

ENDOR-Untersuchungen zur *capto-dativen* Stabilisierung phenoxy-substituierter Triphenylmethylradikale

Ulrich Stewen¹⁾ und Manfred Lehnig*

Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Dortmund,
Otto-Hahn-Straße 6, D-4600 Dortmund 50

Eingegangen am 19. Mai 1989

Key Words: *Capto-dative* stabilisation of free radicals / Triphenylmethyl radicals / ENDOR measurements

Für *p*-disubstituierte Triphenylmethylradikale **1** mit R = OPh, R' = CF₃, CN, Ph ergeben sich aus den ENDOR-Daten Stabilisierungen von 0,6, 1,2 bzw. <0,2 kcal/mol gegenüber den bei Additivität der Substituenteneinflüsse zu erwartenden Werten, entsprechend dem *capto-dativen* Konzept. Dieses gilt generell für Radikale **1** mit R, R' = OPh, tBu, Ph, SMe, CPh, CF₃, CN. Radikale **1** mit R = OMe zeigen ein abweichendes Verhalten.

ENDOR Investigations on the *Capto-Dative* Stabilisation of Phenoxy-Substituted Triphenylmethyl Radicals

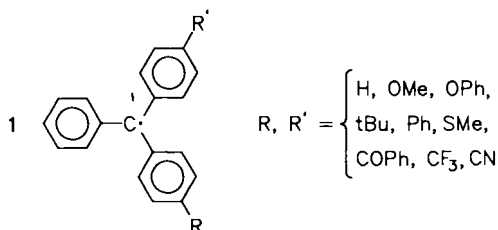
From the ENDOR data of *p*-disubstituted triphenylmethyl radicals **1** with R = OPh, R' = CF₃, CN, Ph it is concluded that the radicals are stabilized by 0.6, 1.2 and less than 0.2 kcal/mol when compared with the added influence of the substituents, in agreement with the *capto-dative* concept. This holds true for radicals **1** with R, R' = OPh, tBu, Ph, SMe, CPh, CF₃, CN. Radicals **1** with R = OMe show a different behavior.

Reaktionen, in deren Verlauf freie Radikale auftreten, werden in der Organischen Chemie mit zunehmendem Erfolg zur Synthese eingesetzt²⁾. Der Einfluß von Substituenten auf die Reaktivität und Stabilität freier Radikale ist dabei von besonderem Interesse³⁾. Seit langem ist bekannt, daß Radikale durch Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über mesomeriefähige Systeme stabilisiert werden. Erst in den letzten Jahren zeigte es sich, daß auch die Polarität von Substituenten die Stabilität von Radikalen maßgeblich beeinflusst³⁾. Insbesondere wird eine *capto-dative* Stabilisierung bei der Kombination von Substituenten mit Akzeptor- und Donatorwirkung, die über eine reine Additivität der Substituenteneffekte hinausgeht, eingehend und kontrovers diskutiert⁴⁾. Zur Prüfung dieses Konzeptes wurde die Dissoziationsenthalpie ΔH der Dimeren von *p*-mono- und -disubstituierten Triphenylmethylradikalen **1** untersucht⁵⁾. Wegen des großen Abstands der Substituenten vom Radikalzentrum ist zu erwarten, daß in diesen Systemen der sterische Einfluß der Substituenten auf die Radikalstruktur vernachlässigt werden kann. Es ergab sich generell eine Stabilisierung der Radikale **1** durch Substituenten. Innerhalb der Fehlergrenze von 1,5 kcal/mol wurde kein *capto-dativer* Effekt gefunden; ΔH wird im wesentlichen durch die Anzahl und weniger durch die Art der Substituenten bestimmt [ΔH (R = H, R' ≠ H) = 10,0–10,7 kcal/mol, ΔH (R, R' ≠ H) = 7,3–9,4 kcal/mol]. Die ebenfalls gemessenen freien Disso-

ziationsenthalpien stehen im Einklang mit diesen Resultaten⁵⁾.

