

EINWIRKUNG FREIER RADIKALE AUF DIAZOALKANE, II <sup>1</sup>

Eugen Müller, Rudi Renner und Anton Rieker

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 13 November 1967)

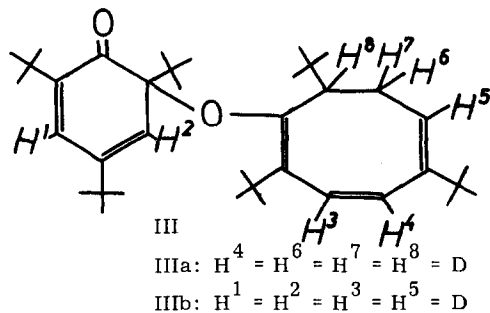
Über die radikalische Reaktionsweise des Diazomethans (I) ist wenig bekannt. Daher untersuchten wir seine Reaktion mit Aroxylen <sup>1</sup>.

In Fortsetzung dieser Arbeiten berichten wir nun über weitere Ergebnisse der Dunkelreaktion des 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyls (II) mit I. In einer Rohausbeute von insgesamt 22 - 24% (bezogen auf eingesetztes Aroxy) konnten dabei neben anderen Stoffen zwei Verbindungen III (Schmp. 149 - 151°) <sup>2</sup> und IV (Schmp. 165 - 167°) in kristalliner Form isoliert werden.

Wie sich aus dem Massenspektrum ( $M^+ = 550$ ) ergibt, ist III aus zwei Molekülen II und zwei Molekülen I unter Abspaltung des gesamten Stickstoffs entstanden. Mit der daraus geschlossenen Summenformel  $C_{38}H_{62}O_2$  stehen die analytischen Daten in Übereinstimmung. Eine scharfe Bande bei  $6\ \mu$  im IR-Spektrum von III deutet auf die Anwesenheit einer Carbonylgruppe oder eines chinoliden Systems hin. Die Hauptabsorption des UV-Spektrums ( $\lambda_{max} = 283\text{ nm}$ ;  $\log \epsilon = 3.79$ ) ist mit einem ortho-chinoliden Strukturteil verträglich <sup>3</sup>. HJ in Eisessig spaltet III in der Hitze, wobei man etwa 50% 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol erhält. In der Schmelze und in Xylol bei 120° zerfällt III teilweise in II (ESR-Spektrum). Durch Na/K-Legierung in Benzol ist bereits bei 20° eine Spaltung in mehrere, noch nicht völlig identifizierte Bruchstücke möglich. Demnach sollten in III ein Aroxyrest in ortho-chinolider Form sowie eine Sauerstoffbrücke am Chinolzentrum vorliegen.

Aus II und Dideuterodiazomethan bzw. aus 3.5-Di-deutero-2.4.6-tri-tert.-butylphenoxy und Diazomethan erhält man die deuterierten Verbindungen IIIa bzw. IIIb ( $C_{38}H_{58}D_4O_2$ ). Aufgrund

der beschriebenen Befunde und der in Tabelle 1 enthaltenen NMR-Spektren von III, IIIa und IIIb schlagen wir für III die Struktur eines ortho-Chinoläthers vor:



Tab. 1. NMR-Spektren bei 60 MHz in  $CDCl_3$  ( $\tau$ -Skala, Kopplungen in Hz) <sup>4</sup>

