

Über sterisch gehinderte freie Radikale, XVII¹⁾

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

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

Die Radikale $\text{Ph}_2\text{C}^{\cdot}-\text{MMe}_3$ **2**, M = 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_3SiO -acrylnitril (**6**) ergibt dagegen mit **2**, M = Si, ausschließlich reversible 1,2-Addition zu **7**. Ähnlich verhält sich **6** gegenüber dem Ketyl $\text{Ph}_2\text{C}^{\cdot}-\text{OSiMe}_3$ (**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-Diastereomer-Umwandlung der im Titel genannten Bernsteinsäurenitrile **13** konnte anhand von Reinsubstanzen kinetisch verfolgt werden.

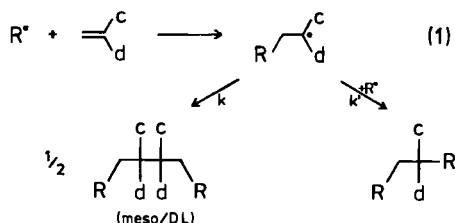
Sterically Hindered Free Radicals, XVII¹⁾

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

The radicals $\text{Ph}_2\text{C}^{\cdot}-\text{MMe}_3$ **2**, M = 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_3SiO -acrylonitrile (**6**), on the other hand, undergoes nothing else than the reversible 1,2-addition with **2**, M = Si, yielding **7**. **6** behaves similarly towards the ketyl $\text{Ph}_2\text{C}^{\cdot}-\text{OSiMe}_3$ (**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^{3,4)}. 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.

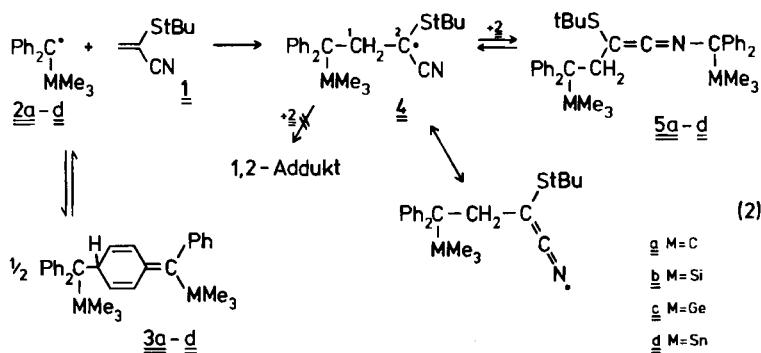
So haben sich einige dieser Verbindungen (besonders solche mit SR/CN-Substituentenkombination) als Radikalfänger bewährt, wobei im allgemeinen keine störenden Nebenreaktionen eintreten, sondern nur die Rekombination zweier Adduktradikale (k) und die 1,2-Addition zweier Eduktradikale an die Doppelbindung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



Als typisch radikophiles Olefin wird α -(*tert*-Butylthio)acrylnitril (1) angesehen⁴⁾.

Unser Ziel war es nun zu klären, wie die von uns beschriebenen⁵⁾ Diphenylmethyl-Radikale $\text{Ph}_2\text{C}^* - \text{MMe}_3$, M = C, Si, Ge, 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 Ketenimine-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 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.

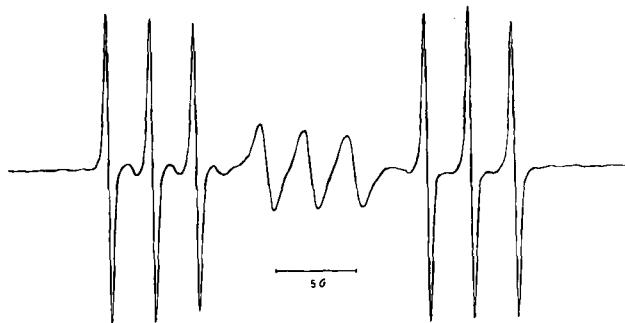


Abb. 1. ESR-Signal des Adduktradikals **4b** bei Raumtemperatur. Lösungsmittel: Benzol

