

REAKTIONEN FREIER RADIKALE MIT METALLOORGANISCHEN VER-
 BINDUNGEN, II ¹⁾

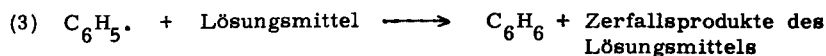
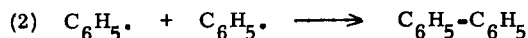
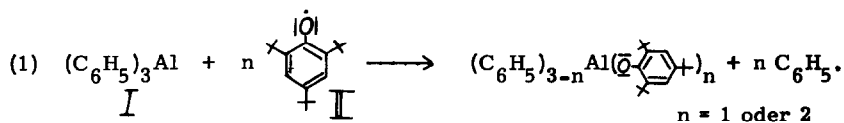
DAS RADIKALSYSTEM 2.4.6-TRI-TERT.-BUTYL-PHENOXYL/
 TRIPHENYLALUMINIUM

Eugen Müller, Peter Ziemek und Anton Rieker

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received 29 November 1963)

TRIPHENYLALUMINIUM (I) reagiert wie andere metallorganische Ver-
 bindungen ¹⁾ in Toluol rasch mit 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxy (II)
 im Molverhältnis 1 : 1 oder 1 : 2. Als Endprodukte der Reaktion wer-
 den 69 bzw. 70% Benzol, 31 bzw. 39% Diphenyl (jeweils bezogen auf
 Mol eingesetztes I) und ca. 80% 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol neben
 geringen Mengen noch nicht identifizierter Substanzen isoliert. Es
 liegt nahe, diese Befunde durch Annahme einer Radikalotropie nach
 Gl. (1), d.h. über intermediäre freie Phenylradikale, zu deuten:



Diese Phenylradikale müßten dann durch Dimerisierung nach Gl. (2)
 Diphenyl, durch Wasserstoffabstraktion aus dem Lösungsmittel Gl. (3)
 Benzol ergeben. Durch Verwendung von Perdeuterotoluol als

¹⁾ I. Mitteilung "Aroxyle und Grignardverbindungen": A. Rieker,
 E. Müller und W. Beckert, Z. Naturforschung **17b**, 718 (1962).

Lösungsmittel bzw. Perdeuterotriphenylaluminium als metallorganischer Komponente und massenspektrometrische Untersuchung des D-Gehaltes im gaschromatographisch abgetrennten Reaktionsbenzol stellten wir fest, daß der Wasserstoff des isolierten Benzols nicht nur gemäß Gl. (3) aus dem Toluol (mindestens 7% ⁺), sondern auch aus I (mindestens 7% ⁺) stammen muß ⁺⁺. Außerdem werden bei der Umsetzung I + II im Molverhältnis 1 : 1 (siehe oben) mehr Benzol und Diphenyl (43% bezogen auf die Phenylreste in I) isoliert, als aus der nach Gl. (1) für n=1 gebildeten Menge an Phenylradikalen (33%) zu erwarten gewesen wäre. Die Gleichungsfolge (1-3) vermag also das wirkliche Reaktionsgeschehen nicht in allen Einzelheiten befriedigend wiederzugeben.

Einen Hinweis auf eine weitere Reaktionsmöglichkeit, ausgehend von I, bietet das Auftreten eines neuen Radikals III, wenn das Molverhältnis I : II = 1 : 2 geringfügig (1 : 2,01 ⁺⁺⁺) überschritten wird. Das EPR-Spektrum dieses Radikals ⁺⁺⁺⁺ (Oktett von Septetts, Abb. 1)^x) vereinfacht sich zu einem Oktett ohne Septettaufspaltung, wenn man I durch Perdeuterotriphenylaluminium ersetzt. Verwendet man außerdem das 3,5-Di-deutero-2,4,6-tri-tert.-butyl-phenoxy ²⁾ anstelle von II, so beobachtet man nur noch 6 äquidistante Linien der relativen Intensität 1 : 1 : 1 : 1 : 1 : 1.