Ein *capto-dativer* Effekt an freien Radikalen wurde bereits an einzelnen Beispielen mittels ESR- oder μ SR-Spektroskopie nachgewiesen^{6–8)}. Die ESR-Spektren von *p*-disubstituierten Radikalen **1** sind wegen ihres Linienreichtums allerdings nicht immer eindeutig interpretierbar. Deshalb wurde als Untersuchungsmethode die ENDOR-Technik eingesetzt⁹⁾. Mit dieser Technik beobachtet man für jede Gruppe äquivalenter Kerne zwei Signale und damit leicht zu deutende Spektren, auch bei Systemen mit zahlreichen koppelnden Kernen^{10,11)}. Mit dem Substituentenpaar OMe/CN konnte auf diese Weise ein *capto-dativer* Effekt von $1,3 \pm 0,2$ kcal/mol nachgewiesen werden⁹⁾. ENDOR-Untersuchungen an einer Reihe weiterer OMe-substituierter Radikale **1** ergaben, daß der Elektronendonator OMe auch mit den unpolaren Substituenten Ph und SMe und mit dem elektronenschiebenden Substituenten tBu eine zwar schwächere, aber deutliche Stabilisierung bewirkt⁵⁾. Die Kombination zweier OMe-Substituenten wirkt ebenfalls stabilisierend⁹⁾. Dies entspricht nicht dem *capto-dativen* Konzept. Um dessen Gültigkeit an Radikalen **1** weiter zu überprüfen, wird im folgenden als Elektronendonator der Substituent OPh eingesetzt. In Ergänzung zu den bereits untersuchten Radikalen **1** mit den Substituentenpaaren OPh/tBu, OPh/OPh und OPh/COPh werden ENDOR-Daten mit dem Elektronendonator OPh in Kombination mit der unpolaren Phenylgruppe und den Elektronenakzeptoren CF₃ und CN angegeben und mit den Daten der insgesamt 26 bislang vermessenen disubstituierten Radikalen **1** diskutiert.

In Tab. 1 sind die ENDOR-Daten der OPh-substituierten Radikale **1** zusammen mit den Daten des unsubstituierten und monosubstituierter Radikale **1** aufgeführt. Abb. 1 zeigt beispielhaft das ESR- und das ENDOR-Spektrum des Ra-



Tab. 1. ENDOR-Daten von Radikalen **1** in Toluol bei 200 K^{a)}

R/R'	a_p [mT]	a_o [mT]	a_m [mT]	a_R [mT]	$a_{p, \text{calcd.}} - a_p^b)$	$\delta(\text{SE})^c)$
H/H ¹²⁾	0.286	0.261	0.114			0
OPh/H ⁹⁾	0.284(2)	0.260	0.112	H: 0.005		0.17
tBu/H ⁹⁾	0.285(1)	0.260	0.114	H: 0.011		0.09
Ph/H ¹²⁾	0.272	0.248/0.272	0.110/0.121	H: 0.119/0.049		1.22
COPh/H ⁹⁾	0.260(1)	0.285/0.241	0.123/0.108			2.27
CF ₃ /H ⁹⁾	0.276(3)	0.254	0.113	F: 0.468		0.87
CN/H ⁹⁾	0.262(2)	0.238/0.286	0.106/0.116			2.10
OPh/OPh ⁹⁾	0.283(2)	0.262	0.110	H: 0.005	-0.001	0.26
OPh/tBu ⁵⁾	0.286(1)	0.258	0.112	H: 0.009	-0.003	0
OPh/Ph	0.271(2)	0.248/0.271	0.113	H: 0.004/0.018 0.048	-0.001	1.31
OPh/COPh ⁵⁾	0.240(1)	0.280/0.253 0.233	0.120/0.103	H: 0.003	+0.018	4.02
OPh/CF ₃	0.267(2)	0.252/0.267	0.110	F: 0.462	+0.007	1.66
OPh/CN	0.246(3)	0.233/0.286	0.101/0.121		+0.014	3.50

a) Aufspaltungsparameter in mT, 1 mT = 0.28024 MHz, Fehler der letzten Stelle in Klammern. Die Zuordnungen der Aufspaltungen zu den *o*-, *m*- und *p*-Protonen erfolgt aufgrund der Relationen der Aufspaltungsparameter im unsubstituierten Radikal und der Intensitätsverhältnisse der Signale. — ^{b)} $a_{p, \text{calcd.}}$ wurde berechnet gemäß $a_{p, \text{calcd.}} = a_p(\text{R}, \text{R}' = \text{H}) (1 - \Delta_R) (1 - \Delta_{R'})$ mit $\Delta_R = 1 - a_R/a_H^8)$. — ^{c)} Berechnet aus $\delta(\text{SE}) = 25 [1 - a_p(\text{R}, \text{R}')/a_p(\text{R}, \text{R}' = \text{H})]$ kcal/mol⁹⁾.

