

Über sterisch gehinderte freie Radikale, XVII<sup>1)</sup>

## Über die Addition von Diphenylmethyl-Radikalen an radikophile Olefine und zur Diastereomerenumwandlung von 2,3-Diaryl-2,3-bis(trimethylsilyloxy)bernsteinsäuredinitrilen

Wilhelm P. Neumann\* und Ralf Stapel<sup>2)</sup>

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

Eingegangen am 9. Juni 1986

Die Radikale  $\text{Ph}_2\text{C}^\bullet - \text{MMe}_3$  **2**,  $\text{M} = \text{C, Si, Ge, Sn}$ , reagieren mit 2-tBuS-acrylnitril (**1**) ausschließlich in einer bisher nicht bekannten 1,4-C,N-Addition zum Ketenimin **5**, das bereits bei 25°C reversibel dissoziiert. Das weniger gehinderte 2-Me<sub>3</sub>SiO-acrylnitril (**6**) ergibt dagegen mit **2**,  $\text{M} = \text{Si}$ , ausschließlich reversible 1,2-Addition zu **7**. Ähnlich verhält sich **6** gegenüber dem Ketyl  $\text{Ph}_2\text{C}^\bullet - \text{OSiMe}_3$  (**8**). Dessen 1,2-Addukt **9** kann, wie auch **7**, für weitere Synthesen dienen, z. B. zum Keton **10**. Die ESR-Daten der neuen Radikale werden angegeben und diskutiert. — Die *meso*/DL-Diastereomeren-Umwandlung der im Titel genannten Bernsteinsäurenitrile **13** konnte anhand von Reinsubstanzen kinetisch verfolgt werden.

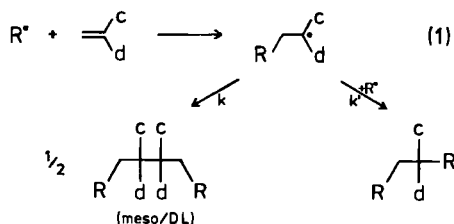
### Sterically Hindered Free Radicals, XVII<sup>1)</sup>

#### The Addition of Diphenylmethyl Radicals to Radicophilic Olefins, and the Diastereomer Transformation of 2,3-Diaryl-2,3-bis(trimethylsilyloxy)succinonitriles

The radicals  $\text{Ph}_2\text{C}^\bullet - \text{MMe}_3$  **2**,  $\text{M} = \text{C, Si, Ge, Sn}$ , give with 2-tBuS-acrylonitrile (**1**) via a 1,4-C,N-addition not known until now exclusively the ketenimine **5**, which dissociates reversibly even at 25°C. The less hindered 2-Me<sub>3</sub>SiO-acrylonitrile (**6**), on the other hand, undergoes nothing else than the reversible 1,2-addition with **2**,  $\text{M} = \text{Si}$ , yielding **7**. **6** behaves similarly towards the ketyl  $\text{Ph}_2\text{C}^\bullet - \text{OSiMe}_3$  (**8**), whose 1,2-adduct **9**, like **7**, is useful for further syntheses, e.g. of the ketone **10**. The ESR data of the new radicals are given and discussed. — The *meso*/DL diastereomer transformation of the title succinonitriles **13** is evaluated kinetically by means of pure stereoisomers.

Seit einigen Jahren wird die Radikalstabilisierung durch Donor-Akzeptor-Substituentenkombinationen (*capto-dative* Substituenten) diskutiert<sup>3,4)</sup>. Während die Größe dieses Effektes noch nicht genau bestimmt werden konnte, hat die Untersuchung c,d-substituierter Verbindungen gezeigt, daß diese bezüglich radikalischer Reaktionen interessante und synthetisch nützliche Eigenschaften besitzen. Breiten Raum nehmen hierbei Untersuchungen an geminal c,d-substituierten, sogenannten „radikophilen“ Olefinen ein.

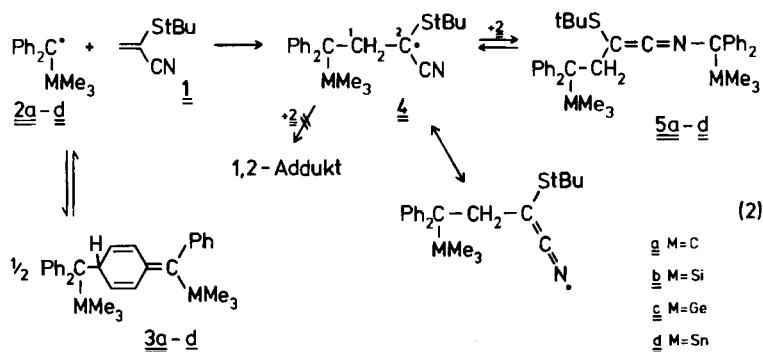
So haben sich einige dieser Verbindungen (besonders solche mit SR/CN-Substituentenkombination) als Radikalfänger bewährt, wobei im allgemeinen keine störenden Nebenreaktionen eintreten, sondern nur die Rekombination zweier Adduktradikale (**k**) und die 1,2-Addition zweier Eduktradikale an die Doppelbindung (**k'**), siehe Gl. (1).



