

ZUR KENNTNIS DES CHINOIDEN ZUSTANDES—IX¹

UNTERSUCHUNGEN ZUR INNERMOLEKULAREN BEWEGLICHKEIT IN *PARA*-CHINONMETHIDEN UND IN DEN ENTSPRECHENDEN PHENOXYLVORSTUFEN

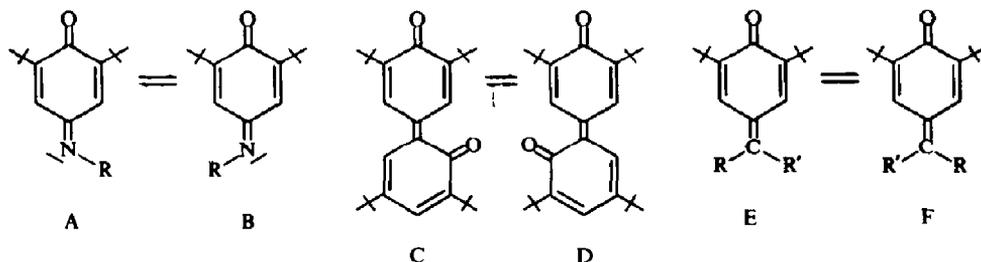
A. RIEKER und H. KESSLER
Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 29 February 1968; accepted for publication 14 March 1968)

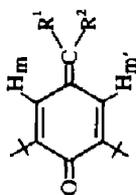
Zusammenfassung—Die ESR-Spektren der *p*-RCH₂-substituierten Phenoxye 1 weisen auf die Möglichkeit "radikalischer Hyperkonjugation", u.a. von Phosphor, hin. Aus der Temperaturabhängigkeit des ESR-Spektrums von 1g (–85 bis +100°) wird auf eine gehinderte Rotation um die Kohlenstoff-Phosphor-Bindung geschlossen. Die Dehydrierung der Phenoxye führt zu *p*-Chinonmethiden 2. Temperaturabhängige NMR-Spektren werden nur bei den direkt bzw. vinylog verknüpften *p*-Bis-Chinonmethiden 2k und 2l gefunden. Daraus lassen sich die freien Aktivierungsenthalpien für die Rotation um die exocyclische CC-Doppelbindung zu 26 kcal/Mol (2k) bzw. 20 kcal/Mol (2l) ermitteln. Aus den strukturellen Voraussetzungen für das Auftreten der Rotation wird für diese ein biradikalischer Übergangszustand angenommen.

Abstract—The ESR spectra of *p*-RCH₂-substituted phenoxy radicals (1) can be interpreted in terms of a radical mechanism involving C–H and (for 1g) C–P hyperconjugation. Evidence for a hindered rotation around the C–P bond is furnished by the temperature dependence of the ESR spectrum of 1g at –85 to +100°. The phenoxy radicals are dehydrogenated to *p*-quinone methides (2). Temperature dependent NMR spectra are only observed with either the directly or vinylogously bound *p*-bis-quinone methides 2k and 2l. The free enthalpy of activation for rotation around the exocyclic C–C double bond is calculated to be 26 and 20 kcal/mole for 2k and 2l, respectively. Because of the structural preconditions for the rotation, a biradical transition state is thought to be involved.

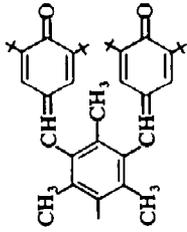
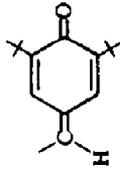
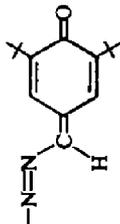
p-CHINONANILE A mit R = Aryl stehen infolge *Inversion* am Stickstoffatom mit



der Form B im temperaturabhängigen Gleichgewicht.^{2a-c} Daher beobachtet man im NMR-Spektrum der Verbindungen bei Raumtemperatur zwei getrennte Signale für die beiden ungleichwertigen *t*-Butylgruppen. Mit steigender Temperatur fallen die Signale unter Verbreiterung allmählich zusammen, um bei noch höherer Temperatur wieder schärfer zu werden.² Eine ähnliche Erscheinung konnten wir bei dem *o-p*-Diphenochinon C \rightleftharpoons D als Grenzfall der Chinonmethid-Anordnung

TABELLE I. NMR-SPEKTREN DER CHINONMETHIDE 2a-2l^a

Nr.	R ¹	R ²	Solvents	H _m bzw. H _{m'}	J _{H_m-H_{m'}} ^b	C(CH ₃) ₃	R ^{1c}	R ^{2c}
2a	CH ₃	CH ₃	CDCl ₃	2.65	—	8.68	7.80	7.80
2b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CCl ₄	2.5-2.7	—	8.59	2.5-2.7	2.5-2.7
2c	H	CH ₃	CCl ₄	2.78/3.27	2.4	8.71/8.74	3.71 ^d	7.91 ^d
2d	H	C ₆ H ₅	CCl ₄	2.56/3.09	2.6	8.69/8.71	2.91	2.60
			CDCl ₃	2.41/2.51	2.4	8.63/8.68	2.78	2.52
2e	H	OCH ₃	CDCl ₃	2.57/3.15	2.4	8.66/8.70	3.11	4.01
2f	H	CN	CCl ₄	2.68/3.17	2.4	8.67/8.72	4.37	—
			CDCl ₃	2.60/3.08	2.4	8.67/8.70	4.28	—
2g	H	PO(OCHMe) ₂	CCl ₄	1.91/3.30	2.2	8.60/8.63	4.09 ^e	~5.34/ ~8.65
2h	H	N=N-C ₆ H ₅	CDCl ₃	1.59/2.82	2.2	8.60/8.63	2.27	1.9-2.5

