

## UNTERSUCHUNGEN ZUR STRUKTUR DES TRIPHENYLMETHYLDIMEREN

H. VOLZ, W. LOTSCH und H.-W. SCHNELL

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

(Received in Germany 1 July 1970; Received in the UK for publication 9 July 1970)

**Zusammenfassung**—Das bei  $-22^\circ$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommene NMR-Spektrum des Triphenylmethyldimeren ist nur mit der Struktur des Jacobson'schen Dimeren vereinbar. Die Oxydation von Lösungen des Triphenylmethyls und seines Dimeren mit  $\text{SbCl}_5$  führt in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen nach der hydrolytischen Aufarbeitung zu unterschiedlichen Ausbeuten an 4-Trityl-triphenylcarbinol. Die Bildung von 4-Trityl-triphenylcarbinol unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen ist eine chemische Bestätigung für die Jacobson-Struktur des Triphenylmethyldimeren.

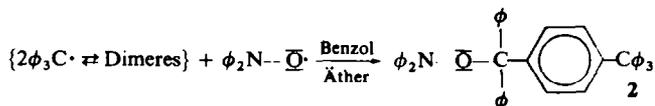
**Abstract**—The NMR spectrum of the triphenylmethyldimer taken in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at  $-22^\circ$  is only compatible with the structure of Jacobson's dimer. Oxidation of solutions of triphenylmethyl and its dimer with  $\text{SbCl}_5$  leads after hydrolysis to different yields of 4-trityl-triphenylcarbinol as a function of reaction parameters. The formation of 4-trityl-triphenylcarbinol under the above conditions is taken as chemical evidence for the Jacobson structure of the triphenylmethyl dimer.

IM RAHMEN unserer Untersuchungen über Einelektronenübertragungsreaktionen bei organischen Molekülen<sup>1, 2</sup> haben wir uns auch mit dem Studium der Einelektronenübertragung vom Triphenylmethylradikal bzw. dessen Dimeren auf Akzeptormoleküle beschäftigt und sind dabei zu Ergebnissen gekommen, die sich mit den kürzlich von Lankamp, Nauta und MacLean<sup>3a</sup> und Staab, Brettschneider und Brunner<sup>3b</sup> berichteten <sup>1</sup>H-NMR-(bzw. <sup>13</sup>C-NMR-)Untersuchungen gut vereinbaren lassen.

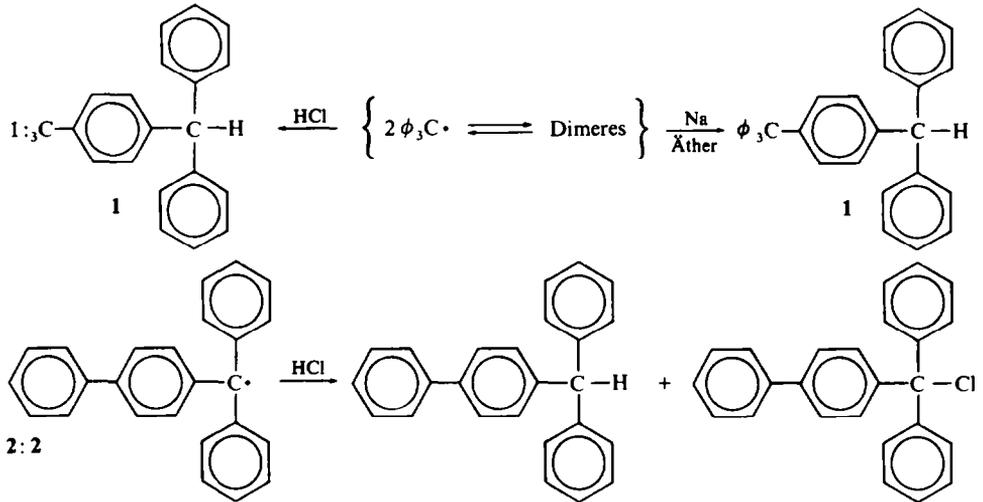
Obwohl in der Literatur zahlreiche Reaktionen des Triphenylmethylradikals bzw. seines Dimeren beschrieben wurden, die am besten vom Jacobson'schen Dimeren<sup>4</sup> ausgehend zu erklären waren, galt für das dimere Triphenylmethyl die Hexaphenyläthanstruktur bis zur Mitteilung von Lankamp, Nauta und MacLean als unumstritten.

