

Dreifach verklammerte Triphenylmethyl-Radikale und -Kationen¹⁾

Stefan Karbach und Fritz Vögtle*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 5. Mai 1981

Ausgehend von **12** wird in vielstufiger Synthese das konformativ starre Diol **4** gewonnen. Die bei der Reduktion des aus **4** mit H₂SO₄ gebildeten Kations **7** mit VCl₂ entstehenden Radikale vom Typ **1** sind unter den üblichen Bedingungen nicht faßbar. Kationen vom Typ **7** und **11** werden UV- und NMR-spektroskopisch untersucht und mit den entsprechenden Spektren des Tritolylmethyl-Kations verglichen. Die fixierte Propeller-Stereochemie der Kationen wird der von **3–6**, **8–10** und der der konformativ beweglichen Sulfide **17** und **18** gegenübergestellt.

Triple Clamped Triphenylmethyl Radicals and Cations¹⁾

Starting with **12**, the diol **4** is obtained in a many-step synthesis. Reduction of **7**, prepared from **4** with H₂SO₄, with VCl₂ gives rise to the formation of radicals of type **1**, which exhibit low stability in solution. Cations of the type **7**, **11** are investigated by UV and NMR spectroscopy and compared with the corresponding data of the tritolylmethyl cation. The fixed propeller-type stereochemistry of the cations is also compared with that of **3–6**, **8–10** and that of the conformationally mobile sulfides **17** and **18**.

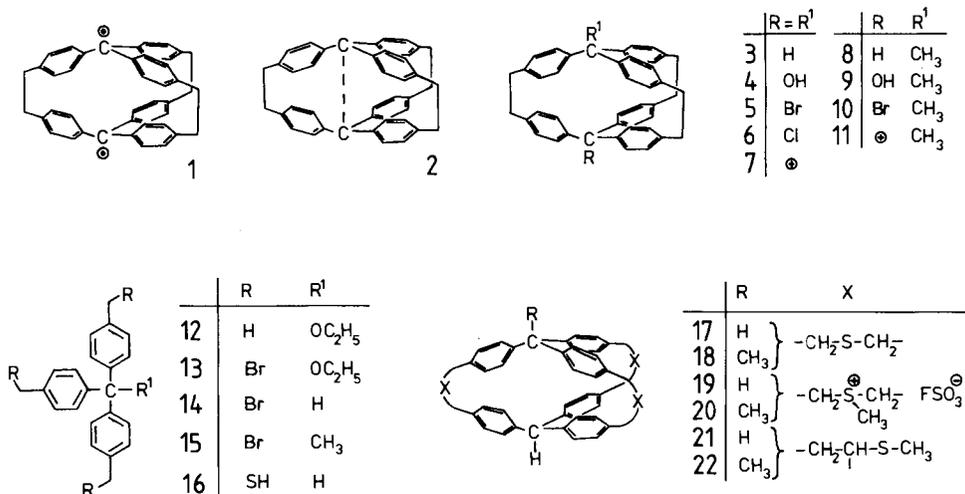
Die 1970 begonnenen Arbeiten^{2–4)} zur Frage der Wechselwirkung zweier in bestimmtem Abstand voneinander fixierter Triphenylmethyl-Einheiten erlauben nun erstmals eine Aussage über die fragliche Rekombinationsreaktion des Diradikals **1** zum Hexaphenylethan **2** mit „dreifacher [2.2]Paracyclophan-Struktur“ sowie über die Verdrängung der *para*-Phenylenringe in den Kationen **7** und **11**.

1. Synthese und ¹H-NMR-Spektren der dreifach verklammerten Triphenylmethyl-Verbindungen

Nachdem Versuche gescheitert waren, die Schlüsselverbindung, das dreifach verbrückte Triphenylmethan **3** – sowie entsprechende monosubstituierte Vergleichsverbindungen wie **8** – durch direkte dimerisierende Kondensation des Tribrom-Derivates **14** unter dreifacher C–C-Knüpfung mit Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) in präparativ verwertbaren Ausbeuten zu erhalten⁵⁾, konnten wir ausgehend von Ethoxytri-*p*-tolylmethan (**12**) die Trisulfide **17**, **18** darstellen.