2j	H		CDCl ₃	2.92/3.30	2.2	8.64/8.83 ^d	2.91	7.91 (CH ₃)
2k ^{1,2}	H		CDCl ₃	2.42/2.97	2.4	8.61/8.65	2.75	2.42/2.97; 2.75; 8.61/8.65
2l	H		CCl ₄	1.89/2.94	2.2	8.65/8.68	2.15	1.89/2.94; 2.15; 8.65/8.68

^a τ -Skala, TMS als innerer Standard, Messtemperatur: 37°C.

^b Kopplung in Hz. Fehler: ± 0.4 Hz.

^c Für R¹ = H ist eine Kopplung mit H_m bzw. H_w zu beobachten. Sie ist im allgemeinen mit dem Tieffeldproton etwas grösser.

^d J_{H-CH₃} = 7.6 Hz.

^e J_{PH} = 12.5 Hz.

^f J_{CH₃-CH} = 7.8 Hz, verdoppelt durch magnetische Nichtäquivalenz $\Delta = 2.8$ Hz.¹¹

^g Über die Veränderungen des NMR-Spektrums beim Abkühlen wird an anderer Stelle berichtet.

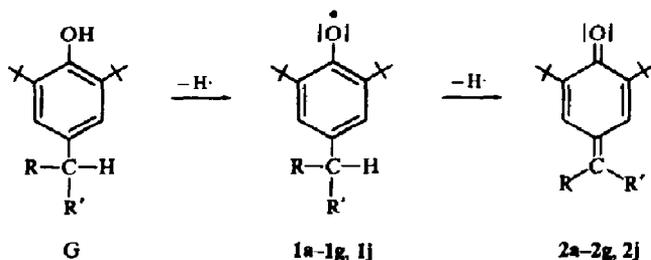
beobachten; hier muss der Effekt auf eine "Rotation" um die zentrale CC-Doppelbindung zurückgeführt werden.³⁻⁵ Es lag nahe, nun auch *p*-Chinonmethide auf die Existenz eines Gleichgewichts $E \rightleftharpoons F$, d.h. auf die Möglichkeit einer Rotation um die exocyclische Doppelbindung hin zu prüfen.

Zu diesem Zweck wurden eine Reihe von *p*-Chinonmethiden nach bekannten Vorschriften hergestellt oder erstmals synthetisiert und der NMR-Messung unterworfen. Darüber und über unerwartete Beobachtungen an den ESR-Spektren des bei der Synthese eines phosphorhaltigen Chinonmethids auftretenden Phenoxyls wird im folgenden berichtet.

I. *Darstellung von p-Chinonmethiden.* *t*-Butylierte Chinonmethide der Art E sind prinzipiell nach denselben Verfahren darstellbar, nach denen wir früher die Chinonanile A bereiteten.^{2b}

Unterschiedliche Bindungsfestigkeit und Bildungstendenz von CN- und CC-Doppelbindung führen bei Chinonmethiden jedoch zu einer anderen Abstufung bezüglich der Brauchbarkeit der einzelnen Verfahren. So können wir die direkte Olefinierung von Chinonen als Analogon zum wichtigsten Syntheseweg für Chinonanile^{2a, b} nur bei Verbindungen mit aktivierten Methylengruppen beobachten, wobei allerdings Folgereaktionen zu Phenolen eintreten, über die wir gesondert berichten werden.

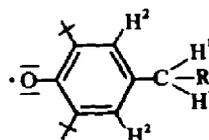
Andererseits führt die Dehydrierung sterisch gehinderter Phenole G mit *p*-Substituenten, die α -ständige CH-Gruppen enthalten, im allgemeinen über die Phenoxylstufe zum *p*-Chinonmethid.^{6, 7}



So konnten die in Tabelle 1 aufgeführten Chinonmethide **2a** bis **2g** erhalten werden. Bei der Herstellung von **2j** findet dieser Vorgang 3 mal im gleichen Molekül statt. Die Verbindungen **2a-2e** wurden bereits in Lit.⁷ beschrieben, **2f**, **2g** und **2j** dagegen erstmals von uns dargestellt.⁸ Die Bis-Chinonmethide **2k** und **2l** erhielten wir durch Dehydrierung von Ionol⁹ bzw. 4-Hydroxy-3,5-di-*t*-butyl-benzaldazin.¹⁰ Das Azo-Chinonmethid **2h** wurde durch Dehydrierung des 4-Hydroxy-3,5-di-*t*-butyl-benzaldehydphenylhydrazons bereitet.