Bei der Einwirkung von wässriger konz. HCl auf eine benzolische Triphenylmethylösung erhielt Gomberg<sup>5</sup> in 90%iger Ausbeute einen Kohlenwasserstoff, den er für Hexaphenyläthan hielt, bei dem es sich jedoch, wie bald darauf Tschitschibabin<sup>6</sup> zeigte, nicht um Hexaphenyläthan, sondern um 4-Trityl-triphenylmethan **1** handelte. Interessanterweise beobachteten Schlenk und Weickel,<sup>7</sup> dass Lösungen des Diphenylbiphenylmethyls bei der Reaktion mit Salzsäure nicht einen der Verbindung **1** analogen Kohlenwasserstoff lieferten, sondern Diphenylbiphenylmethan und Diphenylbiphenylmethylchlorid (Reaktionsgleichung 2).

Schlenk und Markus<sup>8</sup> fanden ausserdem eine weitgehende Bildung von **1** bei der Einwirkung von Natrium auf Triphenylmethyl in Äther unter Stickstoff. Nach Wieland und Roth<sup>9</sup> bildet Diphenylstickstoffoxyd mit der Mischung Triphenylmethyl-Triphenylmethyldimeres in 40-50% iger Ausbeute das Hydroxylaminderivat (**2**).

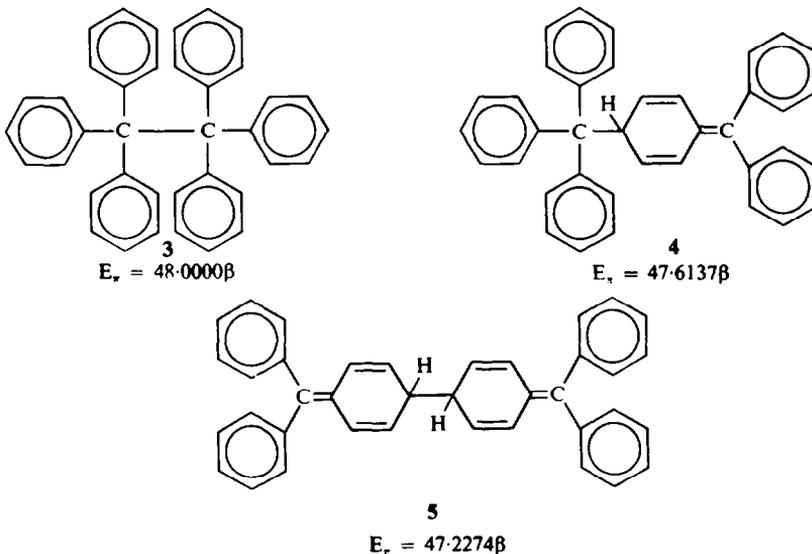


Staab, Brettschneider und Brunner<sup>3b</sup> sowie Guthrie und Weisman<sup>9</sup> erhielten bei der Einwirkung von Basen auf das Triphenylmethyldimere in 63%- bzw. 71%iger Ausbeute den Kohlenwasserstoff (1).



### MO-Betrachtungen

Für die Dimerisierung zweier Triphenylmethylradikale gibt es die drei Möglichkeiten (3, 4 und 5).



Berücksichtigt man nur die Bildung der neuen  $\sigma$ -Bindung bei der Dimerisierung, so wird die Kombination zweier Triphenylmethylradikale von der Elektronenverteilung im nichtbindenden MO (NBMO) des Tetrylradikals bestimmt.

Abb. 1 kann man entnehmen, dass sich bevorzugt das Dimere 3 bilden sollte. Weniger wahrscheinlich ist die Bildung des Dimeren 4 und am wenigsten ist 5 zu erwarten. Da im Dimeren 4 der aromatische Zustand eines Benzolringes aufgehoben

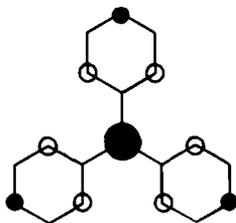
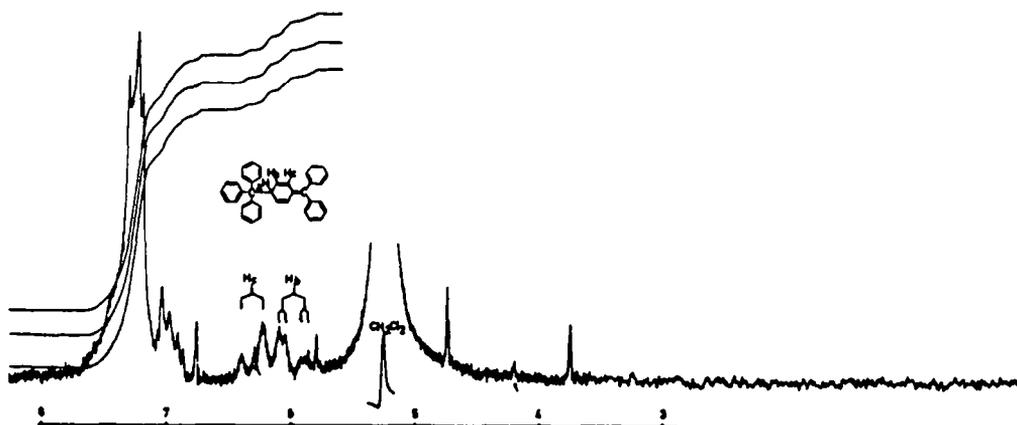


