

Struktur und Reaktivität des α,p -Dimers aus 2,2-Dimethyl-1-(1-naphthyl)propyl-Radikalen¹⁾

Anuschirwan Peyman^a, Karl Peters^b, Hans Georg von Schnering^b und Christoph Rüchardt^{*a}

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Freiburg^a,
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 28. Februar 1990

Key Words: α,p -Dimer / Radical, 2,2-dimethyl-1-(1-naphthyl)propyl / Calculations, MMPI / Stability, thermal

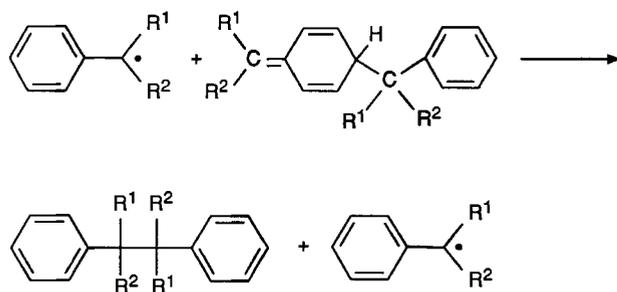
Structure and Reactivity of the α,p -Dimer from 2,2-Dimethyl-1-(1-naphthyl)propyl Radicals¹⁾

The title compound **2** formed by recombination of two 2,2-dimethyl-1-(1-naphthyl)propyl radicals **1**, is the first isolated α,p -dimer from secondary benzyl radicals. **2** is obtained in crystalline form, its structure is determined by X-ray analysis and

compared with the results obtained by MMPI calculations. **2** exhibits unusual reactivity in the presence of acid. Its thermal stability is much higher than that experienced with comparable α,p -dimers of tertiary benzyl radicals.

Seit der Aufklärung der α,p -Dimerenstruktur des Koppelungsprodukts von Triphenylmethyl-Radikalen^{2,3)} erfährt die Frage der Regioselektivität der Dimerisation ambidenter Radikale gesteigertes Interesse⁴⁻⁷⁾. Die Isolierung reiner kristalliner α,p -Dimerer ist bisher nur in wenigen Fällen gelungen³⁾, häufig treten sie nur als unbeständige Primärprodukte α -phenylsubstituierter Alkyl-Radikale auf, die im Zuge einer radikalischen Kettenreaktion in α,α -Dimere übergehen^{6,8)}.

Schema 1. Umwandlung von α,p -Dimeren in α,α -Dimere durch radikalische Kettenreaktion



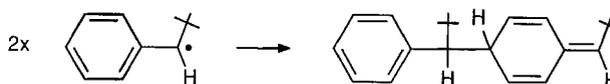
Ihre Struktur enthält ein „*exo*-Methylencyclohexadien-System“. Rechnungen⁹⁾ zeigen, daß das Potential zur Verdrillung des Cyclohexadienrings sehr flach ist. Die Struktur der α,p -Dimeren sollte daher stark von der Natur der Reste R^1 und R^2 abhängen.

Das älteste bekannte α,p -Dimere ist das „Gomberg-Dimere“ des Triphenylmethyl-Radikals^{2,3,10)}. In jüngerer Zeit wurden α,p -Dimere von tertiären Benzyl-Radikalen^{4,7,11)} sowie von Benzhydryl-Radikalen^{5,12)} beschrieben. Dagegen wurden α,p -Dimere sekundärer Benzyl-Radikale unseres Wissens bisher noch nicht isoliert.

Im Rahmen unserer Arbeiten über thermolabile Kohlenwasserstoffe^{13,14)} und die Selektivität der Dimerisierung

sekundärer Benzyl-Radikale¹⁵⁻¹⁷⁾ interessierten wir uns auch für die Bildung und das Verhalten des α,p -Dimers aus 1-Phenylneopentyl-Radikalen (Schema 2).

Schema 2. α,p -Dimeres aus 1-Phenylneopentyl-Radikalen



Zwar erhielten wir Hinweise auf die intermediäre Bildung des α,p -Dimers, doch konnte dieses nie isoliert werden. Es bot sich daher an, diese „Zwischenstufen“ durch Strukturvariation zu stabilisieren. Wir konnten dieses Ziel durch Ersatz des Phenyl- durch einen 1-Naphthylrest erreichen. Die Struktur dieses α,p -Dimers **2**¹⁸⁾, seine Empfindlichkeit gegenüber Säure sowie seine thermische Stabilität wurden studiert.