S = Singulett, D = Dublett, Q = Quadruplett, M = Multiplett, AB = AB-System

Substanz	H <sup>1</sup>	H <sup>2</sup>	H <sup>3</sup>	H <sup>4</sup>	H <sup>5</sup>	H <sup>6</sup>	H <sup>7</sup>	H <sup>8</sup>	t. -Butyl <sup>a)</sup>
III	D 2.91 (AB) D 2.98 $J_{AB} = 2.8$		D 3.72 (AB) D 3.91 $J_{AB} = 7.0$		Q 5.48 J = 13 J = 5	Q 7.4 J = 13 J = 4 M 7.7 - 8.4			6 S 8.7 - 9.3
IIIa	D 2.79 (AB) D 2.86 $J_{AB} = 2.8$		S 3.61	-	S 5.39	-	-	-	6 S 8.5 - 9.2
IIIb	-	-	-	S 3.79	-	Q 7.3 M 7.68 - 8.3			6 S 8.5 - 9.2
IV	S 3.35		D 7.66 (AB) D 7.89 $J_{AB} = 15$		D 3.9 J = 3	M 8.1 - 9.0			5 S <sup>b)</sup> 8.7 - 9.2
IVa	S 3.33		-	-	D 3.89 J = 3	D 8.29 J = 3	-	-	5 S <sup>b)</sup> 8.7 - 9.2

a) Nicht zugeordnet b) Intensitätsverhältnis 2 : 1 : 1 : 1 : 1

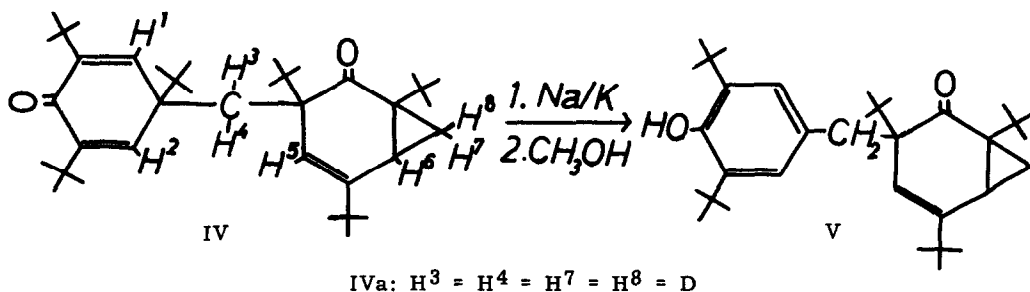
Das AB-System mit  $J = 2.8$  Hz wäre dann den ortho-Chinol-Protonen  $H^1/H^2$ , das AB-System mit der größeren Kopplung  $J = 7.0$  Hz den zueinander benachbarten olefinischen Pro-

tonen  $H^3$  bzw.  $H^4$  zuzuordnen. Ein Quadruplett bei  $\tau = 5.48$  muß wegen seiner Hochfeldlage von einem olefinischen Proton "am Ende" eines konjugierten Systems, also von  $H^5$ , herühren (vgl. Cycloheptatrien). Die Kopplungen des  $H^5$ -Quadrupletts ( $J = 13; 5$  Hz) sind nicht genau bestimmbar, da  $H^5$  als X-Teil eines ABX-Spektrums erscheint, dessen AB-Teil nicht aufgelöst ist. Die aliphatischen Protonen  $H^6$ ,  $H^7$  und  $H^8$  zeigen ein Multipllett, von dem bei tiefstem Feld der C-Teil ( $H^8$ ) eines ABC-Spektrums etwas abgesetzt erscheint, wobei der AB-Teil bei höherem Feld liegt, und die Kopplungen (nach 1. Ordnung interpretiert)  $J_{AC} = 13$  Hz und  $J_{BC} = 4$  Hz betragen. Die Kopplung beruht auf der Nachbarschaft der beiden nichtäquivalenten Methylenprotonen  $H^6$  und  $H^7$ .

Die NMR-Spektren der deuterierten Verbindungen IIIa und IIIb zeigen, daß die Protonen  $H^1$ ,  $H^2$ ,  $H^3$  und  $H^5$  aus II, die Protonen  $H^4$ ,  $H^6$ ,  $H^7$  und  $H^8$  dagegen aus dem Diazomethan stammen (vgl. hierzu den Mechanismus der Reaktion).

