

Heinz A. Staab, Horst Brettschneider und Hermann Brunner*)

Struktur der Triarylmethyl-Dimeren¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

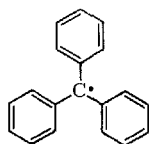
(Eingegangen am 3. Dezember 1969)

¹³C-NMR-Spektren des [α -¹³C]Triphenylmethyl-Dimeren, dessen Synthese beschrieben wird, beweisen die Struktur **3** für das dimere Triphenylmethyl (**1**). Das ¹H-NMR-Spektrum des Tris-[4-deutero-phenyl]-methyl-Dimeren bestätigt ebenfalls die Interpretation der Protonenresonanz des **1**-Dimeren²⁾ im Sinne der Formel **3**. Für das 9-Phenyl-fluorenyl-Dimere wird dagegen auf Grund des ¹H-NMR-Spektrums die Struktur eines echten Hexaaryläthans **4** vorgeschlagen.

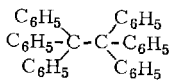
Structure of Triarylmethyl Dimers¹⁾

Structure **3** is confirmed for the dimer of triphenylmethyl (**1**) by ¹³C. n.m.r. spectra of [α -¹³C]triphenylmethyl dimer, the synthesis of which is described. The interpretation given for the proton resonance of **1**-dimer²⁾ is also supported by the ¹H. n.m.r. spectrum of tris-(4-deutero-phenyl)methyl dimer. However, for 9-phenylfluorenyl dimer the hexaarylethane structure **4** is proposed on the basis of the ¹H. n.m.r. spectrum.

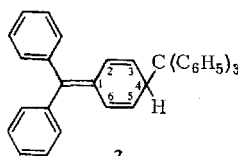
Nach kürzlich veröffentlichten Ergebnissen von *Lankamp, Nauta und MacLean*²⁾ ging die besonders unter theoretischen Aspekten geführte ausgedehnte Diskussion über das Monomeren-Dimeren-Gleichgewicht des Triphenylmethyls (**1**) und seiner Analoga jahrzehntelang von einer falschen Voraussetzung aus: Das Triphenylmethyl-Dimere wurde für Hexaphenyläthan (**2**) gehalten, während jetzt auf Grund von ¹H-NMR-Spektren wahrscheinlich gemacht wurde, daß ihm die schon vor mehr als 60 Jahren vorgeschlagene³⁾, aber später verworfene Struktur eines 4-Triphenylmethyl-1-diphenylmethylen-cyclohexadiens-(2.5) (**3**) zukommt. Muß aber das Dissoziationsgleichgewicht tatsächlich nicht als $2 \rightleftharpoons 2 \mathbf{1}$, sondern als $3 \rightleftharpoons 2 \mathbf{1}$ formuliert werden, so sind alle bisherigen Abschätzungen der Anteile sterischer und mesomerer Beiträge zur Dissoziationsenergie⁴⁾ zu revidieren.



1



2



3

*) Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg, Abt. Molekulare Physik.

1) „¹³C-NMR-Untersuchungen organisch-chemischer Reaktionen, II“; 1. Mittel.: *H. A. Staab und M. Haenel*, Chem. Ber. **103**, 1095 (1970), vorstehend.

2) *H. Lankamp, W. Th. Nauta und C. MacLean*, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 249.

3) *P. Jacobson*, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 196 (1905).

4) Vgl. z. B. *H. A. Staab*, Einführung in die theoretische organische Chemie, 4. Aufl. (Nachdruck) S. 444, Weinheim/Bergstr. 1966, dort weitere Literaturangaben.

