

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

## Das erste unsymmetrische Dimere aus zwei stabilen Radikalen: 3-(*tert*-Butylphenylmethyl)-6-(triphenylmethyl)-1,4-cyclohexadien aus *tert*-Butyldiphenylmethyl und Triphenylmethyl

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. Dezember 1985

Die chinoide Titelverbindung **6** entsteht im Gleichgewicht zu >95% und kann isoliert werden, wenn die beiden Titelradikale **1** und **3** in Lösung erzeugt werden. Ursache hierfür ist die räumlich günstigere Unterbringung der sperrigen *t*Bu-Gruppe am sp<sup>2</sup>-C-Atom der Methylengruppe. Die Struktur von **6** wird durch 1,5-H-Verschiebung zu **8** sowie dessen Autoxidation bei –10°C zu *t*BuOH und 4-Tritylbenzophenon (**12**) bewiesen. Synthesen analoger Verbindungen werden beschrieben.

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

#### The First Unsymmetrical Dimer from Two Different Stable Radicals: 3-(*tert*-Butylphenylmethylene)-6-(triphenylmethyl)-1,4-cyclohexadiene from *tert*-Butyldiphenylmethyl and Triphenylmethyl

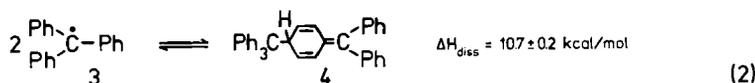
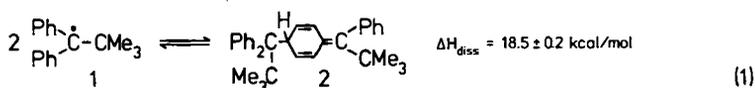
The quinonoid title compound **6** is formed in an equilibrium to 95% and can be isolated, when the two title radicals **1** and **3** are generated in solution. The reason for this is the sterically less strained position of the bulky *t*Bu group at the sp<sup>2</sup>-C atom of the methylene group. The structure of **6** is proved by 1,5-H migration giving **8** and autoxidation of the latter at –10°C giving *t*BuOH and 4-tritylbenzophenone (**12**). The synthesis of several analogous compounds are described.

Das Radikal Ph<sub>2</sub>C'–*t*Bu (**1**) und sein Dimeres erregten schon seit 1912 Interesse, jedoch konnten wir erst kürzlich dessen chinoide Struktur **2** sicherstellen und einige seiner Umsetzungen untersuchen<sup>3)</sup>. Δ*H*<sub>Diss</sub> liegt erheblich höher, Gl. (1), als bei der Dissoziation des Dimeren des Tritylradikals **3**, der Verbindung **4**, Gl. (1) und (2).

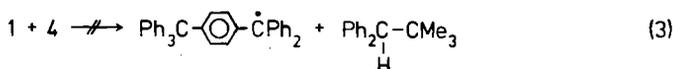
Da die Raumerfüllung der *t*Bu-Gruppe deutlich größer ist als die des Phenylrestes<sup>4)</sup>, war dies zunächst überraschend. Die Deutung ergab sich dadurch, daß das Radikal **1** – durch weitergehende Verdrillung der resonanzstabilisierenden Phenylreste<sup>5)</sup> – offenbar stärker destabilisiert wird als das Dimere **2**<sup>3)</sup>.

Uns interessierte, welche Reaktionen im System **1** (bzw. **2**) + **3** (bzw. **4**) ablaufen. Würde **1** aus einem Dimeren das doppelt allylständige H abstrahieren, oder

würde es das trägere **3** unter Bildung eines gemischten Dimeren angreifen? Oder würde die Bildung von **4**, der sterisch am wenigsten gehinderten der hier möglichen Verbindungen, das Geschehen bestimmen?

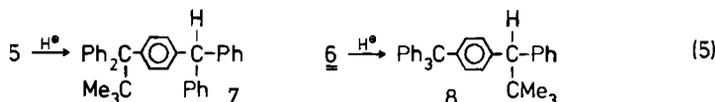
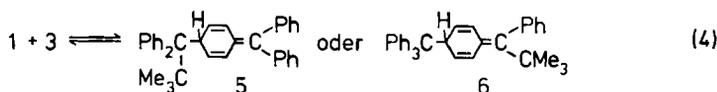


Beim Lösen einer äquimolaren Mischung der kristallisierten Dimeren **2** und **4** in  $\text{CCl}_4$  war im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach wenigen Minuten nur noch ein *t*Bu-Signal (im Unterschied zu **2**) festzustellen sowie auch nur ein Signal eines doppelt allylischen Protons, und kein Produkt einer H-Abstraktion (die auch aus sterischen Gründen wenig wahrscheinlich war), z. B. nach Gl. (3).



