

Walter Theilacker† und Ferdinand Koch<sup>1)</sup>

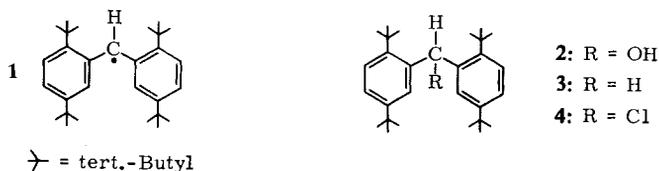
## Über das Bis-[2.5-di-tert.-butyl-phenyl]-methyl<sup>2)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Hannover

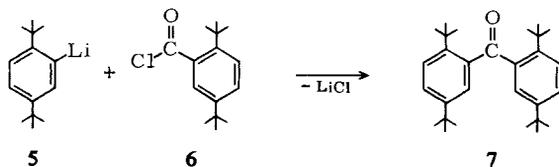
(Eingegangen am 17. Dezember 1968)

Das Bis-[2.5-di-tert.-butyl-phenyl]-methyl (**1**) liegt in benzolischer Lösung zu 100% als Diarylmethyl-Radikal vor. Seine Darstellung und die Hydrierung zum Bis-[2.5-di-tert.-butyl-phenyl]-methan (**3**) werden beschrieben. Aus dem ESR-Spektrum lassen sich die Kopplungskonstanten der Protonen bestimmen, aus denen die zugehörigen Spindichten berechnet werden.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über substituierte Diarylmethyl-Radikale gelang die Darstellung des Bis-[2.5-di-tert.-butyl-phenyl]-methyls (**1**). Dieses Diarylmethyl assoziiert nicht zum entsprechenden Äthan, sondern liegt in Lösung nur als freies Radikal vor. Aufgrund seiner großen Reaktionsfähigkeit zersetzt es sich in benzolischer Lösung unter Bildung nicht-radikalischer Produkte.



Als Ausgangssubstanz diente 1.4-Di-tert.-butyl-benzol. Nach *Betts* und *Barclay*<sup>3)</sup> läßt sich daraus das 2.5-Di-tert.-butyl-brombenzol darstellen. Es kann in 2.5-Di-tert.-butyl-phenyllithium (**5**) übergeführt und dieses mit Kohlendioxid zur 2.5-Di-tert.-butyl-benzoesäure carboxyliert werden. Aus dem Säurechlorid **6** und dem Aryllithium **5** bildet sich in übersichtlicher Weise 2.5.2'.5'-Tetra-tert.-butyl-benzophenon (**7**), das mit Lithiumaluminiumhydrid zum Benzhydrol **2** reduzierbar ist.



1) Neue Adresse: Riedel-de Haën AG, 3016 Seelze, Wunstorfer Straße 40.

2) Teil der Dissertat. *F. Koch*, Techn. Hochschule Hannover 1968.

3) *E. E. Betts* und *L. R. C. Barclay*, *Canad. J. Chem.* **33**, 1768 (1955).

Die Hydroxylgruppe in **2** ist gegen Wasserstoff austauschbar. Das aus **2** und wäßr. Jodwasserstoffsäure sich bildende Jodid wird durch überschüss. Säure leicht zum Methan **3** reduziert. Der direkte Austausch der Hydroxylgruppe in **2** durch Chlor zum Chlormethan **4** gelingt mit Thionyl- oder Acetylchlorid. Eine Ringschlußreaktion, wie sie *Theilacker et al.*<sup>4)</sup> bei der Umsetzung von 2.2'-Di-tert.-butyl-benzhydrol mit Thionylchlorid beobachteten, das geringe Mengen Eisen(III)-chlorid enthielt, tritt bei **2** wegen der sterischen Hinderung durch die 5.5'-ständigen tert.-Butylgruppen nicht auf.

Im Doppel-Schlenk-Rohr nach *Theilacker*<sup>5)</sup> läßt sich das Chloratom in **4** durch Amalgame vollständig eliminieren. Das Schlenk-Rohr und das Benzol müssen frei von Luftsauerstoff sein, daher werden die Radikallösungen unter hochgereinigtem Stickstoff dargestellt. Die tieforangefarbene Lösung von **1** in Benzol entfärbt sich an der Luft in dem Maße, wie Sauerstoff in die Lösung diffundiert.