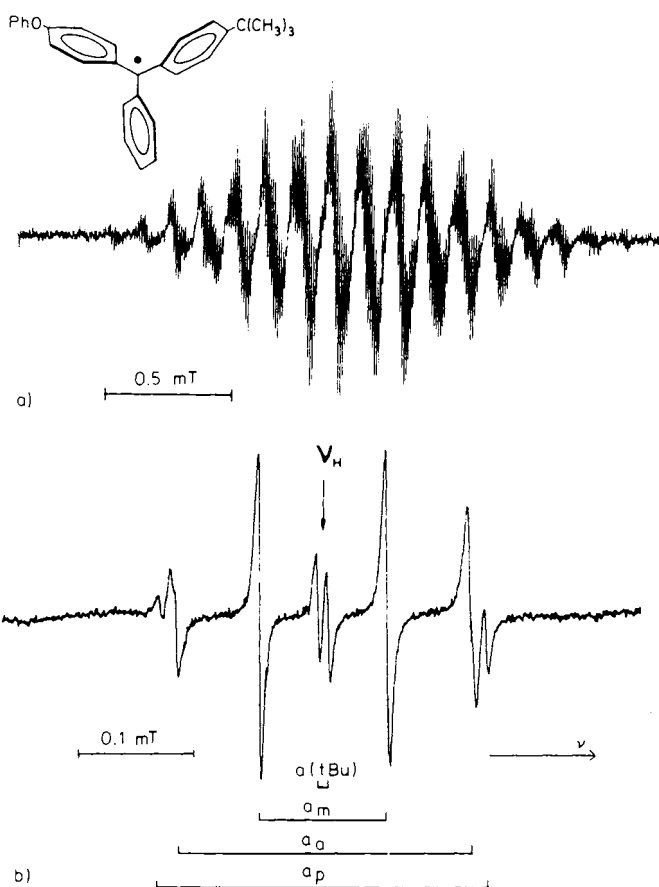


Abb. 1. (a) ESR- und (b) ENDOR-Spektrum des Radikals **1** mit R,R' = OPh, tBu bei 200 K in Toluol (MF-Leistung: 6.2 mW; RF-Leistung: 100 W; Mod.-Frequenz: 50 kHz)

Radikals **1** mit R,R' = tBu, OPh. Die Zuordnung der Signale erfolgt aufgrund der Relationen der Aufspaltungsparameter im unsubstituierten Radikal^{10,12)} ($a_p > a_o > a_m$) und der In-

tenzitätsverhältnisse, die zwar nicht exakt der Anzahl der koppelnden Protonen entsprechen, aber Hinweise darauf geben. Die *p*-Kopplungskonstante a_p des unsubstituierten Phenylrings in **1** dient als sensible Sonde zur Detektion von Spindichteänderungen am zentralen C-Atom. Sie kann bei allen untersuchten Radikalen eindeutig identifiziert werden. Die Werte von a_o und a_m haben im wesentlichen die gleichen Relationen zu a_p wie im unsubstituierten Radikal **1**. Daraus folgt, daß die Geometrie der Radikale durch die *p*-Substitution nicht beeinflusst wird. Da die den *o*- und den *m*-Protonen zugehörigen Signale nicht immer aufgelöst waren, wurde eine Zuordnung zu den unterschiedlich substituierten Ringen nicht vorgenommen. Deshalb werden sie nicht weiter diskutiert.

In der nächsten Spalte sind Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werten angegeben, die sich bei Additivität der Substituenteneinflüsse ergeben. Eine additive Wirkung der Substituenteneinflüsse von OPh ist mit den Zweitsubstituenten Ph, tBu und mit OPh selbst zu beobachten, ein mehr als additiver Einfluß mit CF₃ und CN. Dies entspricht dem *capto-dativen* Konzept. In der letzten Spalte sind Stabilisierungsenergien $\delta(\text{SE})$ der Radikale **1** angegeben, die mit den a_p -Werten erhalten wurden⁹⁾. Die durch die Zweitsubstitution bewirkte *capto-dative* Stabilisierung beträgt 0.6 kcal/mol für OPh/CF₃ und 1.2 kcal/mol für OPh/CN.