Während eine **3** entsprechende Struktur für die ebenfalls dissoziierenden „Tetraaryläthane“ überzeugend nachgewiesen wurde²⁾, erschien es uns bei der allgemeinen Bedeutung dieses Problems bei den Triarylmethyl-Dimeren wichtig, die Befunde von Nauta und Mitarbb.²⁾ durch weiteres experimentelles Material zu stützen. Am eindeutigsten war dies durch eine Synthese des [α -¹³C]Triphenylmethyls und die ¹³C-NMR-Untersuchung seines Dimeren zu erreichen: Während in **2** beide ¹³C-Atome äquivalent sein würden, war für die beiden ¹³C-Atome in **3** Nichtäquivalenz und eine beträchtliche Differenz der chemischen Verschiebungen zu erwarten, weil hier das eine ¹³C-Atom ein doppelt-gebundenes sp²-Atom, das andere ein tetraedrisches sp³-Atom sein würde. Mit der ¹³C-NMR-Methode sollte nicht nur eine klare Entscheidung zwischen **2** und **3** möglich sein, sondern auch eine Klärung der Frage, ob und in welchem Verhältnis in Lösung **2** und **3** nebeneinander vorliegen würden, wie es schon Gomberg⁵⁾ vorgeschlagen hatte. Die ¹H-NMR-Spektren des **1**-Dimeren lassen in dieser Hinsicht eine quantitative Auswertung wegen der Spin-Kopplung und der zusätzlichen Linienverbreiterung durch die Gegenwart der **1**-Radikale nicht zu. Im Zusammenhang mit der Interpretation des ¹H-NMR-Spektrums des **1**-Dimeren im Sinne der Struktur **3**²⁾ sollte das dimere Tris-[4-deutero-phenyl]-methyl synthetisiert werden, dessen ¹H-NMR-Spektrum im Falle des Vorliegens von **3** charakteristische Änderungen zeigen und wegen des Fehlens der Kopplung mit 4-H leichter zu deuten sein sollte.

Synthese und ¹³C-NMR-Spektrum des [α -¹³C]Triphenylmethyl-Dimeren

[α -¹³C]Benzoessäure wurde durch Reaktion von Phenylmagnesiumbromid mit [¹³C]Kohlendioxid (aus [¹³C]Bariumcarbonat, 50,9% ¹³C-Anreicherung) erhalten (88% Ausb.). Säurekatalysierte Veresterung mit Äthanol (85%) und Umsetzung des [α -¹³C]Benzoessäure-äthylesters mit Phenylmagnesiumbromid ergab [α -¹³C]Triphenylmethanol (89%). Nach Reaktion mit Acetylchlorid zum [α -¹³C]Triphenylchlormethan (90%) wurde dieses mit Quecksilber in der im Versuchsteil beschriebenen Apparatur zum [α -¹³C]Triphenylmethyl-Dimeren umgesetzt.

Das ¹³C-NMR-Spektrum wurde für eine 0,8 molare Lösung des [α -¹³C]Triphenylmethyl-Dimeren in Chloroform aufgenommen (22,62 MHz, 50 Durchgänge). Das Spektrum enthält neben dem auf den natürlichen ¹³C-Gehalt des Lösungsmittels Chloroform zurückzuführenden Dublett ($J_{\text{CH}} = 207$ Hz) und einem weiteren Signal bei $\delta_{\text{CHCl}_3} = +5,6$ (nach Vergleich mit authent. Probe unumgesetztes [α -¹³C]Triphenylchlormethan) zwei weit voneinander getrennte Signale gleicher Intensität: das Signal bei $\delta_{\text{CHCl}_3} = -60,1$ ($\delta_{\text{CS}_2} = 53,9$) ist einem doppelt-gebundenen ¹³C-Atom, das Signal bei $\delta_{\text{CHCl}_3} = +14,6$ ($\delta_{\text{CS}_2} = 128,6$) einem vierbindigen sp³-¹³C-Atom zuzuschreiben, wie der Vergleich mit Literaturangaben⁶⁾ zeigt. Das ¹³C-NMR-Spektrum entscheidet also eindeutig zugunsten der Struktur **3**. Innerhalb der Nachweisempfindlichkeit der ¹³C-Methode läßt sich kein zusätzliches Signal beobachten, das einem im Gleichgewicht mit **3** vorliegenden echten Hexaphenyläthan zugeordnet werden könnte.

⁵⁾ M. Gomberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 228 (1913).

⁶⁾ Vgl. J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, S. 988, Oxford 1966.

¹H-NMR-Spektren von **3** und Tris-[4-deutero-phenyl]-methyl-Dimerem

In Übereinstimmung mit den Angaben von *Nauta* und Mitarbb.²⁾ finden wir für das 1-Dimere in CDCl₃ neben dem Multipllett der aromatischen Protonen (τ 2.5–3.15) ein Signal bei τ 3.6–4.2 (4H), das als AB-System mit weiter aufgespaltenem B-Teil aufzufassen ist, sowie ein schlecht aufgelöstes Multipllett bei τ 4.95 (1H). Diese Signale verschwinden reversibel nach vorausgehender Linienverbreiterung beim Erhitzen der Lösung in Pyridin-d₅ auf etwa 100°. Da das Signal des von der 3-Darstellung in der Lösung noch vorhandenen Acetons dabei nicht verbreitert wird, kann dieser Effekt mit der bei Temperaturerhöhung zunehmenden Radikalkonzentration nicht erklärt werden. Wir nehmen vielmehr an, daß es bei 100° zu einer echten Koaleszenz der Signale kommt, weil infolge der Dissoziation von **3** die Protonen des Cyclohexadien-Ringes hinreichend schnell ihren Platz mit den Protonen der Phenylreste tauschen.