Als typisch radikophiles Olefin wird  $\alpha$ -(*tert*-Butylthio)acrylnitril (**1**) angesehen<sup>4)</sup>.

Unser Ziel war es nun zu klären, wie die von uns beschriebenen<sup>5)</sup> Diphenylmethyl-Radikale  $\text{Ph}_2\text{C}^\bullet - \text{MMe}_3$ ,  $\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$  (**2a–d**) mit **1** und mit anderen Olefinen reagieren, und ob Gl. (1) tatsächlich das Verhalten „radikophiler“ Olefine umgrenzt.

Entgegen den bisher gemachten Beobachtungen, daß **1** stets Reaktionen gemäß  $k, k'$ , Gl. (1), eingeht, reagieren die Radikale **2a–c** glatt mit **1** unter 1,4-Addition. Dabei addiert sich zunächst ein Radikal **2** an die freie Methylengruppe, und das so entstandene Adduktradikal **4** wird dann überraschenderweise aus seiner Ketenimin-Resonanzstruktur heraus von **2** zu **5** abgefangen [Gl. (2)].



Die Ketenimine **5a–c** sind in hohen Ausbeuten isolierbar und unter Schutzgas beständig. Aus **2d** und **1** entstehen auch Nebenprodukte, so daß **5d** in der Reaktionslösung nur durch seine intensive IR-Absorption bei  $2000 \text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen werden konnte.

Lösungen der Feststoffe **5** zeigen bereits bei Raumtemperatur die ESR-Signale der Adduktradikale **4**, mit den Kopplungen  $a_{\text{CH}_2}^{\text{H}} = 10.05$  und  $a_{\text{CN}}^{\text{N}} = 2.75 \text{ G}$ . Sowohl Gestalt als auch Intensität der ESR-Signale von **4** sind temperaturabhängig. So belegt die Verbreiterung der mittleren Linien bei Raumtemperatur eine eingeschränkte Rotation um die  $\text{C}^1 - \text{C}^2$ -Bindung in **4** (s. Abb. 1).

In keinem Fall konnten Hinweise auf die Bildung eines 1,2-Adduktes an **1** gefunden werden. Auch ein Rekombinationsprodukt der Radikale **4** wurde nicht beobachtet.

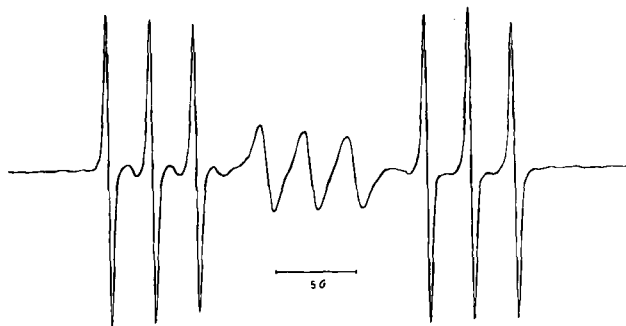


Abb. 1. ESR-Signal des Adduktradikals **4b** bei Raumtemperatur. Lösungsmittel: Benzol

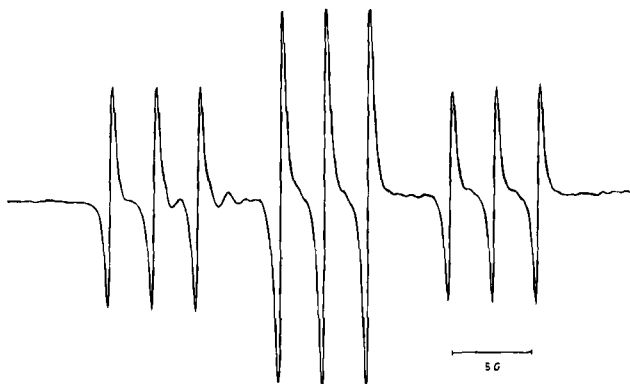
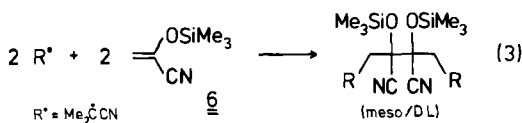
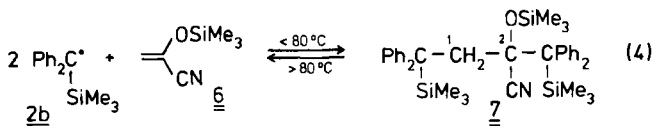


Abb. 2. ESR-Signal des Adduktradikals **4b** nach Erwärmen auf 90°C

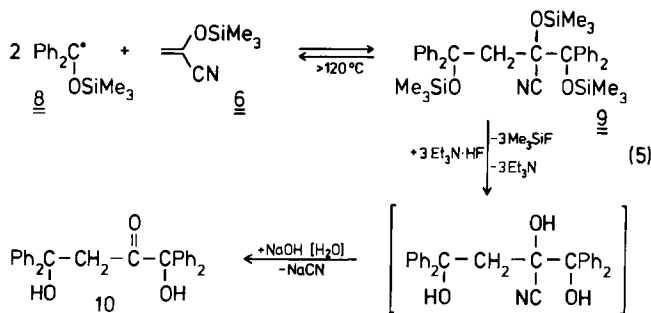
Anders verläuft dagegen die Addition an  $\alpha$ -(Trimethylsilyloxy)acrylnitril (**6**)<sup>6</sup>. Beschrieben ist bisher<sup>3</sup>), daß die Addition von IBN-Radikalen an **6** in 12proz. Ausbeute zu einem Adduktradikal-Dimeren führt [Gl. (3)].



