

## Versuche zur Darstellung von 4-Vinyltriarylmethylradikalen

Von

**D. Braun und R. J. Faust**

Aus dem Deutschen Kunststoff-Institut, Darmstadt

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 19. November 1968)

Beim Versuch zur Darstellung von 4-Vinyltriarylmethylradikalen durch Umsetzung von 4-Vinyltriarylmethylchloriden mit Metallen entstehen intermediär Radikale, die jedoch sofort in einer mesomeren Form weiterreagieren, wobei Polymere mit Chinodimethan-Strukturen entstehen. Als Modell hierfür dient das gelbe 1,4- $\alpha,\alpha$ -Diphenylchinodimethan, das aus 4-Methyltriphenylmethylchlorid und Pyridin in Lösung erhalten werden kann; es ist nicht in fester Form isolierbar und polymerisiert sich leicht zu Poly-1,4- $\alpha,\alpha$ -diphenylxylylen, das durch IR- und NMR-Spektren identifiziert wird.

### *The Attempted Preparation of 4-Vinyltriarylmethyl Radicals*

The attempted preparation of 4-vinyltriarylmethyl radicals by interaction of 4-vinyltriarylmethylchlorides with metals yielded unstable radical intermediates immediately undergoing further reaction to give polymers of a quinodimethane structure-type. 1,4- $\alpha,\alpha$ -Diphenylquinodimethane, obtained from 4-methyltriphenylmethyl chloride and pyridine in solution, was used as a model compound. It cannot be isolated and readily polymerizes to give poly-1,4- $\alpha,\alpha$ -diphenylxylylene identified by IR and NMR spectra.

Triarylmethylradikale mit Vinylgruppen an den Arylresten wurden bisher in der Literatur nicht beschrieben. Lediglich phenylsubstituierte Allylradikale wurden dargestellt. Hierzu gehören das zuerst von *Ziegler* erhaltene Tetraphenylallylradikal<sup>1</sup> und das von *Wittig* und *Kosack*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *K. Ziegler*, Ann. Chem. **434**, 34 (1923).

<sup>2</sup> *G. Wittig* und *H. Kosack*, Ann. Chem. **529**, 167 (1937).

synthetisierte Tri-( $\beta,\beta$ -diphenylvinyl)methylradikal. Dagegen schlugen alle Versuche fehl, die von *Tschitschibabin*<sup>3</sup> als stabil postulierten vinylgruppenhaltigen Radikale wie Trivinylmethyl oder Tri-( $\beta$ -phenylvinyl)-methyl zu synthetisieren. Es zeigte sich, daß hier über mesomere Grenzformen stabilere Dimerisationsprodukte gebildet werden.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Polyradikale<sup>4</sup> boten die erstmals dargestellten 4-Vinyltriarylmethylchloride<sup>5</sup> Möglichkeiten, die Synthese von vinylgruppenhaltigen Triarylmethylradikalen zu untersuchen.

Hierzu wurden 4-Vinyltriphenylmethylchlorid, 4-Vinyl-4'-phenyltriphenylmethylchlorid und 4-Vinyl-4',4''-diphenyltriphenylmethylchlorid in trockenem Benzol in einem Doppel-Schlenkrohr<sup>6</sup> nach sorgfältigem Entfernen des Sauerstoffs bei Zimmertemp. mit Zinkpulver sowie mit K/Na-Legierung zur Reaktion gebracht. Dabei entstanden aus allen drei Verbindungen intensiv gelb gefärbte Lösungen, die nach *ESR*-Messungen nur Spuren an Radikalen (etwa 1% der theoret. möglichen) enthielten. Die gelben Lösungen verloren innerhalb von 24 Stdn. ihre Farbe fast völlig; beim anschließenden Eintropfen in einen zehnfachen Überschuß an Petroläther (*PÄ*) fielen nahezu farblose flockige Polymere aus (Viskositätszahl  $[\eta] = 0,52 \cdot 10^{-2}$  l/g für das Polymer aus 4-Vinyl-4',4''-diphenyltriphenylmethylchlorid und Zink, gemessen in Benzol bei 25° C). Beim Ausfällen kurz nach Beginn der Reaktion sind die Polymeren dagegen intensiv gelb gefärbt.