Während das Radikal **1** mit Sauerstoff in unübersichtlicher Weise reagiert, setzt es sich mit wasserstoffliefernden Reagentien zu dem Methan **3** um. Z. B. wird **1** in Analogie zu dem Verfahren von *Löwenbein* und *Schuster*<sup>6)</sup> durch Phenylhydrazin zum Methanderivat **3** reduziert. Zum gleichen Reaktionsprodukt führt die katalytische Hydrierung von **1** in Gegenwart von Palladium/Kohle.

Bei der Darstellung von **1** aus dem entsprechenden Diarylmethylchlorid **4** mit Thallium-Amalgam findet man nach einer Reaktionszeit von 27 Stdn. noch rund 70%, nach 150 Stdn. nur noch 35% Radikal.

Es gelang nun, die Reaktionszeit durch Verwendung von Natrium-Thallium-Amalgam auf 4 Stdn. herabzusetzen und dadurch das Diarylmethyl **1** praktisch unzersetzt zu gewinnen. Aus magnetischen Suszeptibilitätsmessungen ergibt sich hier ein Dissoziationsgrad  $\alpha$  von 100% (Tab. 1).

Tab. 1. Magnetische Messung der Suszeptibilität  $\chi$  von **1** in Benzol

Konz. (%)	Temp. (°)	$\chi$ <sub>gefunden</sub> · 10 <sup>6</sup> (cm <sup>3</sup> /Mol)	$\chi$ <sub>berechnet</sub> · 10 <sup>6</sup> (cm <sup>3</sup> /Mol)	$\alpha$ (%)
2.40	21	1317.8	1276	103.3
3.52	21	1283.9	1276	100.6
3.95	20	1193.8	1280	93.3 <sup>7)</sup>
4.18	20	1258.8	1280	98.3

In einer früheren Mitteilung konnten wir das Vorliegen des 100proz. Diarylmethyls **1** nur durch Extrapolation wahrscheinlich machen<sup>8)</sup>, jetzt wird es durch die magnetischen Messungen auch experimentell bestätigt.

4) *W. Theilacker, H. Schulz, U. Baumgarte, H.-G. Drössler, W. Rohde, F. Thater und H. Uffmann*, *Angew. Chem.* **69**, 322 (1957).

5) *W. Theilacker* in *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 1/2, S. 362, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1959.

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

7) Dieser Ansatz wurde nicht unmittelbar nach der Herstellung gemessen.

8) *W. Theilacker und F. Koch*, *Angew. Chem.* **78**, 207 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 246 (1966).

## ESR-Spektrum von 1

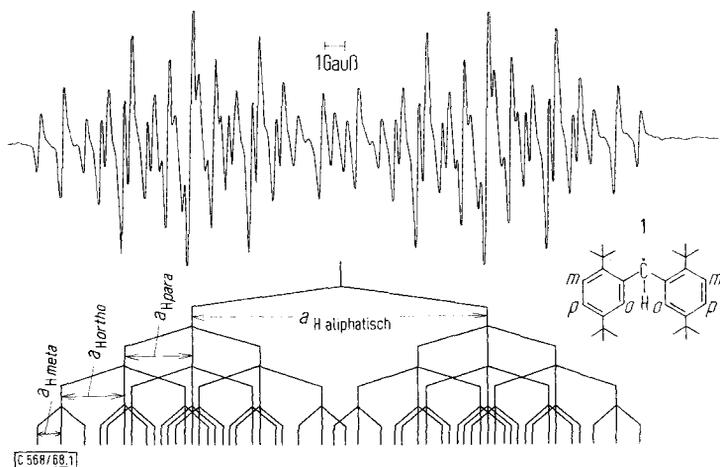
Das ungepaarte Elektron im Radikal **1** steht mit mehreren Kohlenstoffatomen in Wechselwirkung, an denen noch Wasserstoffatome gebunden sind. Die Gesamtzahl  $S$  der Hyperfeinstruktur-Signale ergibt sich aus der Gleichung (1):

$$S = (Z_o \cdot 2 \cdot I + 1) \cdot (Z_p \cdot 2 \cdot I + 1) \cdot (Z_m \cdot 2 \cdot I + 1) \cdot (Z_{\text{aliph.}} \cdot 2 \cdot I + 1) \quad (1)$$

$Z$  = Zahl der gleichartig gebundenen Wasserstoffatome in **1**, z. B. in *o*-, *m*- und *p*-Stellung im Benzolkern bzw. an aliphatischen Kohlenstoffatomen.

$I = 1/2$ : Spinquantenzahl des Wasserstoffatoms.

Beim Bis-[2.5-di-tert.-butyl-phenyl]-methyl sollten nach Gleichung (1) 54 HFS-Linien vorhanden sein, wenn man die Wasserstoffatome in den tert.-Butylgruppen außer Betracht läßt.