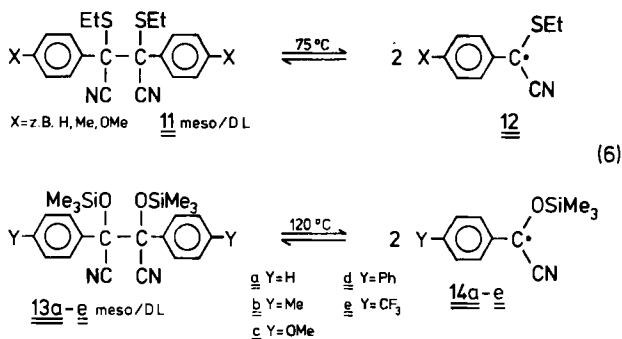
Das sperrige Diphenylmethyl-Radikal **2b** reagiert dagegen ausschließlich zum 1,2-Addukt **7** [Gl. (4)].



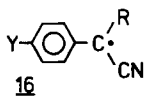
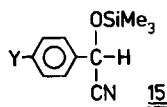
Auch das silylierte Ketyl  $\text{Ph}_2\text{C}^{\bullet}-\text{OSiMe}_3^{7,8}$  (**8**) reagiert glatt mit **6** zum 1,2-Addukt **9**, welches mittels  $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HF}$  desilyliert und so in das neue Keto-diol **10** übergeführt werden kann [Gl. (5)].



Diesem Substituenteneinfluß gelten die folgenden Untersuchungen: Einen direkten Vergleich zwischen Radikalen zum einen mit SR/CN-, zum anderen mit OSiMe<sub>3</sub>/CN-Substituenten erlauben **12** und **14**.



Die Dimeren **11**<sup>9)</sup> dissoziieren schon ab ca. 75°C, während die von uns durch Dehydrodimerisierung der entsprechenden Methanverbindungen **15** dargestellten Verbindungen **13** erst ab 120°C reversibel in die Radikale **14** dissoziieren [Gl. (6)].



Hochaufgelöste ESR-Spektren von **14** konnten allerdings erst bei 200°C erhalten werden. Diese Radikale überraschen durch ihre außerordentliche thermische Stabilität: Bei 200°C konnten selbst nach 3 h keine Anzeichen einer Thermolyse, etwa unter Abspaltung von Me<sub>3</sub>SiCN, beobachtet werden. (Die analogen stan-nylierten Radikale fragmentierten dagegen rasch<sup>8)</sup>.) Die durch Simulation abgesicherten Kopplungsparameter der Radikale **14** sind in Tab. 1 denen analoger Radikale gegenübergestellt.

Tab. 1. ESR-Kopplungsparameter [G] der Radikale **14** sowie analoger Benzyl-Radikale **16**, Lösungsmittel Ph<sub>2</sub>O bei 200–210°C

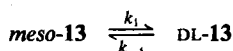
	R	Y	$a_o^H$	$a_m^H$	$a_p^H$	$a_{CN}^N$	$a^Y$	$a^R$
<b>16</b>	SEt <sup>9)</sup>	H	3.32	1.15	3.68	2.13	—	$a_{CH_2}^H = 1.77$
<b>14a</b>	OSiMe <sub>3</sub>	H	3.89	1.31	4.30	2.35	—	—
<b>16</b>	OMe <sup>10)</sup>	H	3.66	1.25	4.08	2.55	—	$a_{CH_3}^H = 1.81$
<b>16</b>	SEt <sup>9)</sup>	Me	3.36	1.15	—	2.19	$a_{CH_3}^H = 4.05$	$a_{CH_2}^H = 1.64$
<b>14b</b>	OSiMe <sub>3</sub>	Me	3.80	1.30	—	2.35	$a_{CH_3}^H = 4.65$	—
<b>16</b>	SEt <sup>9)</sup>	OMe	3.38	1.00	—	2.15	$a_{CH_3}^H = 0.48$	$a_{CH_2}^H = 1.42$
<b>14c</b>	OSiMe <sub>3</sub>	OMe	4.25	1.15	—	1.96	$a_{CH_3}^H = 0.49$	—
<b>14e</b>	OSiMe <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	3.80	1.35	—	2.30	$a_{CF_3}^F = 5.80$	—

Wie die durchweg größeren Kopplungen der OSiMe<sub>3</sub>-substituierten Radikale **14** gegenüber den SR-substituierten Radikalen **12** zeigen, übernimmt die Thioethergruppe erheblich mehr Spindichte als die Trimethylsilyloxygruppe. Weiterhin ist das Schwefelatom stärker raumfüllend als das Sauerstoffatom, wie zum einen (trotz der im Vergleich zu Me<sub>3</sub>Si wesentlich kleineren Et-Gruppe) die niedrigere Dissoziationstemperatur der Dimeren **11** gegenüber **13** und zum anderen sterische Konstanten von Ether- und Thioethergruppen zeigen<sup>11)</sup>.