Die nach kurzer Reaktionsdauer in Form gelber Flocken isolierten Polymeren wurden durch dreimaliges Umfällen aus Benzol in *PÄ* gereinigt, wodurch sie weitgehend ihre Farbe verloren. Die nach etwa 3stdg. Reaktion der 4-Vinyltriarylmethylchloride mit K/Na-Legierung erhaltenen Polymeren enthalten kein Halogen mehr. Ihre Struktur konnte durch *IR*- und *NMR*-Spektren nur teilweise geklärt werden. Die *IR*-Spektren zeigten, daß die Vinylbanden zwischen 1615 und 1640  $\text{cm}^{-1}$  nur noch sehr schwach ausgebildet sind; die C—Cl-Bande bei 820  $\text{cm}^{-1}$  ist völlig verschwunden. Im Bereich zwischen 2800 und 3000  $\text{cm}^{-1}$  sind neue Banden hinzugekommen, die aliphatischen CH- und CH<sub>2</sub>-Valenzschwingungen zugeordnet werden können.

Die *NMR*-Spektren sind nur schlecht aufgelöst und erlauben daher keine sicheren Schlüsse auf die Struktur. Man sieht lediglich, daß die Signale der Vinylprotonen, die in den Vinyltriarylmethylchloriden Schwerpunktslagen bei  $\tau = 3,4$ ,  $4,3$  und  $4,8^4$  besitzen, bei den polymeren Reaktionsprodukten bis auf kleine Restsignale verschwunden sind; statt deren sind nicht gut aufgelöste Signale zwischen  $\tau = 5,5$  und  $\tau = 9$  vorhanden, die ebenso wie beim Polystyrol<sup>7</sup> aliphatischen Protonen zugeordnet werden können.

Die spektroskopischen Befunde zeigen also, daß bei der Umsetzung von 4-Vinyltriarylmethylchloriden mit Zink Verbindungen entstehen,

<sup>3</sup> A. E. *Tschitschibabin*, J. prakt. Chem. **86**, 411, 414 (1912).

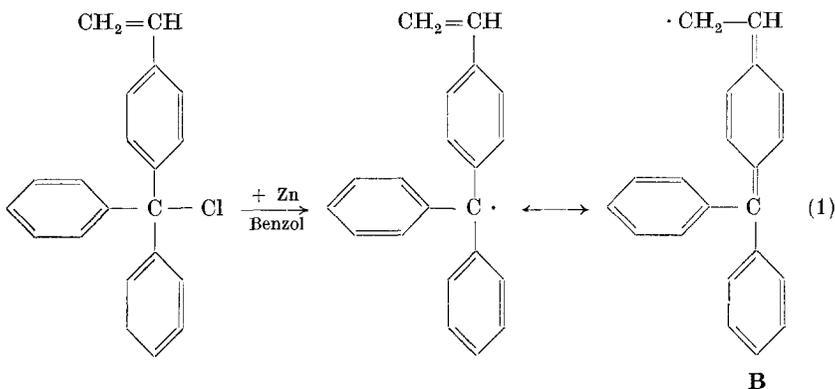
<sup>4</sup> D. Braun und R. J. Faust, Angew. Chem. **78**, 905 (1966).

<sup>5</sup> D. Braun, G. Arcache, R. J. Faust und W. Neumann, Makromolek. Chem. **114**, 51 (1968).

<sup>6</sup> D. Braun und W. Neumann, Makromolek. Chem. **92**, 180 (1966).

<sup>7</sup> F. A. Bovey, F. P. Hood III, E. W. Anderson und L. C. Snyder, J. chem. Physics **42**, 3900 (1965).

die aliphatische CH- und CH<sub>2</sub>-Gruppen, daneben in geringem Maße auch Vinylgruppen und Triarylmethylradikalreste, aber kein Halogen enthalten. Die *IR*-, *NMR*- und *ESR*-Spektren erlauben jedoch keine Aussagen darüber, welche Struktureinheit in den Polymeren für die gelbe Farbe verantwortlich ist. Es war zu vermuten, daß sie auf chinoiden Strukturen zurückzuführen ist, wie sie nach Gl. (1) gebildet werden können:



Eine mesomere Grenzform (**B**) der aus den 4-Vinyltriarylmethylchloriden und Zink zunächst gebildeten 4-Vinyltriarylmethylradikale besitzt eine 1,4-Chinodimethan-Struktur, die bei weiteren Reaktionen an der Radikalstelle unter Bildung von Polymeren als solche erhalten bleibt.