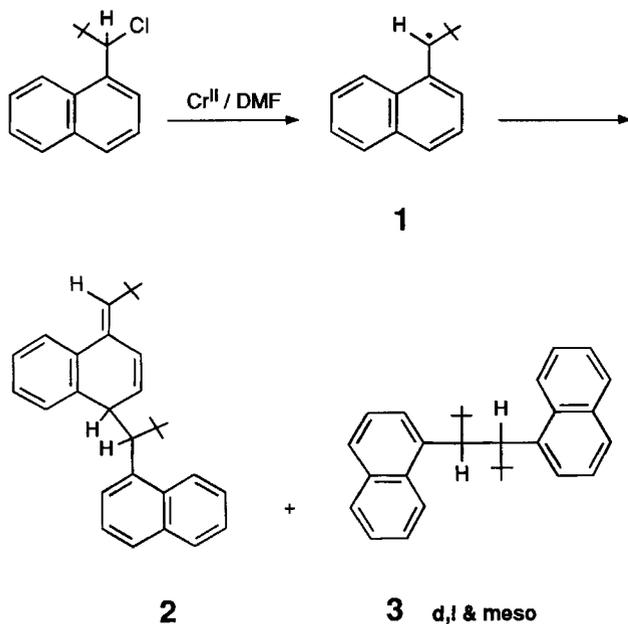
Bildung und Struktur des Dimers **2**

Das α,p -Dimere **2** des 2,2-Dimethyl-1-(1-naphthyl)propyl-Radikals **1** wurde bei der Umsetzung von 2,2-Dimethyl-1-(1-naphthyl)propylchlorid mit Cr^{II} als Hauptprodukt (21%) erhalten. Nebenprodukte waren die diastereomeren *meso*- und *DL*-konfigurierten α,α -Dimere **3**¹⁸⁾ mit 1.5 bzw. 8% Ausbeute.

Bei **2** ist eine der endocyclischen Doppelbindungen des α,p -Dimers Teil eines Phenylrings. Dieses Strukturelement sollte daher als „*exo*-Methylencyclohexadienoid“ bezeichnet werden. Die Struktur von **2** wurde experimentell durch eine Kristallstrukturanalyse und rechnerisch durch Kraftfeldrechnungen bestimmt. Die Ergebnisse der beiden Methoden werden im folgenden verglichen.

Mit dem MMPI-Kraftfeld von Allinger¹⁹⁻²²⁾ wurde die Vorzugskonformation von **2** berechnet. Als Anhaltspunkt

Schema 3. Bildung von 2



für die Geometrieoptimierung diente dabei die aus der Kristallstrukturanalyse erhaltene Struktur (Abb. 1).

Als besonderes Strukturmerkmal zeigt die Kristallstrukturanalyse, daß zwar die C-Atome 14 und 21 in der Ebene des Benzolrings I liegen, die olefinischen C-Atome 22 und 23 aber 73.2 bzw. 74.1 pm aus dieser Ebene ausgelenkt sind. Der Winkel zwischen Ebene I (C14–C15–C16–C17–C18–C19–C20–C21) und Ebene II (C21–C22–C23–C14) beträgt 144.7°. In der mit MMPI berechneten Struktur beträgt er in guter Übereinstimmung 146.7°. Zur Verdeutlichung gibt Abb. 2 die Newman-Projektion entlang der fiktiven Bindung C14...C21 wieder, die Winkel sind mit

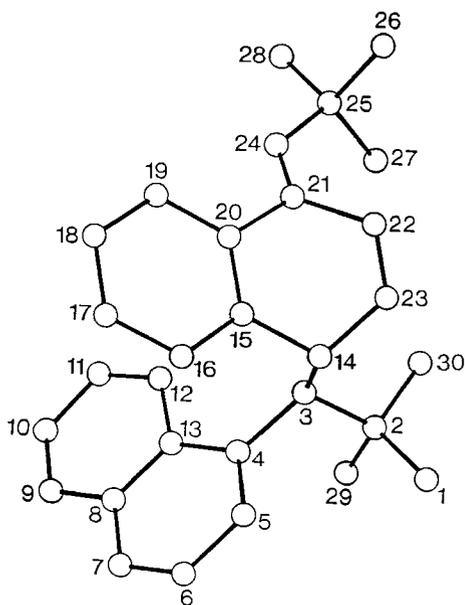


Abb. 1. Stereoprojektion von 2 anhand der aus der Kristallstrukturanalyse gewonnenen Koordinaten

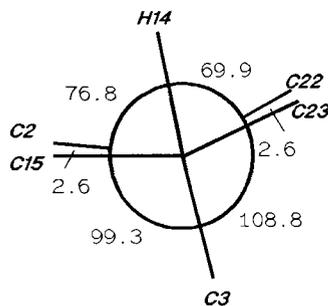


Abb. 2. Newman-Projektion entlang der fiktiven Bindung C14–C21 aus der MMPI-Rechnung

MMPI berechnet. Auch C-Atom 24 befindet sich nicht in der Ebene des Benzolrings. Nach der Strukturanalyse beträgt der Torsionswinkel C19–C20–C21–C24 –30°.

Das *exo*-Methylencyclohexadien-System hat hier also eine andere Struktur als dasjenige des Gomberg-Dimeren, bei dem dieser Ring vollkommen planar ist³⁾. Das diese Verzerrung beschreibende Potential ist sehr flach⁹⁾, daher bedarf es nur geringer Kräfte, um eine solche Strukturänderung hervorzurufen. Das Auftreten der beschriebenen Verzerrung sollte deshalb nicht überinterpretiert werden.

Die Newman-Projektionen entlang C3–C14 und C3–C4 verdeutlichen die Stellung der beiden Ringsysteme gegeneinander. Die Winkel sind berechnet, in Klammern sind die sich nur geringfügig unterscheidenden Werte der Kristallstrukturanalyse angegeben (Abb. 3).