Dreifache NBS-Bromierung von **12** in einem Schritt führt zum Tribrom-Derivat **13**, dessen anschließende Reduktion mit Isopropylalkohol über das entsprechende Kation der Tribrom-Verbindung das Methan **14** ergibt. Cyclisierung von **14** bzw. **15** jeweils mit **16** bei hoher Verdünnung liefert unter dreifacher Brückenbildung die Trisulfide **17**

bzw. **18**. Ringverengung zu **21** bzw. **22** und anschließende Desulfurisierung des Stereoisomerengemisches mit Raney-Nickel ergibt **3** bzw. **8** in 5.4- bzw. 2.5proz. Gesamtausbeute (bezogen auf **14** bzw. **15**). **3** und **8** konnten mit Salpetersäure in Dioxan bzw. mit NBS in Dichlormethan⁶⁾ in die Di- bzw. Monohydroxy-Verbindungen **4** bzw. **9** übergeführt werden, aus denen mit Bromtrimethylsilan oder Acetylbromid das Di- bzw. Monobrom-Derivat **5** bzw. **10** erhalten wurde.



Die ¹H-NMR-Spektren der dreifach verklammerten Triphenylmethan-Derivate **3** – **6**, **8** – **10**, **17**, **18**, **21**, **22** lassen die einzigartigen stereochemischen Anordnungen erkennen. Während die Spektren der konformativ flexiblen Trithia[3.3.3]phane **17**, **18** temperaturabhängig sind – die freien Aktivierungsenthalpien liegen bei 54.9 (**17**) bzw. 56.0 kJ/mol (**18**) –, sind die [2.2.2]Phane auch bei Temperaturen bis 140°C konformativ starr, und ihre Spektren beweisen durch ausgeprägte Hochfeldverschiebungen der beiden AA'BB'-Systeme für die *para*-Phenylkerne die propellerartige Fixierung der Benzolringe³⁾.

2. Spektroskopische Eigenschaften und Stereochemie der verklammerten Trityl-Kationen

4 und **9** wurden in H₂SO₄/Essigsäure-Lösung in die entsprechenden Di- und Monokationen **7** und **11** übergeführt⁷⁾. Die UV-Spektren der Kationen zeigen die längstwellige Absorption im für Trityl-Kationen typischen Bereich (λ_{max} um 450 nm). Der Extinktionskoeffizient von **7** mit lg ε = 4.90 legt im Vergleich zum Tri-*p*-tolyl-Kation mit lg ε = 4.61 und **11** mit lg ε = 4.43 das Vorliegen des Dikations **7** nahe.

Ein weiterer Hinweis hierauf ergibt sich aus der Analyse der ¹H-NMR-Spektren. Alle an den Triphenylmethyl-Einheiten gleich substituierten Verbindungen wie **3** – **6** zeigen im Aromatenbereich ein aus zwei AA'BB'-Systemen bestehendes symmetrisches Absorptionsmuster. Die unsymmetrisch substituierten Verbindungen wie **8** – **10** zeigen entsprechend vier AA'BB'-Systeme, die sich überlappen.

Das im Vergleich zu **8–10** einfache $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7**, das den Spektren von **3–6** im Aufbau ähnlich ist, läßt auf eine quantitative Bildung des Dikations **7** aus **4** schließen. Das Monokation **11** hingegen zeigt erwartungsgemäß vier AA'BB'-Systeme, die isoliert im Bereich zwischen 7.85 und 5.33 ppm liegen (Abb. 1).