Die Interpretation der oben genannten Signale bei τ 3.6–4.2 und bei τ 4.95 im Sinne der Struktur **3** wird durch das ¹H-NMR-Spektrum des Tris-[4-deutero-phenyl]-methyl-Dimeren bewiesen: hier fehlt die Absorption bei τ 4.95; dementsprechend ist das Signal der vier olefinischen Protonen wegen des Fortfalls der Kopplung mit 4-H jetzt ein reines AB-System mit $\tau_A = 3.7$ für 2-H, 6-H, $\tau_B = 4.1$ für 3-H, 5-H und $J_{AB} = 10.5$ Hz. Sowohl die τ -Werte als auch die Kopplungskonstante stimmen mit den entsprechenden Daten vergleichbarer Verbindungen überein.

Zur Darstellung des selektiv in den drei *para*-Positionen deuterierten **3** wurde *p*-Dibrombenzol mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium bei –70° in die Monolithium-Verbindung übergeführt, die mit D₂O zu 4-Deutero-brombenzol hydrolysiert wurde⁷⁾. Nach der massenspektrometrischen Deuterium-Bestimmung findet unter diesen Bedingungen ausschließlich eine Mono-Substitution durch Deuterium statt. Erneuter Halogen-Metall-Austausch mit *n*-Butyllithium und Reaktion mit Chlorameisensäuremethylester führte zu Tris-[4-deutero-phenyl]-methanol, dessen weitere Umsetzung analog der Synthese der α -¹³C-markierten Verbindung erfolgte.

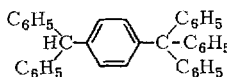
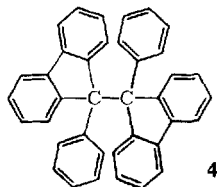
Weitere Versuche zur Struktur der Triarylmethyl-Dimeren

Bis-[9-phenyl-fluorenyl]: Der Nachweis der Struktur **3** für das 1-Dimere wirft die Frage auf, ob allen dimeren Triarylmethylen eine 3-analoge Struktur zukommt oder ob es daneben doch auch echte Hexaaryläthane gibt. Nach den Untersuchungen von *Nauta* und Mitarbb.²⁾ über symm. Tetraaryläthane war eine 2-analoge Struktur am ehesten für Dimere mit geringer Dissoziationstendenz zu erwarten. Eine solche Verbindung ist das Bis-[9-phenyl-fluorenyl], das bei Raumtemperatur nicht nachweisbar in Radikale dissoziiert⁸⁾. Im ¹H-NMR-Spektrum dieser Verbindung fanden wir in der Tat im Gegensatz zu **3** keine Absorption bei höherer Feldstärke als die im normalen Bereich liegenden Signale der aromatischen Protonen (τ 2.4–3.3). Wir nehmen daher für das Bis-[9-phenyl-fluorenyl] die 2-analoge Struktur **4** an, was noch durch Synthese einer [9-¹³C]-markierten Verbindung überprüft werden soll. Der Unterschied zu **3** beruht offenbar darauf, daß bei 9-Phenyl-fluorenyl die Dimerisierung zum echten

⁷⁾ *M. Schlosser*, Habilitationsarb., S. 68–70, Univ. Heidelberg 1966.

⁸⁾ *W. Theilacker, H. Schulz, U. Baumgarte, H. G. Drössler, W. Rhode, F. Thater und H. Uffmann*, Angew. Chem. **69**, 322 (1957).

Äthan — wie sich an Stuart-Briegleb-Modellen zeigen läßt — weniger behindert ist als bei **1**, bei dem eine zusätzliche Wechselwirkung zwischen zwei *ortho*-Wasserstoffatom-Paaren zu überwinden wäre. Diese Überlegung war früher zur Erklärung der im Vergleich zum **1**-Dimeren auffallend geringen Dissoziationsneigung von **4** herangezogen worden⁸⁾.



