

1,8-Di-*tert*-butyl-[9-¹³C]-9-fluorenyl, Bis(2-*tert*-butylphenyl)[α -¹³C]methyl und ihre Dimeren

Franz Alfred Neugebauer* und Wolfgang Richard Groh

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
Abt. Molekulare Physik, D-6900 Heidelberg, Jahnstr. 29

Eingegangen am 4. Februar 1974

Die Darstellung der Titelverbindungen wird beschrieben. Die ¹H-NMR-Spektren der Dimeren von **1** bzw. [9-¹³C]-**1** ergeben die Cyclohexadien-Struktur **12** für das Dimere. Das ¹H-NMR-Spektrum des [α -¹³C]-**2**-Dimeren bestätigt die Struktur **14**¹⁾. Die ESR-Ergebnisse (*a*(H) und *a*(¹³C)) von **1** und **2** werden diskutiert.

1,8-Di-*tert*-butyl-[9-¹³C]-9-fluorenyl, Bis(2-*tert*-butylphenyl)[α -¹³C]methyl and their Dimers

The preparation of the title compounds is reported. The ¹H n. m. r. spectra of the dimers of **1** and [9-¹³C]-**1**, respectively, yield the cyclohexadiene structure **12** for the dimer. The ¹H n. m. r. spectrum of the [α -¹³C]-**2** dimer confirms structure **14**¹⁾. The e. s. r. results of **1** and **2** are discussed.

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über Carbazol-Radikal-Kationen interessierten wir uns für das isoelektronische ungeladene 9-Fluorenyl-System und konnten kürzlich zeigen, daß eine Reihe der in der Literatur für 9-Fluorenyl angegebenen ESR-Daten anderen Radikalen zuzuordnen ist¹⁾. Ein hochaufgelöstes ESR-Spektrum des unsubstituierten hochreaktiven 9-Fluorenyls ließ sich unseres Wissens bisher nicht beobachten. Geeignete Substitution kann die Lebensdauer eines Radikals beträchtlich verlängern. Fast alle bisher dargestellten „stabilisierten“ 9-Fluorenyl-Radikale sind in 9-Stellung substituiert^{2,3)}, weil diese Radikale aus Fluorenol und metallorganischen Reagentien leicht hergestellt werden können. Diese Radikale stehen jedoch in naher Beziehung zum Triphenylmethyl-System. Das *tert*-butyl-substituierte Radikal **1** dagegen entspricht weitgehend dem unsubstituierten 9-Fluorenyl. Theilacker²⁾ hat 1957 die Synthese von **1** in einem Übersichtsartikel beschrieben; präparative Einzelheiten finden sich in den Dissertationen von Thater⁴⁾ und Bölsing⁵⁾. Zur ESR-spektroskopischen Untersuchung haben wir **1** hergestellt und

1) F. A. Neugebauer und W. R. Groh, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1005.

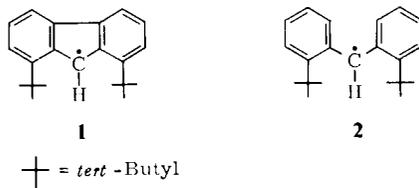
2) W. Theilacker, H. Schulz, U. Baumgarte, H.-G. Drössler, W. Rohde, F. Thater und H. Uffmann, *Angew. Chem.* **69**, 322 (1957).

3) Vgl. W. J. van der Hart, *Mol. Phys.* **19**, 75 (1970); W. Schlenk und H. Mark, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **55**, 2299 (1922); M. Gomberg und L. H. Cone, *ebenda* **39**, 1461 (1906); W. Schlenk, A. Herzenstein und T. Weickel, *ebenda* **43**, 1753 (1910).

4) F. Thater, Dissertation, Beiträge zur Systematik der freien Diaryl- und Triarylmethyl-Radikale, Techn. Hochschule Hannover 1956.

5) F. Bölsing, Dissertation, Versuche zur Darstellung von freien Diarylmethylenen — Synthese und Reaktionen von *tert*-butylierten Benzophenonen, Techn. Hochschule Hannover 1959.

auch ^{13}C in die Position 9 eingebaut. Diese Markierung liefert zusätzliche Information zur Spindichtenverteilung im 9-Fluorenyl-System und erleichtert die Strukturaufklärung des Radikaldimeren. Aus der Vorstufe $[\alpha\text{-}^{13}\text{C}]\text{-5}$ ist das Diphenylmethyl-Derivat $[\alpha\text{-}^{13}\text{C}]\text{-2}$ leicht zugänglich und wird in die Untersuchung einbezogen.



Darstellung der Radikale 1, $[\alpha\text{-}^{13}\text{C}]\text{-1}$ und $[\alpha\text{-}^{13}\text{C}]\text{-2}$

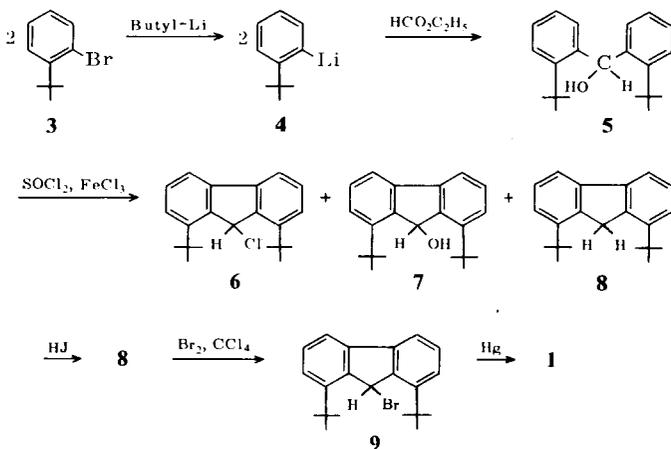
Die hier beschriebene Darstellung von **1** folgt im Prinzip der *Theilacker*-Synthese²⁾. Das Ausgangsmaterial **3** war aus *tert*-Butylbenzol über 4 Stufen in ausreichender Menge gut zugänglich⁶⁾. Halogen-Metall-Austausch⁷⁾ mit Butyllithium und Reaktion mit Ameisensäure-äthylester ergab das Benzhydrol **5** in guter Ausbeute. Bei der Cyclisierung von **5** zu **6** traten jedoch Schwierigkeiten auf. Beim Erhitzen relativ konzentrierter Lösungen von **5** in Benzol mit Thionylchlorid mit Spuren von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid entstanden fast immer tiefbraune Lösungen. Die Chromatographie des Abdampfrückstandes mit Cyclohexan über Kieselgel ergab aus den ersten Fraktionen nahezu reines 1,8-Di-*tert*-butylfluoren (**8**). Die folgenden Fraktionen lieferten aus Benzin eine leicht gelb gefärbte Substanz von Schmp. 138–139°C. Der Schmelzpunkt und das reaktive Verhalten dieser Substanz, z. B. die Umsetzung mit Quecksilber zu **1**, entsprachen weitgehend den von *Thater*⁴⁾ und *Bölsing*⁵⁾ für **6** angegebenen Eigenschaften (Schmp. 140–142°C^{4,5)}). Die massenspektroskopische Untersuchung unserer Substanz ergab jedoch, daß es sich um ein Gemisch mehrerer Verbindungen handelte. Neben $m/e = 312$ (**6**) und $m/e = 278$ (**8**) wurden $m/e = 294$ (**7**), $m/e = 328$ ($\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{ClO}$), $m/e = 362$ ($\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{O}$), $m/e = 346$ ($\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{Cl}_2$) und $m/e = 380$ ($\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{Cl}_3$)⁸⁾ beobachtet. Die relativen Mengenverhältnisse der Ringschluß-Produkte waren nicht reproduzierbar. Es zeigte sich aber bald, daß die Bildung kernchlorierter Produkte weitgehend vermieden werden kann, wenn man nur sehr wenig Eisen(III)-chlorid (einige kleine Kristalle genügen) einsetzt und die Reaktionstemperatur von 70°C auf 50–55°C absenkt. Unter diesen Bedingungen wird eine rot gefärbte Reaktionsmischung erhalten, deren Abdampfrückstand spontan kristalli-