II. *Freie Radikale bei der Bildung von Chinonmethiden/„Radikalische Hyperkonjugation“.* Die bei der Synthese der Chinonmethide **2a-2g** und **2j** aus den entsprechenden Phenolen G auftretenden intermediären Phenoxyle **1a-1g** bzw. **1j** ergeben ESR-Signale, die für $R' = \text{H}$ meist aus einem gut aufgelösten Tripletts von Tripletts bestehen (Tabelle 2). Die kleinere Triplettaufspaltung von 1.6 bis 2.0 Gauss wird wie bei anderen Aroxylen¹⁵ von den gleichwertigen meta-Ringprotonen H^2 hervorgerufen. Die grössere Triplettaufspaltung von ca. 7-12 Gauss muss von einem weiteren Paar gleichwertiger Protonen bewirkt werden. Dafür kommen hier nur die Protonen der α -Methylengruppe (H^1) in Frage. Das bedeutet aber, dass das freie Elektron mit

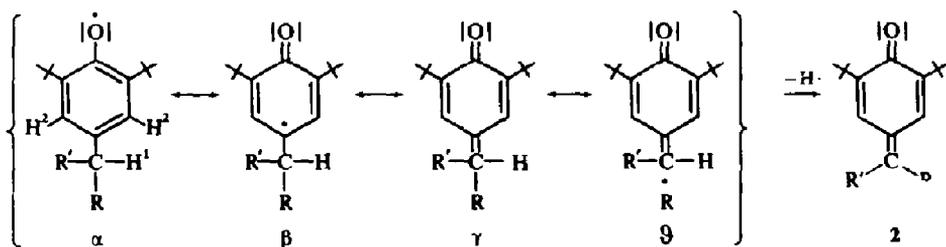
TABELLE 2. ESR-SPEKTREN DER AROXYLE BEI 25° IN BENZOL



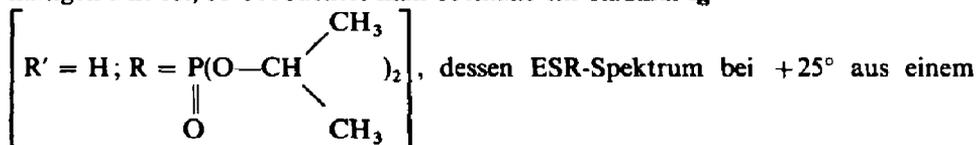
Nr.	R	Kopplungsparameter (Gauss)	
		H ¹	H ²
1c	CH ₃	8.6	1.8
1d	C ₆ H ₅	8.7	1.6
1e	OCH ₃ ^a	11.6 ¹³	1.8
1f	CN	10.66	1.97
—	COOH	7.16 ¹⁴	1.81
1g	$\begin{array}{c} \text{P}[\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	7.04	1.80

^a In Cyclohexan.

diesen Protonen in magnetische Wechselwirkung tritt. In der Sprache des Chemikers kann eine solche durch Beteiligung mesomerer Grenzstrukturen der Art γ am Grundzustand ($\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \gamma$) beschrieben werden, wodurch auch der leichte Übergang $1 \rightarrow 2$ verständlich wird ("radikalische Hyperkonjugation").¹⁶



Verfolgt man die Bildung des Chinonmethids **2g** aus dem entsprechenden phosphorhaltigen Phenol, so beobachtet man ebenfalls ein Radikal **1g**



verdoppelten Tripletts von Tripletts besteht (Abb. 1a). Die grosse Dublettaufspaltung von 38.56 Gauss muss einem weiteren Kern mit dem Spin $I = \frac{1}{2}$ verursacht werden; dafür kommt hier nur der Phosphor ³¹P in Frage. Die Wechselwirkung des freien Elektrons mit dem Phosphorkern kann wohl kaum durch π - π -Konjugation zustande

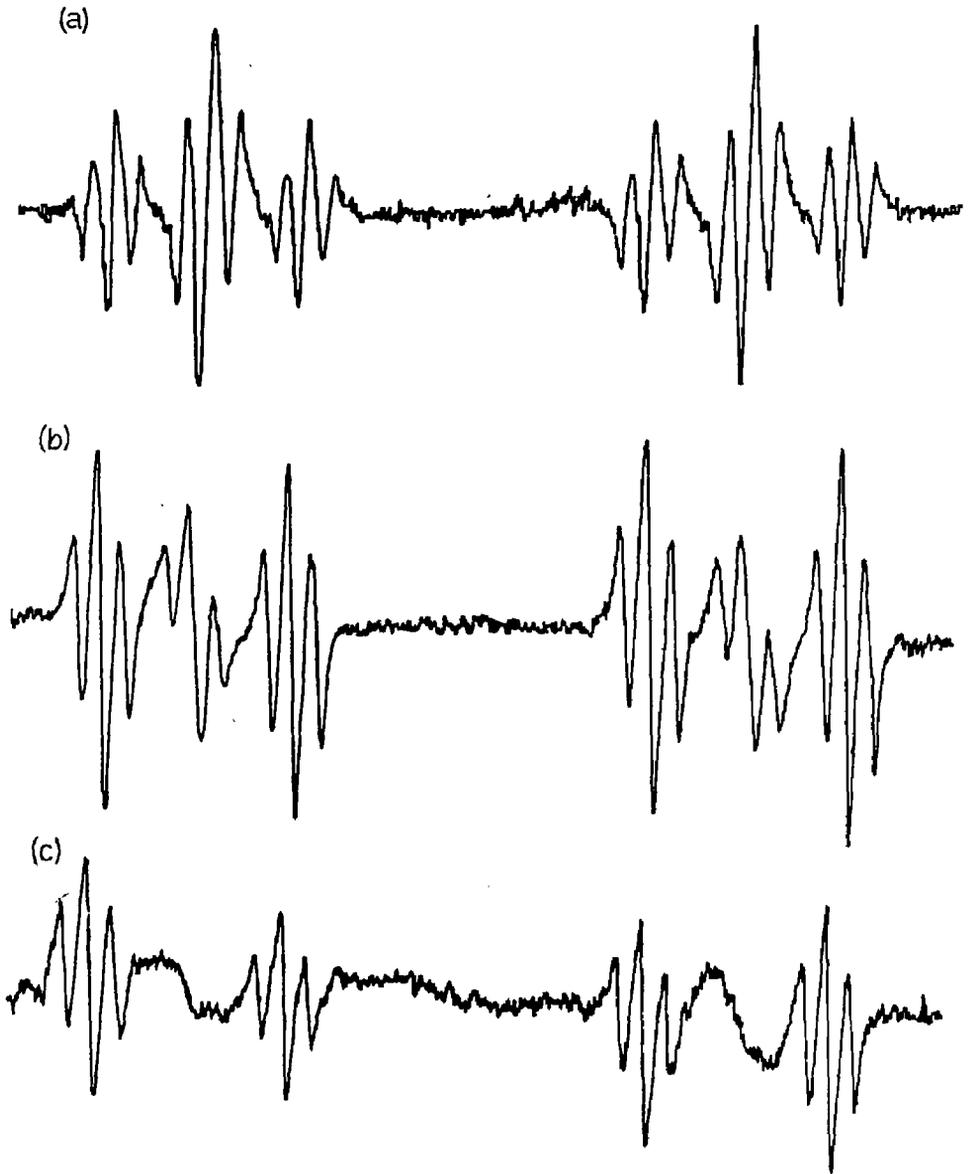
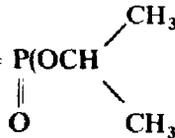