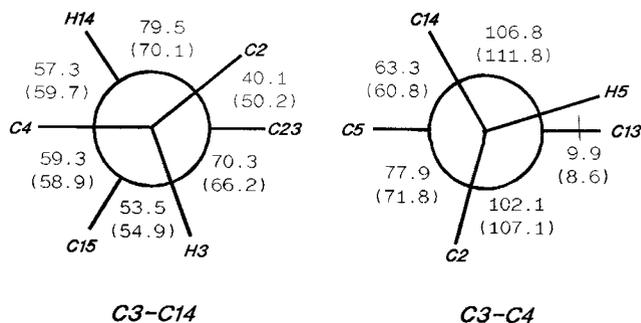


Abb. 3. Newman-Projektionen entlang der Bindungen C3–C14 und C3–C4. Die Winkel sind mit MMPI berechnet, in Klammern sind die aus der Kristallstrukturanalyse erhaltenen Torsionswinkel angegeben

In Tab. 1 finden sich ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel von 2. Die Übereinstimmung von Experiment und Rechnung für die Torsionswinkel ist ausgezeichnet, während Bindungslängen und -winkel mit dem MMPI-Programm nicht gut berechnet werden. Bei den Bindungslängen könnte dies an einer zu kleinen Standardbindungslänge R_0 im MMPI-Programm liegen.

Empfindlichkeit von 2 gegen Säure

Eine für α,p -Dimere und α,o -Dimere typische Reaktion ist die Aromatisierung unter Säurekatalyse^{2b,5,7,12)}. Nach Versetzen einer Lösung von 2 in $CDCl_3$ mit Trifluoressigsäure

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel von **2** aus Kristallstrukturanalyse und MMPI-Rechnung

	KSA ^{a)}	MMPI
<u>Bindungslängen</u>		
C3-C14	158.2	154.4
C2-C3	158.7	155.6
<u>Bindungswinkel</u>		
C2-C3-C14	117.4	122.6
<u>Torsionswinkel</u>		
C15-C20-C21-C22	-27.7	-26.2
C20-C21-C22-C23	28.7	26.7
C21-C22-C23-C14	4.2	5.5
C22-C23-C14-C15	35.4	35.2
C23-C14-C15-C20	-34.7	-34.5
C14-C15-C20-C21	-4.6	-5.2

^{a)} Kristallstrukturanalyse.

werden jedoch insgesamt drei Produkte nachgewiesen. Vermutlich entsteht zunächst ein resonanzstabilisiertes Kation **4**, das zu zwei Reaktionen befähigt ist: Erstens zur eben erwähnten Aromatisierung, einer Semibenzol-Benzol-Umlagerung, bei der **5**¹⁸⁾ entsteht (Weg a in Schema 4) und zweitens zur Fragmentierung, einer Aromatisierung zum Monomer **6** unter Abspaltung einer Molekülhälfte als Kation, welches mit dem CF_3CO_2^- -Ion zum Ester **7** rekombiniert (Weg b in Schema 4). Solche Fragmentierungen wurden schon von Schaezter am α, p -Dimeren des Diphenylisopropylmethyl-Radikals beobachtet^{5,12)}. Allerdings reagierte die kationisch abgespaltene Molekülhälfte dort unter Protonen-Abspaltung zum Olefin.

Die Selektivität Aromatisierung/Fragmentierung hängt stark von der zugegebenen Menge an Trifluoressigsäure ab. Bei Zugabe von Spuren der Säure (nur $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ -Dampf) verlaufen beide Reaktionen etwa gleich schnell, bei erhöhter Säurekonzentration (5% Trifluoressigsäure) überwiegt die Rearomatisierung. Vermutlich wirkt überschüssige Trifluoressigsäure als zusätzlicher Protonenakzeptor.