6) *M. H. Klouwen* und *H. Boelens*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **79**, 1022 (1960). Die umständliche Reduktion mit Eisenspänen und Salzsäure wurde durch Hydrierung des 1-Brom-2-*tert*-butyl-5-nitrobenzols zum entsprechenden Anilin-Derivat mit Raney-Nickel in Äthanol ersetzt.

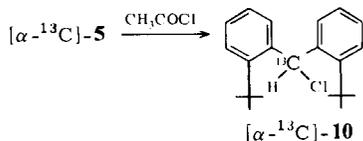
7) *R. G. Jones* und *H. Gilman*, in: *Org. Reactions* **6**, 339 (1951).

8) Eine solche Verbindung, wahrscheinlich 1,8-Di-*tert*-butyl-2,7,9-trichlorfluoren, konnte bei einer Aufarbeitung als gelbliche Kristalle vom Schmp. 176–178°C nahezu rein isoliert werden. Die Konstitution wird durch das ESR-Spektrum des entsprechenden 9-Fluorenyl-Radikals gestützt: $a(\text{H}) = 13.72$ G (1 H), $a(\text{H}) = 3.78$ G (2 H) und $a(\text{H}) = 0.70$ G (2 H). Der Vergleich mit den Werten von **1** zeigt, daß die beiden zusätzlichen Chlor-Atome wahrscheinlich die Positionen 2 und 7 besetzen, auf keinen Fall die Positionen 3, 6 oder 9.

sirt. Die Filtration der Mischung in Cyclohexan über Kieselgel ergibt ein gelbliches Pulver, das fast ausschließlich aus **6**, **7** und **8** besteht. Nach katalytischer Hydrierung (Pd/BaSO₄) dieser Mischung (**6** → **8**) läßt sich das Fluoren **8** leicht vom Fluorenol **7** abtrennen. **7** kann durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig⁹⁾ ebenfalls zu **8** reduziert werden. Diese einzelnen Schritte lassen sich in einer Stufe zusammenfassen, wenn der Abdampfrückstand der Reaktionsmischung aus dem Benzhydrol **5**, Thionylchlorid und Eisen(III)-chlorid direkt mit Jodwasserstoffsäure reduziert wird. Nach chromatographischer Reinigung erhält man das Fluoren **8** in reiner Form und in relativ guten Ausbeuten ($\approx 40\%$). Die Bromierung von **8** nach *Wittig*¹⁰⁾ ergibt reines 9-Brom-1,8-di-*tert*-butylfluoren (**9**).



Da kein ¹³C-markierter Ameisensäure-äthylester zur Verfügung stand, konnten wir zur Darstellung des Benzhydrols [α -¹³C]-**5** nicht die verkürzte Synthese verwenden, sondern waren auf den von *Theilacker*²⁾, *Thater*⁴⁾ und *Bölsing*⁵⁾ beschriebenen Weg angewiesen. Die Einführung von ¹³C erfolgte durch Umsetzung der Grignard-Verbindung von **3** mit ¹³C-Kohlendioxid. Das aus der Carbonsäure mit Thionylchlorid erhaltene ¹³C-markierte Säurechlorid wurde mit **4** zu 2,2'-Di-*tert*-butyl[*carbonyl*-¹³C]-benzophenon umgesetzt. Die Reduktion dieser Verbindung mit Lithiumaluminiumhydrid ergab das Benzhydrol [α -¹³C]-**5**, aus dem wir wie beschrieben das ¹³C-markierte Bromfluoren [9-¹³C]-**9** herstellten. Die Darstellung des ¹³C-markierten Chlormethans [α -¹³C]-**10** aus [α -¹³C]-**5** und Acetylchlorid nach *Bölsing*⁵⁾ bereitete keine Schwierigkeiten.



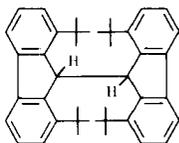
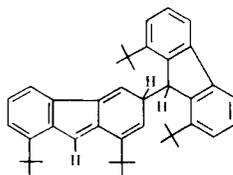
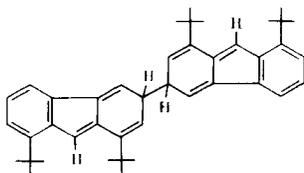
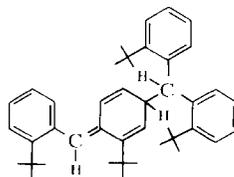
⁹⁾ A. Wanscheidt und B. Moldavski, Ber. Deut. Chem. Ges. **64**, 917 (1931).

¹⁰⁾ G. Wittig und F. Vidal, Chem. Ber. **81**, 368 (1948).