Vielmehr ergab die quantitative Auswertung eine neue chinoider Verbindung, die aus je einem der Radikale **1** und **3** zusammengesetzt ist. Das ESR-Spektrum zeigte ein Signal, das offenbar durch Überlagerung der Signale von **1** und **3** entsteht und mit der Temperatur reversibel zunimmt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Intensität dieses Signals wurde ein  $\Delta H_{\text{Diss}}$ -Wert ermittelt, der mit  $14.9 \pm 2 \text{ kcal/mol}$  zwischen dem für **2** ( $18.5 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$ )<sup>7)</sup> und **4** ( $10.7 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$ )<sup>1)</sup> liegt. Dieser  $\Delta H_{\text{Diss}}$ -Wert allein belegt also nicht das Vorliegen eines neuen Dimeren, da eine äquimolare Mischung von **2** und **4** einen Mittelwert der einzelnen  $\Delta H_{\text{Diss}}$ -Werte ergeben sollte.

Für die Struktur eines neuen Dimeren aus den Radikalen **1** und **3** waren nun zwei Möglichkeiten zu diskutieren, **5** und **6**, Gl. (4).

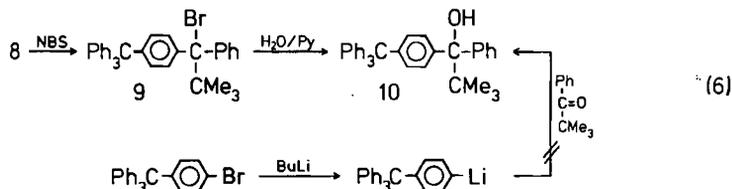


Für **6** spräche zunächst die günstigere Unterbringung der sperrigen *t*Bu-Gruppe am  $\text{sp}^2\text{-C}$ -Atom, für **5** aber eine mögliche Begünstigung durch sein doppelt gekreuzt-konjugiertes System. Andererseits könnte in **5** die *t*Bu-Gruppe durch das benachbarte H-Atom am chinoiden Ring behindert werden.

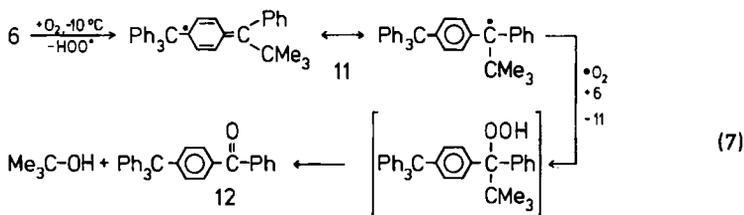
Zwecks klarer Entscheidung zwischen den Strukturen **5** und **6** wurde die für analoge chinoide Verbindungen bekannte 1,5-H-Verschiebung<sup>8,9)</sup> unter Säurekatalyse zur Gewinnung eines stabilen Derivates, nämlich **7** oder **8**, herangezogen.

Das doppelt allylische Proton im chinoiden Dimeren wurde bei 4.9 ppm gefunden wie für **4**, während es in **2** bei 4.0 ppm liegt. Das sprach bereits zugunsten der Alternative **6** und gegen **5**. Für das umgelagerte Produkt wird nun das gewanderte Proton bei 3.6 ppm gefunden, was klar einer Diphenylmethan-Struktur **8** entspricht, während eine Triphenylmethan-Struktur **7** sich bei etwa 5.4 ppm (so wie im umgelagerten **4** und auch  $\text{Ph}_3\text{CH}$ ) zu erkennen geben müßte. Damit war Struktur **8** bereits sehr wahrscheinlich geworden und damit auch **6**.

Eine unabhängige Synthese von **8** scheiterte zunächst, da es zwar über das Bromid **9** in das Carbinol **10** verwandelt werden konnte, dessen unabhängige Gewinnung aus 4-Tritylphenyllithium und *tert*-Butyl-phenyl-keton aber nicht gelang. Trotz strengen Ausschlusses von Luft und Feuchtigkeit konnten nach Hydrolyse nur Tetraphenylmethan und unverändertes Pivalophenon nachgewiesen werden, Gl. (6).