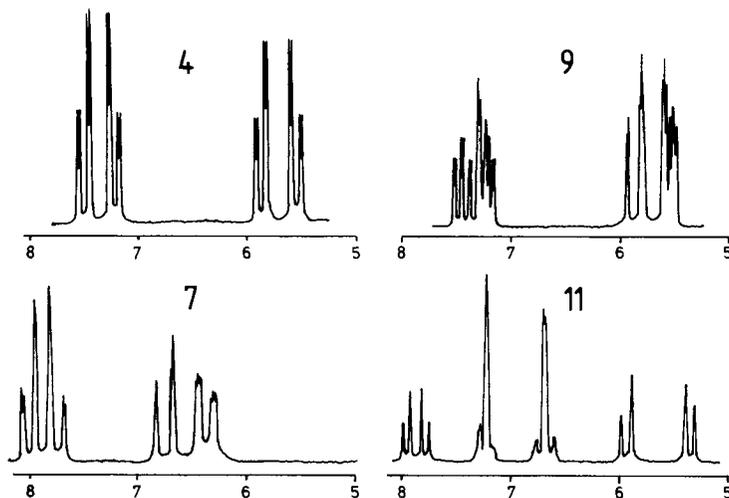


Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Ausschnitte) der Carbinole **4** und **9** sowie zum Vergleich der Kationen **7** und **11** ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$ bzw. $\text{CDCl}_3/[\text{D}_1]\text{Trifluoressigsäure (7:3)}/\text{TMS}_{\text{int.}}$ für **7** und **11**, δ -Werte, ppm, 90 MHz)

Im Monokation **11** ist nach Molekülmodellbetrachtungen ein annähernd planarer Aufbau der Triphenylmethyl-Kation-Einheit⁸⁾ möglich. Da dann die gegenüberliegenden Benzolringe näher aneinanderrücken, ist für die inneren Protonen eine weitere Hochfeldverschiebung zu erwarten, die auch beobachtet wird: $\delta_{\text{A}} = 5.33$, $\delta_{\text{B}} = 5.93$ (AA'BB'-Muster, vereinfacht als AB-System ausgewertet) für **11**, $\delta = 5.49–5.95$ (2 AA'BB'-Systeme) für **9**.

Beim Dikation **7** läßt sich ein planarer Aufbau der beiden Trityl-Einheiten am Molekülmodell nicht verwirklichen, da die Spannung, die dem Molekül durch die Ethano-Klammern aufgezwungen wird, am zentralen Kohlenstoff der Trityl-Einheit ein annähernd sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom verlangt. Bei sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoffatom müßte die noch zusätzlich auftretende Spannung durch Winkeldeformationen in den Aromaten ausgeglichen werden.

Ein Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Triphenylmethanols **4** und des Dikations **7** zeigt, daß die chemische Verschiebungsdifferenz $\Delta\nu$ der AA'BB'-Systeme in **7** mit $\Delta\nu = 1.14$ ppm weniger groß ist als in **4** ($\Delta\nu = 1.68$ ppm). Diesen Unterschied führen wir darauf zurück, daß sich die von den Aromaten in **7** gebildeten Propellerwinkel⁹⁾ verkleinern, um eine bessere Delokalisation der positiven Ladung zu ermöglichen. Demzufolge werden die im Anisotropiebereich der gegenüberliegenden Aromaten befindlichen Protonen etwas aus diesem Bereich herausgedreht.

3. Versuchte Darstellung des Radikals **1**

Die üblichen Methoden zur Darstellung des Radikals **1** aus den Tritylhalogeniden **5** und **6** mit Silber-Pulver in Ether, THF oder CDCl_3 scheiterten. Nach mehrtägiger Reaktionszeit unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluß konnte weder eine für Triphenylmethyl-Radikale charakteristische Färbung beobachtet werden, noch definierte Produkte isoliert werden. Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Trityl-Radikalen¹⁰⁾, bei welcher das intermediär gebildete Dikation **7** mit VCl_2 -Lösung reduziert wird, ergab in 5proz. Ausbeute das Triphenylmethanophan **3** neben amorphen Produkten. Die Bildung von **3** führen wir auf die Abstraktion der benzylständigen Wasserstoffatome in **1** zurück¹¹⁾.

Das aus dem cyclischen Voltammogramm entnommene Halbstufenpotential des Dichlorids **6** (-1.80 V bei 0.1 V/s)¹²⁾ liegt etwa in der gleichen Größenordnung wie das Potential des Triphenylmethylchlorids (-1.78 V) unter analogen Bedingungen. Die Elektroreduktion von **6** ist irreversibel bei einer Zweielektronenreduktion für jedes Chloratom. Ein intermediär entstandenes, reaktives Zwischenprodukt hat nicht im gewünschten Sinne zu **2** weiterreagiert, was mit den Ergebnissen aus der VCl_2 -Reduktion in Einklang ist.

