_{ar}), 9.53 (s, 1H, CHO).

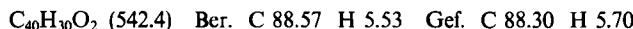
(2,2-Diphenylvinyloxy)diphenylacetaldehyd (17a): 10.0 g (36.3 mmol) Ph₂BrCCHO werden mit 12.0 g (189 mmol) Cu-Pulver in 50 ml CCl₄ 1.5 h auf 60°C erhitzt. Die ¹H-NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigt nach Ablauf dieser Zeit vollständigen Umsatz. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und das Kupfer mit 20 ml CCl₄ gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei Raumtemp./20 Torr wird der Rückstand in 40 ml absol. EtOH aufgenommen und verrührt. 17a fällt als farbloser, pulveriger Feststoff aus, der abgesaugt und bei 25°C/12 Torr getrocknet wird. Ausb. 5.0 g (70%), Schmp. 120—122°C (aus CCl₄/EtOH). — ESR (Ph₂O): Ab 40°C erscheint das Signal des Radikals 14a. — IR (KBr): 3012, 3000 (aromat., olef. C—H), 2815 (CHO), 1717 (C=O), 1620 (C=C), 1109, 1180 cm⁻¹ (C—O). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.35 (s, 1H, H_{olef}), 6.75—7.85 (m, 20H, H_{ar}), 9.85 (s, 1H, CHO). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 90.79 (Ph₂(OHC)C—O—), 122.86—140.10 (HC_{ar}, C_{ar}, C_{olef}), 196.71 (C=O). — MS (80 eV): m/z = 390 (M⁺, 8%), 361 (M⁺ — CHO, 2), 195 (M⁺/2, 100), 167 (M⁺/2 — CO, 67), 105 (PhCO⁺, 4).

1-(1-Methyl-2,2-diphenylvinyloxy)-1,1-diphenyl-2-propanon (17b): 5.0 g (17.3 mmol) Ph₂BrCCOCH₃³⁵ werden mit 5.0 g (78.7 mmol) Cu-Pulver in 20 ml CCl₄ 1.5 h auf 60°C erhitzt. Nach Abkühlen wird die Lösung vom Kupfer abgetrennt und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Zu dem zähen, gelben Rückstand werden 20 ml n-Hexan und etwas CCl₄ gegeben. Nach intensivem Verrühren fällt aus der Lösung ein farbloses Pulver aus, das abgesaugt und bei 25°C/12 Torr getrocknet wird. Ausb. 2.6 g (72%), Schmp. 135—140°C (aus n-Hexan/CCl₄). — ESR (PhtBu): Ab 30°C erscheint das Signal des Radikals 14b. — IR (KBr): 1700 (C=O), 1632 (C=C), 1145, 1165 cm⁻¹ (C—O). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.60 (s, 3H, C=CCH₃), 2.10 (s, 3H, COCH₃), 6.50—7.80 (m, 20H, H_{ar}). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.88 (C=CCH₃), 26.03 (COCH₃), 92.26 (Ph₂AcC—O—), 126.28—147.09 (HC_{ar}, C_{ar}, C_{olef}), 207.56 (C=O).



1,2,2-Triphenyl-2-(1,2,2-triphenylvinyloxy)ethanon (17c)²³: 3.0 g (9.8 mmol) Ph₂CCl-COPh²² und 3.5 g (55.1 mmol) Cu-Pulver werden in 15 ml Benzol 4 h auf 60°C erwärmt. Nach Abtrennen der Feststoffe (Cu/Cu-Salze) wird das Lösungsmittel bei 40°C/160 Torr abdestilliert und der zähe Rückstand mit n-Hexan/Benzol behandelt. Es fällt ein farbloses Pulver aus, das abgesaugt und bei 25°C/0.01 Torr getrocknet wird. Ausb. 0.8 g (30%) (Kristallisierungsverluste), Schmp. 157°C (aus n-Hexan/Benzol) [Lit.²²: Ausb. 28%, Schmp. 148—151°C (aus Benzol/MeOH)]. — ESR (PhH): Bei 22°C ist das Signal des Radikals 14c sichtbar. — IR (KBr): 1675 (C=O), 1628 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CCl₄): Stark aufge-