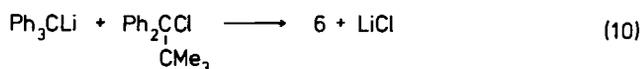
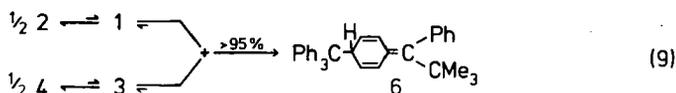
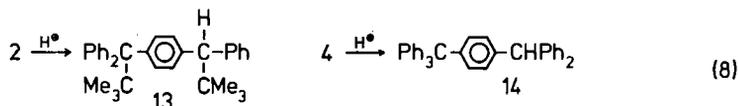


Den Beweis der Struktur **6** – und damit den Ausschluß von **5** – lieferte die Autoxidation. Sie sollte bei tiefer Temperatur auf radikalischem Wege<sup>8,10)</sup> gemäß unseren Erfahrungen mit analogen Verbindungen<sup>3,8)</sup> 4-Tritylbenzophenon (**12**) und *tert*-Butylalkohol ergeben, was auch zutrifft, siehe Gl. (7).



Verblüffend verlief zunächst der Versuch der 1,5-H-Verschiebung mit **6**, wenn wir zur Katalyse nur geringe Mengen Salzsäure verwendeten. Es entstand nicht **8**, sondern innerhalb von 3 h ein äquimolares Gemisch aus **13** und **14**, den Tautomerisierungsprodukten der symmetrischen Dimeren **2** und **4**. Hieraus folgt, daß in der Lösung von **6** auch geringe, mittels <sup>1</sup>H-NMR nicht mehr erkennbare Mengen der letzteren vorliegen. Die Aufklärung wurde durch die Erfahrung, daß die Isomerisierung mit kleiner werdender Zahl von Phenylresten im Dimeren bei größer werdender Zahl an sperrigeren Resten rascher abläuft<sup>8)</sup>, möglich: Geringe

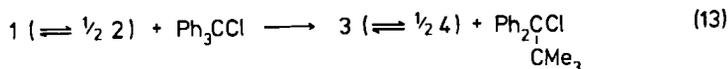
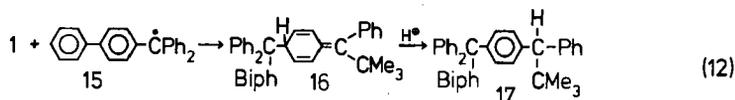
Mengen an **2** werden durch Isomerisierung zu **13** aus dem Gleichgewicht entfernt; zurückbleibendes **3** dimerisiert zu **4**, das schließlich langsam **14** bildet, Gl. (8). Lösten wir jedoch **6** in HCl-gesättigtem Benzol, so war die Umsetzung bereits nach 45 min beendet, und es entstand nur **8**, siehe Gl. (5).



Das gesamte Geschehen beim Mischen von **2** und **4** bei Raumtemperatur wird also durch Gl. (9) wiedergegeben. Bei dieser Sachlage müßte eigentlich jegliche Gewinnung der Radikale **1** und **3** im Gemisch zu **6** führen. Analog zur Darstellung des Trityldimeren **4** aus  $\text{Ph}_3\text{CMgHal}$  und  $\text{Ph}_3\text{CHal}$ <sup>11,12</sup> gelang uns die Darstellung von **6** aus  $\text{Ph}_3\text{CLi}$  und  $\text{Ph}_2(\text{Me}_3\text{C})\text{CCl}$  nach Gl. (10).

Diese Methode ließ sich noch weiter vereinfachen, indem wir das stöchiometrische Gemisch der Chloride mit Li-Pulver einwogen und THF zusetzten, Gl. (11).

Analog zu **6** rekombiniert **1** mit 4-Biphenyldiphenylmethyl (**15**)<sup>13</sup> glatt zu **16**, das zu **17** isomerisiert werden konnte, Gl. (12).



Der Stabilitätsunterschied zwischen **1** und **3** ist auch für die glatte Reaktion von **1** mit  $\text{Ph}_3\text{CCl}$  ausschlaggebend. Bei 60°C entsteht dabei innerhalb weniger Minuten quantitativ  $\text{Ph}_2\text{CClCMe}_3$  und **3** bzw. **4**, Gl. (13).