4. Schlußfolgerung

Ein stabiles, dreifach verklammertes Hexaphenylethan **2** konnten wir bisher nicht nachweisen, obwohl **1** gebildet zu werden scheint¹³⁾. Die bindende Wechselwirkung zwischen den beiden Radikalzentren in **2** scheint demnach nicht auszureichen, um die sterische Spannung zur Ausbildung einer zentralen C-C-Kovalenzbindung zu überwinden.

Die gewonnenen Erkenntnisse regen dazu an, die Ringspannung in **2** durch Verlängerung der drei Brücken¹⁴⁾ herabzusetzen, um eine Rekombination gemäß **1** \rightarrow **2** oder ein Gleichgewicht **1** \rightleftharpoons **2** zu erhalten. Die Synthesemethodik eignet sich darüber hinaus zur Fixierung von Trityl-Radikalzentren vis-à-vis von Benzolringen und Heteroaromaten¹⁵⁾.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Mikroskopheiztisch (Fa. Reichert, Wien), nicht korrigiert. – UV-Spektren: Cary 17 (Varian Associates). – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: WH 90, 90 MHz (Bruker-Physik AG, Karlsruhe); EM 390, 90 MHz (Varian Associates). – Massenspektren: Spektrometer MS 30 und MS 50 (A. E. I., Manchester, England). – Chromatographie: DC-Alufolien 60 F_{254} (Merck, Nr. 5554); Kieselgel 60 (0.063–0.1 mm, Macherey, Nagel & Co., Düren).

Tris[4-(brommethyl)phenyl]methan (14): 28.0 g (50.0 mmol) *Tris[4-(brommethyl)phenyl]ethoxymethan (13)* in 250 ml konz. Schwefelsäure werden bei 60°C zu 500 ml Isopropylalkohol getropft. Während der Reaktion scheidet sich ein gelber Feststoff ab. Es wird 1 h nachgerührt und die Lösung i. Vak. auf 400 ml eingengt. Anschließend wird auf 1 kg Eis gegossen und die wäßrige Phase mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformlösungen werden mit 10proz. Na_2CO_3 -Lösung entsäuert, über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Den zurückbleibenden Feststoff löst man heiß in 150 ml Acetonitril und läßt über Nacht auskristallisieren: 17.0 g (64%) **14**, farblose Nadeln mit Schmp. $135\text{--}138^\circ\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$

(CDCl₃/TMS_{int.}): δ = 4.59 (s, 6H, Benzyl-CH₂), 5.60 (s, tert. H), 7.35 (m, AA'BB'-System, Aryl-H).

C₂₂H₁₉Br₃ (523.1) Ber. C 50.51 H 3.66 Gef. C 50.42 H 3.81

4,4',4''-Methylidintris(benzolmethanthiol) (**16**): Zu 6.80 g (13.0 mmol) **14** in 120 ml Dimethylsulfoxid werden 3.50 g Thioharnstoff gefügt. Nach 6 h Rühren wird auf 150 ml eiskalte 10proz. Natronlauge gegossen, 30 min gerührt und anschließend bei 0°C mit konz. Salzsäure neutralisiert. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und in Dichlormethan gelöst. Man filtriert über 30 g Kieselgel und engt anschließend i. Vak. zur Trockne ein. Umkristallisation aus Toluol/Petrolether (50–70°C) ergibt 4.3 g (87%) kristallines **16** mit Schmp. 121°C. – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS_{int.}): δ = 1.66 (t, J = 7 Hz, 5H), 3.71 (d, J = 7 Hz, CH₂), 5.53 (s, tert. H), 7.12 (m, AA'BB'-System, Aryl-H).