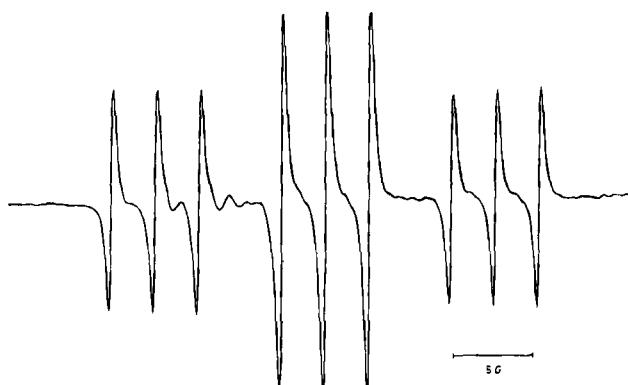
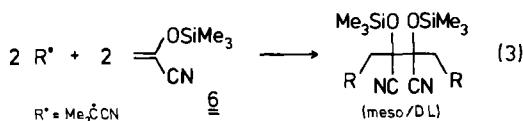
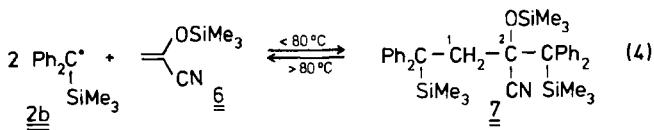


Abb. 2. ESR-Signal des Adduktradikals **4b** nach Erwärmen auf 90°C

Anders verläuft dagegen die Addition an α -(Trimethylsilyloxy)acrylnitril (**6**)⁶⁾. Beschrieben ist bisher³⁾, daß die Addition von IBN-Radikalen an **6** in 12proz. Ausbeute zu einem Adduktradikal-Dimeren führt [Gl. (3)].

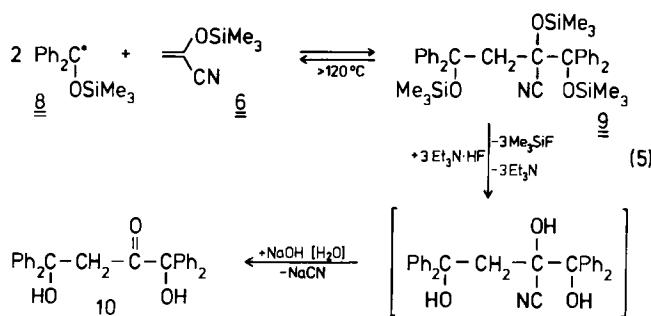


Das sperrige Diphenylmethyl-Radikal **2b** reagiert dagegen ausschließlich zum 1,2-Addukt **7** [Gl. (4)].



Erhitzt man eine Lösung von **7** im ESR-Gerät, so erscheint oberhalb 80°C das Signal des Eduktradikals **2b**. Hält man die gleiche Lösung 2 h auf 100°C, so kann ¹H-NMR-spektroskopisch eindeutig **6** nachgewiesen werden. Unter diesen Bedingungen thermolysiert also **7** zurück zum Olefin **6** und **2b**.

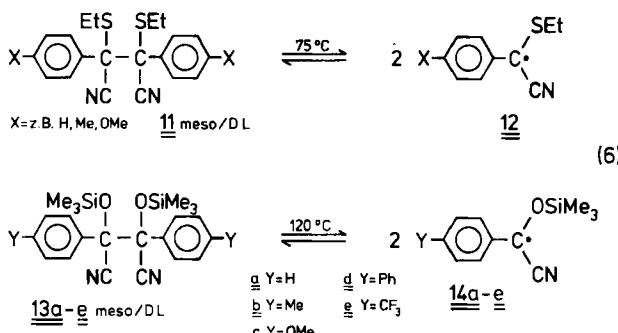
Auch das silylierte Ketyl $\text{Ph}_2\text{C}^{\bullet}-\text{OSiMe}_3$ ^{7,8)} (**8**) reagiert glatt mit **6** zum 1,2-Addukt **9**, welches mittels $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HF}$ desilyliert und so in das neue Keto-diol **10** übergeführt werden kann [Gl. (5)].