Das Gleichgewicht zwischen dem Dimeren **6** und den Radikalen **1** und **3** liegt mit 95% auf Seiten des Dimeren und bleibt auch nach Stunden unverändert. Da **6** reversibel in **1** und **3** dissoziiert und von den verschiedenen denkbaren Dimeren hauptsächlich nur **6** vorliegt, handelt es sich um eine nicht statistische Gleichge-

wichtslage. Somit erscheint die Darstellung weiterer unsymmetrischer Dimerer möglich, und zwar nicht nur aus *p*-substituierten Tritylradikalen und **1**, sondern auch, allgemeiner, aus zwei Radikalen unterschiedlicher sterischer Spannung.

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

## Experimenteller Teil

IR: Spektrometer 325, 577, Perkin-Elmer. — NMR: TMS interner Standard, Spektrometer EM 360, Varian (<sup>1</sup>H-NMR), AM 300, Bruker (<sup>13</sup>C-NMR). — ESR: Spektrometer E-109 E, Varian. — MS: Spektrometer CH 5, CH 7 (Varian). — Bezüglich der Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen vgl. frühere Mitteilungen.

3-(*tert*-Butyldiphenylmethyl)-6-(*tert*-butylphenylmethyl)-1,4-cyclohexadien (**2**): Nach Lit.<sup>9</sup> aus Ph<sub>2</sub>(Me<sub>3</sub>C)CCl durch Reduktion mit CrSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O in DMF.

3-(*tert*-Butylphenylmethyl)-6-(triphenylmethyl)-1,4-cyclohexadien (**6**): 2.3 g (8.3 mmol) Ph<sub>3</sub>CCl in 10 ml Benzol werden mit 2.6 g (41.3 mmol) Cu-Pulver versetzt und 45 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 6.0 ml der überstehenden Lösung abpipettiert und zu 1.1 g (2.5 mmol) **2** in 4 ml Benzol gegeben. Die Farbe des Tritylradikals schwächt sich bei der Zugabe augenblicklich ab. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bei 190 Torr/40°C kristallisiert ein hellgelber Feststoff, der abgesaugt und mit *n*-Hexan gewaschen wird. Ausb. 2.2 g (96%), Schmp. 150°C (aus Benzol/*n*-Hexan). — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 0.96 (s; 9H, CMe<sub>3</sub>), 4.70–4.92 (m; 1H, H<sub>aliph.</sub>), 5.40–6.80 (m; 4H, H<sub>olet.</sub>), 7.20 (m; 20H, H<sub>ar.</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 32.05 (CH<sub>3</sub>), 35.39 (CMe<sub>3</sub>), 56.88 (Ph<sub>3</sub>CCH), 62.91 (Ph<sub>3</sub>C). Lösungen von **6** in Benzol zeigen bereits bei Raumtemp. ein intensives ESR-Signal. Zur Bestimmung von Δ*H*<sub>Diss</sub> wurde das übermodulierte ESR-Signal bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen und mittels Rechner integriert. Auswertung gemäß Lit.<sup>14</sup>. Δ*H*<sub>Diss</sub> = 14.9 ± 2 kcal/mol.

1-(*tert*-Butylphenylmethyl)-4-(triphenylmethyl)benzol (**8**): 2.0 g (4.29 mmol) **6** werden mit 7 ml Benzol, das unmittelbar vorher mit trockenem HCl-Gas gesättigt wurde, versetzt und kräftig gerührt. **6** geht sofort unter Erwärmung in Lösung. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein Feststoff, der laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum offensichtlich Kristallbenzol enthält. Dieses kann durch Umkristallisation aus MeOH entfernt werden. Ausb. 1.8 g (90%), Schmp. 208°C (aus MeOH). — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 0.92 (s; 9H, CMe<sub>3</sub>), 3.58 (s; 1H, H<sub>aliph.</sub>), 7.10 (m; 24H, H<sub>ar.</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 29.45 (CH<sub>3</sub>), 35.37 (CMe<sub>3</sub>), 64.13 (ArPhCHCMe<sub>3</sub>), 64.78 (Ph<sub>3</sub>C<sub>Ar</sub>), 126.01–131.38, 140.71, 143.30, 144.43, 147.01 (C<sub>Ar</sub>). — MS (70 eV): *m/z* = 466 (M<sup>+</sup>, 2%), 465 (M<sup>+</sup> – H, 5), 451 (M<sup>+</sup> – Me, 15), 409 (M<sup>+</sup> – CMe<sub>3</sub>, 100), 332 (M<sup>+</sup> – CMe<sub>3</sub> – Ph, 30).