Das Radikal **1** wurde durch Schütteln einer Lösung des Bromfluorens **9** in trockenem, i. Vak. entgastem Benzol mit Quecksilber unter Ausschluß von Sauerstoff hergestellt. Schon nach wenigen Minuten entsteht eine rötlich gefärbte Lösung ($\lambda_{\max 1} = 534 \text{ nm}$) des Radikals, vollständiger Umsatz wird jedoch erst nach 1–2 Tagen erreicht. Wesentlich langsamer erfolgt die Umsetzung des Chlorfluorens **6** (Rohprodukt) mit Quecksilber. Erst nach längerem Schütteln entsteht eine schwach gefärbte Lösung, deren Radikalgehalt für die ESR-Spektroskopie ausreicht. Es gelang jedoch in beiden Fällen, relativ konzentrierte Lösungen herzustellen und so die durch den natürlichen ^{13}C -Gehalt hervorgerufenen Satelliten sichtbar zu machen. Auch diese konzentrierten Lösungen sind monatelang stabil, erst mehrtägiges Erhitzen auf $60\text{--}70^\circ\text{C}$ führt zu teilweisem Abbau. Die Umsetzung des Chlormethans **10** mit Quecksilber in Benzol verläuft wesentlich langsamer als bei **1** (**6**) und ist auch nach 3–4-Tagen unvollständig. Wegen der geringen Dissoziation ist die Lösung bei Raumtemperatur nahezu farblos, und zur ESR-Messung muß die Probe auf etwa 40°C erwärmt werden. $[\text{9-}^{13}\text{C}]$ -**1** und $[\alpha\text{-}^{13}\text{C}]$ -**2** wurden analog aus den entsprechenden Vorverbindungen erhalten.

NMR-Spektren der Dimeren von **1** und **2**

Für die Dimerisierung von **1** kommen in erster Linie die Strukturen **11–13** in Betracht. Die reversibel temperaturabhängige Dissoziation des Dimeren von **1** spricht nach den Erfahrungen von Lankamp et al.¹¹⁾ gegen die Struktur **11**, die auch aus sterischen Gründen wenig wahrscheinlich ist. Doch auch die Jacobsen-Struktur **12** besitzt beträchtliche sterische Wechselwirkungen, deshalb wird die Struktur **13** in die Diskussion einbezogen. Eine solche Struktur wurde allerdings noch bei keinem Dimeren der Triphenyl- bzw. Diphenylmethyl-Reihe gefunden, *tert*-butyl-substituierte 9-Carbazolyl-Radikale ergeben jedoch unter bestimmten Bedingungen mit **13** vergleichbare Dimere¹²⁾.

**11****12****13****14**

11) H. Lankamp, W. Th. Nauta und C. MacLean, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 249.

12) F. A. Neugebauer, H. Fischer, S. Bamberger und H. O. Smith, *Chem. Ber.* **105**, 2694 (1972).

Zur NMR-Untersuchung muß eine möglichst konzentrierte Lösung von **1** bzw. seines Dimeren vorliegen. Als Solvens besonders geeignet erwies sich Schwefelkohlenstoff, der **9** und das Dimere auch bei tiefen Temperaturen gut löst und gegenüber **1** inert ist. Die Umsetzung von **9** mit Quecksilber wurde solange durchgeführt, bis im NMR-Spektrum die scharfen Signale von **9** bei $\tau = 2.80$ (aromat. H), 3.34 (9-H) und 8.47 (*tert*-Butyl-H) nahezu verschwunden waren. Infolge der hohen Radikalkonzentration beobachtet man häufig schon während der Umsetzung einen teilweisen Abbau von **1**, ersichtlich an den Signalen des dabei entstehenden **8**: $\tau = 5.83$ (9-H) und 8.51 (*tert*-Butyl-H). Die gleichzeitige Anwesenheit scharfer und verbreiteter Signale und die Temperaturabhängigkeit ihrer Linienbreite zeigt, daß die Verbreiterung einzelner Linien nicht allein durch den Radikalgehalt der Lösung erklärt werden kann. Es handelt sich wahrscheinlich vielmehr um eine Verbreiterung der Dimeren-Signale, verursacht durch die rasche Dissoziation und Dimerisierung, wobei einzelne Protonensorten ihren Platz tauschen¹³⁾. Abb. 1 zeigt unser bestes NMR-Spektrum des Dimeren von **1**. Es ist bei -25°C aufgenommen, bei tieferen Temperaturen wird keine weitere nennenswerte Verschärfung der Signale beobachtet. Man sieht vier *tert*-Butyl-H-Signale von gleicher Intensität (9H), $\tau = 8.47, 8.65, 8.88$ und 9.07 . Im Mittelteil sind 3 einzelne Protonen sichtbar: ein breites, nicht aufgelöstes Multiplett bei $\tau = 6.46$, ein Dublett ($J \approx 5$ Hz) bei $\tau = 4.95$ und ein Singulett bei $\tau = 4.52$. Die beobachteten aliphatischen und olefinischen Protonen schließen die Struktur **11** aus, das Auftreten von 4 verschiedenen *tert*-Butyl-H-Signalen gleicher Intensität läßt sich auch kaum mit der Struktur **13** vereinbaren. Diese Struktur wird endgültig durch das NMR-Spektrum des ¹³C-markierten Dimeren ausgeschlossen, in dem 2 Protonen, ein olefinisches und ein „aromatisches“, eine ¹³C-Kopplung zeigen. Das Signal bei $\tau = 4.52$ spaltet in 2 Linien vom Abstand 130 Hz auf (diese Kopplung entspricht genau der 9-H-¹³C-Kopplung im [9-¹³C]-**8**, während das Proton bei $\tau = 3.17$ eine ¹³C-Kopplung von 168 Hz zeigt, in guter Übereinstimmung mit dem bei Cyclopentadien gefundenen Wert von 170 Hz¹⁴⁾. Aus den chemischen Verschiebungen, den Entkopplungsversuchen und der ¹³C-Markierung ergibt sich eindeutig die Jacobsen-Struktur **12** für das Dimere von **1** und folgt die in Abb. 1 angegebene Zuordnung. Offen bleibt jedoch die Zuordnung der Protonen in Position 2 und 4 zu den Signalen $\tau = 3.0$ bzw. 4.95 (a, b). Überraschend ist eine deutliche Verschärfung des 9-H-Signals beim Einstrahlen von 3-H. Eine solche Kopplung über 6 Bindungen ist sehr ungewöhnlich und bisher nur sehr selten beobachtet worden¹⁵⁾.

Die NMR-Untersuchung des Dimeren von **2** ist direkt möglich, weil es bei Raumtemperatur nur geringfügig dissoziiert vorliegt. Das Spektrum zeigt ein linienreiches Signal um $\tau = 2.5-3.2$ (aromat. H) und 4 *tert*-Butyl-H-Signale gleicher Intensität bei $\tau = 8.49, 8.53, 8.67$ und 8.89 . Im Mittelbereich (Abb. 2) befinden sich die Absorptionen von 5 einzelnen Protonen: ein stark verbreitertes Signal bei $\tau = 6.06$, ein verbreitertes Dublett bei 4.76 , ein breites Singulett bei 4.53 , ein Dublett bei 4.22 und

¹³⁾ H. A. Staab, H. Brettschneider und H. Brunner, Chem. Ber. **103**, 1101, insbes. 1103 (1970).