Die Resultate lassen eine schlüssige Interpretation der ENDOR-Daten sämtlicher 26 disubstituierter Radikale **1** zu. Zur quantitativen Beschreibung des Substituenteneinflusses sind in Tab. 2 normierte Wechselwirkungsparameter $\Delta_{RR'}$ angegeben⁸⁾, die eine Erweiterung der von Fischer eingeführten Substituentenparameter Δ_R ¹³⁾ darstellen: $a_p(\text{R}, \text{R}')/a_p(\text{R}, \text{R}' = \text{H}) = (1 - \Delta_R) (1 - \Delta_{R'}) (1 - \Delta_{RR'})$. Ein positiver Wert von $\Delta_{RR'}$ entspricht einer mehr als additiven, also einer *capto-dativen*, ein negativer Wert einer weniger als additiven Wirkung der Zweitsubstitution.

Tab. 2. Wechselwirkungsparameter $\Delta_{RR'} \times 100^{a)}$

	OPh	OMe	tBu	Ph	SMe	COPh	CF ₃	CN
OPh	-0.35		-1.06	-0.33		+7.04	+2.58	+5.45
OMe		+2.72	+1.36	+2.75	+3.46		+3.80	+5.74
tBu	-1.06	+1.36	-1.41	-0.72	-0.72		+0.74	+0.41
Ph	-0.33	+2.75	-0.72	-0.51	-0.53		-0.58	+0.07
SMe		+3.46	-0.72	-0.53	-0.16		-0.21	
COPh	+7.04					-4.08		
CF ₃	+2.58	+3.80	+0.74	-0.58	-0.21		-1.37	
CN	+5.45	+5.74	+0.41	+0.07				-9.99

^{a)} Berechnet aus $a_p(R,R')/a_p(R,R'=H) = (1 - \Delta_R)(1 - \Delta_{R'}) (1 - \Delta_{RR'})^{8)}$.

Die Elektronenakzeptoren CN, CF₃ und COPh zeigen in Kombination mit den Elektronendonatoren OPh und tBu einen mehr als additiven, beide Substituentengruppen bei Doppelsubstitution einen additiven oder weniger als additiven Effekt. Die unpolaren Substituenten Ph und SMe wirken rein additiv. Bemerkenswert ist dabei, daß der Substituent SMe, der häufig als Elektronendonator beschrieben wird, bei den Radikalen **1** keinen *capto-dativen* Effekt bewirkt. Die häufig als Elektronendonator beschriebene OMe-Gruppe ist hier offenbar ein Sonderfall, da sie mit allen untersuchten Zweitsubstituenten einen mehr als additiven Effekt zeigt. Ein Vergleich der $\Delta_{RR'}$ -Werte des OMe/CN-substituierten Radikals und der OMe/Ph- und OMe/SMe-substituierten Radikale ergibt, daß nur die Hälfte des am OMe/CN-substituierten Radikals **1** beobachteten *capto-dativen* Effektes reell ist; die andere Hälfte ist auf Besonderheiten des OMe-Substituenten zurückzuführen. Das einfach OMe-substituierte Radikal **1** hat für a_p mit 0.293 mT einen deutlich höheren Wert als das unsubstituierte Radikal (0.286 mT). Dies würde eine Destabilisierung von **1** durch OMe bedeuten, was den ΔH -Werten der Dimeren und auch ESR-Resultaten an OMe-substituierten Benzylradikalen widerspricht^{6,14)}. Hier sind offenbar spezielle Einflüsse wirksam, vielleicht Änderungen der Geometrie des Triphenylmethylradikals bei Einführung einer OMe-Gruppe als *p*-Substituent¹⁵⁾.

Mit einer empfindlichen Methode, wie der ENDOR-Spektroskopie, läßt sich eine zwar kleine, aber signifikante *capto-dative* Stabilisierung der Radikale **1** nachweisen. Sie ist kleiner als die Meßgenauigkeit der Dissoziationsenthalpien ΔH der Dimeren und hat deshalb keinen erkennbaren Einfluß auf die ΔH -Werte. Die Stabilität der Radikale bestimmt das Dissoziationsgleichgewicht mit den Dimeren nicht maßgeblich. Die Stabilität der Dimeren wird im wesentlichen durch die Anzahl der Substituenten bestimmt. *Capto-dative* Effekte sind nur dann von Bedeutung, wenn die kinetischen und thermodynamischen Daten überwiegend durch die Stabilität der intermediär auftretenden Radikale bestimmt werden^{3,16-19)} und andere Faktoren von untergeordneter Bedeutung sind.