C<sub>36</sub>H<sub>34</sub> (466.4) Ber. C 92.71 H 7.29 Gef. C 92.60 H 7.38

1-(*Brom-tert*-butylphenylmethyl)-4-(triphenylmethyl)benzol (**9**): 1.0 g (2.1 mmol) **8** und 382 mg (2.1 mmol) *N*-Bromsuccinimid (NBS) werden nach Zugabe einer Spur Dibenzoylperoxid (DBPO) in 5 ml CCl<sub>4</sub> unter Rückfluß erhitzt. Nach ca. 6 h ist die Reaktion abgelaufen (farbloser Rückflutropfen), und das ausgefallene Succinimid wird abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand mit *n*-Pentan aufgenommen, wobei das Produkt kristallisiert. Ausb. 0.80 g (68%), Schmp. 194°C (aus Benzol/Hexan). — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.39 (s; 9H, CMe<sub>3</sub>), 7.10 (m; 24H, H<sub>ar.</sub>).

C<sub>36</sub>H<sub>33</sub>Br (545.4) Ber. C 79.28 H 6.05 Gef. C 79.03 H 5.81

*α*-*tert*-Butyl-*α*-phenyl-4-(triphenylmethyl)benzolphanol (**10**): 0.50 g (0.90 mmol) **9** werden in 5 ml Pyridin unter Erwärmen gelöst. Man gibt in der Siedehitze heißes Wasser zu. Die Mischung trübt sich zunächst, dann scheidet sich ein Öl ab, das bei weiterer Wasserzugabe kristallisiert. Ausb. 0.40 g (90%), Schmp. 188°C (aus MeOH). — IR (KBr): 3500 cm<sup>-1</sup> (OH). — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.12 (s; 9H, CMe<sub>3</sub>), 2.10 (s; 1H, OH), 7.10 (m; 24H, H<sub>ar</sub>).

C<sub>36</sub>H<sub>34</sub>O (482.4) Ber. C 89.55 H 7.05 Gef. C 89.00 H 7.36

Phenyl[4-(triphenylmethyl)phenyl]methanon (**12**): Die Lösung von 3.4 g (7.3 mmol) **6** in 90 ml Toluol wird auf -10 bis -12°C gekühlt. Unter Rühren wird 7 h trockener Sauerstoff eingeleitet. Nach Entfernen des Kühlbades und Erwärmung der Reaktionsmischung auf Raumtemp. zieht man das Lösungsmittel bei 30°C/18 Torr ab. Der entstandene *tert*-Butylalkohol wird vor Abziehen des Toluols mittels GC, 4 m OV 17, nachgewiesen. Das verbliebene Öl kann nach Aufnehmen in wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit Pentan zur Kristallisation gebracht werden. Aus diesem Feststoff (ca. 1.0 g) kann **12** chromatographisch abgetrennt werden. Nach DC (1.5 mm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Woelm basisch, Aktivität I/CCl<sub>4</sub>, R<sub>F</sub> = 0.42), Schmp. 142°C (farblose Blättchen aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan). — IR (KBr): 1655 cm<sup>-1</sup> (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.15–7.85 (m; H<sub>ar</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 65.18 (Ph<sub>3</sub>C<sub>ar</sub>), 126.14–132.25, 135.03, 137.60, 146.10, 151.70 (C<sub>Ar</sub>), 196.24 (C=O). — MS (70 eV, 200°C): *m/z* = 347 (M<sup>+</sup> - Ph, 4%), 243 (Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup>, 6), 182 (Ph<sub>2</sub>C=O<sup>+</sup>, 29), 167 (Ph<sub>2</sub>C<sup>+</sup>, 85), 105 (PhCO<sup>+</sup>, 100).