ABB. 1 ESR-Spektrum von 1g. (a) bei +25°, (b) bei -40°, (c) bei -60°. Bei (a) ist im Vergleich zu (b) und (c) die Phase umgekehrt.

kommen. Vielmehr muss es sich um eine, hier klar ersichtliche Phosphorhyperkonjugation (extrem nach \mathfrak{D} , $R = \text{P}(\text{OCH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array})_2$ zu formulieren) handeln.^{17,18}



III. *Rotationsbehinderung im p-Substituenten des Phosphor-Phenoxyls 1g.* Das ESR-Spektrum von **1g** ist temperaturabhängig. Es werden 3 reversible Effekte beobachtet:

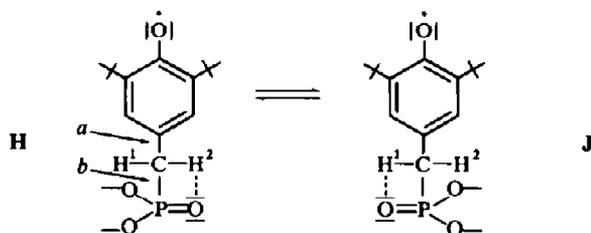
1. Mit abnehmender Temperatur sinkt der Radikalgehalt in Petroläther (aus der Intensität des ESR-Signals ermittelt) ab und verschwindet bei -85 bis -95° völlig. Beim Erwärmen werden die ursprünglichen Werte wieder erreicht.

2. Die Phosphoraufspaltung nimmt im Bereich von -80° bis $+100^\circ$ mit 15 mG/Grad ab. Gleichzeitig steigt die Kopplung der α -Methylenprotonen mit ca. 1.8 mG/Grad an, während die Aufspaltung der meta-Ringprotonen konstant bleibt.

3. Im Gegensatz zu den Komponenten der beiden äusseren Triplets werden die Linien des mittleren Triplets mit fallender Temperatur breiter, um schliesslich bei ca. -65° (Petroläther) in einer einzigen breiten Linie aufzugehen (Abb. 1b, c). Bei noch tieferer Temperatur (-80°) wird diese wieder schärfer. Infolge der geringen Auflösung durch zu schwaches Signal (vgl. 1.) lässt sich bis jetzt nicht feststellen, welche Feinstruktur im Tieftemperaturfall vorliegt.

Während der Abfall der Radikalkonzentration mit sinkender Temperatur (1.) analog zu anderen Phosphor-haltigen Phenoxylen¹⁷ auf einer reversiblen Dimerisierung von **1g** beruhen dürfte, sind die Befunde 2. und 3. schwieriger zu deuten. Offenbar besteht eine Analogie zu den Verhältnissen bei eingefrorenen Fettsäureradikalen:¹⁹ Bei Raumtemperatur sind die α -Methylenprotonen äquivalent, weil weder um die Benzol- CH_2 -Bindung, noch um die CH_2 -P-Bindung eine wesentliche Rotationsbehinderung* eintritt. Bei sehr tiefer Temperatur dagegen müssen Rotamere stabil sein, in denen die α -Methylenprotonen nicht äquivalent sind. Dafür gibt es verschiedene Möglichkeiten:

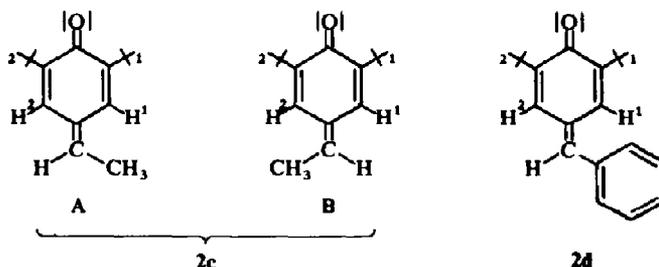
Entweder es liegt *ein* solches Rotamer vor, das bei höheren Temperaturen in die "freie" Rotation übergeht,¹⁹ oder es sind *zwei* zueinander symmetrische Rotamere²⁰ anwesend, die bei höherer Temperatur rasch isomerisieren. Beide Vorgänge können auf die Bindung a oder b (Formel H) bezogen sein:



Vorbehaltlich weiterer Ergebnisse im Tieftemperaturfall nehmen wir eine "langsame" Isomerisierung $\text{H} \rightleftharpoons \text{J}$ um die CH_2 -P-Bindung bei vergleichsweise schneller Rotation um die CH_2 -Benzol-Bindung an. Letztere Erscheinung führt jedoch infolge Änderung der Konformerengewichte zur Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten a_P und a_{CH_2} ²¹ (s. Punkt 2).

* Im Sinne der ESR-Zeitskala

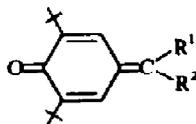
IV. Zur Frage einer Rotationsisomerie bei Chinonmethiden. Im Gegensatz zu den symmetrischen Verbindungen **2a** und **2b** sind in den Chinonmethiden **2c–2l** die Protonen H^1 und H^2 bzw. die *t*-Butyl-Gruppen 1 und 2 aus Symmetriegründen je unter sich magnetisch verschieden. In den NMR-Spektren (Tabelle 1) tritt daher



für die chinoiden Protonen ein AB-System ($J_{AB} = 2.2\text{--}2.6$ Hz) und für die *t*-Butylgruppen ein Dublett auf. Die Dublettaufspaltung ist in allen untersuchten Fällen sehr gering (0.03 bis 0.05 ppm, ausser in **2j**). Da das auch bei **2d** der Fall ist, müssen Phenylring und Chinonring weitgehend in einer Ebene liegen. Im Gegensatz dazu stehen die beiden Ringe in Chinonanilen gegeneinander verdreht,² und die *t*-Butylgruppen unterscheiden sich im NMR-Spektrum durch die diamagnetische Anisotropie des Benzolrings viel stärker.

Würde nun bei höherer Temperatur eine "Rotation" um die exocyclische Doppelbindung eintreten, also A in B übergehen, dann sollte bei genügend kurzer Lebensdauer τ von A und B eine Verbreiterung und schliesslich ein Zusammenfallen der Signale von H^1 und H^2 bzw. der *t*-Butyl-Gruppen eintreten.

TABELLE 3. FREIE AKTIVIERUNGSENTHALPIEN ΔG^\ddagger FÜR DIE ROTATION IN *p*-CHINONMETHIDEN



Nr.	Solvens	Aufspaltung $\Delta\nu$ (Hz) ^{a, c}	T_c ^c	ΔG^\ddagger ^c
2d	1,2,4-Trichlorbenzol	2.6	180°	> 25.3
2e	1,2,4-Trichlorbenzol	1.0	180°	> 26.1
2f	1,2,4-Trichlorbenzol	1.8	180°	> 25.3
2g	1,2,4-Trichlorbenzol	2.8	180°	> 25.2
2h	1,2,4-Trichlorbenzol	1.7	180°	> 25.6
2k	1,2,4-Trichlorbenzol	1.8	192°	25.8
2l	Toluol	4.7	94.5°	19.9
	Dekalin	70 ± 10^b	135 ± 10^c	20.0

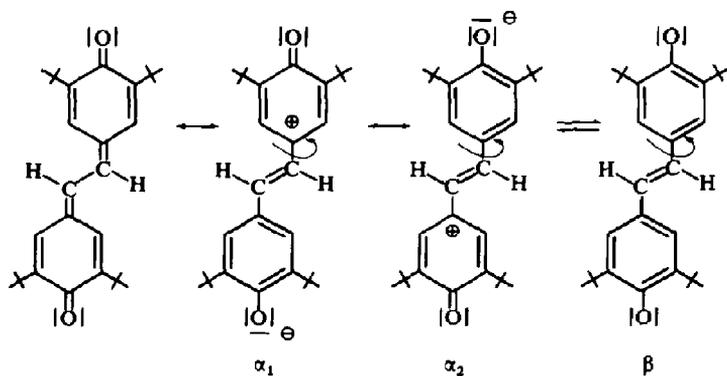
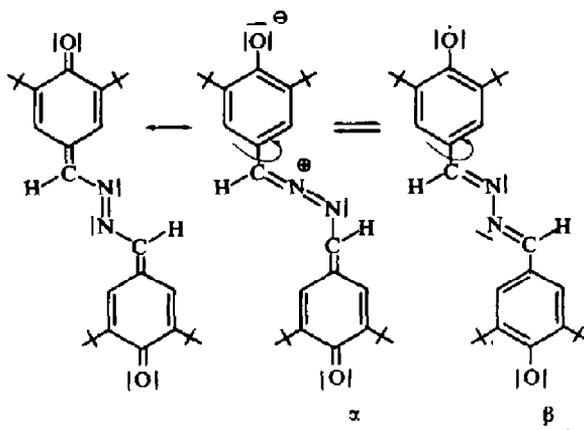
^a *t*-Butyl-Protonen.