Die unsubstituierte Verbindung **13a** wurde erstmals von Neef und Müller aus Benzil und Me<sub>3</sub>SiCN dargestellt<sup>12)</sup>. Wie die Überprüfung dieser Vorschrift zeigte, kann unter diesen Bedingungen sehr einfach die reine *meso*-Form isoliert werden. Auch die *meso*-Form der *para*-substituierten Derivate **13b–e** konnte rein isoliert werden.

Erhitzt man diese Verbindungen über die Mindestdissoziationstemperatur hinaus (120°C), so tritt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein neues, etwa 0.27 ppm zu tieferem

Feld hin verschobenes, ebenfalls scharfes  $\text{SiMe}_3$ -Signal der DL-Form auf. Die Verbindungen **13** weisen daher ideale Voraussetzungen für eine ( $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische) kinetische Verfolgung der Diastereomerenumwandlung von *meso*- in DL-**13** auf. Wie die Auswertung der Daten zeigt, entspricht die Diastereomerenumwandlung einwandfrei dem Ansatz einer Reaktion erster Ordnung mit Rückreaktion<sup>13)</sup>.



In Tab. 2 sind einige Ergebnisse zusammengefaßt.

Tab. 2. Kinetik der Diastereomerenumwandlung der *meso*- in die DL-Form der Verbindungen **13** bei 134°C in  $\text{Ph}_2\text{O}$

Y:	<b>13a</b> H	<b>13c</b> OMe	<b>13b</b> Me	<b>13d</b> Ph	<b>13e</b> $\text{CF}_3$
$(k_1 + k_{-1}) \cdot 10^4 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	4.0	4.7	5.6	13.7	17.9
$K = \text{DL}/\text{meso}$	0.95	1.00	0.94	0.94	0.81

Wie die Werte für  $(k_1 + k_{-1})$  zeigen, verursacht die Einführung aller hier untersuchten *para*-Substituenten eine wenn auch geringe Beschleunigung der Diastereomerenumwandlung. Die größten Effekte treten bei radikalstabilisierenden (Ph) und bei stark elektronenziehenden Substituenten ( $\text{CF}_3$ ) auf. Letzteres zeigt, daß nicht nur die Stabilität der intermediär auftretenden Radikale, sondern auch polare Grundzustandsänderungen eine Beschleunigung der Diastereomerenumwandlung bewirken.

Der polare Einfluß der *para*-Substituenten kommt auch beim Vergleich der Gleichgewichtskonstanten  $K$  zum Ausdruck. Diese Beobachtungen belegen (wie sich auch aus Modellbetrachtungen ableiten läßt), daß vicinale Wechselwirkungen der dipolaren Substituenten  $\text{OSiMe}_3/\text{CN}$  in den Gruppierungen  $\text{Me}_3\text{SiO}-\text{C}-\text{C}-\text{CN}$  der Dimeren **13** vorhanden sind.

Wir danken Frau Ch. Hauschild für sorgfältige experimentelle Mitarbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Förderung.

## Experimenteller Teil

Bezüglich der Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen sowie der instrumentellen Analytik vgl. frühere Mitteilungen<sup>1)</sup>. Als Strahlungsquelle diente der Hg-Hochdruckbrenner TQ 150 der Fa. Hanau (150 W).

2-(*tert*-Butylthio)-*N*-(2,2-dimethyl-1,1-diphenylpropyl)-5,5-dimethyl-4,4-diphenyl-1-hexenylidenamin (**5a**): 0.8 g (1.8 mmol) **3a**<sup>5b)</sup> werden mit 0.26 ml (ca. 1.84 mmol) **1**<sup>14)</sup> und 1.5 ml Benzol versetzt und 2.5 h unter Rückfluß (Badtemp. 105°C) erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wird das Lösungsmittel bei 22°C/12 Torr abdestilliert und der Rückstand mit 5 ml MeOH verrührt. **5a** fällt als farbloses Pulver aus, wird abgesaugt und mit MeOH gewaschen. Ausb. 0.8 g (75%), Zers.-P. 128°C (aus MeOH). — IR (KBr): 2020  $\text{cm}^{-1}$

(C=C=N). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.93 (s, 9H, tBu), 1.00 (s, 9H, tBu), 1.10 (s, 9H, tBu), 3.14 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.90–7.60 (m, 20H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 28.47, 29.71 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.44 ( $\text{SC}(\text{CH}_3)_3$ ), 38.34, 39.83 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 45.94 ( $\text{SC}(\text{CH}_3)_3$ ), 39.51 ( $-\text{CH}_2-$ ), 57.89 (C=C=N), 59.42 ( $\text{Ph}_2\text{tBuC}-\text{CH}_2$ ), 79.89 ( $\text{Ph}_2\text{tBuC}-\text{N}=\text{N}$ ), 125.90–132.04 ( $\text{HC}_{\text{ar}}$ ), 144.41, 145.03 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 179.59 (C=C=N).