IV besitzt laut Elementaranalyse und Molgewichtsbestimmung ebenfalls die Summenformel  $C_{38}H_{62}O_2$ . Die höchste Masse (494) ist als 550 minus 56 zu interpretieren; offenbar spaltet IV im Massenspektrometer sofort eine tert.-Butylgruppe als Isobutylen ab. Das IR-Spektrum (5.96, 6.03, 6.09  $\mu$ ) läßt wieder auf eine Carbonylgruppe und/oder ein chinolides System rückschließen. Im UV-Spektrum liegt die Hauptabsorption bei  $\lambda_{max} = 253$  nm ( $\log \epsilon = 4.19$ ); sie kann einem para-chinoliden System <sup>3</sup> zugeordnet werden. Im Gegensatz zu III wird IV bei 20° durch Na/K-Legierung in absolutem Benzol nicht gespalten (s. unten).

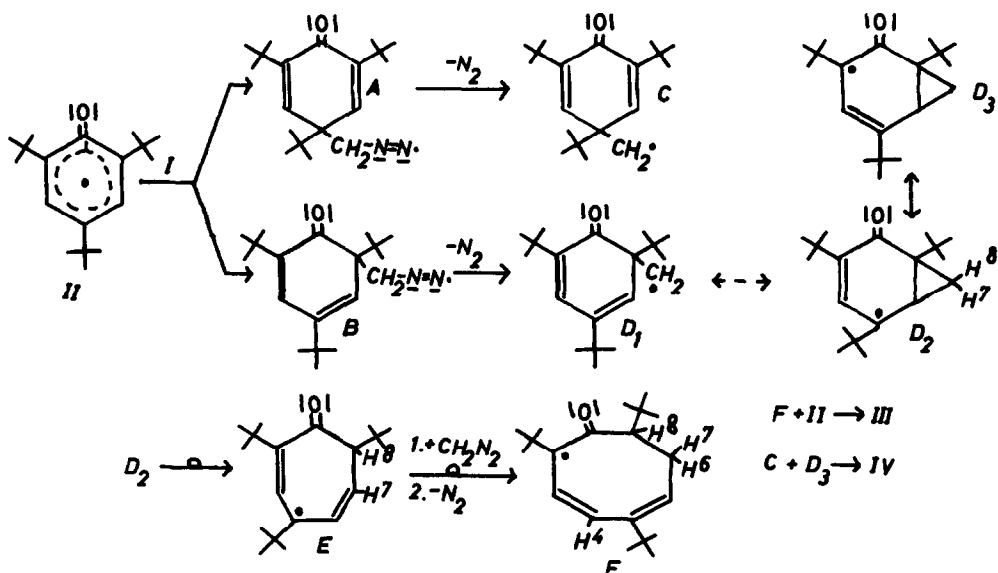
Daraus folgt, daß IV offenbar keine Sauerstoffbrücke enthält, und die beiden Sauerstoffatome als Carbonylgruppen vorliegen. Die Befunde lassen sich durch nachstehende vorläufige Struktur zum Ausdruck bringen, die auch mit den in Tab. 1 angegebenen NMR-Spektren von IV und IVa (erhalten aus II und Dideuterodiazomethan) übereinstimmt:



Ein Singulett bei  $\tau = 3.35$  entspricht den hier gleichwertigen Protonen  $H^1/H^2$  im para-Chinolring. Bei  $\tau = 7.66$  und  $7.89$  (AB) liegen die Absorptionen der nichtäquivalenten Methylenprotonen  $H^3/H^4$ . Ein olefinisches Proton ( $H^5$ ;  $\tau = 3.9$ ) koppelt mit 3 Hz mit einem der Protonen  $H^6$ ,  $H^7$  oder  $H^8$ , die das Multiplett zwischen  $\tau = 8.1$  und  $9.0$  verursachen. Wie die Deuterierung (IVa) zeigt, handelt es sich um das Proton  $H^6$  (Dublett bei  $\tau = 8.29$ ; Allyl-Kopplung:  $J = 3$  Hz). Das NMR-Spektrum von IVa lehrt außerdem, daß die Protonen  $H^3$ ,  $H^4$ ,  $H^7$  und  $H^8$  aus dem Diazomethan stammen, wie dies auch zu erwarten ist.