spaltenes Signal im Aromatenbereich $\delta = 6.10 - 7.90$. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): Insgesamt 24 Signale, $\delta = 91.47$ ($\text{Ph}_2(\text{PhCO})\text{C}-\text{O}-$), 125.70–149.50 (HC_{ar} , C_{ar} , $\text{C}_{\text{olef.}}$), 197.02 ($\text{C}=\text{O}$).



CAS-Registry-Nummern

3a: 104488-36-0 / **3b:** 57225-94-2 / **4a:** 104488-46-2 / **4b:** 104488-47-3 / **5a:** 104488-37-1 / **5b:** 104488-39-3 / **6a:** 104488-38-2 / **6b:** 104488-40-6 / **7:** 104488-41-7 / **8:** 104488-48-4 / **9:** 104505-55-7 / **10:** 103164-38-1 / **13:** 2027-38-9 / **14a:** 104488-49-5 / **14b:** 104488-50-8 / **14c:** 104488-51-9 / **17a:** 98760-60-2 / **17b:** 92664-20-5 / **17c:** 104488-45-1 / Ph_2CHO : 947-91-1 / $\text{Ph}_2\text{C}(\text{O})\text{Br}$: 36930-94-6 / $\text{Ph}_2\text{CHCO}_2\text{Me}$: 3469-00-9 / $\text{Ph}_2\text{CHCO}_2\text{Et}$: 3468-99-3 / $\text{Ph}_2\text{BrCC}(\text{O})\text{CH}_3$: 33718-91-1 / $\text{Ph}_2\text{CClC}(\text{O})\text{Ph}$: 2510-77-2 / $\text{Ph}_2\text{C}^{\cdot}\text{CH}_3$: 51314-23-9 / $\text{Ph}_2\text{C}^{\cdot}\text{tBu}$: 51974-45-9 / 9-Fluorencarbonsäure-methylester: 3002-30-0 / 9-Brom-9-fluoren-carbonsäure-methylester: 6328-76-3 / Bis(4-*tert*-butylphenyl)methan: 19099-48-0 / Bis(4-*tert*-butylphenyl)essigsäure: 104488-42-8 / Bis(4-*tert*-butylphenyl)essigsäure-methylester: 104488-43-9 / Brombis(4-*tert*-butylphenyl)essigsäure-methylester: 104488-44-0