C₂₂H₂₂S₃ (382.6) Ber. C 69.06 H 5.80 Gef. C 69.14 H 5.84

2,18,40-Trithia[3.3.3](4,4',4'')triphenylmethano⟨6⟩phane **17** und **18**: Lösungen von 10.0 mmol Tribromid **14** bzw. **15**³⁾ und 3.82 g (10.0 mmol) **16** in je 250 ml Benzol und 1.40 g (35.0 mmol) Natriumhydroxid in 250 ml Ethanol werden unter 3C-VP-Bedingungen¹⁶⁾ aus drei Feindosiertrichtern innerhalb von 7 h in ein siedendes, gut gerührtes Gemisch aus 1.5 l Ethanol und 750 ml Benzol getropft. Nach beendetem Zutropfen läßt man noch 1 h kochen und dampft i. Vak. ein. Chromatographie des Rohproduktes an Kieselgel mit Benzol als Laufmittel ergibt **17** und **18**. Ausbeuten und Daten siehe Tab. 1 und 2.

2,18,40-Trimethyl-2,18,40-trithionia[3.3.3](4,4',4'')triphenylmethano⟨6⟩phan-fluorosulfonate **19** und **20**: 1.46 mmol **17** oder **18** in 100 ml trockenem Dichlormethan werden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit mit 0.57 g (5.0 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester versetzt. Nach 10 h Rühren trennt man den entstandenen Niederschlag ab und wäscht mit wenig Dichlormethan nach. Farbloses Pulver, leicht löslich in Wasser, nicht ohne Zersetzung umkristallisierbar. Ausb. 94–96%.

1,16,37-Tris(methylthio)[2.2.2](4,4',4'')triphenylmethano⟨6⟩phane **21** und **22** (Isomergemische): 1.4 mmol **19** oder **20** werden in 150 ml absol. THF suspendiert, mit 15.0 mmol Kalium-*tert*-butylat in 20 ml *tert*-Butylalkohol versetzt und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird die gelblichgrüne, fast klare Lösung mit 2 N HCl angesäuert, mit 80 ml Wasser versetzt und zweimal mit je 60 ml Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und Wasser ausgeschüttelt, über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der erhaltene, gelb gefärbte, nach Dimethylsulfid riechende Rückstand wird rasch an neutralem Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-St. I) mit Benzol als Laufmittel chromatographiert. Eindampfen des Lösungsmittels i. Vak. ergibt eine sirupöse Masse, die nicht zur Kristallisation zu bringen ist und daher ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet wird. Ausbeuten und Daten siehe Tab. 1 und 2.

[2.2.2](4,4',4'')Triphenylmethano⟨6⟩phane **3** und **8**: Eine Lösung von 0.72 mmol **21** bzw. **22** in 50 ml Benzol/20 ml Ethanol wird mit 3.0 g Raney-Nickel versetzt und 1.5 h zum Sieden erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird über neutralem Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-St. I) mit Benzol chromatographiert. Nach Eindampfen der erhaltenen Lösung i. Vak. wird der feste Rückstand aus Toluol umkristallisiert. Ausbeuten und Daten siehe Tab. 1 und 2.

Hydroxy[2.2.2](4,4',4'')triphenylmethano⟨6⟩phane **4** und **9**: Zu 0.50 mmol **3** bzw. **8** in 20 ml Dichlormethan werden 0.18 g (1.05 mmol) bei **3** oder 0.09 g (0.575 mmol) bei **8** umkristallisiertes *N*-Bromsuccinimid gefügt. Nach 6 h Rückflußsieden wird mit 30 ml Dichlormethan verdünnt, zweimal mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und einmal mit Wasser ausgeschüttelt, über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösung i. Vak. eingedampft. Die erhaltenen Kristalle werden aus Toluol umkristallisiert. Ausbeuten und Daten siehe Tab. 1 und 2.

Tab. 1. Bezeichnungen und Daten der synthetisierten [2.2.2]- bzw. [3.3.3](4,4',4'')Triphenylmethano(6)phane