Geeignete Chinodimethane, die als Modellverbindungen für die oben formulierte Struktur dienen könnten, sind äußerst instabil und konnten bisher nicht in Substanz isoliert werden. Wir stellten uns daher ein 1,4-Chinodimethan aus 4-Methyltriphenylmethylchlorid und Pyridin in Benzol dar, dessen Struktur zwar in der Literatur als 1,4- $\alpha,\alpha$ -Diphenylchinodimethan<sup>8</sup> diskutiert, jedoch bisher nicht bewiesen wurde.

Bei der Reaktion von 4-Methyltriphenylmethylchlorid mit Pyridin (100° C, 24 Stdn., in Ampullen unter N<sub>2</sub>) entsteht zunächst eine intensiv gelb gefärbte Lösung; aus dem zuerst gebildeten instabilen Chinodimethan entsteht dann ein polymeres Endprodukt. Dieses Polymere wurde aus der benzol. Lösung nach Abtrennen des ausgefallenen Pyridinhydrochlorids isoliert, indem die Benzollösung im Vak. eingengt und dann in Methanol eingetropfelt wurde. Hierbei fiel das Polymere zunächst in Form von Flocken aus, die durch anhaftendes Chinodimethan gelb gefärbt sind. Das Polymere wurde durch mehrmaliges Umfällen aus Benzol in Methanol gereinigt, wodurch es weitgehend

<sup>8</sup> W. Schlenk und E. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 9 (1919); C. S. Marvel, W. H. Rieger und M. B. Mueller, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 2769 (1939); E. Müller und E. Hertel, Ann. Chem. **555**, 167 (1944).