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. W. P. Neumann für Diskussionen, der Firma Bruker Analytische Meßtechnik GmbH,

Rheinstetten, für ENDOR-Meßmöglichkeiten und dem Fonds der Chemischen Industrie für Unterstützung.

Experimenteller Teil

Bezüglich der Arbeiten mit den luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen vgl. Lit.^{5,9)} und dort zitierte Literatur. — ESR: E-109 E, Varian. — ENDOR: ER 220 D mit Resonator EN 80 1, Bruker. — IR: Spektrometer 457, Perkin-Elmer. — NMR: TMS als interner Standard, Spektrometer EM 360 A (¹H-NMR), Varian AM 300 (¹³C-NMR), Bruker. — CH-Bestimmung: Mod. 1106 (Carlo-Erba).

Bis-4-substituierte Tritylradikale 1: Für die ENDOR-Messungen werden 0.5 mmol des entsprechenden Tritylchlorids in 5 ml Toluol gelöst und mit 0.3 g (4.7 mmol) Cu-Pulver 2 h im Dunkeln bei 70 °C intensiv gerührt. Nach Sedimentation des Cu und des CuCl₂ wird die klare, intensiv farbige Radikal-Dimerlösung in Duranglas-Probieröhrchen übergeführt, abgeschmolzen und bei 200 K vermessen.

(4-Biphenyl)(4-phenoxyphenyl)phenylmethanol: Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 12.95 g (50 mmol) 4-Brom-phenylbenzol in 100 ml Et₂O werden 50 ml *n*-BuLi in Hexan (1.12 M, 44.6 ml) getropft. Zu der Lösung des 4-Biphenyl-Lithiums²⁰⁾ wird innerhalb von 40 min 13.7 g (50 mmol) Phenoxybenzophenon in 130 ml Et₂O gegeben und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird mit Eis/Wasser hydrolysiert, die wäßrige Phase zweimal mit je 150 ml Et₂O extrahiert und die organische Phase mit gesättigter, wäßriger NaHSO₃ bzw. NaHCO₃-Lösung (jeweils 2 × 80 ml) und 50 ml kaltem Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit MgSO₄ und Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein schwach gelber, hochviskoser Rückstand, der ohne weitere Aufarbeitung zum Chlorid umgesetzt wird. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3540 \text{ cm}^{-1}$ (OH).

(4-Biphenyl)chlor(4-phenoxyphenyl)phenylmethan: 8.3 g (19 mmol) des Carbinols in Benzol (ca. 1 M) werden bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von ca. 30 min mit 3.8 ml (50 mmol) Thionylchlorid versetzt und 24 h gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile, Abfiltrieren der Verunreinigungen und Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt ein hellgelber Rückstand, der bei 4 °C nach einigen Tagen kristallisiert; Schmp. 55 °C. — ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 6.75-7.60$ (m, 18 H, H_{ar}).

C₃₁H₂₃ClO (446.98) Ber. C 83.49 H 5.20 Gef. C 82.80 H 5.65

(4-Phenoxyphenyl)phenyl(4-trifluormethylphenyl)methanol: Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 14.0 ml (100 mmol) 4-Brombenzotrifluorid in 150 ml Et₂O werden 100 ml *n*-BuLi in *n*-Hexan (1.19 M, 84.6 ml) so zugetropft, daß die Innentemperatur nicht über 5 °C steigt. Zu der Lösung des 4-Trifluormethylphenyl-Lithiums²¹⁾ wird bei 0 °C innerhalb von 30 min 27.5 g (100 mmol) 4-Phenoxybenzophenon in 200 ml Et₂O gegeben und über Nacht bei Rückflußtemperatur erhitzt. Danach wird mit Eis/Wasser hydrolysiert, die wäßrige Phase zweimal mit je 100 ml Et₂O extrahiert, und die vereinigte organische Phase mit gesättigter, wäßriger NaHSO₃ bzw. NaHCO₃-Lösung (jeweils 2 × 80 ml) und 50 ml kaltem Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit MgSO₄, Abziehen des Lösungsmittels und fraktionierender Kugelrohrdestillation (200 °C/0.1 Torr) verbleibt eine leicht gelbe Flüssigkeit, die nach wenigen Stunden bei 4 °C kristallisiert; Schmp. 35–36 °C. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3510 \text{ cm}^{-1}$ (OH). — ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 2.93$ (s, 1H, OH), 6.60–7.85 (m, 18 H, H_{ar}).

