

## ÜBER TERT. BUTYLSUBSTITUIERTE DIPHENYLMETHYLE

F. Bölsing und K.-D. Korn

Institut für Organische Chemie, TU Hannover

(Received in Germany 4 August 1971; received in UK for publication 13 September 1971)

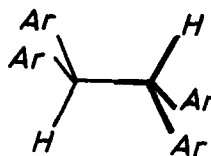
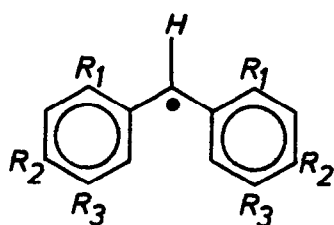
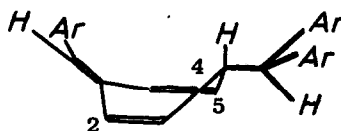
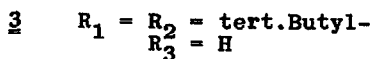
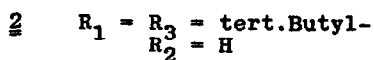
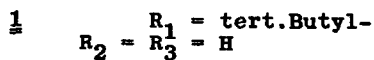
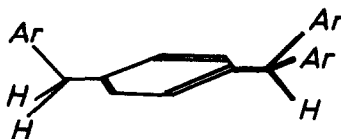
Für die beiden bislang in der Literatur beschriebenen tert. butylsubstituierten Diphenylmethyle sind außerordentlich unterschiedliche Werte bezüglich der Lage des Gleichgewichts Dimeres-Radikal festgestellt worden. Nach diesen älteren Arbeiten liegt das 2,2'-Di-tert.butyldiphenylmethyl 1 zu 2 % in einer etwa 6 %igen benzolischen Lösung bei Raumtemperatur vor, das 2,5,2',5'-Tetra-tert. butyldiphenylmethyl 2 unter gleichen Bedingungen jedoch zu 100 %<sup>1-3)</sup>. Dies mußte nach der damaligen Anschauung insofern überraschen, als man erhebliche sterische Einflüsse bei der Assoziation von Radikalen nur den in den o-Stellungen der Phenylreste befindlichen Substituenten zuzuschreiben gewohnt war.

Erst nachdem Hinweise vorlagen, daß 1 entgegen der früheren Annahme nicht zum Äthan 4, sondern zu einer Methylen-cyclohexadien-Verbindung 5 dimerisiert, schien verständlich, daß die direkte Beteiligung der in o-Stellung zum Verknüpfungspunkt zweier Radikale befindlichen 5,5'-Substituenten in 2 zu einer vollständigen Unterdrückung der Assoziation dieses Radikal-Typs führen konnte<sup>4)</sup>.

In einem anderen Zusammenhang haben wir das 2,4,2',4'-Tetra-tert. butylbenzophenon dargestellt. Da das Keton sich leicht zum entsprechenden Hydrol reduzieren läßt, haben wir die Gelegenheit benutzt, um von hier aus über das Chlor-methan zum Diphenylmethylradikal 3 zu gelangen und dieses mit 1 bzw. 2 zu vergleichen.

Für den Fall nämlich, daß die vollständige Dissoziation des Dimeren von 2 tatsächlich auf den sterischen Einfluß einer 5-ständigen tert. Butylgruppe zurückzuführen ist, sollte sich 3 analog 2 verhalten, da in 3 eine tert. Butylgruppe in 4-Stellung direkt an der Verknüpfungsstelle des Methylen-cyclohexadien-

dimeren vorhanden ist.