¹⁴⁾ H. Spiessicke und W. G. Schneider, Tetrahedron Lett. **1961**, 468.

¹⁵⁾ Vgl. Methylodiacetylen, E. I. Snyder und J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1582 (1962).

ein Dublett von Dubletts bei 3.90. Die Zuordnung (vgl. Abb. 2) erfolgte durch Entkopplung, gestützt und ergänzt durch das Spektrum des $[\alpha\text{-}^{13}\text{C}]$ -2-Dimeren, in welchem 2 Signale durch ^{13}C -Kopplung weiter aufgespalten sind. Das Dublett bei $\tau = 4.22$ zeigt eine Kopplung von $J_{\text{H},^{13}\text{C}} = 130$ Hz (typisch für aliphatische C-Atome) und

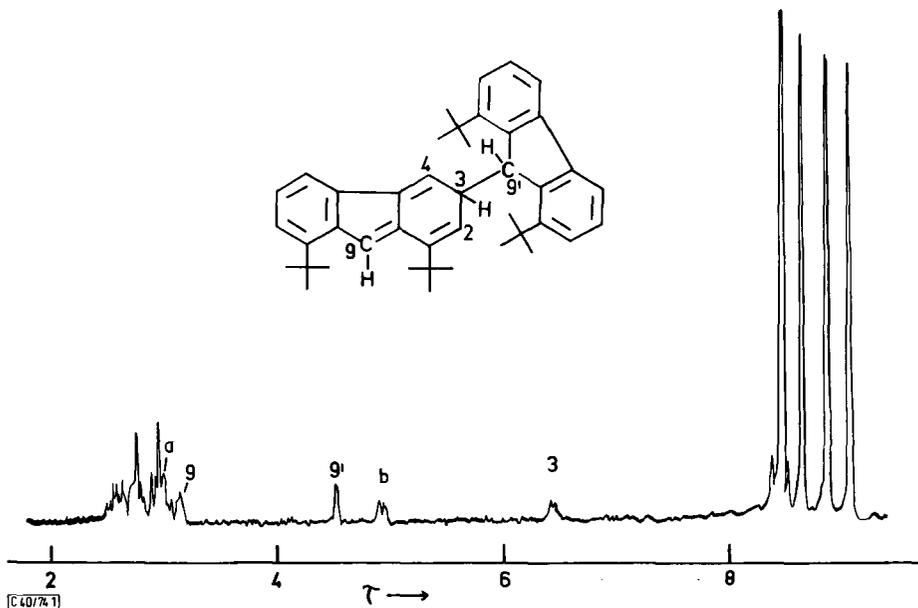


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum des 1,8-Di-*tert*-butyl-9-fluorenyl-Dimeren (**12**) in CS_2 bei -25°C ; a und b sind die nicht zugeordneten Protonen 2-H und 4-H

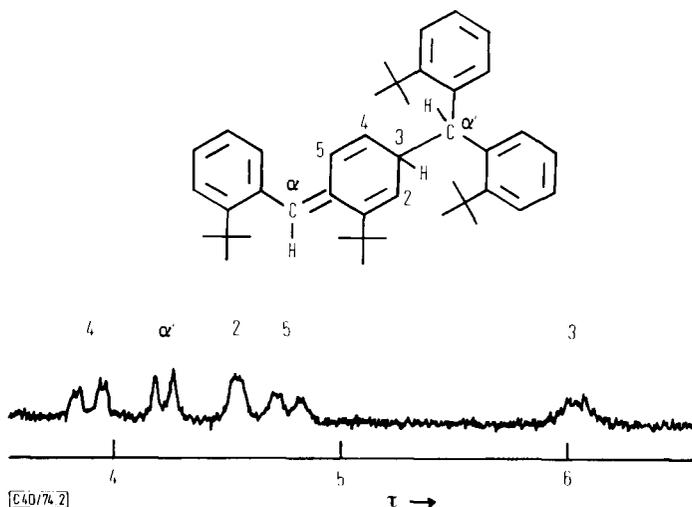


Abb. 2. Mittelteil des ^1H -NMR-Spektrums des Bis(2-*tert*-butylphenyl)methyl-Dimeren (**14**) in CS_2 bei $\approx 30^\circ\text{C}$

das im ¹²C-Dimeren unter den aromatischen Protonen verborgene α -H bei $\tau = 3.1$ wird durch eine Kopplung von $J_{H,^{13}C} = 157$ Hz (charakteristisch für sp²-hybridisierten Kohlenstoff) sichtbar. Unsere NMR-Daten bestätigen *Lankamp et al.*¹¹⁾, die aufgrund ihrer Ergebnisse für das Dimere von **2** die Cyclohexadien-Struktur **14** vorgeschlagen haben.

ESR-Spektren

Das ESR-Spektrum von **1** besteht aus 30 Linien und ergibt die Kopplungen $a(H_9) = 13.47$ G, $a(H_{3,6}) = 3.90$ G und $a(H_{2,4,5,7}) = 0.70$ G. Die Simulation mit diesen Werten ist in guter Übereinstimmung mit dem Original, sie kann jedoch noch verbessert werden, wenn die letzte Kopplung durch $a(H) = 0.80$ G (2H) und $a(H) = 0.60$ G (2H) ersetzt wird. Dies weist darauf hin, daß $a(H_{2,4,5,7})$ durch 2 nicht-äquivalente Protonenpaare hervorgerufen wird, deren Linien wegen der Linienbreite von 0.20 G nicht aufgelöst werden. Eine Kopplung der *tert*-Butyl-Protonen in 1- und 8-Stellung wird nicht beobachtet; sie ist sehr klein (vgl. l. c.¹²⁾), trägt jedoch sicher zur relativ großen Linienbreite von 0.20 G bei. Die Zuordnung der Kopplungen erfolgte in Analogie zu aryl-substituierten Methyl-Radikalen und wird durch die Spindichtenberechnung gestützt. Das ESR-Spektrum von **1** wird durch die ¹³C-Markierung in [9-¹³C]-**1** verdoppelt (Abb. 3, $a(^{13}C_9) = 19.82$ G). Konzentrierte Lösungen dieses Radikals ergeben eine zusätzliche, durch den natürlichen ¹³C-Gehalt verursachte Kopplung von 10.2 G (Abb. 3). Das Intensitätsverhältnis von Satellit zur Hauptlinie