9 dissoziiert erst oberhalb 120°C unter Rückbildung von **6** und **8**. Im Unterschied zu den Additionsreaktionen mit **1** können bei der Thermolyse der Addukte **7** und **9** keine Adduktradikale analog **4** ESR-spektroskopisch beobachtet werden. Diese fragmentieren offenbar rasch zum Olefin **6** und den Eduktradikalen **2b** bzw. **8**.

Gl. (2), (4) und (5) erweisen, daß die Reaktivität von „radikophilen“ Olefinen nach Gl. (1) erweitert werden muß um die normale 1,2-Addition und eine (unter Einschluß des Substituenten) 1,4-Addition, wobei die Raumerfüllung des angreifenden Radikals wie auch der geminalen Substituenten am Olefin das Geschehen sensibel steuern.

Diesem Substituenteneinfluß gelten die folgenden Untersuchungen: Einen direkten Vergleich zwischen Radikalen zum einen mit SR/CN-, zum anderen mit OSiMe₃/CN-Substituenten erlauben **12** und **14**.



Die Dimeren **11**⁹⁾ 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 Me₃SiCN, beobachtet werden. (Die analogen stanzylierten Radikale fragmentierten dagegen rasch⁸⁾.) 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 Ph₂O bei 200–210°C

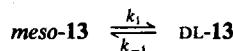
	R	Y	a_o^H	a_m^H	a_p^H	a_{CN}^N	a^Y	a^R
16	SET ⁹⁾	H	3.32	1.15	3.68	2.13	—	$a_{\text{CH}_2}^H = 1.77$
14a	OSiMe ₃	H	3.89	1.31	4.30	2.35	—	—
16	OMe ¹⁰⁾	H	3.66	1.25	4.08	2.55	—	$a_{\text{CH}_3}^H = 1.81$
16	SET ⁹⁾	Me	3.36	1.15	—	2.19	$a_{\text{CH}_3}^H = 4.05$	$a_{\text{CH}_2}^H = 1.64$
14b	OSiMe ₃	Me	3.80	1.30	—	2.35	$a_{\text{CH}_3}^H = 4.65$	—
16	SET ⁹⁾	OMe	3.38	1.00	—	2.15	$a_{\text{CH}_3}^H = 0.48$	$a_{\text{CH}_2}^H = 1.42$
14c	OSiMe ₃	OMe	4.25	1.15	—	1.96	$a_{\text{CH}_3}^H = 0.49$	—
14e	OSiMe ₃	CF ₃	3.80	1.35	—	2.30	$a_{\text{CF}_3}^E = 5.80$	—

Wie die durchweg größeren Kopplungen der OSiMe₃-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 Me₃Si wesentlich kleineren Et-Gruppe) die niedrigere Dissoziationsstemperatur der Dimeren **11** gegenüber **13** und zum anderen sterische Konstanten von Ether- und Thioethergruppen zeigen¹¹⁾.

Die unsubstituierte Verbindung **13a** wurde erstmals von *Neef* und *Müller* aus Benzil und Me₃SiCN dargestellt¹²⁾. 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 Mindestdissoziationsstemperatur hinaus (120°C), so tritt im ¹H-NMR-Spektrum ein neues, etwa 0.27 ppm zu tieferem

Feld hin verschobenes, ebenfalls scharfes SiMe_3 -Signal der DL-Form auf. Die Verbindungen **13** weisen daher ideale Voraussetzungen für eine (^1H -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 Rückreaktion¹³⁾.