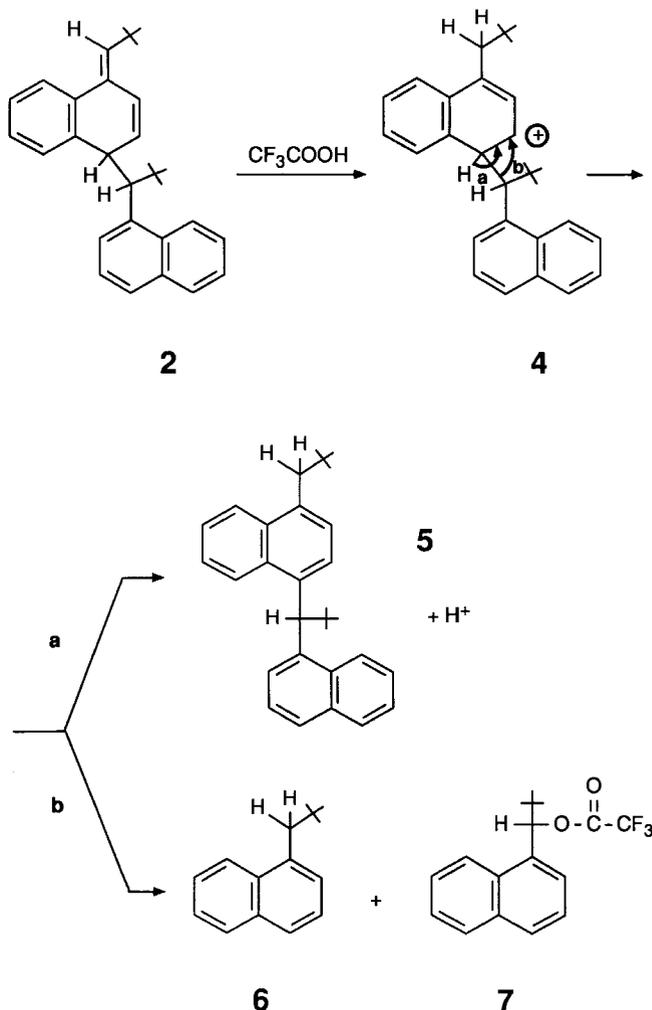
Thermische Stabilität von 2

Die thermische Stabilität von **2** wurde kinetisch mit der DSC-Methode²³⁾ bestimmt. Insgesamt wurden vier unabhängige Einzelmessungen in 9,10-Dihydroanthracen als Radikalfänger durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Unseres Wissens ist dies die erste Bestimmung der thermischen Stabilität eines α, p -Dimeren aus sekundären Radikalen. Ein Vergleich mit tertiären benzyllischen α, p -Dimeren^{4,7,25)} zeigt, daß diese erheblich labiler sind, wie in Tab. 3 aufgeführt ist.

Dies gilt auch für den Vergleich mit dem „Gomberg-Dimer“, dessen Aktivierungsenergie des Zerfalls 19 kcal/mol beträgt²⁵⁾.

Schema 4. Reaktionen von **2** unter sauren Bedingungen



Tab. 2. Aktivierungsparameter des thermischen Zerfalls von **2** aus vier Einzelmessungen mit DSC²³⁾

ΔH^\ddagger [kcal/mol]	ΔS^\ddagger [eu]	ΔG_{150}^\ddagger [kcal/mol]	$T_{\text{HWZ}}^{\text{a)}$ [°C]	$F_{\text{(r/l)}}^{\text{b)}$
33.51 ± 0.21	6.92 ± 0.61	31.25 ± 0.08	130.58 ± 0.95	0.69

^{a)} Temperatur, bei der die Halbwertszeit 1 h beträgt. — ^{b)} Quotient der durch das Lot vom Peak-Maximum erzeugten Teilflächen $F(\text{rechts})/F(\text{links})$; $F(\text{r/l})$ beträgt idealerweise 0.64 für eine Reaktion erster Ordnung²⁴⁾.

Tab. 3. Aktivierungsparameter des thermischen Zerfalls einiger α, p -Dimerer der Radikale vom Typ $(\text{Phenyl})_2(\text{R})\text{C}^\cdot$

R	ΔH^\ddagger [kcal/mol]	ΔS^\ddagger [eu]	ΔG_{300}^\ddagger [kcal/mol]	T_{HWZ} [°C]	Lit.
<i>i</i> -C ₃ H ₇	28.6	19.8	17.3	22.7	12)
<i>c</i> -C ₅ H ₉	29.9	25.0	15.5	24.0	12)
<i>t</i> -C ₄ H ₉	18.5				7)
C ₆ H ₅	19.0				25)

Interessant ist der Vergleich der thermischen Stabilität von **2** mit derjenigen der α,α -Dimeren DL-3 und meso-3. Diese läßt sich aus bekannten Daten leicht abschätzen: Die Aktivierungsenergie ΔG_{300}^\ddagger des thermischen Zerfalls der entsprechenden Phenyl-substituierten Verbindungen 2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-diphenylhexan DL-8 und meso-8 beträgt 45.1 bzw. 42.2 kcal/mol¹⁵. Berücksichtigt man, daß der Naphthylrest ein Alkyl-Radikal gegenüber einem Phenylrest um 4–4.5 kcal/mol stärker stabilisiert²³ und daß DL-3 und meso-3 gegenüber DL-8 und meso-8 eine jeweils um 3.9 kcal/mol erhöhte Dissoziationsspannung besitzen¹⁶, die im Übergangszustand zu ca. 80% freigesetzt wird^{13b}, so ergeben sich folgende Werte für die Aktivierungsenergie des thermischen Zerfalls ΔG_{300}^\ddagger : DL-3 38 und meso-3 35 kcal/mol. Diese Werte sind deutlich höher als derjenige von **2**, der sich zu $\Delta G_{300}^\ddagger = 29.5$ kcal/mol errechnet. Qualitativ wird diese Abschätzung durch Versuche, **2** gaschromatographisch zu analysieren, bestätigt. Dabei zersetzt sich **2** und es entstehen die thermisch stabileren Produkte DL-3 und meso-3.