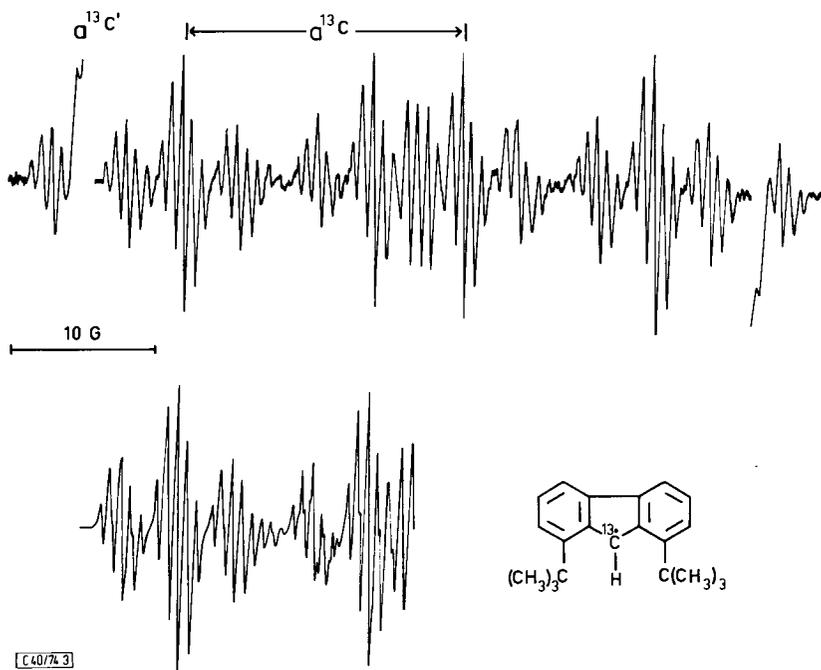


Abb. 3. ESR-Spektrum von [9-¹³C]-**1** in Benzol bei Raumtemperatur, darunter simuliert mit dem Isotopenverhältnis ¹³C:¹²C von 9:1 und einer Linienbreite von 0.20 G

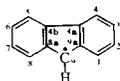
beträgt ca. 1:100 und entspricht 2 äquivalenten C-Atomen. Die Zuordnung dieser Kopplung ist experimentell nicht gesichert. Die theoretische Abschätzung der ^{13}C -Kopplungen macht jedoch wahrscheinlich, daß die zusätzliche ^{13}C -Kopplung von den zu 9 α -ständigen C-Atomen, C-8a und C-9a stammt.

Das ESR-Spektrum von **2** ist schon mehrfach beschrieben worden¹⁶⁻¹⁸). Unsere Daten, $a(\text{H}_\alpha) = 15.75 \text{ G}$ (1H), $a(\text{H}_\beta) = 3.29 \text{ G}$ (2H), $a(\text{H}_m) = 1.40 \text{ G}$ (4H) und $a(\text{H}_p) = 3.56 \text{ G}$ (2H), stimmen mit den Werten von *Theilacker* und *Koch*¹⁷⁾ überein. Das ESR-Spektrum von $[\alpha\text{-}^{13}\text{C}]\text{-2}$ ergibt zusätzlich $a(^{13}\text{C}_2) = 25.06 \text{ G}$. Weitere ^{13}C -Kopplungen (Satelliten) konnten wir nicht beobachten.

Die Spindichtenverteilung im 9-Fluorenyl berechneten wir a) nach *McLachlan*¹⁹⁾ und b) nach der *McLachlan*-Modifizierung von *Bickerton* und *Moss*²⁰⁾ und *Allendoerfer* und *Pollock*²¹⁾ mit den Parametern $\beta_{\text{C-4a, C-4b}} = 0.8 \cdot \beta_{\text{CC}}$ ²²⁾ und $\lambda = 1.2$. Die experimentellen Spindichten wurden aus den ESR-Kopplungskonstanten mit der *McConnell*-Gleichung²³⁾ $a(\text{H}) = -27 \cdot \rho_{\text{C}}$ ²⁴⁾ erhalten. Das 9-C-H-Fragment in **1** ist weder ein echtes Sechsring- noch ein echtes Fünfring- CH -Fragment, der $Q_{\text{C-H}}^{\text{H}}$ -Wert kann deshalb zwischen -27 und -30 G ²⁵⁾ liegen. Unter der Annahme, daß berechnete und experimentelle Spindichten dieselben Vorzeichen besitzen, liefert $Q_{\text{C-H}}^{\text{H}} = -28 \text{ G}$ den Wert $\rho_{\text{C-9}} = 0.481$, aus $a(^{13}\text{C}_9) = 38.6 \cdot \rho_{\text{C-9}} - 11.6 \cdot 2 \rho_{\text{C-8a}}$ ²⁴⁾ folgt $\rho_{\text{C-8a}} = -0.054$, und $\sum \rho_i = 1$ ergibt $a(^{13}\text{C}_{8a}) = 38.6(-0.054) - 11.6 \cdot 0.703 = -10.2 \text{ G}$. Dieser

Tab. ESR-Kopplungskonstanten $a(\text{H})$, $a(^{13}\text{C})$ (Gauss) von **1** und Spindichten für 9-Fluorenyl

Position	$ a(\text{H}) $	ESR $(a(^{13}\text{C}))$	$ \rho_i $ a)	Berechnete Werte ρ_i b) ρ_i c)	
1, 8			e)	0.121	0.153
2, 7	0.80		0.030	-0.032	-0.042
3, 6	3.90		0.144	0.109	0.118
4, 5	0.60		0.022	-0.024	-0.018
9	13.47	(19.82)	0.50-0.45 d)	0.537	0.541
8a, 9a		(10.2)	(-0.054)e)	-0.056	-0.068
4a, 4b			e)	0.114	0.086



a) $a(\text{H}) = -27 \cdot \rho_i$.

b) *McLachlan*¹⁹⁾.

c) *Bickerton*, *Moss*²⁰⁾ und *Allendoerfer*, *Pollock*²¹⁾.

d) 0.5 aus $Q_{\text{C-H}}^{\text{H}} = -27 \text{ G}$; 0.45 aus $Q_{\text{C-H}}^{\text{H}} = -30 \text{ G}$ ²⁵⁾.

e) abgeschätzt, vgl. Text; $\rho_{\text{C-1}} + \rho_{\text{C-4a}} \approx 0.222$.

16) *J. de Jong*, *K. H. Fleurke* und *R. van Hardeveld*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **85**, 284 (1966).

17) *W. Theilacker* und *F. Koch*, *Angew. Chem.* **78**, 207 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 246 (1966); *Chem. Ber.* **102**, 2020 (1969).

18) *F. Bölsing* und *K.-D. Korn*, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3865.

19) *A. D. McLachlan*, *Mol. Phys.* **3**, 233 (1960).

20) *J. C. Bickerton* und *R. E. Moss*, *Mol. Phys.* **21**, 341 (1971).

21) *R. D. Allendoerfer* und *A. S. Pollock*, *Mol. Phys.* **22**, 661 (1971).