^b *m*-Ring-Protonen

^c Die Messfehler betragen im allgemeinen ± 0.3 Hz für $\Delta\nu$ und $\pm 2^\circ\text{C}$ für T_c . Der Fehler für ΔG^\ddagger ist ± 0.3 kcal/Mol.

Bei den daraufhin untersuchten Chinonmethiden **2c** bis **2g** und **2j** wird jedoch bis zu den experimentell erreichbaren Temperaturen von ca. 190° keine Änderung des NMR-Spektrums beobachtet. Nur bei **2e** ($R = \text{OCH}_3$) macht sich eine schwache Linienverbreiterung bemerkbar. Unter Berücksichtigung der Aufspaltungen ergeben sich für den gesuchten Vorgang freie Aktivierungsenthalpien $\Delta G_{190}^\ddagger > 25 \text{ kcal/Mol}$ (s. Tabelle 3).*

Dagegen beobachtet man bei dem Bis-Chinonmethid **2k** bei 190° ein Zusammenfallen der *t*-Butylsignale, die bei höherer Temperatur wieder schärfer werden. ΔG_{190}^\ddagger beträgt hier 25.8 kcal/Mol . Offenbar erleichtert nun, wie im Falle des ortho-para-Diphenochinons ($C \rightleftharpoons D$), der Einbau der Chinonmethid-Doppelbindung in ein längeres, konjugiertes System die Isomerisierung. Da bei chinoiden Systemen, wie Dimroth²² zeigen konnte, in dieser Richtung die Neigung zum Übergang in den Biradikal- (oder Triplett-) Zustand zunimmt, halten wir für die Isomerisierung einen biradikalischen Übergangszustand β am wahrscheinlichsten.

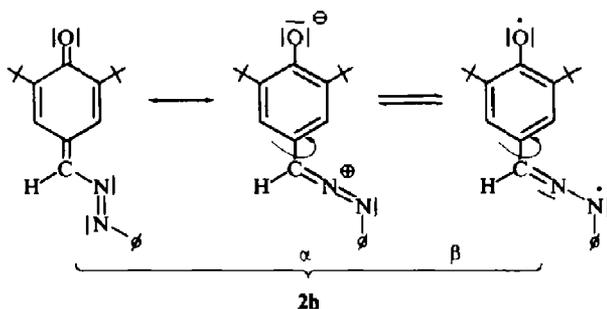
**2k****2l**

* Der Berechnung der freien Aktivierungsenthalpie wurde die Eyring-Gleichung zugrunde gelegt; s. 2a.

Ein ionischer Zustand α_1 oder α_2 erscheint infolge der gleichsinnigen Polarisierungstendenz beider Carbonylgruppen ungünstig und sollte im übrigen bei **2f** ($R = CN$) oder **2e** ($R = OCH_3$) besonders stark begünstigt sein.

Bei dem Bis-Chinonmethid **21** ist das Konjugationssystem noch mehr verlängert und gleichzeitig die Polarisationsrichtung der Carbonylgruppe begünstigt, ein ionischer (α) und biradikalischer (β) Übergangszustand daher stabilisiert. Tatsächlich beobachtet man bei dieser Verbindung bereits bei Temperaturen von $135 \pm -10^\circ$ ($\Delta\nu = 70$ Hz) Koaleszenz der Signale der chinoiden Ringprotonen (in Dekalin)* und bei 95° der t-Butylprotonen (in Toluol), woraus sich die in Tabelle 3 aufgeführten ΔG^\ddagger -Werte ergeben.

Eine Unterscheidung zwischen ionischem und radikalischem Übergangszustand bei der Isomerisierung von **21** sollte der Vergleich mit **2h** erlauben. Diese Verbindung



enthält wie **21** die Azogruppierung, wodurch ein ionischer Mechanismus gleich günstig wie bei **21** sein sollte. Andererseits ist hier die Ausbildung eines *symmetrischen* Biradikals nicht möglich. Tatsächlich beobachtet man für **2h** bis 190° keine Koaleszenz, einem ΔG^\ddagger -Wert von >25 kcal/Mol entsprechend. Daher ziehen wir für die Isomerisierung von **21** den radikalischen Mechanismus vor.

Der direkte Nachweis der Rotation um CC-Doppelbindungen durch NMR-Spektrometrie gelingt demnach nur dann, wenn sehr extreme Begünstigungen des polaren^{4a-c} oder biradikalischen^{3,5} Übergangszustandes vorliegen.

Im Gegensatz dazu erfordert die Isomerisierung an der CN-Doppelbindung im allgemeinen viel geringere Energien. Dies könnte einmal auf der grösseren Polarität der CN-Bindung und einer infolge kleineren Bindungswinkels  verstärkten sterischen Hinderung beruhen. Wesentlicher ist jedoch, dass das freie Elektronenpaar am Stickstoff die Möglichkeit zu einem Inversionsmechanismus^{2,3} bietet, wie er von uns bei Chinonanilen² und Schiffischen Basen allgemein²⁴ bewiesen werden konnte. Talaty und Fargo²⁵ weisen auf entsprechende Unterschiede bei der Isomerisierung um die CC- und um die NN-Doppelbindung hin.