Umlagerung 3 → *p*-Benzhydryl-tetra-phenylmethan (**5**): Die schon lange bekannte säurekatalysierte Umlagerung des Triphenylmethyl-Dimeren zu *p*-Benzhydryl-tetra-phenylmethan (**5**)⁹⁾ läßt sich auf der Basis der Struktur **3** für das **1**-Dimere leicht verstehen. In Analogie zu Befunden bei ähnlichen Bindungssystemen¹⁰⁾ sollte die Umlagerung **3** → **5** aber auch basenkatalysiert verlaufen, worüber in der Literatur anscheinend bisher nicht berichtet worden ist. Bei einem Umlagerungsversuch bei **3** mit Kaliumhydroxid in Methanol bei Raumtemperatur wurde in 63% Ausb. (bezogen auf das zur **3**-Synthese eingesetzte Triphenylchloromethan) **5** erhalten.

Beschreibung der Versuche

Allgemeines: ¹³C-NMR-Spektren wurden mit dem Bruker-Spektrometer HX bei 22.62 MHz aufgenommen, ¹H-NMR-Spektren mit dem Varian A 60-Spektrometer. Die Deuterium-Bestimmung bei 4-Deutero-brombenzol erfolgte mit dem Massenspektrometer Atlas CH 4.

Dimeres [α-¹³C]Triphenylmethyl

a) [*α*-¹³C]Benzoessäure: Darstellung aus Phenylmagnesiumbromid und [¹³C]Kohlendioxid (aus [¹³C]Bariumcarbonat, 50.9% ¹³C-Anreicherung; Merck, Sharp and Dohme, Montreal/Canada) analog der in l. c.¹¹⁾ beschriebenen Synthese der [¹³C]Phenylbuttersäure. Aus 15.7 g (100 mMol) Brombenzol und 15 g (76 mMol) [¹³C]Bariumcarbonat wurden 8.1 g (88%) [*α*-¹³C]Benzoessäure erhalten; Schmp. 121–122°.

b) [*α*-¹³C]Benzoessäure-äthylester: 8.1 g (66.5 mMol) [*α*-¹³C]Benzoessäure ergaben mit 50 ccm Äthanol und 2 ccm konz. Schwefelsäure nach 10 Stdn. Kochen unter Rückfluß und üblicher Aufarbeitung 8.4 g (85%) [*α*-¹³C]Benzoessäure-äthylester (Sdp.₁₇ 95°).

c) [*α*-¹³C]Triphenylmethanol: Darstellung analog l. c.¹¹⁾ aus 8.4 g (56 mMol) [*α*-¹³C]Benzoessäure-äthylester, der in 30 ccm Benzol zu einer aus 20.4 g (130 mMol) Brombenzol und 3.2 g (130 g-Atom) Magnesium in 100 ccm Äther hergestellten Grignard-Lösung zugetropft wurde: 13 g (89%) [*α*-¹³C]Triphenylmethanol, Schmp. 161–162° (Lit.¹¹⁾: 161–162°).

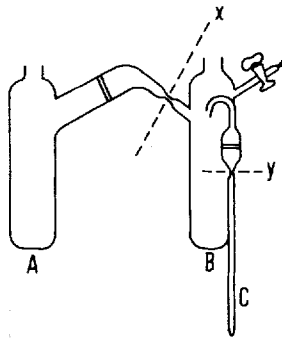
⁹⁾ F. Ullmann und W. Borsum, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 2877 (1902); A. E. Tschitschibabin, ebenda **37**, 4709 (1904).

¹⁰⁾ Z. B. R. Heck, P. S. Magee und S. Winstein, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 2033.

¹¹⁾ W. E. Bachmann und H. P. Hetzner, Org. Syntheses, Coll. Vol. **3**, S. 839, New York 1955.

d) [α - ^{13}C]Triphenylchlormethan: Darstellung analog l. c.¹²⁾ aus 13 g (50 mMol) [α - ^{13}C]Triphenylmethanol und 7.8 g (100 mMol) Acetylchlorid: 12.5 g (90%) [α - ^{13}C]Triphenylchlormethan, Schmp. 109–110° (Lit.¹²⁾: 110.5°–112°).