ESR-Spektrum von **1** in Benzol, Konz. 0.8 mMol/l

Wie die Abbild. zeigt, treten alle theoretisch geforderten Linien im Spektrum tatsächlich auf.

Durch Ausmessen der Kopplungsparameter  $a_H$  des Spektrums können Aussagen über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des freien Elektrons (Spindichte  $d_C$ ) an den einzelnen magnetischen Kernen und deren Nachbarn erhalten werden. Für Radikale vom Typ **1** besteht eine Proportionalität zwischen der Kopplungskonstanten  $a_H$  und der Spindichte  $d_C$ <sup>9)</sup>:

$$a_H \approx Q \cdot d_C \quad (2)$$

$a_H$ : in Gauß

$Q$ : Proportionalitätskonstante  $|Q| \approx 23$  Gauß<sup>10)</sup>.

In Tab. 2 sind die Werte für Dimesitylmethyl<sup>11)</sup> und Bis-[2-tert.-butyl-phenyl]-methyl zum Vergleich mit aufgeführt.

<sup>9)</sup> H. M. McConnell, J. chem. Physics **24**, 632 (1956).

<sup>10)</sup> H. M. McConnell und D. B. Chesnut, J. chem. Physics **28**, 107 (1958).

<sup>11)</sup> A. R. Forrester, J. M. Hay und R. H. Thomson, Organic Chemistry of Stable Free Radicals, I. Aufl., S. 59, Academic Press, London und New York 1968.

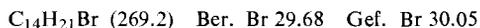
Tab. 2. ESR-Kopplungskonstanten und Spindichten der Radikale Dimesitylmethyl, Bis-[2-tert.-butyl-phenyl]-methyl und 1

Name des Radikals	Kopplungskonstante (Gauß)			
	$a_{Hpara}$	$a_{Hortho}$	$a_{Hmeta}$	$a_{HBrücke}$
Dimesitylmethyl	—	—	1.38	15.24
Bis-[2-tert.-butyl-phenyl]-methyl <sup>12)</sup>	3.48	3.20	1.36	15.45
Bis-[2.5-di-tert.-butyl-phenyl]-methyl (1)	3.50	3.15	1.20	15.15
	Spindichten (%)			
	$d_{Cpara}$	$d_{Cortho}$	$d_{Cmeta}$	$d_{CBrücke}$
Dimesitylmethyl	—	—	6.9	66.3
Bis-[2-tert.-butyl-phenyl]-methyl	15.1	13.9	5.9	67.1
Bis-[2.5-di-tert.-butyl-phenyl]-methyl (1)	15.2	13.7	5.2	66.0

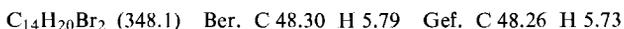
Den Chemischen Werken Hüls AG und der Metallgesellschaft AG, Zweigniederlassung Hans-Heinrich-Hütte in Langelshelm, danken wir für die Überlassung von Chemikalien und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie, für finanzielle Unterstützung.

### Beschreibung der Versuche 13)

**2.5-Di-tert.-butyl-brombenzol:** Zu 190 g (1 Mol) 1.4-Di-tert.-butyl-benzol in 400 ccm Eisessig werden 170 g (1 Mol) zerkleinertes Silbernitrat gegeben und die Suspension auf 70° erwärmt. Dazu tropfen innerhalb von 2 Stdn. unter Rühren 160g (1 Mol) Brom. Nach Beendigung der Bromzugabe wird noch 2 Stdn. bei 70° gerührt, um die Reaktion zu vervollständigen. Nach dem Abkühlen vertreibt man die Bromreste durch Stickstoff, der durch die Lösung perlt. Nach Abfiltrieren von Silberbromid und Abdestillieren des Eisessigs hinterbleibt ein rotbraunes Öl. Bei Sdp.<sub>12</sub> 108–110° destilliert im Säbelkolben zunächst unbromierter Kohlenwasserstoff. Bei Sdp.<sub>12</sub> 150° läßt sich das 2.5-Di-tert.-butyl-brombenzol über eine Vigreux-Kolonnen als gelbe Flüssigkeit destillieren. Ausb. 141 g (52%), daneben 57 g (30%) Ausgangssubstanz.



Die zurückbleibenden braunen Schmierer lösen sich zum Teil in Äthanol. Nach Reinigung mit Aktivkohle und Stehenlassen der alkohol. Lösung im Eisschrank fallen farblose Kristalle von 2.5-Dibrom-1.4-di-tert.-butyl-benzol aus, Schmp. 107°<sup>14)</sup>, Ausb. 7 g (2%).