Chlor(4-phenoxyphenyl)(4-trifluormethylphenyl)phenylmethan: Zu einer Lösung von 10 g des Carbinols (25 mmol) in Benzol (ca. 1 M) werden bei Raumtemperatur innerhalb von 30 min 4 ml (50 mmol) SOCl₂ gegeben. Nach 24 h Rühren, Abziehen der flüchtigen

Bestandteile und fraktionierender Kugelrohrdestillation (170°C/0.01 Torr) verbleibt eine hochviskose Flüssigkeit, die direkt für die ENDOR-Experimente eingesetzt wird; Ausb. 7.5 g (68%). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.70–7.70 (m, 18H, H_{ar}).

C₂₆H₁₈ClF₃O (438.88) Ber. C 71.16 H 4.13
Gef. C 70.35 H 4.35

(4-Cyanphenyl)(4-phenoxyphenyl)phenylmethanol: Bei –100°C werden zu 8.0 g (44 mmol) 4-Brombenzonnitril in 150 ml THF und 50 ml *n*-Hexan 44 mmol *n*-BuLi in *n*-Hexan so hinzugefügt, daß –92°C nicht erreicht werden²¹. Nach 15 min bei –100°C werden 12.0 g (44 mmol) 4-Phenoxybenzophenon in 50 ml THF innerhalb von 30 min zugegeben. Das Gemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, mit Eis/Wasser hydrolysiert, zweimal mit je 80 ml Et₂O extrahiert und die vereinigte organische Phase mit gesättigter NaHSO₃- bzw. NaHCO₃-Lösung und wenig kaltem Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit MgSO₄ und Abziehen des Lösungsmittels wird der hochviskose Rückstand ohne weitere Aufarbeitung zum Chlorid umgesetzt. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3510 cm⁻¹ (OH).

Chlor(4-cyanphenyl)(4-phenoxyphenyl)phenylmethan: Das Carbinol wird in 10 ml Benzol gelöst und bei 20°C mit 20 ml SOCl₂ versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf 80°C erhitzt und bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt. Danach werden die flüchtigen Bestandteile bei 0.005 Torr abdestilliert, und der feste Rückstand wird aus Petrolether (Siedebereich 30–60°C) umkristallisiert; Ausb. 10.1 g (58%), Schmp. 85–86°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2245 cm⁻¹ (CN). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 79.97 (Ar₂PhCCl).

C₂₆H₁₈ClNO (395.89) Ber. C 78.88 H 4.58 N 3.54
Gef. C 78.95 H 4.65 N 3.55

CAS-Registry-Nummern

1 (R = R' = OPh): 102342-95-0 / 1 (R = OPh, R' = tBu): 121443-04-7 / 1 (R = OPh, R' = Ph): 121653-54-1 / 1 (R = OPh, R' = C₆H₅): 121443-10-5 / 1 (R = OPh, R' = CF₃): 121653-55-2 / 1 (R = OPh, R' = CN): 121653-56-3 / 1 (R = R' = OMe): 86558-86-3 / 1 (R = OMe, R' = tBu): 121443-02-5 / 1 (R = OMe, R' = Ph): 28550-93-8 / 1 (R = OMe, R' = SMe): 121443-11-6 / 1 (R = OMe, R' = CF₃): 121443-06-9 / 1 (R = OMe, R' = CN): 102342-98-3 / 1 (R = R' = tBu): 102342-89-2 / 1 (R = tBu, R' = Ph): 121443-03-6 / 1 (R = tBu, R' = SMe): 121443-05-8 / 1 (R = tBu, R' = CF₃): 102342-96-1 / 1 (R = tBu, R' = CN): 102342-97-2 / 1 (R = R' = Ph): 20694-33-1 / 1 (R = Ph, R' = SMe): 121443-12-7 / 1 (R = Ph, R' = CF₃): 121443-07-0 / 1 (R = Ph, R' = CN): 121443-09-2 / 1 (R = R' = SMe): 121443-01-4 / 1 (R = SMe, R' = CF₃): 121443-08-1 / 1 (R = R' = C₆H₅): 102342-92-7 / 1 (R = R' = CF₃): 102342-90-5 / 1 (R = R' = CN): 102342-91-6 / 4-Biphenyl-Lithium: 1201-71-4 / Phenoxybenzophenon: 6317-73-3 / (4-Biphenyl)(4-phenoxyphenyl)phenylmethanol: 121653-