$\text{C}_{41}\text{H}_{49}\text{NS}$  (587.5) Ber. C 83.82 H 8.34 N 2.38 Gef. C 83.10 H 8.90 N 2.10

2-(*tert*-Butylthio)-*N*-[diphenyl(trimethylsilyl)methyl]-4,4-diphenyl-4-(trimethylsilyl)-1-butenylidenamin (**5b**): 1.2 g (2.5 mmol) **3b** und 0.36 g (2.52 mmol) **1** werden mit 2 ml Benzol versetzt und 4 h auf 60°C erhitzt. Nach Abkühlen und Abdestillieren des Lösungsmittels bei 40°C/190 Torr wird der ölige Rückstand mit 5 ml MeOH versetzt. Es kristallisiert ein farbloser Feststoff, der abgesaugt und mit MeOH gewaschen wird. Ausb. 1.4 g (90%), Zers.-P. 117°C (aus Benzol/MeOH). — IR (KBr): 2000  $\text{cm}^{-1}$  (C=C=N). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.00 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.18 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.08 (s, 9H, tBu), 3.20 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.00 (m, 20H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -0.61, -0.44 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.89 ( $\text{SC}(\text{CH}_3)_3$ ), 40.99 ( $-\text{CH}_2-$ ), 46.99, 47.48 ( $\text{Ph}(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}-\text{CH}_2$ ,  $\text{SC}(\text{CH}_3)_3$ ), 58.34 (C=C=N), 69.48 ( $\text{Ph}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}-\text{N}=\text{N}$ ), 144.15, 145.53 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 181.35 (C=C=N).

$\text{C}_{39}\text{H}_{49}\text{NSSi}_2$  (620.1) Ber. C 75.55 H 7.97 N 2.26 Gef. C 75.03 H 8.20 N 2.15

2-(*tert*-Butylthio)-*N*-[diphenyl(trimethylgermyl)methyl]-4,4-diphenyl-4-(trimethylgermyl)-1-butenylidenamin (**5c**): 0.68 g (1.20 mmol) **3c**<sup>5)</sup> werden mit 0.17 ml (ca. 1.20 mmol) **1** und 1 ml Benzol versetzt. Die Reaktionsmischung wird 5 h auf 60–70°C erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei 25°C/12 Torr wird der Rückstand mit 3 ml MeOH versetzt und verrührt. Nach einigen Minuten fällt **5c** aus. Ausb. 0.7 g (82%), Zers.-P. 130–134°C. — IR (KBr): 2000  $\text{cm}^{-1}$  (C=C=N). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.02 (s, 9H,  $\text{GeMe}_3$ ), 0.25 (s, 9H,  $\text{GeMe}_3$ ), 1.06 (s, 9H,  $\text{SCMe}_3$ ), 3.18 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.70–7.50 ( $\text{H}_{\text{ar}}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -1.33 ( $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ ), -0.84 ( $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.34 ( $\text{SC}(\text{CH}_3)_3$ ), 41.17 ( $-\text{CH}_2-$ ), 46.68 ( $\text{SC}(\text{CH}_3)_3$ ), 49.63 ( $\text{Ph}_2(\text{Me}_3\text{Ge})\text{C}-\text{CH}_2-$ ), 57.99 (C=C=N), 70.41 ( $\text{Ph}_2(\text{Me}_3\text{Ge})\text{C}-\text{N}=\text{N}$ ), 125.36, 126.41, 128.12, 128.19, 128.56, 129.77 ( $\text{HC}_{\text{ar}}$ ), 143.53, 145.30 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 181.21 (C=C=N).

$\text{C}_{39}\text{H}_{49}\text{Ge}_2\text{NS}$  (708.7) Ber. C 66.10 H 6.91 N 1.98 Gef. C 64.60 H 7.30 N 1.80

2-[Diphenyl(trimethylsilyl)methyl]-4,4-diphenyl-4-(trimethylsilyl)-2-(trimethylsilyloxy)-butannitril (**7**): 1.80 g (3.76 mmol) **3b** werden mit 0.76 ml (ca. 3.76 mmol) **6**<sup>6)</sup> in 1 ml Benzol 6 h auf 65°C erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel bei 25°C/12 Torr abdestilliert und der Rückstand mit 3 ml *n*-Pentan verrührt. **7** fällt als kristalliner, farbloser Feststoff aus. Ausb. 1.7 g (73%), Zers.-P. 155–160°C (aus *n*-Pentan, unter Gelbfärbung). — IR (KBr): Keine eindeutige CN-Bande. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -0.25 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), -0.10 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.30 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 2.60–3.50 (breit, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 6.50–8.05 (m, 20H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -0.51 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.24 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.03 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 44.23 ( $-\text{CH}_2-$ ), 45.77, 61.31, 77.00 ( $\text{Ph}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{CN}$ ), 124.85–135.78 ( $\text{HC}_{\text{ar}}$ ), 132.47–142.38 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ). Alle Signale in den NMR-Spektren sind durch eingeschränkte Rotation verbreitert.