Interessanterweise trifft die Feststellung von McBride⁴, daß die thermische Stabilität von α,p -Dimeren (**2**: $T_{\text{HWZ}} = 130.6^\circ\text{C}$) ungefähr der thermischen Stabilität der zugehörigen Azoverbindungen entspricht, die in diesem Fall bei 130°C eine Halbwertszeit von einer Stunde besitzt^{23,26}, auch hier zu, obschon hier zwei gänzlich verschiedene Substanzklassen verglichen werden.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Herrn Dr. H.-D. Beckhaus danken wir für zahlreiche anregende Diskussionen, den Herren E. Hickel und G. Wiesler danken wir für ihre experimentelle Mithilfe.

Experimenteller Teil

Geräte: IR-Spektrometer 421 und 398, Perkin-Elmer. – NMR-Spektrometer EM 390, Varian; WM 250, Bruker (¹H-NMR) und WP 80, Bruker (¹³C-NMR). – Massenspektrometer MAT 44s, Finnigan. – Analytische Gaschromatographie: Carlo Erba 4130 (FID) mit Glaskapillare FS-OV-101, 10 m und Integrator Hewlett-Packard 3390 A. – Kalorimetrie: DSC-2C, Perkin-Elmer mit Comodore CBM 8032 und Olivetti M 24.

2,2-Dimethyl-1-(1-naphthyl)-1-propanol: Zu 25.00 g (0.65 mol) LiAlH₄ in 1 l absol. Ether wurde unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 116.00 g (0.55 mol) 2,2-Dimethyl-1-(1-naphthyl)-1-propanon²⁴ in 0.5 l absol. Ether getropft. Nach beendeter Zugabe wurde erwärmt und noch 24 h unter Rückfluß erhitzt. Überschüssiges LiAlH₄ wurde unter Eiskühlung vorsichtig mit einer konzentrierten Lösung von Kalium-natrium-tartrat in Wasser hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt, und die wäßrige Phase wurde dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Wasser gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Der Ether wurde im Rotationsverdampfer entfernt. Die Destillation des Rohproduktes lieferte den Alkohol als zähes Öl. Ausb. 102.1 g (87%), Sdp. $122^\circ\text{C}/0.1$ Torr (Lit.²⁷) $120-130^\circ\text{C}/0.005$ Torr). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3440$ cm⁻¹ (OH). – ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄/TMS): $\delta = 0.86$ [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.93 (s, 1H, OH), 4.28 (s, 1H, Ar-CH), 7.06–8.03 (m, 7H, Ar-H).

2,2-Dimethyl-1-(1-naphthyl)propylchlorid: 73.00 g (0.34 mol) 2,2-Dimethyl-1-(1-naphthyl)-1-propanol in 120 ml absol. Toluol wur-

den zusammen mit 119.00 g (1.00 mol) frisch destilliertem SOCl₂ 20 h unter Rückfluß erhitzt. Überschüssiges SOCl₂ wurde abdestilliert und der Rückstand über eine 25-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert, wobei ein viskoses Öl erhalten wurde, das nach längerem Stehenlassen bei 8°C durchkristallisierte. Es wurde aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 70.0 g (88%), Sdp. $134^\circ\text{C}/0.8$ Torr (Lit.²⁷) $119-121^\circ\text{C}/0.005$ Torr); Schmp. 83°C . – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): $\delta = 1.10$ [s, C(CH₃)₃, 9H], 5.85 (s, Ar-CH, 1H), 7.23–8.15 (m, Ar-H, 7H).

Bildung von 2, DL-3 und meso-3²⁸: Zu 20.00 g (86 mmol) 2,2-Dimethyl-1-(1-naphthyl)-1-propylchlorid in 260 ml DMF wurden unter N₂ 250 ml einer 0.6 M Cr¹⁵SO₄-Lösung²⁹ gegeben. Dabei bildete sich sofort ein milchiger Brei. Es wurde noch 24 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend dreimal mit je 100 ml Ether und zweimal mit je 100 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet und eingeeengt, der Rückstand wurde aus Ethanol umkristallisiert. Dabei fielen zunächst ca. 250 mg Kristalle von meso-3 aus. Als zweite Kristallfraktion wurden 2.1 g des α,p -Dimers **2** erhalten. Das zurückbleibende Öl wurde durch Mitteldruckchromatographie (Kieselgel, Petrolether) gereinigt, und aus Ethanol kristallisierten nacheinander 1.5 g **2** und 1.3 g DL-3 aus. Der hochviskose Rückstand (9 g, ca. 40%), der nach GC aus den beiden α,α -Dimeren zu bestehen schien, ließ sich auch durch mehrfaches Chromatographieren nicht weiter auftrennen. Die gewonnenen Kristalle wurden je zweimal aus Ethanol umkristallisiert.

DL-3: 1.3 g (8%), Schmp. 141°C . – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): $\delta = 0.94$ [s, 18H, C(CH₃)₃], 4.42 (s, 2H, Ar-CH), 6.32–8.56 (m, 14H, Ar-H). – ¹³C-NMR (20.2 MHz, CDCl₃/TMS): $\delta = 29.86$ (CH₃), 37.75 [C(CH₃)₃], 46.71 (Ar-CH), 123.05–137.97 (10 Signale, C_{Ar}). – MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 395 [M+1], (13), 339 (5), 337 (5), 281 (5), 267 (12), 255 (16), 253 (22), 239 (14), 225 (5), 213 (9), 212 (11), 199 (42), 198 (31), 197 [M/2] (100), 185 (6), 184 (8), 183 (34), 169 (11).