456

Wider Erwarten liegt das Radikal 3 bei Raumtemperatur in einer sehr viel geringeren Konzentration vor. Weil 2 - anders als 3 - in einer Enthalogenerungsreaktion mit Natrium-Thallium-Amalgam hergestellt worden war <sup>2)</sup>, haben wir beide Radikale nochmals unter gleichen Bedingungen durch Enthalogenerung der zugehörigen Chlormethane nach Gomberg <sup>5)</sup> einfacher mit sogenanntem molekularem Silber hergestellt und im ESR-Gerät vermessen. Nach einer gleichen Enthalogenerungszeit, wie sie mit Natrium-Thallium-Amalgam erforderlich ist (etwa 4 Stunden), liegt 2 zu 95 % und 3 zu 7 % vor. Quantitative ESR-Messungen zeigen, daß der Radikalgehalt an 2 und 3 ständig abnimmt; aus der benzolischen Lösung von 2 und 3 kann man schließlich nach Abdampfen des Lösungsmittels unter Stickstoff und unter vermindertem Druck die entsprechenden Dimeren isolieren <sup>6)</sup>. Die Dimerisierungsgeschwindigkeiten unterscheiden sich erheblich: Für eine 10 %ige Abnahme des Radikalgehaltes benötigt 2 bei Raumtemperatur beispielsweise 24 Stunden, 3 dagegen nur 10 Minuten <sup>7)</sup>.

Die erneut angesetzten Lösungen der so isolierten Dimeren in Benzol zeigen auch nach längerem Stehen kein ESR-Signal; erst nach kurzzeitigem Erhitzen der farblosen Lösung in Decylbenzol auf 200° und Abschrecken auf Raumtemperatur <sup>4)</sup> werden sie unter Ausbildung einer tiefen Gelbfärbung wieder in Radikale gespalten, die sich auf Grund der HFS ihrer ESR-Spektren als identisch erweisen mit den aus den zugehörigen Chlormethanen gewonnenen. (2 bzw. 3) <sup>8)</sup>. Im Gegensatz hierzu dissoziiert das Dimere zu 1 spontan in Lösung, so daß ihm - in Übereinstimmung mit UV- und NMR-Daten - eine Methylen-cyclohexadienstruktur zugeschrieben wurde <sup>4)</sup>. Ganz allgemein soll die Gleichgewichtseinstellung Radikal-Dimeres aus einer Cyclohexadien-Struktur sehr schnell erfolgen, während Äthane - wenn überhaupt - nur sehr langsam dissoziieren <sup>4)</sup>. Man muß dieser Argumentation entsprechend annehmen, daß die Dimeren zu 2 und 3 als Äthane vorliegen <sup>9)</sup>. Eine weitere charakteristische Umsetzung führt zu demselben Ergebnis. In Analogie zum Triphenylmethylsystem <sup>10)</sup> sollte nur die Struktur 5 in einer basenkatalysierten Reaktion 6 ergeben. Wir haben deshalb die Reaktion mit 1, 2 und 3 ausgeführt und nur bei 1 das entsprechende Xylolderivat erhalten, dessen Struktur durch Analyse, NMR- und Massenspektrum gesichert wurde <sup>11)</sup>.

Wir führen das unterschiedliche Verhalten von 1 im Vergleich zu 2 und 3 auf eine unterschiedliche sterische Beeinflussung der beiden möglichen Dimerisierungsreaktionen zurück. Die an sich wegen der hohen Spindichte an den zentralen C-Atomen begünstigte Äthanbildung wird in 1 durch die 2,2'-tert. Butylgruppen sterisch behindert, so daß eine Ausweichreaktion zu 5 erfolgt, die zwar elektronisch wegen der geringeren Spindichte am Ring-C-Atom benachteiligt, aber sterisch begünstigt ist. In Bezug auf 2 und 3 ist der Weg zu 5 wegen der - unter sich etwa gleichartigen <sup>12)</sup> - sterischen Behinderung der Assoziation durch die 4- bzw. 5-tert. Butylgruppen stärker behindert als der Weg zu 4, so daß 2 und 3 zum Äthan 4 dimerisieren, lediglich mit unterschiedlicher Geschwindigkeit.

Bemerkenswert ist, daß bei 2 jede Temperaturerhöhung zu einer Erhöhung der Dimerisierungsgeschwindigkeit und damit zur beschleunigten Abnahme der Radikalkonzentration führt, bei 3 hingegen ein der normalen Abnahme überlagertes temperaturabhängiges Gleichgewicht zu beobachten ist. Ob die Assoziation von 3

zum Äthan nicht ausschließlich erfolgt wie bei 2 und ob u.U. die Struktur 5 im geringen Maße neben 4 beteiligt ist, bleibt zu klären.