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 Ph_2O

Y:	13a H	13c OMe	13b Me	13d Ph	13e CF_3
$(k_1 + k_{-1}) \cdot 10^4 [\text{s}^{-1}]$	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 (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 OSiMe_3/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 Mitteilungen¹⁾. 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**^{5b)} werden mit 0.26 ml (ca. 1.84 mmol) **1**¹⁴⁾ und 1.5 ml Benzol versetzt und 2.5 h unter Rückfluß (Badtemp. 105°C) erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wird das Lösungsmittel bei $22^\circ\text{C}/12$ 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 cm^{-1}

(C=C=N). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.93$ (s, 9 H, tBu), 1.00 (s, 9 H, tBu), 1.10 (s, 9 H, tBu), 3.14 (s, 2 H, CH_2), 6.90–7.60 (m, 20 H, H_{ar}). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_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 ($\text{C}=\text{C}=\text{N}$), 59.42 ($\text{Ph}_2\text{tBuC}-\text{CH}_2$), 79.89 ($\text{Ph}_2\text{tBuC}-\text{N}=$), 125.90–132.04 (HC_{ar}), 144.41, 145.03 (C_{ar}), 179.59 ($\text{C}=\text{C}=\text{N}$).

$\text{C}_{41}\text{H}_{49}\text{NS}$ (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). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.00$ (s, 9 H, SiMe_3), 0.18 (s, 9 H, SiMe_3), 1.08 (s, 9 H, tBu), 3.20 (s, 2 H, CH_2), 7.00 (m, 20 H, H_{ar}). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_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 ($\text{C}=\text{C}=\text{N}$), 69.48 ($\text{Ph}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}-\text{N}=$), 144.15, 145.53 (C_{ar}), 181.35 ($\text{C}=\text{C}=\text{N}$).

$\text{C}_{39}\text{H}_{49}\text{NSSi}_2$ (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**⁵⁾ 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 verröhrt. Nach einigen Minuten fällt **5c** aus. Ausb. 0.7 g (82%), Zers.-P. 130–134°C. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.02$ (s, 9 H, GeMe_3), 0.25 (s, 9 H, GeMe_3), 1.06 (s, 9 H, SCMe_3), 3.18 (s, 2 H, CH_2), 6.70–7.50 (H_{ar}). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_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 ($\text{C}=\text{C}=\text{N}$), 70.41 ($\text{Ph}_2(\text{Me}_3\text{Ge})\text{C}-\text{N}=$), 125.36, 126.41, 128.12, 128.19, 128.56, 129.77 (HC_{ar}), 143.53, 145.30 (C_{ar}), 181.21 ($\text{C}=\text{C}=\text{N}$).

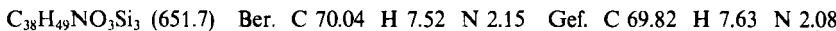
$\text{C}_{39}\text{H}_{49}\text{Ge}_2\text{NS}$ (708.7) Ber. C 66.10 H 6.91 N 1.98 Gef. C 64.60 H 7.30 N 1.80

2-[Diphenyl(trimethylsilyl)methyl]-4,4-diphenyl-4-(trimethylsilyloxy)-butannitril (7): 1.80 g (3.76 mmol) **3b** werden mit 0.76 ml (ca. 3.76 mmol) **6**⁶⁾ 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 verröhrt. **7** fällt als kristalliner, farbloser Feststoff aus. Ausb. 1.7 g (73%), Zers.-P. 155–160°C (aus n-Pentan, unter Gelbfärbung). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -0.25$ (s, 9 H, SiMe_3), -0.10 (s, 9 H, SiMe_3), 0.30 (s, 9 H, SiMe_3), 2.60–3.50 (breit, 2 H, $-\text{CH}_2-$), 6.50–8.05 (m, 20 H, H_{ar}). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_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 (HC_{ar}), 132.47–142.38 (C_{ar}). Alle Signale in den NMR-Spektren sind durch eingeschränkte Rotation verbreitert.