57-4 / (4-Biphenyl)chlor(4-phenoxyphenyl)phenylmethan: 121653-58-5 / 4-Trifluormethylphenyl-Lithium: 2786-01-8 / (4-Phenoxyphenyl)phenyl(4-trifluormethylphenyl)phenylmethanol: 121653-59-6 / Chlor(4-phenoxyphenyl)(4-trifluormethylphenyl)phenylmethan: 121653-60-9 / (4-Cyanphenyl)(4-phenoxyphenyl)phenylmethanol: 121653-61-0 / 4-Brombenzonnitril: 623-00-7 / Chlor(4-cyanphenyl)(4-phenoxyphenyl)phenylmethan: 121653-62-1

- ¹ U. Stewen, *Dissertation*, Universität Dortmund, 1989.
- ² B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon—Carbon Bonds*, Pergamon Press, Oxford, 1986.
- ³ H. G. Viehe, R. Merényi, Z. Janousek (Hrsg.), *Substituent Effects in Radical Chemistry*, NATO ASI Ser. C, vol. 189, Reidel, Dordrecht, 1986.
- ⁴ H. G. Viehe, R. Merényi, Z. Janousek, *Pure Appl. Chem.* **60** (1988) 1635; H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi, L. Stella, *Acc. Chem. Res.* **18** (1985) 148; H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella, Z. Janousek, *Angew. Chem.* **91** (1979) 982; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 917.
- ⁵ W. P. Neumann, W. Uzick, A. K. Zarkadis, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3762; A. K. Zarkadis, W. P. Neumann, W. Uzick, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1183; W. P. Neumann, A. Penenory, U. Stewen, M. Lehnig, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5845.
- ⁶ H.-G. Korth, P. Lommes, R. Sustmann, L. Sylvander, L. Stella, *New J. Chem.* **11** (1987) 365; H.-G. Korth, P. Lommes, R. Sustmann, L. Sylvander, L. Stella in *Lit.*²¹, S. 167; L. Sylvander, L. Stella, H.-G. Korth, R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 749.
- ⁷ I. MacInnes, J. C. Walton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, 1077; J. C. Walton, *Rev. Chem. Intermed.* **5** (1985) 249.
- ⁸ Ch. J. Rhodes, E. Roduner, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 1437.
- ⁹ M. Lehnig, U. Stewen, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 63.
- ¹⁰ J. Hyde, *Chem. Phys.* **43** (1965) 1806.
- ¹¹ H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1988; J. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 173.
- ¹² A. H. Maki, R. D. Allendoerfer, J. C. Danner, R. T. Keys, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 4225.
- ¹³ H. Fischer, *Z. Naturforsch., Teil A*, **19** (1964) 866; ebenda **20** (1965) 428.
- ¹⁴ J. M. Dust, D. R. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1221.
- ¹⁵ K. Ishizu, K. Mukai, A. Shibayama, K. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50** (1977) 2269.
- ¹⁶ W. J. Leigh, D. R. Arnold, *Can. J. Chem.* **59** (1981) 609.
- ¹⁷ X. Creary, M. E. Mehrsheikh-Mohammadi, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 2664.
- ¹⁸ S.-U. Park, S.-K. Chung, M. Newcomb, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 240.
- ¹⁹ O. Ito, Y. Arito, M. Matsuda, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1988**, 869.
- ²⁰ H. Gilman, G. C. Gainer, *J. Am. Chem. Soc.* **69** (1947) 877; H. Gilman, G. E. Dunn, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 5077.
- ²¹ R. G. Jones, H. Gilman, *Org. React.* **6** (1951) 339.

[159/89]