$\text{C}_{38}\text{H}_{49}\text{NOSi}_3$  (619.7) Ber. C 73.65 H 7.91 N 2.26 Gef. C 73.40 H 7.80 N 2.20

2-[Diphenyl(trimethylsilyloxy)methyl]-4,4-diphenyl-2,4-bis(trimethylsilyloxy)butannitril (**9**): 5.1 g (10.0 mmol) Bis-*O*-(trimethylsilyl)benzpinakol<sup>7,8)</sup> werden mit 2.35 ml (ca. 11.70 mmol) **6** in 5 ml Benzol 18 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird das Lösungsmittel abdestilliert (24°C/12 Torr) und der Rückstand mit 5 ml MeOH verrührt. Es entsteht eine gelbliche, leicht trübe Lösung, die bei 0 bis 5°C aufbewahrt wird. Innerhalb von 2 d kristallisiert **9** in großen Kristallen. Ausb. 5.5 g (85%), Zers.-P. 110–115°C (aus MeOH). — IR (KBr): Keine eindeutige CN-Bande. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = -0.39 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), -0.12

(s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 0.00 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), AB-Signal ( $\delta_A = 2.50$ ,  $\delta_B = 5.78$ ,  $J = 15$  Hz), 6.55–8.00 (m, 20H, H<sub>ar</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.80$  (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.45 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.48 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 48.69 (—CH<sub>2</sub>—), 79.63, 80.36, 88.44 (Ph<sub>2</sub>(Me<sub>3</sub>SiO)C—, —CH<sub>2</sub>—C(OSiMe<sub>3</sub>)CN), 121.60–131.36 (H<sub>C<sub>ar</sub></sub>), 141.85, 146.30, 147.56 (C<sub>ar</sub>).

C<sub>38</sub>H<sub>49</sub>NO<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> (651.7) Ber. C 70.04 H 7.52 N 2.15 Gef. C 69.82 H 7.63 N 2.08

**1,4-Dihydroxy-1,1,4,4-tetraphenyl-2-butanon (10):** Et<sub>3</sub>N·HF wird durch vorsichtiges Zutropfen von wasserfreiem Fluorwasserstoff in Et<sub>3</sub>N hergestellt (Polyethylengefäße, Eiskühlung). Bei 25°C/12 Torr werden überschüssiges HF und Et<sub>3</sub>N abgezogen. Es verbleibt ein kristalliner, sehr hygroskopischer Feststoff, der unter Argon aufbewahrt wird. 1.1 g (1.7 mmol) **9** werden in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit 1.0 g (8.3 mmol) Et<sub>3</sub>N·HF versetzt. Die Lösung wird 18 h gerührt und dann zunächst mit 4 ml Wasser und anschließend mit 5 ml 2 N NaOH versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und schließlich im Rotationsverdampfer eingengt. Es kristallisiert ein farbloser Feststoff. Ausb. 0.5 g (72%), Zers.-P. 145–150°C. — IR (KBr): 3450 (O—H), 1700 cm<sup>-1</sup> (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 3.50$  (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.75, 4.75 (OH, 1H), 7.05 (m, 10H, H<sub>ar</sub>), 7.25 (m, 10H, H<sub>ar</sub>).

C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> (408.3) Ber. C 82.37 H 5.88 Gef. C 82.10 H 5.90

**(4-Methylphenyl)(trimethylsilyloxy)acetonitril (15b):** Wurde analog Lit.<sup>15,16</sup> aus 2.0 ml (17.0 mmol) *p*-Tolualdehyd und 2.5 ml (18.8 mmol) Me<sub>3</sub>SiCN unter Katalyse von ZnI<sub>2</sub> dargestellt. Ausb. 3.2 g (86%), Sdp. 96–98°C/0.1 Torr. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 0.20$  (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 2.35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.32 (s, 1H, H<sub>aliph.</sub>), 6.95–7.40 (m, 4H, H<sub>ar</sub>).

**(4-Biphenyl)(trimethylsilyloxy)acetonitril (15d):** 3.0 g (16.5 mmol) 4-Phenylbenzaldehyd und 2.5 ml (18.8 mmol) Me<sub>3</sub>SiCN werden mit einer Spatelspitze ZnI<sub>2</sub> 5 h auf 100°C erhitzt. Im IR-Spektrum der Reaktionsmischung ist dann keine Carbonylbande mehr sichtbar. Aus der so erhaltenen schwarzen Mischung wird durch Feststoffdestillation bei 0.2 Torr das Produkt isoliert. Ausb. 3.7 g (80%), Sdp. 160°C/0.2 Torr, Schmp. 50–52°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 0.27$  (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 5.40 (s, 1H, H<sub>aliph.</sub>), 7.10–8.00 (m, 9H, H<sub>ar</sub>).