**2.5-Di-tert.-butyl-phenyllithium (5) und 2.5-Di-tert.-butyl-benzoesäurechlorid (6):** Zu 150 ccm trockenem Äther preßt man unter Stickstoff 10.5 g (1.5 g-Atom) Lithiumschnitzel. Von 135 g (0.5 Mol) 2.5-Di-tert.-butyl-brombenzol läßt man zunächst 50 ccm zum Äther tropfen. Nach kurzer Erwärmung beginnt die Reaktion. Die restliche Bromverbindung wird nun, in 50 ccm trockenem Äther gelöst, tropfenweise zugegeben. Das Fortschreiten der Reaktion läßt sich am zunehmenden Angriff der Lithiumschnitzel beobachten.

<sup>12)</sup> Eigene Messung.

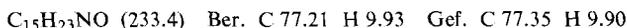
<sup>13)</sup> Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert, sie sind im Schwefelsäurekolben bestimmt. Das ESR-Spektrum wurde mit einem Varian EPR-Spektrometer aufgenommen.

<sup>14)</sup> H. Kofod, L. Kumar und L. E. Sutton, J. chem. Soc. [London] 1951, 1790.

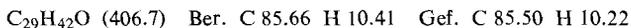
Nach Abkühlen auf  $-5^{\circ}$  leitet man trockenes *Kohlendioxid* so über die äther. Lösung, daß die Temp.  $0^{\circ}$  nicht übersteigt. Das farblose Lithiumsalz der *2.5-Di-tert.-butyl-benzoesäure* fällt aus. Anschließend wird mit Eiswasser und so viel halbkonz. Salzsäure versetzt, daß sich der Niederschlag gerade auflöst; das nicht umgesetzte Lithium geht ebenfalls in Lösung. Die Ätherphase wird mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Als Rohprodukt bleibt ein braunes Öl zurück.

Alle Versuche, die *2.5-Di-tert.-butyl-benzoesäure* aus der Ätherphase mit Natronlauge wechselnder Konzentration in die wäßrige Phase zu treiben und so von Nebenprodukten abzutrennen, konnten nicht überzeugen. Die Hauptmenge des Salzes verblieb stets in der Ätherphase. Daher versetzt man das erhaltene Rohprodukt sofort mit *Thionylchlorid* im Überschuß und erhitzt 2 Stdn. zum Sieden. Das nicht umgesetzte Thionylchlorid wird i. Vak. abgesaugt und das *Säurechlorid 6* destilliert, Sdp.<sub>18</sub>  $163^{\circ}$ , Ausb. 64 g (50%).

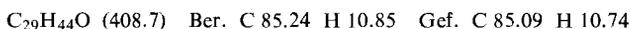
2.5 g (10 mMol) *2.5-Di-tert.-butyl-benzoylchlorid* in wasserfreiem Dioxan setzen sich mit konz. wäßr. *Ammoniak*-Lösung zu dem entsprechenden *Amid* um, Schmp.  $147^{\circ}$  (aus Äthanol). Ausb. 2.0 g (87%).



*2.5.2'.5'-Tetra-tert.-butyl-benzophenon (7)*: Man stellt zunächst eine *2.5-Di-tert.-butyl-phenyllithium*-Lösung wie oben aus 67.3 g (0.25 Mol) *2.5-Di-tert.-butyl-brombenzol* und 5.2 g (0.75 g-Atom) *Lithium* her. Zu dem Gemisch tropfen 50 g (0.2 Mol) **6** in 50 ccm trockenem Äther. Die Reaktion ist stark exotherm. Zur Vervollständigung wird noch 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen erfolgt Zugabe von Eiswasser und verd. Salzsäure zum Auflösen überschüss. Lithiums. Die abgetrennte Ätherphase wird mit 10proz. Natronlauge zur Entfernung von Säureresten geschüttelt und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers bleibt ein Öl zurück, das sich im Kühlschränk verfestigt, Schmp.  $170^{\circ}$  (aus Petroläther), Ausb. 36 g (35%).