Isomerisierung von **6** zu 1-(*tert*-Butyldiphenylmethyl)-4-(*tert*-butylphenylmethyl)benzol (**13**) und 1-(*Diphenylmethyl*)-4-(*triphenylmethyl*)benzol (**14**): Die Lösung von 0.50 g (1.1 mmol) **6** in 5 ml CCl<sub>4</sub> wird mit 2–3 Tropfen konz. HCl versetzt und kräftig gerührt. Nach 3 h treten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der organischen Phase nur noch die Signale von **13** und **14** auf. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 0.95 (s; CMe<sub>3</sub>), 1.30 (s; CMe<sub>3</sub>), 3.59 (s; H<sub>aliph.</sub>) (**13**), 5.40 (s, H<sub>aliph.</sub>) (**14**) sowie 6.93–7.47 (m; H<sub>ar</sub>).

Darstellung von **6** durch Reaktion von Ph<sub>3</sub>CLi<sup>15)</sup> mit Ph<sub>2</sub>CICCCMe<sub>3</sub>: Aus 6.1 g (21.9 mmol) Ph<sub>3</sub>CCl in 50 ml THF und 0.20 g (28.8 mmol) Li-Pulver wird eine Ph<sub>3</sub>CLi-Lösung dargestellt<sup>15)</sup>. (Titration ergibt einen Umsatz von 95%.) 24.1 ml davon gibt man zu 2.6 g (10.0 mmol) Ph<sub>2</sub>CICCCMe<sub>3</sub>, wobei sofort LiCl ausfällt. Nach 1 h wird filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan versetzt, worauf das Produkt auskristallisiert. Ausb. 3.7 g (80%).

Das Verfahren kann wie folgt vereinfacht werden: 2.8 g (10.0 mmol) Ph<sub>3</sub>CCl, 2.6 g (10.0 mmol) Ph<sub>2</sub>CICCCMe<sub>3</sub> und 0.10 g (14.4 mmol) Li-Pulver werden eingewogen und mit 20 ml THF versetzt. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemp. 12 h gerührt und anschließend wie oben beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 3.4 g (73%). Spektroskopische und physikalische Eigenschaften der so dargestellten Substanz stimmen mit denen der aus **2** und **4** erhaltenen Verbindung **6** überein. Auch das Isomerisierungsprodukt nach Behandlung mit HCl-gesättigtem Benzol ist mit dem auf anderem Wege dargestellten **8** identisch.

3-(4-Biphenyldiphenylmethyl)-6-(*tert*-butylphenylmethylen)-1,4-cyclohexadien (**16**): Man verfährt analog zur Darstellung von **6**. — Herstellung der Ph<sub>2</sub>BiphC<sup>-</sup>-Lösung: 2.9 g (8.2 mmol) Ph<sub>2</sub>ClCBiph<sup>13)</sup>, 3.0 g (47.2 mmol) Cu-Pulver in 20 ml Benzol, 1 h Rückfluß. 6.0 ml dieser Radikallösung werden zu 1.1 g (2.5 mmol) **2** in 4 ml Benzol gegeben. Das Lösungsmittel wird bei 40°C/190 Torr abdestilliert und der Rückstand in wenig Hexan aufgenommen. Nach Zugabe von MeOH kristallisiert **16**. Ausb. 2.3 g (86%), Schmp. 156°C (aus Hexan/MeOH). — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 0.95 (s; 9H, CMe<sub>3</sub>), 4.80–4.98 (m; 1H, H<sub>aliph.</sub>), 5.40–6.90 (m; 4H, H<sub>olef</sub>), 7.00–7.65 (m; 24H, H<sub>ar</sub>).

1-(4-Biphenyldiphenylmethyl)-4-(triphenylmethyl)benzol (**17**): Die Lösung von 1.0 g (1.8 mmol) **16** in 5 ml HCl-gesättigtem Benzol wird 3 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Ab-

destillieren des Lösungsmittels verbleibt ein Öl, das nach Aufkochen mit MeOH kristallisiert. Ausb. 0.70 g (70%), Schmp. 221 °C (aus MeOH). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.00$  (s; 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 3.62 (s; 1H,  $\text{H}_{\text{aliph}}$ ), 6.95–7.60 (m; 28H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ).