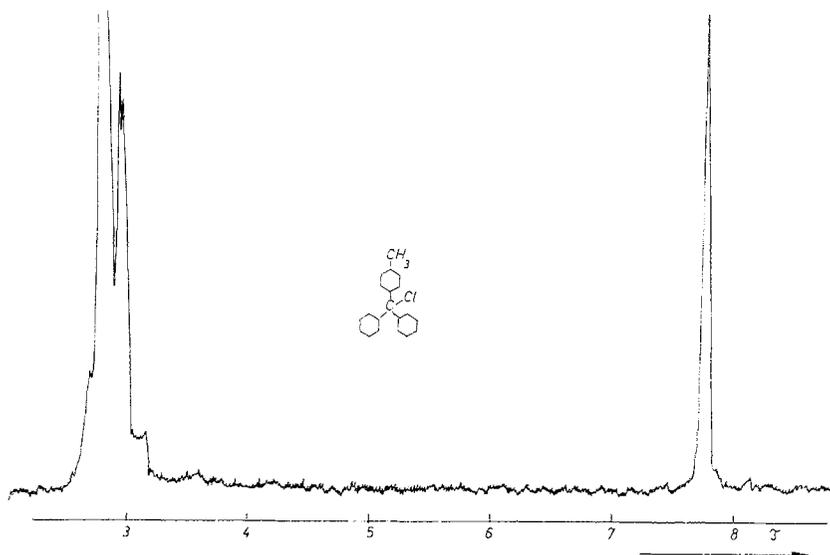


Abb. 1a

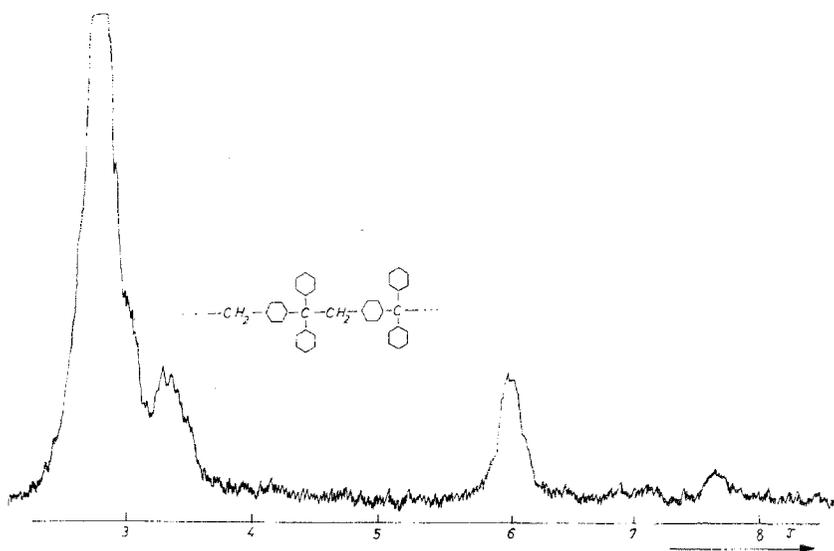


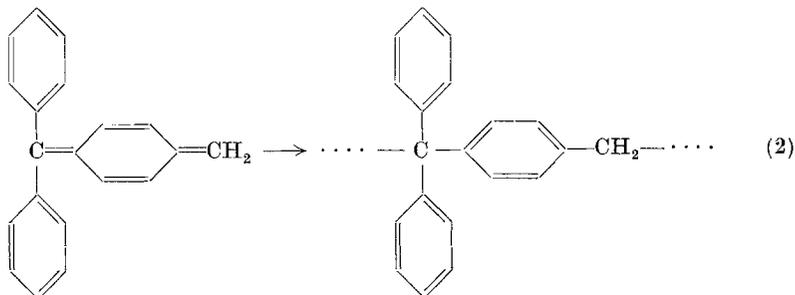
Abb. 1b

Abb. 1. a) Kernresonanzspektrum von 4-Methyltriphenylmethylchlorid in  $\text{CCl}_4$  bei  $60^\circ\text{C}$ ; b) Kernresonanzspektren des aus 4-Methyltriphenylmethylchlorid und Pyridin gebildeten Poly- $\alpha, \alpha$ -diphenylxylylens in  $\text{CCl}_4$  bei  $60^\circ\text{C}$ ; innerer Standard: Tetramethylsilan ( $\tau = 10$ )

seine Farbe verlor. Die Konstitutionsaufklärung des Polymeren erfolgte mit Hilfe der *NMR*-Spektren.

Das scharfe Protonensignal der Methylgruppe im *NMR*-Spektrum des 4-Methyltriphenylmethylchlorids bei  $\tau = 7,75$  (Abb. 1a) ist im Spektrum des daraus erhaltenen Polymeren (Abb. 1b) bis auf ein kleines Restsignal, das  $\text{CH}_3$ -Endgruppen zugeschrieben werden kann, verschwunden. Statt dessen ist im Polymeren ein breites Signal bei  $\tau = 6,15$  vorhanden, das  $\text{CH}_2$ -Protonen zugeordnet werden muß, wie ein Vergleich mit den Spektren von 9,10-Dihydroanthracen, 4-Benzylbenzoesäureamid<sup>9</sup> und Polybenzyl<sup>10</sup> zeigt. Die Signale der Aromatenprotonen zeigen bei dem aus 4-Methyltriphenylmethylchlorid gebildeten Polymeren ebenso wie beim Polystyrol<sup>7</sup> zwei breite, unscharfe Signale bei  $\tau = 3,0$  und  $\tau = 3,5$ .

Das *IR*-Spektrum des Polymeren aus 4-Methyltriphenylmethylchlorid weist intensive  $\text{CH}_2$ -Banden bei  $2800$  und  $1490 \text{ cm}^{-1}$  auf. Aus der Lage der *NMR*-Signale und der *IR*-Absorptionen ergibt sich also, daß sich das aus 4-Methyltritylchlorid und Pyridin intermediär entstehende 1,4- $\alpha, \alpha$ -Diphenylchinodimethan wie folgt polymerisiert:



Damit ist die bereits von *Schlenk*<sup>8a</sup>, *Marvel*<sup>8b</sup> und *E. Müller*<sup>8c</sup> vermutete Struktur dieses Polymeren bestätigt. Es handelt sich also um ein substituiertes Poly-p-xylylen, das aus 4-Methyltriphenylmethylchlorid mit Pyridin bei  $100^\circ \text{ C}$ , also bei wesentlich milderem Bedingungen entsteht, als das unsubstituierte Poly-p-xylylen aus p-Xylol<sup>11</sup>.

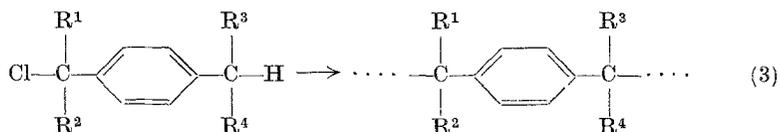
Die Viskositätszahlen der aus 4-Methyltriphenylmethylchlorid gebildeten Polymeren liegen bei  $[\eta] = 0,3 \cdot 10^{-2} \text{ l/g}$  (in Benzol bei  $25^\circ \text{ C}$ ), was auf einen recht niedrigen Polymerisationsgrad schließen läßt. Wenn man voraussetzt, daß eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe pro Makromolekül als Endgruppe vorhanden ist, dann ergibt sich aus der Fläche des  $\text{CH}_3$ -Protonensignals

<sup>9</sup> *NMR*-Spectra Catalog, Varian Associates, Palo Alto (Cal.), 1962.