22) In Anlehnung an das Fluorenon-Anionradikal, *R. Dehl* und *G. K. Fraenkel*, *J. Chem. Phys.* **39**, 1793 (1963).

23) *H. M. McConnell*, *J. Chem. Phys.* **24**, 632 (1956).

24) *E. T. Strom*, *G. R. Underwood* und *D. Jurkowitz*, *Mol. Phys.* **24**, 901 (1972).

25) Cyclopentadienyl: *S. Ohnishi* und *I. Nitta*, *J. Chem. Phys.* **39**, 2848 (1963); *P. J. Zandstra*, ebenda **40**, 612 (1964).

abgeschätzte Wert entspricht genau der im ESR-Spektrum von [9-¹³C]-**1** zusätzlich gefundenen ¹³C-Kopplung von 10.2 G. Berechnete und experimentelle bzw. abgeschätzte experimentelle Spindichten sind in der Tab. gegenübergestellt. Der Vergleich zeigt eine befriedigende Übereinstimmung der Werte. Die Modifizierung der *McLachlan*-Rechnung für nicht alternierende Systeme^{20, 21)} ergibt eine gleichwertige Übereinstimmung.

Die $a(H_\alpha)$ -Kopplungen der Diphenylmethyl-Radikale einschließlich des unsubstituierten Diphenylmethyls²⁶⁾ liegen zwischen 14.7 und etwa 16 G, abhängig von der Verdrillung der Phenylreste um die Methylbindung, und sind nur geringfügig kleiner als der Wert des Benzyl-Radikals ($a(H_\alpha) = 16.35 \text{ G}^{27)$). Die Einebnung der Phenylreste im 9-Fluorenyl-System (**1**) reduziert die entsprechende Protonenkopplung auf 13.47 G. Ihre Abnahme im Vergleich zum $a(H_\alpha)$ des Diphenylmethyls entspricht der verbesserten Delokalisation des ungepaarten Elektrons im planaren 9-Fluorenyl-System. Die ESR-spektroskopische Identifizierung des unsubstituierten 9-Fluorenyl-Radikals steht noch aus, dieses Radikal sollte jedoch nahezu dieselben Kopplungen wie **1** ergeben. Ein Hinweis, daß die 1,8-*tert*-Butyl-Gruppen in **1** das Fluoren nicht deformieren, geben die ¹H-¹³C-Kopplungen im [9-¹³C]-Fluoren und [9-¹³C]-**8**; obwohl diese Kopplungen hinsichtlich Bindungswinkel bzw. Hybridisierungsgrad sehr empfindlich sind, findet man in beiden Fällen eine Kopplung von $J_{9-H, 13C-9} = 130 \text{ Hz}$.

Wir danken Herrn Dr. G. Schilling und Herrn D. Griebel für ihre Hilfe bei den NMR-Versuchen und Herrn Dr. W. Otting für die Aufnahmen der IR-Spektren und der Massenspektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die Spektren wurden mit den Geräten Dupont 21-492, Perkin-Elmer 621, Varian HA 100, Bruker SV 2 und Varian V-4500 aufgenommen. Die ESR-Kopplungskonstanten sind durch Magnetfeldvermessung wichtiger Linien korrigiert.

2,2'-Di-*tert*-butylbenzhydrol (5): Zu 16.0 g 1-Brom-2-*tert*-butylbenzol in 45 ml wasserfreiem Äther unter N₂ wurden innerhalb 1 h 70 mmol Butyllithium in 70 ml Äther/Hexan (1:1) zutropft, und die Mischung wurde $\approx 1 \text{ h}$ bei Raumtemp. gerührt. Der Gilman-A-Test²⁸⁾ auf reaktive Lithium-Verbindung war dann in der Regel negativ, und wir setzten anschließend unter Eiskühlung die Lösung von 2.60 g Ameisensäure-äthylester in 50 ml wasserfreiem Äther zu. Die Mischung wurde 30 min unter Rückfluß erhitzt und nach dem Erkalten mit verd. Salzsäure versetzt. Ausäthern und Eindampfen der organischen Phase lieferte ein gelbes Öl, das aus Cyclohexan 6.0 g (55%) farblose Kristalle (**5**) vom Schmp. 78–79°C (Lit.⁵⁾: 81 bis 83°C) ergab.

IR (KJ): 3420 cm⁻¹ (OH). — ¹H-NMR (CCl₄): *tert*-Butyl (18) s $\tau = 8.59$, O—H (1) d 8.17 ($J_{O-H, \alpha-H} = 4 \text{ Hz}$); arom. H (8) + α -H (1) m 2.5–3.2. — MS: $m/e = 296$ (38%, M⁺), 239 (42%), 163 (45%), 161 (100%), 119 (52%), 57 (43%).

C₂₁H₂₈O (296.4) Ber. C 85.08 H 9.52 Gef. C 85.22 H 9.66

²⁶⁾ A. R. Bassindale, A. J. Bowles, A. Hudson, R. A. Jackson, K. Schreiner und A. Berndt, Tetrahedron Lett. **1973**, 3185.

²⁷⁾ A. Carrington und I. C. P. Smith, Mol. Phys. **9**, 137 (1965).

²⁸⁾ H. Gilman und J. Swiss, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1847 (1940).

2-tert-Butyl[carboxy-¹³C]benzoesäure: Zu 2.7 g Magnesium wurde unter Rühren die Lösung von 23 g 1-Brom-2-*tert*-butylbenzol in 100 ml wasserfreiem Äther zugetropft und die Mischung 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren des überschüssigen Magnesiums füllten wir die Lösung in einen Reaktionskolben, der mit einem zweiten Gefäß verbunden war. Dieses enthielt 19.7 g [¹³C]Bariumcarbonat (90proz. ¹³C; Monsanto) und war mit einem Tropftrichter, gefüllt mit konz. Schwefelsäure, versehen. Die Grignard-Lösung wurde auf -30°C abgekühlt und die Apparatur evakuiert. Dann wurde durch Zutropfen der Schwefelsäure zum [¹³C]-Bariumcarbonat das [¹³C]Kohlendioxid langsam freigesetzt und von der gerührten Grignard-Lösung aufgenommen. Nach 1 h Rühren wurde mit eiskalter Salzsäure hydrolysiert. Die mit Äther aufgenommene Carbonsäure wurde durch Extraktion mit verd. Natronlauge, gefolgt von Ansäuern und erneutem Ausäthern gereinigt. Eindampfen der Ätherphase ergab 10.7 g bräunliche, etwas klebrige Kristalle. Auf eine weitere Reinigung wurde verzichtet (Verluste!).