C₃₀H₃₄ (394.6) Ber. C 91.37 H 8.63 Gef. C 91.16 H 8.8

meso-3: 250 mg (1.5%), Schmp. 267°C . – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): $\delta = 0.46$ [s, 18H, C(CH₃)₃], 4.42 (s, 2H, Ar-H), 7.29–8.56 (m, 14H, Ar-H). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 395 [M+1], (30), 337 (10), 282 (12), 267 (20), 253 (17), 211 (100), 197 [M/2], (72), 169 (8).

C₃₀H₃₄ (394.6) Ber. C 91.37 H 8.63 Gef. C 91.30 H 8.87

2: 3.6 g (21%), Schmp. 108°C . – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS): $\delta = 1.04$ [s, C(CH₃)₃, 9H], 1.16 [s, C(CH₃)₃, 9H], 3.74 (d, 3-H, 1H, $J_{3/14} = 7$ Hz), 4.07 (t, 14-H 1H, $J_{14/23} = 7$ Hz), 5.93 (s, breit, 24-H, 1H), 6.46 (oct, 23-H, 1H, $J_{23/22} = 10.5$, $J_{23/24} = 1.5$ Hz), 6.82 (q, 22-H, $J_{22/24} = 1.3$ Hz), 6.67–6.92 (m, Ar-H, 11H). – ¹³C-NMR (20.2 MHz, CDCl₃/TMS): $\delta = 30.37$ (CH₃), 31.45 (CH₃), 32.95 [C(CH₃)₃], 35.92 [C(CH₃)₃], 45.70 + 54.52 (C-3 + C-14), 123.10–139.92 (20 Signale, C_{Ar} + C_{Olefin}). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 395 [M+1] (1), 369 (1), 353 (1), 313 (1), 253 (9), 213 (65), 197 (100), 157 (86).

C₃₀H₃₄ (394.6) Ber. C 91.37 H 8.63 Gef. C 90.95 H 8.97

GC-Bedingungen: Säule FS-OV-101, 10 m, Temp. 200°C , N₂-Flow 5 ml/min, R_t (min) = 3.81 (DL-3), 4.60 (meso-3), 5.89 (5). Das α,p -Dimere **2** läßt sich unter diesen Bedingungen nicht unzersetzt gaschromatographieren: Es lagert in DL-3 und meso-3 um.

Reaktionen von 2 mit Säure: Beim Versetzen einer Lösung von **2** in CDCl₃ (0.1 M) mit einer Spur CF₃CO₂H zerfällt dieses nach zwei Reaktionswegen gleichzeitig, es entstehen das benzoide α,p -Dimere **5** und die Fragmentierungsprodukte Trifluoressigsäure-[2,2-dimethyl-

thyl-1-(1-naphthyl)propyl]ester (7) und 1-(2,2-Dimethylpropyl)naphthalin (6). Die relativen Ausbeuten schwanken je nach Menge der zugesetzten Säure, 6 und 7 entstehen jedoch stets im Verhältnis 1:1. Qualitativ läßt sich beobachten, daß bei Zugabe von Spuren der Säure die beiden Reaktionen etwa gleichschnell sind, bei erhöhter Säurekonzentration (ca. 0.05 M) die Ausbeute an 5 jedoch auf ca. 90% ansteigt. 5, 6 und 7 wurden durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GC-MS nachgewiesen.

5: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 0.94$ [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.22 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.94 + 3.00 (dd, 2H, $-\text{CH}_2-$, $J = 20$ Hz), 5.70 (s, 1H, $\text{ArAr}'-\text{CH}-\text{tBu}$), 7.02–8.54 (m, Ar-H, 13H). – GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 394 [M^+], (3), 338 (14), 337 (3), 282 (6), 281 (24), 280 (7), 279 (8), 267 (8), 266 (14), 265 (18), 71 (10), 57 (100).

1-(2,2-Dimethylpropyl)naphthalin (6): $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 0.90$ [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.98 (s, 2H, CH_2),

Tab. 4. Kristallstrukturdaten von 2

Kristallgröße $0.7 \times 1.0 \times 0.25$ mm, Gemessene Intensitäten 6104, Beobachtete Reflexe $F > 3\sigma(F)$ 3320, $R(\text{anisotrop}) = 0.067$, Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{34}$, Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$ (61), $a = 2575.0(8)$, $b = 1634.3(6)$, $c = 1136.2(4)$ pm. Moleküle/Elementarzelle 8, $d(\text{ber.}) = 1.096$ g \cdot cm^{-3}