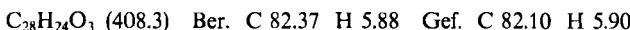
$\text{C}_{38}\text{H}_{49}\text{NOSi}_3$ (619.7) Ber. C 73.65 H 7.91 N 2.26 Gef. C 73.40 H 7.80 N 2.20

2-[Diphenyl(trimethylsilyloxy)methyl]-4,4-diphenyl-2,4-bis(trimethylsilyloxy)butannitril (9): 5.1 g (10.0 mmol) Bis-*O*-(trimethylsilyl)benzpinakol^{7,8)} 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 verröhrt. 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). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = -0.39$ (s, 9 H, SiMe_3), -0.12

(s, 9 H, SiMe₃), 0.00 (s, 9 H, SiMe₃), AB-Signal ($\delta_A = 2.50$, $\delta_B = 5.78$, $J = 15$ Hz), 6.55–8.00 (m, 20 H, H_{ar}). – ¹³C-NMR (C₆D₆): $\delta = 1.80$ (Si(CH₃)₃), 2.45 (Si(CH₃)₃), 2.48 (Si(CH₃)₃), 48.69 (–CH₂–), 79.63, 80.36, 88.44 (Ph₂(Me₃SiO)C–, –CH₂–C(OSiMe₃)CN), 121.60–131.36 (H_{Car}), 141.85, 146.30, 147.56 (C_{ar}).

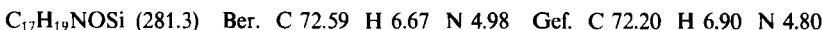


1,4-Dihydroxy-1,1,4,4-tetraphenyl-2-butanon (10): Et₃N·HF wird durch vorsichtiges Zutropfen von wasserfreiem Fluorwasserstoff in Et₃N hergestellt (Polyethylengefäße, Eiskühlung). Bei 25 °C/12 Torr werden überschüssiges HF und Et₃N abgezogen. Es verbleibt ein kristalliner, sehr hygroskopischer Feststoff, der unter Argon aufbewahrt wird. 1.1 g (1.7 mmol) **9** werden in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 1.0 g (8.3 mmol) Et₃N·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 MgSO₄ getrocknet und schließlich im Rotationsverdampfer eingeengt. Es kristallisiert ein farbloser Feststoff. Ausb. 0.5 g (72%). Zers.-P. 145–150 °C. – IR (KBr): 3450 (O–H), 1700 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 3.50$ (s, 2 H, CH₂), 3.75, 4.75 (OH, 1 H), 7.05 (m, 10 H, H_{ar}), 7.25 (m, 10 H, H_{ar}).

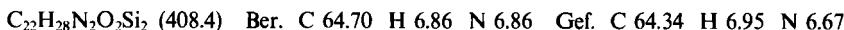


(4-Methylphenyl)(trimethylsilyloxy)acetonitril (15b): Wurde analog Lit.^{15,16)} aus 2.0 ml (17.0 mmol) *p*-Tolualdehyd und 2.5 ml (18.8 mmol) Me₃SiCN unter Katalyse von ZnI₂ dargestellt. Ausb. 3.2 g (86%), Sdp. 96–98 °C/0.1 Torr. – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 0.20$ (s, 9 H, SiMe₃), 2.35 (s, 3 H, CH₃), 5.32 (s, 1 H, H_{aliph.}), 6.95–7.40 (m, 4 H, H_{ar}).

(4-Biphenylyl)(trimethylsilyloxy)acetonitril (15d): 3.0 g (16.5 mmol) 4-Phenylbenzaldehyd und 2.5 ml (18.8 mmol) Me₃SiCN werden mit einer Spatelspitze ZnI₂ 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. – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 0.27$ (s, 9 H, SiMe₃), 5.40 (s, 1 H, H_{aliph.}), 7.10–8.00 (m, 9 H, H_{ar}).