<sup>10</sup> *J. P. Kennedy* und *R. B. Isaacson*, *J. macromol. Chem.* **1**, 541 (1966).

<sup>11</sup> *W. F. Groham*, *Polymer Preprints* **6/1**, 73 (1965).

bei  $\tau = 7,75$  im *NMR*-Spektrum des Polymeren ein Polymerisationsgrad von etwa 10. Wir sind dabei, die Reaktion (3)



systematisch zu untersuchen und den Polymerisationsmechanismus aufzuklären.

Das Absorptionsspektrum des aus 4-Methyltriphenylmethylchlorid entstandenen 1,4- $\alpha,\alpha$ -Diphenylchinodimethans [Abb. 2 (5)] ist weitgehend identisch mit dem Spektrum der gelben Reaktionslösung aus 4-Vinyltriphenylmethylchlorid und Zink [Abb. 2 (1)] sowie mit dem Spektrum

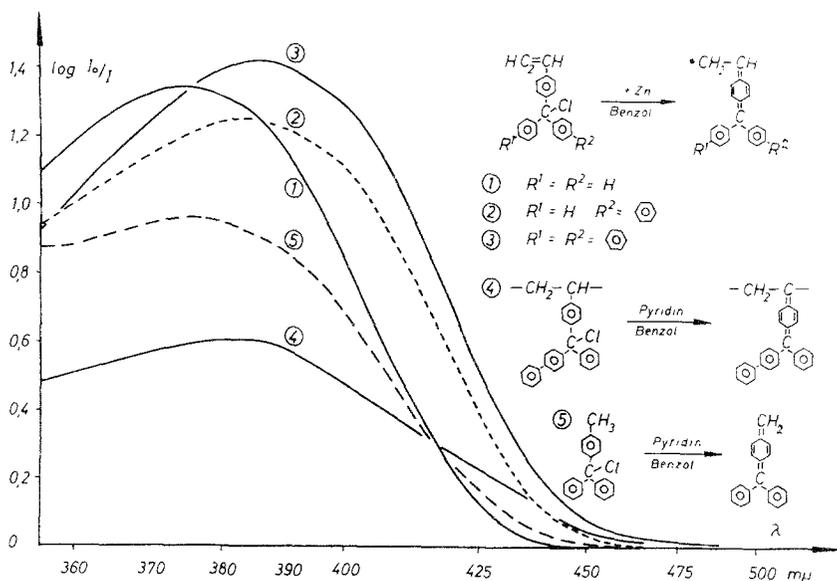
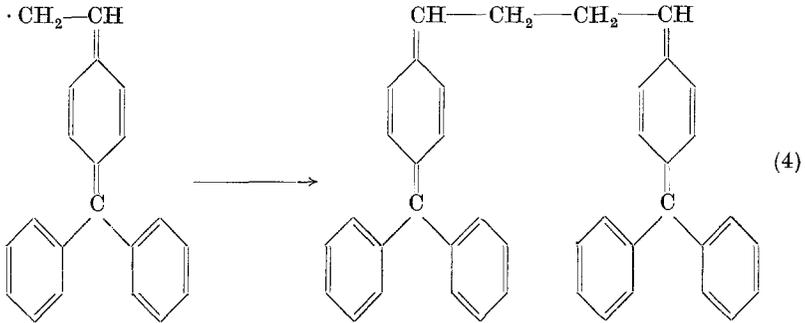