Tab. 5. Ortsparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von 2 (Standardabweichungen). Die isotropen Temperaturkoeffizienten U wurden aus den anisotropen U_{ij} berechnet (U als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors)

	x	y	z	U
C(1)	1363(1)	-1669(2)	4521(2)	70(1)
C(2)	1011(1)	-1090(1)	3811(2)	53(1)
C(3)	1309(1)	-318(1)	3302(2)	47(1)
C(4)	1371(1)	358(1)	4218(2)	48(1)
C(5)	1713(1)	263(2)	5145(2)	60(1)
C(6)	1762(1)	848(2)	6043(2)	70(1)
C(7)	1471(1)	1541(2)	6031(2)	70(1)
C(8)	1128(1)	1690(1)	5080(2)	59(1)
C(9)	829(1)	2423(2)	5028(3)	75(1)
C(10)	502(1)	2574(2)	4125(3)	84(1)
C(11)	450(1)	2004(2)	3214(2)	76(1)
C(12)	727(1)	1291(2)	3230(2)	61(1)
C(13)	1074(1)	1099(1)	4159(2)	49(1)
C(14)	1846(1)	-477(1)	2662(2)	53(1)
C(15)	2023(1)	320(1)	2079(2)	54(1)
C(16)	2332(1)	885(2)	2674(2)	70(1)
C(17)	2474(1)	1613(2)	2142(3)	81(1)
C(18)	2317(1)	1792(2)	1016(3)	80(1)
C(19)	2019(1)	1229(2)	398(2)	66(1)
C(20)	1866(1)	492(1)	922(2)	55(1)
C(21)	1563(1)	-136(1)	257(2)	54(1)
C(22)	1674(1)	-980(2)	648(2)	58(1)
C(23)	1820(1)	-1137(1)	1739(2)	58(1)
C(24)	1224(1)	66(1)	-591(2)	58(1)
C(25)	869(1)	-474(2)	-1328(2)	59(1)
C(26)	1181(1)	-1032(2)	-2157(2)	74(1)
C(27)	516(1)	-995(2)	-540(2)	74(1)
C(28)	524(1)	81(2)	-2092(2)	76(1)
C(29)	569(1)	-788(2)	4610(2)	70(1)
C(30)	752(1)	-1583(2)	2825(2)	68(1)

7.02–8.16 (m, 7H, Ar-H). Das Spektrum stimmt mit dem in Lit.²⁹⁾ angegebenen überein. – GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 198 [M^+], (9%), 143 (7), 142 (59), 141 (46), 115 (16), 57 (100).

Trifluoressigsäure-[2,2-dimethyl-1-(1-naphthyl)propyl]ester (7): $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS): $\delta = 1.05$ [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 6.64 (s, breit, Ar-CH), 7.02–8.54 (m, 7H, Ar-H). – GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 310 [M^+], (3), 254 (5), 253 (5), 155 (2), 128 (3), 127 (2), 69 (2), 58 (4), 57 (100).

Röntgenstrukturanalyse von 2³⁰⁾: Vermessen wurde ein farbloser transparenter Einkristall der in Tab. 4 angegebenen Größe, der durch langsames Kristallisieren aus Ethanol bei Raumtemp. erhalten worden war. Die Zellparameter wurden auf der Basis von 15 Reflexen auf einem Syntex-P3-Vierkreisdiffraktometer bestimmt. Die Reflexintensitäten wurden nach dem Omega-Verfahren (Molybdänstrahlung, Graphitmonochromator) mit einem Scanbereich von 1° und einer Scangeschwindigkeit von 0.5 bis 29.3 Grad min^{-1} in Abhängigkeit von der Höhe der Reflexintensität gemessen. Bei $2\Theta_{\text{max}} = 55^\circ$ wurde die in Tab. 4 angegebene Anzahl Reflexe hkl [$F > 3\sigma(F)$] erhalten, die zur Strukturbestimmung verwendet wurde. Auswertung: Rechenanlage Eclipse S/250. Die Strukturen wurden mit Hilfe direkter Methoden gelöst. Die Verfeinerung der Parameter wurde mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate vorgenommen und führte bei anisotroper Beschreibung zu dem in Tab. 4 angegebenen R -Wert. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt. Die Auswertung erfolgte mit dem SHELXTL-Programm.

Kinetische Messungen: Eine detaillierte Beschreibung der Technik von Messung und Auswertung ist in Lit.²³⁾ gegeben. Insgesamt wurden vier Messungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Tab. 6 zusammengefaßt sind.

Tab. 6. Ergebnisse der DSC-kinetischen Vermessung von 2

ΔH^{\ddagger} [kcal/mol]	ΔS^{\ddagger} [eu]	ΔG^{\ddagger} (300) [kcal/mol]	$T_{\text{HWZ}}^{\text{a)}$ [$^\circ\text{C}$]	$F^{\text{b)}$ [mcal]	$F(t/l)^{\text{c)}$
33.62	6.65	29.80	133.09	296	0.73
32.97	5.54	29.79	130.74	190	0.71
33.48	7.00	29.47	129.87	311	0.67
33.97	8.49	29.11	128.60	354	0.63

^{a)} Temperatur, bei der die Halbwertszeit 1 h beträgt. – ^{b)} Peak-Fläche. – ^{c)} Quotient der durch das Lot vom Peak-Maximum erzeugten Teilflächen²⁴⁾.