²⁾ A. Rieker und K. Scheffler, Veröffentlichung in Vorbereitung.

⁺) Ohne Berücksichtigung von Isotopeneffekten berechnet.

⁺⁺) Möglicherweise wird auch II angegriffen. Zur Aufstellung einer vollständigen Stoffbilanz sind wir mit weiteren Isotopenversuchen beschäftigt.

⁺⁺⁺) Fügt man mehr Aroxyl II zu (z. B. 3 Mole), dann wird dieses nicht mehr vollständig verbraucht.

⁺⁺⁺⁺) Die Aufnahme der EPR-Spektren verdanken wir Herrn Dr. K. Scheffler; eine ausführliche Diskussion erfolgt andernorts.

^x) Wählt man eine größere Auflösung als in Abb. 1, so erscheinen alle 56 Komponenten des Spektrums.

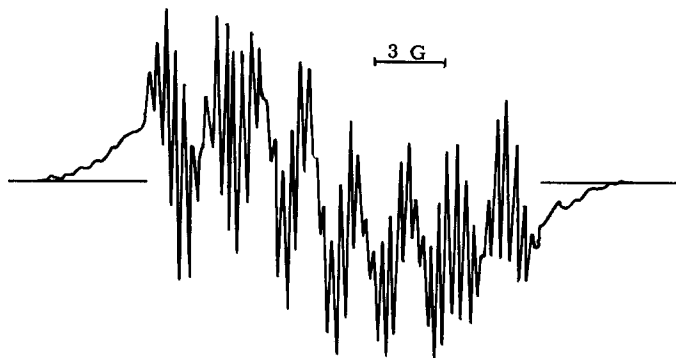
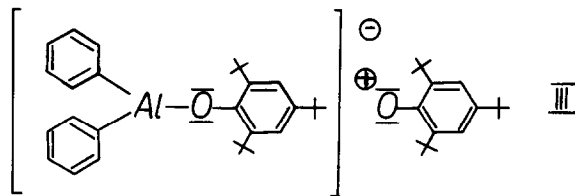


Abb. 1. EPR-Spektrum der Reaktion zwischen Triphenylaluminium und 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxy im Molverhältnis 1 : 2,01 in Toluol bei 20°.

Diese können durch eine Wechselwirkung des freien Elektrons mit dem Aluminiumkern (Kernspin 5/2; Terme 5/2, 3/2, 1/2, -1/2, -3/2, -5/2) gedeutet werden. Damit ist es uns erstmals gelungen, ein freies Aluminiumradikal nachzuweisen³⁾. Das EPR-Spektrum des nicht deuterierten Radikals III wird verständlich, wenn man eine Verknüpfung des Al mit einem 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxy-Rest (2 Kernprotonen) und mindestens 2 Phenylresten (6 gleichwertige ortho- und para-Protonen²⁾) etwa in nachstehender Art (III) annimmt:



³⁾ Über einen radikalischen Aluminiumkomplex vgl. S. Herzog, K. Geisler und H. Präkel, Angew. Chem. **75**, 94 (1963).

III könnte sich aus $(C_6H_5)_2Al - (-\overset{\ominus}{O}-\text{C}_6\text{H}_4-)$ (Gl. 1, $n=1$) und einem

weiteren Aroxyl II durch Elektronenübergang (möglicherweise im Sinne eines Gleichgewichts) bilden.

Die Erhärtung der Konstitution des Aluminiumradikals und seine Rolle bei der Benzol- und Diphenylbildung sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeiten. Für die Aufnahme und Auswertung der Massenspektrogramme sind wir den Herren Prof. Dr. K. Ziegler und Dr. D. Henneberg vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, sehr zu Dank verpflichtet. Ferner danken wir der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG., Ludwigshafen/Rhein, insbesondere den Herren Direktoren Prof. Dr. A. Steinhofner und Dr. H. Pommer sowie Herrn Dr. O. Riedel für Deuteriumbestimmungen und für die Überlassung von Chemikalien.