Nr.	-(4,4',4'')triphenylmethano(6)phan	Ausb. [%]	Zers.-P. [°C] (Solvens, Kristallform)	Summenformel (Molmasse)	Analyse ^{a)} bzw. hochaufgelöstes MS C H	R _F -Wert ^{b)}
3	[2.2.2]-	47	> 364 (Toluol; Tafeln)	C ₄₄ H ₃₈ (566.8)	Ber. 566.2971 Gef. 566.2958	0.71
4	9,24-Dihydroxy[2.2.2]-	67	> 320 (Toluol; Prismen)	C ₄₄ H ₃₈ O ₂ (598.8)	Ber. 598.2870 Gef. 598.2879	0.33
5	9,24-Dibrom[2.2.2]-	84	> 350 (-; Würfel)	C ₄₄ H ₃₆ Br ₂ (724.6)	Ber. - Gef. -	Zers. 22.05 22.37
6	9,24-Dichlor[2.2.2]-	81	> 350	C ₄₄ H ₃₆ Cl ₂ (635.7)	Ber. - Gef. -	Zers. 11.15 11.39
8	9-Methyl[2.2.2]-	38	> 350 (Toluol; Prismen)	C ₄₅ H ₄₀ (580.8)	Ber. 580.3128 Gef. 580.3115	0.66
9	9-Hydroxy-24-methyl[2.2.2]-	76	> 350 (Toluol; Prismen)	C ₄₅ H ₄₀ O (596.8)	Ber. 596.3077 Gef. 596.3071	0.31
10	9-Brom-24-methyl[2.2.2]-	77	> 350 (-)	C ₄₅ H ₃₉ Br (659.7)	Ber. - Gef. -	Zers. 12.11 11.93
17	2,18,40-Trithia[3.3.3]-	21	> 350 (Toluol/Petrolether 50 - 70°C; Nadeln)	C ₄₄ H ₃₈ S ₃ (663.0)	Ber. 79.71 Gef. 79.49	5.78 5.62
18	10-Methyl-2,18,40-trithia[3.3.3]-	14	> 350 (Toluol; Nadeln)	C ₄₅ H ₄₀ S ₃ (677.0)	Ber. 79.83 Gef. 79.67	5.96 5.87
21	1,16,37-Tris(methylthio)[2.2.2]-	57	fl.			0.77
22	9-Methyl-1,16,37-tris(methylthio)- [2.2.2]-	49	fl.			0.80

^{a)} Obwohl die Substanzen rein erhalten werden, wie ¹³C-NMR-Spektren und Dünnschichtchromatographie beweisen, bereiteten Verbrenungsanalysen gewisse Schwierigkeiten, die möglicherweise auf den hohen Kohlenstoffgehalt zurückzuführen sind. - ^{b)} Laufmittel: Aceton/*n*-Hexan (1:4).

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der synthetisierten [2.2.2]- bzw. [3.3.3](4,4',4'')Triphenylmethano(6)-phane [$\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int}}$ bzw. $\text{CDCl}_3/[\text{D}_1]$ Trifluoressigsäure (Kationen), δ -Werte, ppm, 90 MHz]