Umsetzung von 1 mit  $\text{Ph}_3\text{CCl}$ : Die Lösung von 0.10 g (0.22 mmol) 2 und 0.12 g (0.44 mmol)  $\text{Ph}_3\text{CCl}$  in 1 ml  $\text{CCl}_4$  wird auf 64 °C erhitzt. Bereits nach wenigen min tritt die intensive Farbe des Tritylradikals auf. Nach 25 min ist die Umsetzung vollständig. Ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung zeigt nur Signale von 4 und  $\text{Ph}_2\text{ClCCMe}_3$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.30$  (s; 9H,  $\text{CMe}_3$ )  $\text{Ph}_2\text{ClCCMe}_3$ ; 4.93 (m; 1H,  $\text{H}_{\text{aliph}}$ ), 5.70–6.55 (m; 4H,  $\text{H}_{\text{olef}}$ ) sowie  $\text{H}_{\text{ar}}$  beider Substanzen 6.57–7.80.

#### CAS-Registry-Nummern

1: 51974-45-9 / 2: 88078-71-1 / 3: 2216-49-1 / 4: 18909-18-7 / 6: 101055-99-6 / 8: 101056-00-2 / 9: 101056-02-4 / 10: 101056-03-5 / 12: 101056-01-3 / 13: 86943-06-8 / 14: 3416-63-5 / 16: 101056-04-6 / 17: 101056-05-7 /  $\text{Ph}_3\text{CCl}$ : 76-83-5 /  $\text{PhC}(\text{O})\text{CMe}_3$ : 938-16-9 /  $\text{Ph}_2(\text{Me}_3\text{C})\text{CCl}$ : 1657-59-6 /  $\text{Ph}_2\text{ClCBiph}$ : 6321-79-5 /  $\text{Ph}_2\text{BiphC}^{\cdot}$ : 7261-23-6 /  $\text{Ph}_3\text{C-p-C}_6\text{H}_4\text{Br}$ : 68494-29-1

- <sup>1)</sup> XIV. Mitteil.: W. P. Neumann, W. Uzick und A. K. Zarkadis, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- <sup>2)</sup> R. Stapel, Diplomarbeit, Universität Dortmund 1983.
- <sup>3)</sup> A. K. Zarkadis, W. P. Neumann, R. Marx und W. Uzick, Chem. Ber. **118**, 450 (1985).
- <sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> T. Fujita, C. Takayama und M. Nakajima, J. Org. Chem. **38**, 5239 (1973). – <sup>4b)</sup> H.-D. Beckhaus, J. Schaezter und C. Rüchardt, Tetrahedron Lett. **24**, 3307 (1983).
- <sup>5)</sup> Wir fanden<sup>3)</sup> für 1 aus dem ESR-Spektrum  $a_{\text{ortho}}^{\text{H}} = 2.7$ ,  $a_{\text{meta}}^{\text{H}} = 1.1$  und  $a_{\text{para}}^{\text{H}} = 2.8$  G, während für  $\text{Ph}_2\text{HC}^{\cdot}$  jeweils 3.7, 3.5 und 4.2 G gefunden wurde<sup>6)</sup>.
- <sup>6)</sup> A. R. Bassindale, A. J. Bowles, A. Hudson, R. A. Jackson, K. Schreiner und A. Berndt, Tetrahedron Lett. **1973**, 3185.
- <sup>7)</sup> Die frühere Fehlergrenze<sup>3)</sup> konnte jetzt enger gefaßt werden.
- <sup>8)</sup> H. Hillgärtner, W. P. Neumann, W. Schulten und A. K. Zarkadis, J. Organomet. Chem. **201**, 197 (1980).
- <sup>9)</sup> H. Takeuchi, T. Nagai und N. Tokura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **44**, 753 (1971).
- <sup>10)</sup> K. J. Skinner, H. S. Hochster und J. M. McBride, J. Am. Chem. Soc. **96**, 4301 (1974); J. M. McBride, Tetrahedron **30**, 2009 (1974).
- <sup>11)</sup> J. Schmidlin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 423 (1908).
- <sup>12)</sup> M. Gomberg, J. Am. Chem. Soc. **52**, 2455 (1930).
- <sup>13)</sup> W. Schlenk, T. Weickel und A. Herzenstein, Liebigs Ann. Chem. **372**, 1 (1910).
- <sup>14)</sup> A. K. Zarkadis, W. P. Neumann und W. Uzick, Chem. Ber. **118**, 1183 (1985).
- <sup>15)</sup> P. Tombouliau, J. Org. Chem. **24**, 229 (1959).

[289/85]