e) [α - ^{13}C]Triphenylmethyl-Dimeres: Die Reaktion wurde in dem abgebildeten Doppelschlenk-Rohr mit seitlich angeschmolzenem Kernresonanzröhrchen durchgeführt. Nach gründlichem Ausheizen i. Vak. wurden unter Stickstoff in den Schenkel A 1.4 g (5 mMol) [α - ^{13}C]Triphenylchlormethan in 50 ccm trockenem Aceton sowie 10 g (50 mMol) Quecksilber gegeben. Nach Kühlen mit flüssigem Stickstoff wurde evakuiert und anschließend 48 Stdn. mittels eines Magnetrührers gerührt. (Wegen der Lichtempfindlichkeit des 1-Dimeren war die gesamte Apparatur mit Aluminiumfolie umkleidet.) Anschließend wurde unter Kühlen des Schenkels B mit Aceton/Trockeneis die gelbe Lösung von A durch die Fritte nach B dekantiert. Das Aceton wurde nach A zurückdestilliert und nochmals nach B dekantiert. Nach erneutem Abdestillieren des Acetons nach A wurde bei X abgeschmolzen. Den festen weißen Rückstand in B befreite man durch 10stdg. Evakuieren nahezu vollständig von restlichem Aceton. Unter Stickstoff wurden nach B 3.5 ccm getrocknetes Chloroform eingebracht und die Lösung des [α - ^{13}C]Triphenylmethyl-Dimeren in das Kernresonanzröhrchen C abfiltriert. Dieses wurde unter Kühlen mit flüssigem Stickstoff unter Vakuum bei Y abgeschmolzen und unmittelbar für die ^{13}C -NMR-Messungen verwendet.



Tris-[4-deutero-phenyl]-methyl-Dimeres

a) 4-Deutero-brombenzol: Nach l. c.⁷⁾ wurden 70.8 g (300 mMol) *p*-Dibrombenzol in 200 ccm absol. Äther bei -70° mit 400 ccm einer 0.8 *m* *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan (320 mMol) versetzt. Nach Erwärmen auf 0° wurden 12 ccm D_2O hinzugefügt. Übliche Aufarbeitung ergab 23.7 g (50%) 4-Deutero-brombenzol, 99% D.

b) Tris-[4-deutero-phenyl]-methanol: Nach l. c.⁷⁾ wurden zu einer aus 15.6 g (100 mMol) 4-Deutero-brombenzol in 50 ccm Äther mit 125 ccm einer 0.8 *m* *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan (100 mMol) hergestellten 4-Deutero-phenyllithium-Lösung bei -70° 2.8 g (30 mMol) Chlorameisensäure-methylester eingetropft. Nach 30 Min. Rühren bei 0° wurde mit verd. Salzsäure hydrolysiert. Aufarbeitung ergab nach Umkristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff 3.3 g (42%) Tris-[4-deutero-phenyl]-methanol, Schmp. 161° (Lit.¹⁰⁾: 161 – 162° .

c) Tris-[4-deutero-phenyl]-chlormethan: Darstellung wie bei [α - ^{13}C]Triphenylchlormethan lieferte aus 3.3 g (12.6 mMol) Tris-[4-deutero-phenyl]-methanol 2.9 g (81%) Tris-[4-deutero-phenyl]-chlormethan, Schmp. 110 – 112° .

¹²⁾ W. E. Bachmann, Org. Syntheses, Coll. Vol. 3, S. 841, New York 1955.

d) *Tris-[4-deutero-phenyl]-methyl-Dimeres*: Darstellung in der oben beschriebenen Apparatur aus 350 mg (1.25 mMol) *Tris-[4-deutero-phenyl]-chlormethan* in 50 ccm trockenem Aceton mit 10 g (50 g-Atom) *Quecksilber*. Zur $^1\text{H-NMR}$ -Messung wurde Deuterochloroform zugegeben und nach Überführung der Lösung in das angesetzte Kernresonanzröhrchen C bei Y abgeschmolzen.

Bis-[9-phenyl-fluorenyl]: Darstellung nach l. c.¹³⁾ aus *9-Chlor-9-phenyl-fluoren*.

Basenkatalysierte Umlagerung 3 \rightarrow 5: 1.4 g (5 mMol) *Triphenylchlormethan* wurden in 30 ccm trockenem Benzol mit 10 g (50 g-Atom) *Quecksilber* 24 Stdn. gerührt. Bei Raumtemp. wurden 20 ccm einer gesättigten Lösung von *Kaliumhydroxid* in *Methanol* hinzugegeben. Nach weiterem 12stdg. Rühren bei Raumtemp. ließen sich nach Umkristallisation aus Petroläther/Benzol 0.9 g (63 %) **5** vom Schmp. 226–227° isolieren, identisch mit einer nach l. c.¹⁴⁾ dargestellten authent. Probe.

¹³⁾ *W. Schlenk, A. Herzenstein und T. Weickel*, Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 1753 (1910).

¹⁴⁾ *M. Gomberg*, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 376 (1903).