2-tert-Butyl[carboxy-¹³C]benzoesäurechlorid: Die oben erhaltenen 10.7 g Säure wurden mit 20 ml Thionylchlorid 1 h auf dem Wasserbad erwärmt. Das Thionylchlorid wurde abgedampft und der Rückstand destilliert: 9.5 g vom Sdp. $113-114^{\circ}\text{C}/10$ Torr.

2,2'-Di-tert-butyl[carbonyl-¹³C]benzophenon: Wie bei **5** wurde eine Lösung von 60 mmol 2-*tert*-Butylphenyl-lithium in etwa 100 ml Äther hergestellt und zu dieser Lösung das oben erhaltene Säurechlorid, 9.5 g in 20 ml Äther, zugetropft. Unter heftigem Sieden bildete sich ein gelber Niederschlag. Anschließend wurde die Mischung noch 30 min erwärmt, mit verd. Salzsäure zersetzt und ausgeäthert. Die Ätherphase wurde mit 2 N NaOH und mehrfach mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Methanol 13.0 g farblose Kristalle vom Schmp. $86-88^{\circ}\text{C}$ (Lit.⁵⁾: $87.5-88^{\circ}\text{C}$). Massenspektroskopisch ergibt sich eine ¹³C-Markierung von 89%.

*2,2'-Di-tert-butyl[α -¹³C]benzhydrol ($[\alpha$ -¹³C]-**5**)*: 10.0 g des oben erhaltenen Benzophenons in 100 ml wasserfreiem Äther und 2.5 g LiAlH₄ wurden 2 h gerührt und anschließend 8 h unter Rückfluß erhitzt. Die Mischung wurde nach Zusatz von 5 ml Essigsäure-äthylester mit 2 N H₂SO₄ zersetzt und mit Äther extrahiert. Der Abdampfrückstand der Ätherphase ergab aus Cyclohexan 6.0 g farblose Kristalle vom Schmp. $82-83^{\circ}\text{C}$ (Lit.⁵⁾: $81-82^{\circ}\text{C}$).

*Bis(2-tert-butylphenyl)chlor[¹³C]methan ($[\alpha$ -¹³C]-**10**)*: 1.0 g $[\alpha$ -¹³C]-**5** in 3 ml trockenem Benzol und 9 ml Acetylchlorid wurden 2 h auf 40°C erwärmt. Der Abdampfrückstand der Reaktionsmischung ergab nach zweimaligem Umkristallisieren aus Pentan 0.5 g farblose Kristalle vom Schmp. $73-74^{\circ}\text{C}$ (Lit.⁵⁾: $72-74^{\circ}\text{C}$).

¹H-NMR (CS₂): *tert*-Butyl (18H) s $\tau = 8.51$; α -H (1) d 2.63 ($J_{\alpha\text{-H}, ^{13}\text{C}-\alpha} = 151$ Hz); arom. H (8) m 2.5–3.1. — MS: $m/e = 315$ (0.3%, M⁺), 280 (100%, — Cl), 244 (21%), 208 (17%), 193 (15%), 146 (11%), 91 (7%), 57 (59%).

Cyclisierung von 5: Die Mischung von 3.0 g **5** in 10 ml wasserfreiem Benzol, 6 ml Thionylchlorid und wenigen Kristallen wasserfreien FeCl₃ wurde unter Rühren 2 h auf 60°C erwärmt, anschließend i. Vak. abgedampft und der Rückstand in Cyclohexan aufgenommen. Dabei blieb eine braune Substanz zurück. Die Lösung wurde mit Cyclohexan über Kieselgel (Merck) chromatographiert. Die ersten schwach gelb gefärbten Fraktionen ergaben beim Abdampfen 1.0–1.2 g einer Mischung von 1,8-Di-*tert*-butylfluoren (**8**) und 1,8-Di-*tert*-butyl-9-chlorfluoren (**6**) neben 1,8-Di-*tert*-butyl-9-fluorenol (**7**) und höher chlorierten Produkten. Der Schmelzpunkt schwankte zwischen 130 und 139°C . Weitere Elution mit Benzol lieferte gelb-braune Substanzgemische, die überwiegend **7** enthielten.

Hydrierung des Rohproduktes und Isolierung von 1,8-Di-tert-butylfluoren (8): Das im Rohprodukt der vorstehenden Cyclisierung enthaltene Chlorfluoren **6** kann zu **8** hydriert werden. 1.2 g Rohprodukt, in 25 ml Essigsäure-äthylester gelöst, wurden zu 600 mg vorhydriertem

5proz. Pd/BaSO₄²⁹⁾ in 25 ml Essigsäure-äthylester zugetropft (Tropfhydrierung). Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wurde der Katalysator abfiltriert und die Lösung i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Methanol ca. 750 mg **8** vom Schmp. 147 bis 148°C, das noch mit **7** verunreinigt war. Mehrfaches Umkristallisieren aus Methanol oder besser Chromatographie mit Benzin gefolgt von Cyclohexan über Kieselgel (Merck) ergab ca. 300 mg analysenreines **8** vom Schmp. 156–157°C.

¹H-NMR (CS₂): *tert*-Butyl (18) s τ = 8.51; 9-H (2) s 5.83; arom. H (6) m 2.4–2.9. — MS: *m/e* = 278 (26%, M⁺), 263 (12%), 221 (100%), 207 (26%), 206 (24%), 179 (22%), 166 (39%), 57 (57%).

C₂₁H₂₆ (278.4) Ber. C 90.59 H 9.41 Gef. C 90.33 H 9.66

Isolierung von 1,8-Di-tert-butyl-9-fluoreno (**7**): Der Abdampfückstand der Mutterlaugen aus dem vorstehenden Hydrieransatz wurde mit Cyclohexan/Benzol (9:1) über Kieselgel (Merck) chromatographiert. Die ersten Fraktionen ergaben ca. 150 mg **8**. Der Abdampfückstand der folgenden Fraktionen lieferte aus Cyclohexan 400–500 mg farblose Kristalle (**7**) vom Schmp. 130–131°C.

IR (KJ): 3562 cm⁻¹ (OH). — ¹H-NMR (CS₂): *tert*-Butyl (18) s τ = 8.50; O–H (1) d 8.39 (*J*_{O–H, 9–H} = 11 Hz); 9–H (1) d 3.90; arom. H (6) m 2.6–3.0. — MS: *m/e* = 294 (60%, M⁺), 261 (10%), 237 (100%).