#### Literaturhinweise und Anmerkungen

- 1) W. Theilacker, F. Thater, Angew. Chem. 69, 328 (1957)
- 2) W. Theilacker, F. Koch, Angew. Chem. 78, 207 (1966)
- 3) W. Theilacker, F. Koch, Chem. Ber. 102, 2020 (1969)
- 4) H. Lankamp, W. Th. Nauta, C. MacLean, Tetrahedron Letters, 1968, 249
- 5) M. Gomberg, Ber. dtsch. chem. Ges., 39, 3286 (1906)
- 6) Die Gewinnung des reinen Dimeren zu 3 ist wegen der schnellen Dimerisierung problemlos. Es fällt eine schwach gelb gefärbte Verbindung an, die aus Äthanol umkristallisiert, bei 110° unter Zersetzung schmilzt.  
 $C_{58}H_{86}$  (783,33) ber.: C 88,93 H 11,06 gef.: C 88,18 H 10,89  
 UV:  $\lambda$  max 205 nm n-Heptan; NMR: 2 Protonen bei 4,45 ppm in  $CCl_4$  und D-Benzol; Massenspektrum: Molekülpeak bei 392 (Molegewicht des entsprechenden Radikals). Für Untersuchungen des Dimeren zu 2 hat uns Herr Dr. Koch freundlicherweise die Probe eines Kohlenwasserstoffs vom Schmelzpunkt 168° zur Verfügung gestellt, den er nach monatelanger Reaktionszeit (Raumtemperatur) aus einer benzolischen Lösung von 2 isoliert hatte. Für die Substanz, mit der wir die ESR-Messungen durchgeführt haben, ergeben sich die folgenden Analysendaten:  
 $C_{58}H_{86}$  (783,33) ber.: C 88,93 H 11,06 gef.: C 88,94 H 11,07
- 7) Abgeschätzt anhand der in 3) angegebenen Daten über Radikalgehalt und Enthalogenerierungsdauer. In einer reinen Lösung von 2 - also nach Entfernung des Enthalogenerierungsmittels - nimmt der Radikalgehalt bei Raumtemperatur in 24 Stunden weniger ab, als der Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung entspricht. Beim Erwärmen nimmt die Dimerisierungsgeschwindigkeit erwartungsgemäß stark zu: beispielsweise ist nach 72 Stunden bei 55° in einer Probe mit einem Ausgangsradikalgehalt von 53 % nur noch 27 % 2 vorhanden.
- 8) Für die Radikale 1, 2 und 3 ließen sich folgende Kopplungskonstanten in Gauß aus den ESR-Spektren ermitteln:
 

	$C_c$	$C_o$	$C_p$	$C_m$	
1*	18,18	4,13	3,66	1,53	*Da bei den Radikalen <u>1</u> und <u>2</u> die Anzahl der o- bzw. p-Protonen gleich ist, konnte die Zuordnung der Kopplungskonstanten auf Grund der mit Hilfe des SCF-Verfahrens nach McLachlan berechneten Spindichten erfolgen.
2*	18,00	4,09	3,88	1,39	
3	18,01	3,84	--	1,57	
- 9) Eine Analyse der HFS der NMR-Spektren ist ohne Vergleichsmaterial im Augenblick nicht eindeutig durchführbar!
- 10) R. D. Guthrie und G. R. Weisman, Chem. Commun. 1316 (1969)
- 11) Feinkristalline farblose Substanz aus Äthanol, Schmelzpunkt 130°  
 $C_{42}H_{54}$  (558,89) ber.: C 90,24 H 9,74 gef.: C 90,29 H 9,81  
 Massenspektrum: Molekülpeak 558  
 NMR-Spektrum: Methylprotonen 4,6 ppm  
 UV-Spektrum:  $\lambda$  max 213 nm
- 12) Modellbetrachtungen zeigen, daß die 4-ständige tert. Butylgruppe den Übergangszustand beider Dimerisationsreaktionen im Gegensatz zu unserer ursprünglichen Annahme weniger benachteiligt als die tert. Butylgruppe in 5-Stellung.