Bei mehrstündigem Schütteln der benzolischen Lösung von IV mit Na/K-Legierung isoliert man nach der Methanolyse in 45proz. Ausbeute eine Verbindung vom Schmp.  $159-161^\circ$ . Analyse und Massenspektrum ( $M^+ = 494$ ) zeigen die Ablösung von Isobutylen aus IV an. Laut IR- und NMR-Spektrum muß der 2,6-Di-tert.-butyl-phenol-Rest vorliegen; ferner treten NMR-Banden für die  $CH_2$ -Gruppe und für das Tri-tert.-butyl-norcarenon-System auf. Dies spricht für die Struktur V. Dementsprechend erhält man bei der Dehydrierung von V mit  $PbO_2$  ein Aroxyl (ESR-Spektrum).

Für die sicher komplizierte Reaktion von II zu den Verbindungen III und IV ist ein radikalischer Mechanismus naheliegend, wie er analog für die Reaktion von Triphenylmethyl mit Diazomethan<sup>5</sup> formuliert wird. Danach sollte sich II mit Diazomethan zu einem zweiten Radikal A oder B vereinigen:



Durch Ablösung von  $N_2$  würden die Radikale C und  $D_1$  entstehen; letzteres wäre im Sinne der Homoallyl-Cyclopropylmethyl-Mesomerie zu  $D_2$  bzw.  $D_3$  mesomer. C und  $D_3$  können sich zu IV vereinigen,  $D_1$  oder  $D_2$  durch Umlagerung und H-Atom-Wanderung E ergeben ( $D_2 \rightarrow E$ : 1,2-H-Wanderung). Dieses reagiert mit weiterem Diazomethan und bildet durch analoge Umlagerungen F ( $E \rightarrow F$ : 1,4-H-Wanderung), das sich dann in der Oxyradikalform mit II zu III vereinigt. Mit dieser Vorstellung sind die NMR-Spektren der deuterierten Verbindungen IIIa und IIIb in Übereinstimmung (s. oben).

Andererseits könnte II in erster Stufe dem Diazomethan ein Elektron unter Bildung des Phenolat-Anions und des Radikalkations  $\cdot CH_2-N_2^+$  entreißen. In einer weiteren, zu obigem radikalischen Mechanismus analogen, ionischen Reaktionsfolge läßt sich dann die Bildung von III und IV deuten. Zwischen beiden Mechanismen können wir nicht entscheiden.

Die Bildung des Cyclooctatrien-Ringes bei der Verbindung III zeigt, daß die Reaktionsfähigkeit des Diazomethans durch Einwirkung freier Radikale erheblich steigt. Doch muß auch die sterische Behinderung des Oxylsauerstoffes eine Rolle spielen, denn bei der Umsetzung von Diazomethan, Diazoäthan und Diazoisobutan mit Pentachlorphenoxy erhält man in Ausbeuten von 5 - 60% nur die entsprechenden Ketale<sup>1,6</sup>. Mit der weiteren Bearbeitung dieser Reaktionen und der Sicherstellung unserer bisherigen Ergebnisse sind wir beschäftigt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir zu besonderem Dank verpflichtet.

#### Literatur:

<sup>1</sup> Eu, Müller, A. Moosmayer und A. Rieker, Z. Naturforschg. 18b, 982 (1963).

<sup>2</sup> Lit. -Schmp. <sup>1</sup> 146 - 148°.

<sup>3</sup> A. Rieker, W. Rundel und H. Kessler, Veröffentlichung in Vorbereitung.

<sup>4</sup> Herrn Dr. H. Kessler danken wir für die Aufnahme und Interpretation der NMR-Spektren.

<sup>5</sup> D. B. Denney und N. F. Newman, J. Amer. chem. Soc. 89, 4692 (1967).

<sup>6</sup> A. Moosmayer, Diplomarbeit, Tübingen 1965.