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NOSi (281.3) Ber. C 72.59 H 6.67 N 4.98 Gef. C 72.20 H 6.90 N 4.80

**2,3-Diphenyl-2,3-bis(trimethylsilyloxy)bernsteinsäuredinitril (13a):** 5.0 g (24 mmol) **15a**<sup>7,8</sup> werden mit 5.6 ml (ca. 30.4 mmol) Di-*tert*-butylperoxid (DTBP) versetzt, und die Mischung wird in einem Quarzschlenkrohr 14 h mit dem Hg-Hochdruckbrenner bestrahlt. Im Verlaufe der Bestrahlung fällt die reine *meso*-Form des Dimeren aus der Lösung aus. Der Feststoff wird abgesaugt und mit *n*-Pentan gewaschen. Ausb. 1.6 g (32%), Schmp. 185–186°C. — IR (KBr): 3050 (aromat. C—H), 2950, 2890 (aliph. C—H), 2240 cm<sup>-1</sup> (CN). — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = -0.06$  (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>), 7.20–7.80 (m, 10H, H<sub>ar</sub>).

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> (408.4) Ber. C 64.70 H 6.86 N 6.86 Gef. C 64.34 H 6.95 N 6.67

Die so gewonnene Verbindung stimmt mit der aus Benzil und Me<sub>3</sub>SiCN darstellbaren Substanz<sup>12)</sup> überein.

**2,3-Bis(4-methylphenyl)-2,3-bis(trimethylsilyloxy)bernsteinsäuredinitril (13b):** Durchführung wie für **13a**, einmalige Bestrahlung. Ansatz: 1.0 g (4.6 mmol) **15b**, 1.5 ml (8.1 mmol) DTBP. Bestrahlungsdauer: 24 h. Ausb. 0.2 g (20%), Schmp. 175–176°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = -0.05$  (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>), 2.50 (s, 6H, Me), 7.10–7.70 (m, 8H, H<sub>ar</sub>).

C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> (436.5) Ber. C 66.05 H 7.33 N 6.42 Gef. C 65.73 H 7.65 N 6.25

**2,3-Bis(4-methoxyphenyl)-2,3-bis(trimethylsilyloxy)bernsteinsäuredinitril (13c):** Durchführung wie für **13a**, einmalige Bestrahlung. Ansatz: 2.0 g (8.5 mmol) **15c**, 2 ml (10.9 mmol)



DTBP. Bestrahlungsdauer: 24 h. Ausb. 0.3 g (15%), Schmp. 172–173°C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = -0.02$  (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 3.85 (s, 6H, OMe), 6.70–7.65 (m, 8H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ).

$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}_2$  (468.5) Ber. C 61.54 H 6.83 N 5.98 Gef. C 61.36 H 7.05 N 6.78

2,3-Bis(4-biphenyl)-2,3-bis(trimethylsilyloxy)bernsteinsäuredinitril (**13d**): 0.2 g (0.7 mmol) **15d** werden mit 2.4 ml (13.0 mmol) DTBP versetzt. **15d** löst sich nur schlecht in DTBP. Es werden daher 1.1 ml Benzol zugegeben und das Reaktionsgemisch im Quarzschlenkrohr 16 h bestrahlt. *meso*-**13d** fällt im Laufe dieser Zeit aus, wird anschließend abgesaugt und mit Pentan gewaschen. Ausb. 40 mg (20%), Zers.-P. 218°C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.00$  (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 7.00–7.90 (m, 18H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ).

$\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$  (560.6) Ber. C 72.85 H 6.42 N 5.00 Gef. C 72.58 H 6.73 N 4.80

2,3-Bis[4-(trifluormethyl)phenyl]-2,3-bis(trimethylsilyloxy)bernsteinsäuredinitril (**13e**): 1.0 g (3.7 mmol) **15e** werden in 2.0 ml (10.9 mmol) DTBP gelöst und in einem Quarzschlenkrohr mit dem Hg-Hochdruckbrenner 48 h bestrahlt, wobei von Zeit zu Zeit die entstandene Kristallkruste von der Schlenkrohrwandung beseitigt wird. Der Feststoff wird abgesaugt und mit n-Pentan gewaschen. Ausb. 0.4 g (40%), Schmp. 200°C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.02$  (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ), 7.60–8.00 (m, 8H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$  (544.4) Ber. C 52.95 H 4.78 N 5.15 Gef. C 53.32 H 5.10 N 4.86