3	2.55, 3.11 (AA'BB' ^a), $J_{\text{AB}} = 8$ Hz, Ethano-H), 5.64 (s, CH), 5.62, 5.88 (AA'BB' ^a), $J_{\text{AB}} = 7$ Hz ^b , Aryl-H), 7.17 (AA'BB' ^a), $J_{\text{AB}} = 7$ Hz ^b , Aryl-H)
4	2.50, 3.15 (AA'BB' ^a), $J_{\text{AB}} = 8$ Hz, Ethano-H), 3.06 (s, OH), 5.53, 5.87 (AA'BB' ^a), $J_{\text{AB}} = 8$ Hz ^b , Aryl-H), 7.24, 7.53 (AA'BB' ^a), $J_{\text{AB}} = 8$ Hz ^b , Aryl-H)
5	2.53, 3.09 (AA'BB' ^a), $J_{\text{AB}} = 8$ Hz, Ethano-H), 5.48, 5.78 (AA'BB' ^a), $J_{\text{AB}} = 8$ Hz ^b , Aryl-H), 7.17, 7.75 (AA'BB' ^a), $J_{\text{AB}} = 8$ Hz ^b , Aryl-H)
6	2.60, 3.12 (AA'BB' ^a), $J_{\text{AB}} = 9$ Hz, Ethano-H), 5.55, 5.87 (AA'BB' ^a), $J_{\text{AB}} = 8$ Hz ^b , Aryl-H), 7.28, 7.75 (AA'BB' ^a), $J_{\text{AB}} = 8$ Hz, Aryl-H)
7	3.13, 3.56 (AA'BB' ^a), $J_{\text{AB}} = 8$ Hz, Ethano-H), 6.37, 6.75 (AA'BB' ^a), $J_{\text{AB}} = 7$ Hz, weitere Strukturierung erkennbar, Aryl-H), 7.71, 7.95 (AA'BB' ^a), $J_{\text{AB}} = 7$ Hz, Aryl-H)
8	2.23 (s, CH_3), 2.58, 3.20 (AA'BB' ^a), $J_{\text{AB}} = 8$ Hz, Ethano-H), 5.52–6.02 (2 AA'BB' ^b), Aryl-H), 7.08–7.45 (2 AA'BB' ^a), Aryl-H)
9	2.20 (s, CH_3), 2.58, 3.13 (AA'BB' ^a), $J_{\text{AB}} = 8$ Hz, Ethano-H), 3.06 (s, OH), 5.49–5.95 (2 AA'BB' ^b), Aryl-H), 7.11–7.62 (2 AA'BB' ^{a,b}), Aryl-H)
10	2.22 (s, CH_3), 2.63, 3.18 (AA'BB' ^a), $J_{\text{AB}} = 8$ Hz, Ethano-H), 5.48–6.00 (2 AA'BB' ^{a,b}), Aryl-H), 7.08–7.90 (2 AA'BB' ^{a,b}), Aryl-H)
11	2.08 (s, CH_3), 2.50–3.58 (m, Ethano-H), 5.33, 5.93 (AA'BB' ^a), $J_{\text{AB}} = 8$ Hz, Aryl-H), 6.70 (AA'BB', Aryl-H), 7.22 (AA'BB', Aryl-H), 7.85 (AA'BB', $J_{\text{AB}} = 8$ Hz, Aryl-H)
17	3.82 (s, CH_2SCH_2), 5.53 (s, CH), 5.85–7.30 ($s_{\text{verbr.}}$, Aryl-H), Aktivierungsenergie 54.9 kJ/mol
18	2.05 (s, CH_3), 3.84 (d, CH_2SCH_2), 6.20–7.05 ($s_{\text{verbr.}}$, Aryl-H); Aktivierungsenergie 56.0 kJ/mol
21	2.10 (s, SCH_3), 2.30–4.45 (Aryl-CH, Aryl- CH_2), 5.35–6.10 (m, Aryl-H), 7.15–7.70 (m, Aryl-H)
22	2.05 (m, SCH_3), 2.20 (s, CH_3), 2.40–4.40 (Aryl-CH, Aryl- CH_2), 5.40–6.10 (m, Aryl-H), 6.90–7.50 (m, Aryl-H)

^a) Vereinfacht als AB-System ausgewertet. – ^b) Jedes Signal 2 Hz aufgespalten.

Brom[2.2.2](4,4',4'')triphenylmethano(6)phane **5** und **10**: Zu 0.13 mmol **4** oder **9** in 10 ml absol. Dichlormethan werden 0.3 ml Acetylbromid gefügt. Nach 10 min bilden sich feine Kristalle, die nach 1 h abfiltriert werden. Bei längerem Stehenlassen oder Umkristallisationsversuchen zersetzen sich die Bromide. Analog können die Chloride hergestellt werden. Ausbeuten und Daten siehe Tab. 1 und 2.

Versuch zur Darstellung des [2.2.2](4,4',4'')Triphenylmethano(6)phan-Diradikals **1**: 0.10 g (0.18 mmol) feingepulvertes Diol **4** werden in 1 ml konz. Schwefelsäure p.a. bei 0°C gelöst. Unter Rühren werden 5 ml Eisessig zu der entstandenen orangefarbenen Lösung des Kations gegeben. Unter Inertgas und Rühren werden langsam 2 ml (2.0 mmol) VCl_2 -Lösung hinzugefügt, wobei sich die orangefarbige Lösung unter Abscheidung eines Niederschlags violett färbt. Die Lö-

sung wird nach 20 min mit 50 ml absol. Toluol und 20 ml sauerstofffreiem Wasser versetzt, die organische Phase mit 5proz. Na_2CO_3 -Lösung entsäuert, über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Man erhält 63 mg eines farblosen, amorphen Pulvers, welches sich schwer in organischen Lösungsmitteln löst. Aus diesem Produkt konnten nach Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzol als Laufmittel 5 mg (5%) [2.2.2](4,4',4'')Triphenylmethano(6)phan (**3**) isoliert werden, was massen- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bewiesen wurde.