* Die hier gleichfalls mögliche Inversion am N sollte in erster Näherung keinen Einfluss auf das AB-System der chinoiden Protonen zeigen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert, die Ausbeuten beziehen sich auf die Rohprodukte. Die Arbeiten mit Radikalen wurden unter Reinstickstoff durchgeführt, die Proben zur ESR-Messung wie früher²⁶ beschrieben vorbereitet. Zur ESR-Messung diente ein Varian-Gerät V 4502 mit 100 KHz Modulation und 12"-Magnet, zur NMR-Messung ein Varian HA 60- und Varian A 60-Gerät. Die Temperaturregelung erfolgte mit dem V 6040-Zusatzgerät. Die Temperatureinstellung wurde mit dem Glykolthermometer vor und nach jeder Messung kontrolliert

Dehydrierung der Phenole zu den Chinonmethiden

(1) *Chinonmethid 2g*: (a) *4-Hydroxy-3,5-di-t-butyl-phenyl-methanphosphonsäure-diisopropyl-ester* Dieses Phenol erhält man in ca 60 proz. Ausbeute bei der Einwirkung von Triisopropyl-phosphit auf 4-Hydroxy-3,5-di-t-butyl-benzylbromid in Benzol (3 Stdn. Rückfluss) analog zu einem Patent,²⁷ in dem das entsprechende Benzylchlorid verwendet wird. Schmp. 105° (nach Umlösen aus Petroläther). Die in²⁷ angeführte Analyse ist falsch, daher wurde die Substanz erneut analysiert. C₂₁H₃₇O₄P (384.5). Ber: C, 65.60; H, 9.70; P, 8.05; Gef: C, 65.38; H, 9.94; P, 8.13%; Mol.-Gew (nach Beckmann in Benzol): 421.8; NMR-Spektrum (CCl₄, τ): OH, 4.77; CH₂, 6.97 (*J*_{HP} = 21 Hz); C(CH₃)₃, 8.56; CH₃ der Isopropylgruppe 8.79, verdoppelt durch magnetische Nichtäquivalenz:¹¹ δ = 7 Hz, *J*_{CHCH₃} = 6 Hz; CH der Isopropylgruppe, 5.38, *J*_{HP} = 2.5 Hz.

(b) *Dehydrierung* 1.0 g (2.6 mMol) obigen Phenols in 40 ml Benzol werden unter Stickstoff mit 5.0 g K₃Fe(CN)₆ in 50 ml 2n KOH bis zum Verschwinden der blaugrünen Aroxyfarbe geschüttelt. Die gelbe Lösung wird im Scheidetrichter von der wässrigen Phase getrennt, gewaschen und vom Solvens befreit: 885 mg (91%) grosse gelbe Prismen, Schmp. 79–80° (aus Petroläther). C₂₁H₃₅O₄P (382.5). Ber: C, 65.94; H, 9.23; P, 8.10; Gef: C, 66.10; H, 9.09; P, 8.21%.

(2) *Chinonmethid 2f*: (a) *4-Hydroxy-3,5-di-t-butyl-benzyl-cyanid*.²⁸ 10.0 g (32 mMol) 4-Hydroxy-3,5-di-t-butyl-benzylbromid, in 50 ml Aceton gelöst, lässt man unter Rühren im Verlauf von 3–4 Stdn. zu der siedenden Lösung aus 50 ml Wasser, 50 ml Aceton und 2.0 g (40 mMol) Natriumcyanid tropfen (Blau-färbung) Nach Abdestillieren des Acetons unter Normaldruck wird der Rückstand in 200–300 ml Wasser gegossen, dabei kristallisieren 2.5 g (30% d.Th.) des Nitrils vom Schmp. 107–109° (aus Petroläther) langsam aus

(b) *Dehydrierung zu 2f* analog zu *2g*: Ausb. 93%, Schmp. 110–111° (aus Petroläther). C₁₆H₂₁NO (243.4). Ber: C, 78.97; H, 8.70; N, 5.76; Gef: C, 79.18; H, 8.69; N, 6.00%.

(3) *Chinonmethid 2j*: Als Ausgangsprodukt diente 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-[3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-benzyl]-benzol (Aldrich). Zur Dehydrierung wurden 1.0 g (1.3 mMol) dieses Phenols in 40 ml Benzol mit 15.0 g K₃Fe(CN)₆* in 120 ml 2n KOH bis zur Gelbfärbung gerührt. Über das intermediär beobachtete ESR-Signal wird später berichtet. Nach der Aufarbeitung erhält man 990 mg (quant.) *2j* vom Schmp. 315–317° (aus Petroläther/Benzol = 65:35) C₃₄H₇₂O₃ (769.1). Ber: C, 84.33; H, 9.47; Gef: 84.41; H, 9.46% Mol.-Gew (massenspektrometrisch): 768

(4) *Azochinonmethid 2l*: (a) *4-Hydroxy-3,5-di-t-butyl-benzaldehydphenylhydrazon* Diese Verbindung erhält man in 88 proz. Ausbeute beim 3 stdg Erhitzen von 4-Hydroxy-3,5-di-t-butyl-benzaldehyd mit Phenylhydrazin (Molverhältnis 1:1) in Äthanol auf 100° Schmp. 143–145° (aus Methanol). C₂₁H₂₈N₂O (324.5). Ber: C, 77.73; H, 8.70; N, 8.64; Gef: C, 77.76; H, 8.91; N, 8.64%.

(b) *Dehydrierung zu 2l* analog zu *2g*. Ausb. 60% d.Th. Sintert stark bei 113–115°; Schmp. 118–119° C₂₁H₂₆N₂O (322.5). Ber: C, 78.22; H, 8.12; N, 8.69; Gef: C, 78.17; H, 7.95; N, 8.59%.