*Kinetische Verfolgung der Diastereomerenumwandlung von meso-13*: Die 0.02–0.005 M Lösungen von *meso*-**13** in  $\text{Ph}_2\text{O}$  werden unter Argon in ein NMR-Röhrchen gefüllt. Die luftdicht verschlossenen Röhrchen werden dann in einem thermostatisierten Ölbad ( $T = 134 \pm 1^\circ\text{C}$ ) bestimmte Zeit erhitzt, auf Raumtemperatur abgeschreckt und die so erhaltenen Proben mittels  $^1\text{H-NMR}$  untersucht. Aus dem Höhenverhältnis der  $\text{SiMe}_3$ -Signale der *meso*- und DL-Form wird ein prozentualer Anteil von *meso*-**13**  $A(t)$  bestimmt und aus diesen Daten mit Hilfe der Anfangs- ( $A^0$ ) und Gleichgewichtskonzentration ( $A^\infty$ ) ein Wert für  $(k_1 + k_{-1})$  ermittelt.  $A^\infty$  wurde nach ca. 7stdg. Gleichgewichtseinstellung bei  $134^\circ\text{C}$  bestimmt. Die Kinetik jeder Verbindung wurde 2–3mal wiederholt. Die durch Temperatur- und Signalschwankungen hervorgerufenen Fehler für  $(k_1 + k_{-1})$  betragen weniger als 2–3%.

*Kinetische Messungen, typische Beispiele:*

a) **13a**

$A(t)$ [%]	100	95.0	91.4	87.3	83.2	80.2	77.7	70.2	66.5	62.1	56.8	$A^\infty = 51.2$
$t$ [min]	0	4	8	13	18	23	30	40	50	65	95	

$(k_1 + k_{-1}) = 4.0 \pm 0.1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $r = 0.995$

b) **13c**

$A(t)$ [%]	100	85.1	74.7	67.0	52.0	$A^\infty = 50.0$
$t$ [min]	0	16	32	52	119	

$(k_1 + k_{-1}) = 4.7 \pm 0.1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $r = 0.995$

c) **13b**

$A(t)$ [%]	100	94.8	85.0	71.8	57.9	55.1	$A^\infty = 51.5$
$t$ [min]	0	5	15	30	61	82	

$(k_1 + k_{-1}) = 5.6 \pm 0.2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $r = 0.999$

d) **13d**

$A(t)$ [%]	100	85.1	76.4	68.8	62.9	57.8	56.1	52.0	$A^\infty = 51.5$
$t$ [min]	0	4	8	13	18	24	30	55	

$(k_1 + k_{-1}) = 13.7 \pm 0.3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $r = 0.999$

## e) 13e

A (t) [%]	100	88.4	79.2	73.4	64.9	62.2	58.0	57.3	55.6	$A^\infty = 55.2$
t [min]	0	3	6	9	14	19	24	29	45	

$(k_1 + k_{-1}) = 17.9 \pm 0.4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $r = 0.996$

- <sup>1)</sup> XVI. Mittel.: W. P. Neumann und R. Stapel, Chem. Ber. **119**, 3422 (1986), vorstehend.
- <sup>2)</sup> R. Stapel, Diplomarbeit und Dissertation, Univ. Dortmund 1983 bzw. 1986.
- <sup>3)</sup> H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella und Z. Janousek, Angew. Chem. **91**, 982 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 917 (1979).
- <sup>4)</sup> H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi und L. Stella, Acc. Chem. Res. **18**, 148 (1985).
- <sup>5)</sup> <sup>5a)</sup> H. Hillgärtner, W. P. Neumann, W. Schulten und A. K. Zarkadis, J. Organomet. Chem. **201**, 197 (1980). — <sup>5b)</sup> A. K. Zarkadis, W. P. Neumann, R. Marx und W. Uzick, Chem. Ber. **118**, 450 (1985).
- <sup>6)</sup> U. Hertenstein, S. Hünig, H. Reichelt und R. Schaller, Chem. Ber. **115**, 261 (1982).
- <sup>7)</sup> R. Calas, N. Duffaut, C. Biran, M. P. Bourgeois, F. Piscioti und M. J. Dunoguès, C. R. Acad. Sci., Ser. C **267**, 322 (1968).
- <sup>8)</sup> W. P. Neumann, B. Schroeder und M. Ziebarth, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 2279.
- <sup>9)</sup> L. Stella, F. Pochat und R. Merényi, Nouv. J. Chim. **5**, 55 (1981).
- <sup>10)</sup> H.-G. Korth, P. Lommes, W. Sicking und R. Sustmann, Chem. Ber. **118**, 4627 (1985).
- <sup>11)</sup> T. Fujita, C. Takayama und M. Nakayima, J. Org. Chem. **38**, 1623 (1973).
- <sup>12)</sup> H. Neef und R. Müller, J. Prakt. Chem. **315**, 367 (1973).
- <sup>13)</sup> A. A. Frost und R. G. Pearson, Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktionen, S. 173, Verlag Chemie, Weinheim 1964.
- <sup>14)</sup> K. D. Gundermann und R. Thomas, Chem. Ber. **89**, 1263 (1956).
- <sup>15)</sup> K. Deuchert, U. Hertenstein, S. Hünig und G. Wehner, Chem. Ber. **112**, 2045 (1979).
- <sup>16)</sup> S. Hünig und G. Wehner, Chem. Ber. **113**, 324 (1980).

[116a/86]