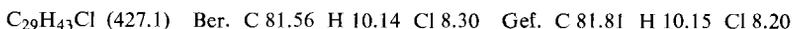
*2.5.2'.5'-Tetra-tert.-butyl-benzhydrol (2)*: In 75 ccm Äther gibt man 3.8 g (0.1 Mol) *Lithium-aluminiumhydrid* und 20.3 g (0.05 Mol) **7** und erhitzt 6 Stdn. zum Sieden. Die Lösung färbt sich violett. Mit verd. Schwefelsäure zersetzt man, trennt die Ätherphase ab, trocknet mit Calciumchlorid und dampft den Äther ab. Aus Äthanol/Benzol (4:1) Schmp.  $152-153^{\circ}$ . Ausb. 19 g (93%). Halochromie in konz. Schwefelsäure: rot.



*Bis-[2.5-di-tert.-butyl-phenyl]-methan (3)*: 1.0 g **2** erhitzt man in 20 ccm *Jodwasserstoffsäure* ( $d = 1.7$ ) mit 2 g rotem *Phosphor* 4 Stdn. unter Rückfluß. Der abfiltrierte Rückstand wird mit Äther extrahiert und dieser nach Waschen mit Thiosulfatlösung und Trocknen mit Natriumsulfat abgedampft. Aus Äthanol farblose Kristalle mit Schmp.  $142^{\circ}$ . Ausb. 0.85 g (87%).



*Chlor-bis-[2.5-di-tert.-butyl-phenyl]-methan (4)*: 4.09 g (10 mMol) **2** setzen sich in 10 ccm trockenem, thiophenfreiem Benzol mit 10 ccm frisch dest. *Acetylchlorid* in 2 Stdn. bei  $40^{\circ}$  um. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und des überschüss. Acetylchlorids hinterbleibt ein schwach gelbes Öl, das sich beim Stehenlassen im Eisschränk zu farblosen Kristallen verfestigt, Schmp.  $136-137^{\circ}$  (aus trockenem Pentan). Ausb. 3.7 g (86%).



*Bis-[2.5-di-tert.-butyl-phenyl]-methyl (1)*: In einem Doppel-Schlenk-Rohr<sup>5</sup>) unter hochgereinigtem Stickstoff läßt sich das Chloratom in **4** in benzolischer Lösung durch *Natrium-*

*Thallium-Amalgam* (Na:Tl:Hg = 1:16:135 Gew.-%) im Überschuß innerhalb von 4 Stdn. vollständig eliminieren. Die tieforangefarbene *Radikal-Lösung* kann in Meßröhrchen für die magnetische Waage bzw. für die ESR-Messung übergeführt werden.

a) *Umsetzung von 1 mit Phenylhydrazin*: Aus 427 mg (1 mMol) **4** wird in 10 ccm thiophenfreiem Benzol, wie oben beschrieben, das *Radikal 1* hergestellt. Nach Filtrieren der Lösung durch eine G4-Fritte fügt man 150 mg frisch dest. *Phenylhydrazin* hinzu. Innerhalb einer Stde. hat sich die unter Stickstoff gehaltene Lösung entfärbt. Mit verd. Salzsäure wird überschüss. Phenylhydrazin entfernt und nach der Phasentrennung das Benzol verdampft. Nach Chromatographie des gelben Rückstandes über eine Aluminiumoxidsäule (Akt.-Stufe II) in Benzol Schmp. 142° (aus Äthanol). Keine Schmp.-Depression mit **3**. Ausb. 255 mg (65%).

C<sub>29</sub>H<sub>44</sub> (392.7) Ber. C 88.71 H 11.29 Gef. C 88.65 H 11.33

b) *Katalytische Reduktion von 1 mit Wasserstoff*: In dem einen Schenkel eines Doppelschlenk-Rohres wird, wie oben beschrieben, in *Wasserstoff-Atmosphäre* aus 336.3 mg (0.79 mMol) **4** das *Radikal 1* hergestellt. In dem anderen Schenkel befinden sich 105 mg *Palladium/Kohle*<sup>15)</sup>. Nach Filtration in diesen Schenkel entfärbt sich die *Radikal-Lösung* innerhalb von 20 Min. Nach Abtrennen des Katalysators und Abdampfen des Benzols hinterbleibt ein gelber Rückstand, der über eine Aluminiumoxidsäule (Akt.-Stufe II) mit Benzol chromatographiert wird. Es entstehen farblose Kristalle, Schmp. 142° (aus Äthanol). Keine Schmp.-Depression mit **3**. Ausb. 250 mg (81%).

C<sub>29</sub>H<sub>44</sub> (392.7) Ber. C 88.71 H 11.29 Gef. C 88.53 H 11.15

<sup>15)</sup> Der verwendete Katalysator ist ein Engelhard-Katalysator 5% Pd/Kohle, N 2519, der uns freundlicherweise von der Firma zur Verfügung gestellt wurde.