[2.2.2](4,4',4'')Triphenylmethano(6)phan-Dikation **7** und 9-Methyl[2.2.2](4,4',4'')triphenylmethano(6)phan-Kation **11** aus den Hydroxy-triphenylmethanophanen **4** und **9**: Die Kationen wurden zur $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Analyse im Probenröhrchen hergestellt, indem man zu einer Lösung der Phane **4** und **9** in CDCl_3/TMS [D_1]Trifluoressigsäure fügte, so daß eine 30proz. Trifluoressigsäure-Lösung entstand. Die Hydroxyverbindungen konnten durch alkalische wäßrige Aufarbeitung wiedergewonnen werden. $^1\text{H-NMR}$ -Daten siehe Tab. 2. – UV ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Essigsäure}$)⁷⁾: **7** $\lambda_{\text{max}} = 441 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 4.90$). – **11** $\lambda_{\text{max}} = 469 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 4.43$).

- 1) Vielfach verbrückte Verbindungen, XIII. Mitteil.; XII. Mitteil.: F. Vögtle und J. Winkel, Tetrahedron Lett. **1979**, 1561.
- 2) G. Hohner, Diplomarbeit, Univ. Würzburg 1971.
- 3) F. Vögtle und G. Hohner, Angew. Chem. **87**, 522 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 497 (1975); G. Hohner und F. Vögtle, Chem. Ber. **110**, 3052 (1977).
- 4) F. Vögtle und G. Hohner, Top. Curr. Chem. **74**, 1 (1978).
- 5) Die dreifache Cyclisierung von **14** mit Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) liefert nur geringe Ausbeuten an **3** (ca. 0.1%); vgl. S. Karbach, Diplomarbeit, Univ. Bonn 1978.
- 6) ^{6a)} Y. Ogata, H. Tezuka und T. Kamei, Tetrahedron **26**, 4313 (1970). – ^{6b)} Ng. Ph. Bun-Hoi, Liebigs Ann. Chem. **556**, 1 (1944).
- 7) W. N. White und C. A. Stout, J. Org. Chem. **27**, 2915 (1962).
- 8) A. H. Gomes de Mesquita, C. M. MacGillavry und K. Eriks, Acta Crystallogr. **18**, 437 (1965).
- 9) R. Dehl, W. R. Vaughan und R. S. Berry, ^{9a)} J. Org. Chem. **24**, 1616 (1959). – ^{9b)} J. Chem. Phys. **34**, 1460 (1961).
- 10) L. H. Slangh und J. H. Raley, Tetrahedron **20**, 1005 (1964).
- 11) C. S. Marvel, W. H. Rieger und M. B. Mueller, ^{11a)} J. Am. Chem. Soc. **61**, 2769 (1939). – ^{11b)} J. Am. Chem. Soc. **61**, 2771 (1939).
- 12) Herrn Priv.-Doz. Dr. A. Merz, Univ. Regensburg, danken wir für die Durchführung dieser Messungen.
- 13) Versuche, ESR-Spektren von **1** und entsprechenden Monoradikalen in verdünnter Lösung zu erhalten, werden von Prof. Dr. F. Gerson und Mitarbb., Univ. Basel, durchgeführt, wofür wir auch an dieser Stelle danken.
- 14) Vgl. L. Rossa und F. Vögtle, J. Chem. Res. (S) **1977**, 264; (M) **1977**, 3010.
- 15) Vorversuche hierzu in der Dissertation G. Hohner, Univ. Würzburg 1976, sowie J. Winkel und F. Vögtle, unveröffentlichte Versuche.
- 16) F. Vögtle, Chem.-Ztg. **96**, 396 (1972); Chem. Ind. (London) **1972**, 346.

[176/81]