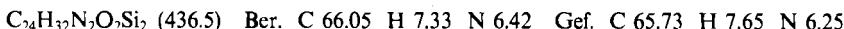


2,3-Diphenyl-2,3-bis(trimethylsilyloxy)bernsteinsäuredinitril (13a): 5.0 g (24 mmol) **15a**^{7,8)} werden mit 5.6 ml (ca. 30.4 mmol) Di-*tert*-butylperoxid (DTBP) versetzt, und die Mischung wird in einem Quarzschenklenkrohr 14 h mit dem Hg-Hochdruckbrenner bestrahlt. Im Verlaufe der Bestrahlung fällt 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⁻¹ (CN). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = -0.06$ (s, 18 H, SiMe₃), 7.20–7.80 (m, 10 H, H_{ar}).



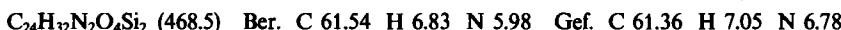
Die so gewonnene Verbindung stimmt mit der aus Benzil und Me₃SiCN darstellbaren Substanz¹²⁾ überein.

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. – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = -0.05$ (s, 18 H, SiMe₃), 2.50 (s, 6 H, Me), 7.10–7.70 (m, 8 H, H_{ar}).

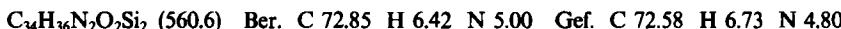


2,3-Bis(4-methoxyphenyl)-2,3-bis(trimethylsilyloxy)bernsteinsäuredinitril (13c): Durchführung wie für **13a**, einmalige Bestrahlung. Ansatz: 2.0 g (8.5 mmol) **15c**, 2 ml (10.9 mmol)

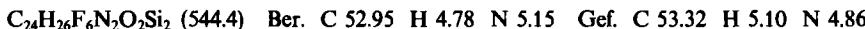
DTBP. Bestrahlungsdauer: 24 h. Ausb. 0.3 g (15%), Schmp. 172–173°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = -0.02$ (s, 18 H, SiMe_3), 3.85 (s, 6 H, OMe), 6.70–7.65 (m, 8 H, H_{ar}).



2,3-Bis(4-biphenylyl)-2,3-bis(trimethylsilyloxy)bersteinsäuredinitril (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. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.00$ (s, 18 H, SiMe_3), 7.00–7.90 (m, 18 H, H_{ar}).



2,3-Bis[4-(trifluormethyl)phenyl]-2,3-bis(trimethylsilyloxy)bersteinsäuredinitril (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. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.02$ (s, 18 H, SiMe_3), 7.60–8.00 (m, 8 H, H_{ar}).



Kinetische Verfolgung der Diastereomerenumwandlung von meso-13: Die 0.02–0.005 M Lösungen von *meso*-**13** in Ph_2O 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 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^∞) ein Wert für $(k_1 + k_{-1})$ ermittelt. A^∞ wurde nach ca. 7 stdg. Gleichgewichtseinstellung bei 134°C bestimmt. Die Kinetik jeder Verbindung wurde 2–3 mal 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	
$(k_1 + k_{-1})$	$= 4.0 \pm 0.1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$											

b) **13c**

A (t) [%]	100	85.1	74.7	67.0	52.0	$A^\infty = 50.0$
t [min]	0	16	32	52	119	
$(k_1 + k_{-1})$	$= 4.7 \pm 0.1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$					

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

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

e) 13e

A (t) [%]	100	88.4	79.2	73.4	64.9	62.2	58.0	57.3	55.6	A [∞] = 55.2
t [min]	0	3	6	9	14	19	24	29	45	
(k ₁ + k ₋₁)	=	17.9	±	0.4 · 10 ⁻⁴	s ⁻¹	,	r = 0.996			

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

[116a/86]