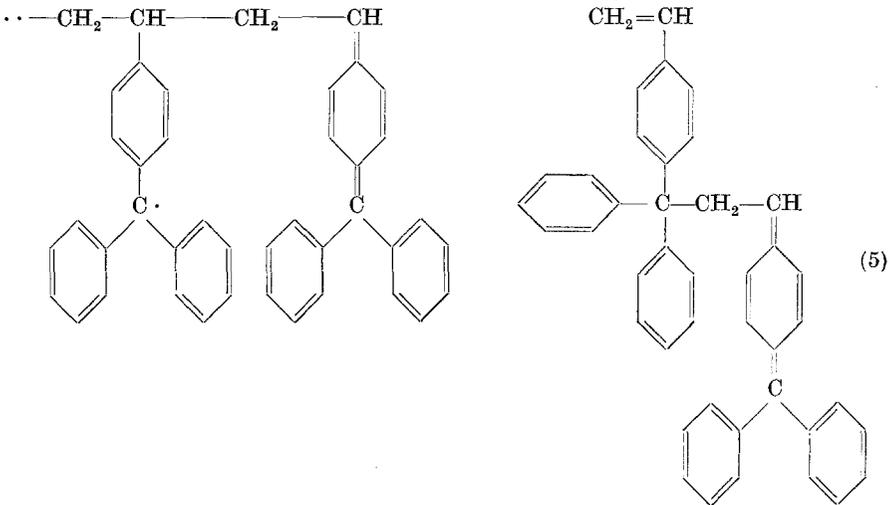
Abb. 2. Absorptionsspektren der aus den 4-Vinyltriarylmethylchloriden mit Zinkpulver in Benzol erhaltenen Lösungen [(1), (2) und (3)]. Die Spektren (4) und (5) gehören zu den chinoiden Reaktionsprodukten, die aus 4-Methyltriphenylmethylchlorid bzw. Poly-4-vinyl-4'-phenyltriphenylmethylchlorid mit Pyridin in benzol. Lösung entstehen

des gelben Polymeren, das man aus Poly-4-vinyltriarylmethylchloriden und Pyridin unter  $\text{HCl}$ -Abspaltung in Benzol erhält [Abb. 2 (4)]. Die Absorptionsmaxima der Polymeren aus 4-Vinyl-4',4''-diphenyltriphenylmethylchlorid und Zink sind nur geringfügig nach längeren Wellen verschoben.

Nach diesen spektroskopischen Untersuchungen kann die Polymerbildung bei der Umsetzung von 4-Vinyltriarylmethylchloriden mit Metallen folgendermaßen formuliert werden: Zuerst wird das 4-Vinyltriarylmethyl-Radikal nach Gl. (1) gebildet; dieses Radikal ist äußerst instabil und kann aus einer mesomeren Grenzform weiterreagieren, wobei Dimerisationsprodukte entstehen:



Daneben können sich die beiden mesomeren Radikale kombinieren oder auch an freie Vinylgruppen des eingesetzten Chlorids addieren, so daß z. B. folgende Strukturen auftreten können:



Das Chinodimethan kann sich wie das aus 4-Methyltriphenylmethylchlorid mit Pyridin entstehende 1,4- $\alpha,\alpha$ -Diphenylchinodimethan polymerisieren oder mit freien Vinylgruppen copolymerisieren, so daß eine Vielfalt an Strukturen möglich ist. Die Molekulargewichte der gebildeten Polymeren sind so gering, daß auch bei der Copolymerisation nur lösliche Polymere entstehen, ohne daß Vernetzungen auftreten.

Die hier beschriebenen Versuche stellen eine weitere Bestätigung dafür dar, daß die Synthese von stabilen vinylsubstituierten Triarylmethylradikalen wegen der Reaktivität der Kohlenstoffradikale gegenüber freien Vinylgruppen nicht möglich ist.

### Experimenteller Teil

#### *Darstellung der Poly-4-vinyltriarylmethylchloride*

Die Polymeren aus 4-Vinyltriphenylcarbinol, 4-Vinyl-4'-phenyltriphenylcarbinol und 4-Vinyl-4',4''-diphenyltriphenylcarbinol wurden in der 20fachen Menge einer Mischung aus Acetylchlorid und Benzol (1 : 1) gelöst und mindestens 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Lösungen wurden dann abgekühlt und in die 10fache Menge Petroläther (*PÄ*) eingetropfelt. Die ausgefallenen Poly-4-vinyltriarylmethylchloride wurden dreimal aus Benzol in *PÄ* umgefällt und zwei Tage im Vak. bei 50° C getrocknet.

Analyse: Poly-4-vinyltriphenylmethylchlorid  
 $C_{21}H_{17}Cl$ . Ber. Cl 11,63. Gef. Cl 8,98.

Poly-4-vinyl-4'-phenyltriphenylmethylchlorid  
 $C_{27}H_{21}Cl$ . Ber. Cl 9,31. Gef. Cl 7,96.

Poly-4-vinyl-4',4''-diphenyltriphenylmethylchlorid  
 $C_{33}H_{23}Cl$ . Ber. Cl 7,76. Gef. Cl 6,24.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.