- ¹⁾ XV. Mitteil.: *W. P. Neumann und R. Stapel*, Chem. Ber. **119**, 2006 (1986).
- ²⁾ *R. Stapel*, Dissertation, Univ. Dortmund 1986.
- ³⁾ *H. Bickel*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**, 1537 (1889).
- ⁴⁾ *H. Gilman und R. V. Young*, J. Org. Chem. **1**, 315 (1936).
- ⁵⁾ *W. G. Kofron und C. R. Hauser*, J. Org. Chem. **35**, 2085 (1970).
- ⁶⁾ *O. A. Kruglaya, L. I. Belousova, I. D. Kalikhman und N. S. Vyazankin*, Zh. Obshch. Khim. **51**, 716 (1981) [Chem. Abstr. **95**, 97309e (1981)].
- ⁷⁾ *B. Witten und F. Y. Wiselogle*, J. Org. Chem. **6**, 584 (1941).
- ⁸⁾ *H. Hillgärtner, W. P. Neumann, W. Schulten und A. K. Zarkadis*, J. Organomet. Chem. **201**, 197 (1980).
- ^{9a)} *H. Hillgärtner, B. Schroeder und W. P. Neumann*, J. Organomet. Chem. **42**, C 83 (1972). — ^{9b)} *H. Hillgärtner, B. Schroeder und W. P. Neumann*, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 586. — ^{9c)} *B. Schroeder, W. P. Neumann und H. Hillgärtner*, Chem. Ber. **107**, 3494 (1974). — ^{9d)} *W. P. Neumann, B. Schroeder und M. Ziebarth*, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 2279.
- ¹⁰⁾ *A. K. Zarkadis, W. P. Neumann, R. Marx und W. Uzick*, Chem. Ber. **118**, 450 (1985).
- ¹¹⁾ *H. A. Staab, H. Breitschneider und H. Brunner*, Chem. Ber. **103**, 1101 (1970).
- ¹²⁾ *H. Takeuchi, T. Nagai und N. Tokura*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **44**, 753 (1971).
- ¹³⁾ *R. D. Guthrie und G. R. Weisman*, Chem. Commun. **1969**, 1316.
- ¹⁴⁾ *P. Huszthy, K. LemPERT, G. Sinnig, J. Tamás, J. Hegedüs-Vajda und G. Tóth*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1985**, 491.
- ^{15a)} *D. Dünnebacke*, unveröffentlichte Versuche aus diesem Laboratorium. — ^{15b)} *E. Ohmes, G. Kothe, A. Naujok und H. Zimmermann*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **75**, 895 (1971).
- ¹⁶⁾ *R. Stollé und F. Wolf*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 2248 (1913).
- ¹⁷⁾ *P. M. G. Bavin*, Can. J. Chem. **38**, 882 (1960).
- ¹⁸⁾ *K. v. Auwers und V. Meyer*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**, 80 (1889).
- ¹⁹⁾ *G. Wittig und U. Pockels*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **69**, 790 (1936).
- ²⁰⁾ *G. Wittig und H. Petri*, Liebigs Ann. Chem. **513**, 26 (1934).
- ²¹⁾ *Ch. Rüchardt und H.-D. Beckhaus*, Angew. Chem. **97**, 531 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24**, 529 (1985).
- ²²⁾ *H. Preut, R. Stapel und W. P. Neumann*, Acta Crystallogr., Sect. C, in Vorbereitung.
- ²³⁾ *A. Löwenbein und L. Schuster*, Liebigs Ann. Chem. **481**, 106 (1930).
- ²⁴⁾ *U. Stewen*, unveröffentlichte Arbeiten aus diesem Laboratorium.
- ²⁵⁾ *S. z. B. K. Dimroth und A. Berndt*, Angew. Chem. **76**, 434 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 385 (1964).
- ²⁶⁾ *F. Klages*, Lehrbuch der Organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. II, W. de Gruyter, Berlin 1962.
- ²⁷⁾ Auch weitere Esterradikale **4** mit R z. B. tBu, SiMe₃, iPr, CH₂Ph wurden ESR-spektroskopisch untersucht. Die Kopplungsparameter sind bis auf die Esterkopplungen ähnlich und werden in der Neuauflage des Landolt-Börnstein, Springer Verlag, Heidelberg, veröffentlicht.

- ²⁸⁾ H. Fischer und K.-H. Hellwege (Hrsg.), Landolt-Börnstein, Bd. II/9b, Springer-Verlag, Heidelberg 1977.
- ²⁹⁾ A. Zarkadis, W. P. Neumann, R. Marx und W. Uzick, Chem. Ber. **118**, 450 (1985).
- ³⁰⁾ W. Kometani, W. Taub und D. Ginsburg, Bull. Chem. Soc. Jpn. **31**, 860 (1958).
- ³¹⁾ Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 13/1, S. 381, Thieme Verlag, Stuttgart 1970.
- ³²⁾ M. Tashiro, T. Yamato und G. Fukata, J. Org. Chem. **43**, 1413 (1978).
- ³³⁾ H. Klinger, Liebigs Ann. Chem. **389**, 237 (1912).
- ³⁴⁾ A. Padwa und D. Dehim, J. Org. Chem. **40**, 3139 (1975).
- ³⁵⁾ C. L. Stevens und C. T. Lenk, J. Org. Chem. **19**, 538 (1954).

[116/86]