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und Herrn Prof. Dr. E. Müller sind wir sehr zu Dank verpflichtet. Unser Dank gilt ferner Herrn Dr. A. Roeder für ESR-Messungen und den Herem Dr. K. Scheffler und Dr. D. H. Whiffen für zahlreiche Diskussionen.

LITERATUR

- ¹ VIII. Mitt.: A. Rieker und N. Zeller, *Tetrahedron Letters* 463 (1968).
- ² a. A. Rieker und H. Kessler, *Tetrahedron* 23, 3723 (1967);
- b. A. Rieker und H. Kessler, *Z. Naturforsch.* 21b, 939 (1966);
- c. H. Kessler, *Angew. Chem.* 79, 997 (1967).

* Verwendet man weniger als 6 Äquivalente des Oxydationsmittels, dann wird nur ein Teil der 4-Hydroxy-3,5-di-t-butyl-benzylgruppen zum Chinonmethid dehydriert.

- ³ H. Kessler und A. Rieker, *Tetrahedron Letters* 5257 (1966).
- ⁴ Bezüglich weiterer Fälle einer durch NMR-Spektrometrie nachgewiesenen Rotation um CC-Doppelbindungen vgl.:
- ^a A. S. Kende, P. T. Izzo und W. Fulmor, *Tetrahedron Letters* 3697 (1966);
- ^b G. Isaksson, J. Sandström und I. Wennerbeck, *Ibid.* 2233 (1967);
- ^c J. H. Crabtree und D. J. Bertelli, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5384 (1967).
- ⁵ R. Kuhn, B. Schulz und J. C. Jochims, *Angew. Chem.* **78**, 449 (1966).
- ⁶ Vgl. hierzu: E. Müller, R. Mayer, U. Heilmann und K. Scheffler, *Liebigs Ann.* **645**, 66 (1961), und die dort zitierte Literatur.
- ⁷ U. Heilmann, Dissertation, Universität Tübingen 1963.
- ⁸ Nach Beendigung unserer Arbeit erhielten wir Kenntnis einer Veröffentlichung von W. W. Jerschow, A. A. Wolodkin und G. D. Ostapets-Sveshnikova [*Izvest. Akad. nauk. SSSR, Ser. Khim.* 928 (1966)], in der die Autoren auch **2f** erwähnen.
- ⁹ C. D. Cook, N. G. Nash und H. R. Flanagan, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1783 (1955).
- ¹⁰ E. Müller, A. Rieker, R. Mayer, K. Ley und K. Scheffler, *Chem. Ber.* **92**, 2278 (1959).
- ¹¹ T. H. Siddall und C. A. Prohaska, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3467 (1962); die Deutung in dieser Arbeit ist etwas problematisch, vgl. dazu H. Kessler, *Tetrahedron* **24**, 1857 (1968).
- ¹² S. Brownstein und K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2258 (1962).
- ¹³ Landolt-Börnstein, Gruppe II, *Atom- und Molekularphysik*, Bd. 1 *Magnetische Eigenschaften freier Radikale*, S. 63. Springer-Verlag, Berlin (1965).
- ¹⁴ A. Rieker, H. Kaufmann, D. Brück, R. Workman und E. Müller, *Tetrahedron* **24**, 103 (1968).
- ¹⁵ E. Müller, A. Rieker, K. Scheffler und A. Moosmayer, *Angew. Chem.* **78**, 98 (1966).
- ¹⁶ J. P. Colpa, Vortrag auf der EuChem-Konferenz über *Organische Radikale*, Elmau (1966).
- ¹⁷ A. Rieker, Habilitationsschrift Tübingen 1967; vgl. ferner A. Rieker, *Z. Naturforsch.* **21b**, 647 (1966).
- ¹⁸ Inzwischen ist dieser Effekt auch an Nitrobenzol-Anionen aufgefunden worden: W. M. Gulick, jr., und D. H. Geske, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2928 (1966).
- ¹⁹ N. Tamura, M. A. Collins und D. H. Whiffen, *Trans. Faraday Soc.* **62**, 1037 (1966); A. Horsfield, J. R. Morton und D. H. Whiffen, *Mol. Phys.* **5**, 115 (1962).
- ²⁰ C. Corvaja, *J. Chem. Phys.* **44**, 1958 (1965).
- ²¹ N. M. Atherton und R. S. F. Harding, *Nature Lond.* **198**, 987 (1963).
- ²² K. Dimroth, W. Umbach und K. H. Blöcher, *Angew. Chem.* **75**, 860 (1963).
- ²³ G. W. Koepl, D. S. Sagatys, G. S. Krishnamurthy und S. I. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3396 (1967).
- ²⁴ H. Kessler, *Tetrahedron Letters*, 2041 (1968); vgl. D. Wurmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck und H. A. Staab, *Liebigs Ann.* **708**, 36 (1967).
- ²⁵ E. R. Talaty und J. C. Fargo, *Chem. Comm.* 65 (1967).
- ²⁶ A. Rieker, K. Scheffler und E. Müller, *Liebigs Ann.* **630**, 23 (1963).
- ²⁷ Ethyl Corporation, Brit. Pat. Nr. 939 776 v. 2.8. 1960.
- ²⁸ W. W. Jerschow und J. S. Belostockaja, *Nachr. Akad. Wiss. UdSSR.* 376 (1965).