C₂₁H₂₆O (294.4) Ber. C 85.66 H 8.98 Gef. C 85.75 H 8.98

Direkte Darstellung von 1,8-Di-tert-butylfluore (**8**): Die Mischung von 2.0 g **5** in 30 ml wasserfreiem Benzol, 10 ml Thionylchlorid und einer kleinen Spatelspitze wasserfreiem FeCl₃ wurde innerhalb 1 h langsam auf ca. 55°C erwärmt und weitere 2 h bei dieser Temperatur belassen. Dem Abdampfückstand setzten wir 25 ml Eisessig und 5 ml Jodwasserstoffsäure (*d* = 1.7, \approx 57proz.) zu und kochten die Lösung 2 min auf. Nach dem Eingießen in 0.5 Liter Wasser wurde das entstandene Jod durch Zusatz von Natriumhydrogensulfid beseitigt und die wäßrige Phase ausgeäthert. Der Abdampfückstand der Ätherphase wurde in möglichst wenig Benzin (40–80°C) gelöst und über eine mit Trockensäulen-Kieselgel gefüllten Säule (6 × 120 cm³) mit Benzin (30–40°C) chromatographiert. Umkristallisieren aus Methanol ergab 800 mg **8** vom Schmp. 154–156°C.

1,8-Di-tert-butyl[9-¹³C]fluore ([9-¹³C]-**8**): 1.0 g [α -¹³C]-**5** wurde wie oben umgesetzt: 450 mg [9-¹³C]-**8** vom Schmp. 152–154°C.

¹H-NMR (CS₂): 9-H (2) d 5.82 (*J*_{9–H, ¹³C–9} = 130 Hz).

9-Brom-1,8-di-tert-butylfluore (**9**): Zu 840 mg **8**, in 15 ml trockenem CCl₄ gelöst, wurden bei 50°C innerhalb 1 h 480 mg Brom in 6 ml CCl₄ zugetropft. Die Mischung wurde noch 2 h auf 60°C erwärmt und dann i. Vak. abgedampft. Der Rückstand ergab aus trockenem Cyclohexan 720 mg farblose Kristalle (**9**) vom Schmp. 175–176°C (Zers.).

¹H-NMR (CS₂): *tert*-Butyl (18) s τ = 8.43; 9-H (1) s 3.36; arom. H (6) m 2.5–2.9. — MS: *m/e* = 358 (1%, M⁺), 356 (1%, M⁺), 277 (100%), 262 (11%), 247 (9%), 221 (10%), 219 (7%), 206 (13%), 205 (12%), 191 (6%), 189 (4%), 179 (11%), 165 (7%), 57 (28%).

C₂₁H₂₅Br (357.3) Ber. C 70.58 H 7.05 Gef. C 70.84 H 7.39

9-Brom-1,8-di-tert-butyl[9-¹³C]fluore ([9-¹³C]-**9**): 280 mg [9-¹³C]-**8** wurden wie oben umgesetzt: 220 mg [9-¹³C]-**9** vom Schmp. 174–176°C (Zers.).

¹H-NMR (CS₂): 9-H (1) d 3.36 (*J*_{9–H, ¹³C–9} = 163 Hz).

²⁹⁾ R. Kuhn und I. Butula, Liebigs Ann. Chem. **718**, 65 (1967).

ESR-Proben (1, [9-¹³C]-1, 2 und [α-¹³C]-2): Zur Bereitung der Radikal-Lösungen wurden ESR-Röhrchen mit seitlichem Ansatz verwendet. In diesen wurden ca. 100 mg Quecksilber und 1 ml trockenes Benzol eingefüllt, in das ESR-Röhrchen selbst ca. 5 mg der Halogenverbindung. Nach dem Ausfrieren des Solvens mit flüssigem N₂ wurden die Röhrchen mit einer Hg-Diffusionspumpe evakuiert und das Solvens durch mehrfaches Auftauen und Einfrieren entgast. Nach dem Abschmelzen der Probe wurde längere Zeit (1 h – 1 d) geschüttelt. Durch Destillation des Solvens vom ESR-Röhrchen in den seitlichen Ansatz oder umgekehrt kann die Probe nach Bedarf verdünnt oder konzentriert werden.

NMR-Proben

a) **1,8-Di-*tert*-butyl-3-(1,8-di-*tert*-butyl-9-fluorenyl)-3H-fluoren (12) bzw. [9,9'-¹³C₂]-12:** Die Probenbereitung und das Entgasen des Solvens erfolgten wie bei der ESR-Probe: 40–50 mg **9**, ca. 500 mg Quecksilber, 1 ml Schwefelkohlenstoff (p. a.) und 0.05 ml Tetramethylsilan. Nach dem Abschmelzen wurde die Probe mehrere h intensiv geschüttelt. Die NMR-Messung erfolgte bei –25°C im Abstand von 8–15 h. Man erhielt auf diese Weise zwischenzeitlich recht gute Spektren mit nahezu vollständig umgesetzter Halogenverbindung und relativ wenig Zersetzungsprodukten.

¹H-NMR (CS₂, –25°C): *tert*-Butyl (9) s τ = 8.47, (9) s 8.65, (9) s 8.88, (9) s 9.07; 3-H (1) m 6.46, 2- oder 4-H (1) d 4.95 (*J* ≈ 5 Hz), 9'-H (1) s 4.52, 9-H (1) s 3.17, arom. H (9 + 1) m 2.5–3.1.

[9,9'-¹³C₂]-12, ¹H-NMR (CS₂, –25°C): Zusätzlich 9'-H (1) d τ = 4.52 (*J*_{9'-H, ¹³C-9} = 130 Hz); 9-H (1) d 3.17 (*J*_{9-H, ¹³C-9} = 168 Hz).

b) **3-[Bis(2-*tert*-butylphenyl)methyl]-1-*tert*-butyl-6-(2-*tert*-butylbenzyliden)-1,4-cyclohexadien (14) bzw. [α,α'-¹³C₂]-14:** Die Bereitung der Probe erfolgte wie bei a), die Umsetzung war jedoch noch nach 6 d unvollständig. Eine Zersetzung wurde in den ersten 2 Wochen nicht beobachtet.

¹H-NMR (CS₂, ≈30°C): *tert*-Butyl (9) s τ = 8.49, (9) s 8.53, (9) s 8.67, (9) s 8.89; 3-H (1) m 6.06; 5-H (1) d 4.76 (*J*_{4-H, 5-H} = 10 Hz); 2-H (1) s 4.53; α'-H (1) d 4.22 (*J*_{α'-H, 3-H} = 7 Hz); 4-H (1) dd 3.9 (*J*_{4-H, 5-H} = 10 Hz, *J*_{4-H, 3-H} = 2.5 Hz); arom. H (10 + 1) 2.5–3.2.

[α,α'-¹³C₂]-14, ¹H-NMR (CS₂, ≈30°C): Zusätzlich α'-H dd τ = 4.22 (*J*_{α'-H, ¹³C-α'} = 130 Hz); α-H d 3.10 (*J*_{α-H, ¹³C-α} = 157 Hz).

[40/74]