CAS-Registry-Nummern

(\pm)-2: 127354-88-5 / (\pm)-3: 107557-88-0 / (meso)-4: 107557-89-1 / (\pm)-5: 127354-89-6 / 6: 20411-45-4 / 7: 127354-90-9 / 2,2-Dimethyl-1-(1-naphthyl)-1-propanon: 25540-73-2 / (\pm)-2,2-Dimethyl-1-(1-naphthyl)-1-propanol: 57573-88-3 / (\pm)-2,2-Dimethyl-1-(1-naphthyl)propylchlorid: 71185-36-9

¹⁾ Aus der Dissertation von A. Peyman, Universität Freiburg, 1986.

²⁾ ^{2a)} H. Lankamp, W. Th. Nauta, C. McLean, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 249. – ^{2b)} H. A. Staab, H. Brettschneider, H. Brunner, *Chem. Ber.* **103** (1970) 1101. – ^{2c)} H. Volz, W. Lotsch, H.-W. Schnell, *Tetrahedron* **26** (1970) 5343.

³⁾ J. Allemand, R. Gerdil, *Acta Cryst., Sect. B*, **34** (1978) 2214.

⁴⁾ ^{4a)} K. J. Skinner, M. S. Hoehster, J. M. McBride, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 4301. – ^{4b)} J. M. McBride, *Tetrahedron* **30** (1974) 2009.

- ⁵⁾ H.-D. Beckhaus, J. Schaetzer, C. Rüchardt, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 3307.
- ⁶⁾ H. Langhals, H. Fischer, *Chem. Ber.* **111** (1978) 543.
- ⁷⁾ ^{7a)} W. P. Neumann, R. Stapel, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3422. — ^{7b)} W. P. Neumann, A. Penenory, U. Stewen, M. Lehnig, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5845, und dort zitierte Literatur.
- ⁸⁾ B. Krüger, *Diplomarbeit*, Universität Freiburg, 1986.
- ⁹⁾ ^{9a)} P. W. Rabideau, D. M. Wetzel, J. W. Paschal, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 3993. — ^{9b)} K. B. Lipkowitz, P. W. Rabideau, D. J. Raber, L. E. Hardee, P. v. R. Schleyer, A. J. Kos, R. A. Kahn, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 1002. — ^{9c)} D. J. Raber, L. E. Hardee, P. W. Rabideau, K. B. Lipkowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2843.
- ¹⁰⁾ M. Gomberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **46** (1913) 228.
- ¹¹⁾ A. K. Zarkadis, W. P. Neumann, R. Marx, W. Uzick, *Chem. Ber.* **118** (1985) 450.
- ¹²⁾ J. Schaetzer, *Dissertation*, Universität Freiburg, 1986.
- ¹³⁾ ^{13a)} C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem.* **92** (1980) 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 429. — ^{13b)} G. Hellmann, S. Hellmann, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3364.
- ¹⁴⁾ C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, *Topp. Curr. Chem.* **130** (1985) 1.
- ¹⁵⁾ K.-H. Eichin, H.-D. Beckhaus, S. Hellmann, M. Fritz, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. v. Schnering, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1787.
- ¹⁶⁾ A. Peyman, *Dissertation*, Universität Freiburg, 1986.
- ¹⁷⁾ B. Krüger, geplante *Dissertation*, Universität Freiburg.
- ¹⁸⁾ **2:** 1-[1-[4-[(E)-2,2-Dimethylpropyliden]-1,4-dihydro-1-naphthyl-2,2-dimethylpropyl]naphthalin. **3:** 3,4-Di(1-naphthyl)-2,2,5,5-tetramethylhexan. **5:** 1-(2,2-Dimethylpropyl)-4-(2,2-dimethyl-1-naphthylpropyl)naphthalin.
- ¹⁹⁾ N. L. Allinger, Y. M. Yuh, *QCPE*, Indiana University, Program No. 318.
- ²⁰⁾ N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Hiller, D. H. Wertz, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 1637.
- ²¹⁾ N. L. Allinger, J. T. Sprague, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 3893.
- ²²⁾ N. L. Allinger, J. T. Sprague, T. Liljefors, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 5100.
- ²³⁾ A. Peyman, E. Hickl, H.-D. Beckhaus, *Chem. Ber.* **120** (1987) 713.
- ²⁴⁾ C. Varkegy, T. Szekeley, *Thermochim. Acta* **87** (1982) 13.
- ²⁵⁾ K. U. Ingold in *Free Radicals* (J. K. Kochi, Ed.), Bd. 1, Kap. 2, J. Wiley & Sons, New York 1973.
- ²⁶⁾ Bis[2,2-dimethyl-1-(1-naphthyl)propyl]diazin, s. Lit.²³⁾
- ²⁷⁾ S. Imajo, H. Kuritani, K. Shingu, H. Nakagawe, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 3587.
- ²⁸⁾ C. E. Castro, W. C. Kray, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 2768.
- ²⁹⁾ H. O. House et al., *J. Org. Chem.* **41** (1976) 3067.
- ³⁰⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54216, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[81/90]