Abb 1. NBMO-Koeffizienten des Triphenylmethyldimeren

ist, ist seine Gesamt- $\pi$ -Elektronenenergie  $E_{\pi}$  ungünstiger als im Falle des Hexaphenyl- $\alpha$ -thans. Dieser Verlust an  $\pi$ -Elektronenenergie wird durch die konjugative Wechselwirkung im Diphenylmethylen-cyclohexadien-Teil des Dimeren **4** nicht vollständig kompensiert. Im Dreidingmodell sind die beiden an der exocyclischen Doppelbindung sitzenden Phenylreste um  $30^\circ$  gegen die  $sp^2$ - $sp^2$ -Ebene der Doppelbindung verdrillt. Diese Verdrillung wurde bei unseren HMO-Rechnungen berücksichtigt. Die Differenz von  $0.3863 \beta$  zwischen den  $\pi$ -Elektronenenergien von **3** und **4** dürfte einem Betrag von 7–8 kcal/Mol entsprechen ( $\beta \sim 20$  kcal/Mol).<sup>10</sup> Betrachtungen an Stuart-Briegleb-Modellen zeigen jedoch für **3** eine wesentlich grössere sterische Spannung als für **4**. Es ist deshalb eine starke Schwächung der Äthanbindung zu erwarten, und man darf wohl annehmen, dass der Verlust an  $\sigma$ -Bindungsenergie in **3** den Verlust an  $\pi$ -Bindungsenergie in **4** ausgleicht oder sogar die Bilanz zugunsten von **4** verschiebt.

#### <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Triphenylmethyldimeren

Das bei  $-22^\circ$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum Abb. 2 lehrt, dass aufgrund der Integration – 4 olefinische Protonen und 25 aromatische Protonen – ausschliesslich Verbindung **4** in der untersuchten Lösung vorliegt.

Abb 2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Triphenylmethyldimeren in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-22^\circ\text{C}$ 

Für die aromatischen Protonen findet man ein Multiplett zwischen  $\delta 6.8$ – $7.4$  ppm. Die beiden  $\text{H}_b$ -Protonen erscheinen bei  $\delta 5.95$  ppm als ein Dublett zweier Dubletts ( $J_{bc} = 10.6$  Hz;  $J_{ab} = 2.7$  Hz). Das Signal für die zwei  $\text{H}_c$ -Protonen kommt als Dublett bei  $\delta 6.28$  ( $J_{bc} = 10.6$  Hz).

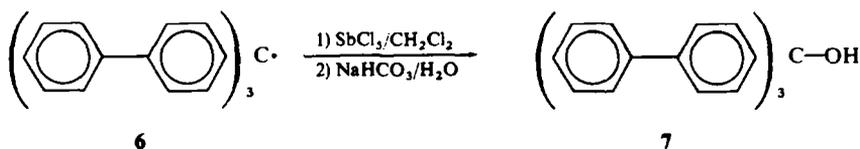
Variation der Temperatur zwischen  $-22^{\circ}$  und  $+40^{\circ}$  führte zu keiner wesentlichen Änderung des NMR-Spektrums. In diesem Temperaturbereich liegt demnach überwiegend das Dimere **4** neben einer verschwindenden Menge Triphenylmethyl vor.

*Oxydation von Triphenylmethylradikal bzw. dessen Dimerem mit  $\text{SbCl}_5$*

Ziegler und Lüttringhaus<sup>11</sup> hatten seinerzeit den Radikalgehalt einer Mischung von Triphenylmethylradikal und Dimerem jodometrisch bestimmt. Bei der Reaktion mit Jod wird nur das Triphenylmethylradikal oxydiert und das Dimere nicht. Die Oxydation des Radikals ist dabei schnell im Vergleich zur Dissoziation des Dimeren.

Beim Studium von Einelektronenübertragungsreaktionen zwischen Carboniumionen und Radikalen beobachteten wir bei der Verwendung von Carboniumionen mit dem Hexachloroantimonatanion durch das Anion bedingte Oxydationen der Radikale.<sup>1</sup> Da die Oxydationen sowohl durch das komplexe Anion als auch durch Antimonpentachlorid, das sich bei der Dissoziation des Anions zu bilden vermag, verursacht werden können, untersuchten wir eingehend die Reaktion von Triarylmethylradikalen mit  $\text{SbCl}_5$ . Dabei kamen wir aufgrund der ersten Untersuchungen<sup>1</sup> zu der Überzeugung, dass in der "Triphenylmethyl-Lösung" das Jacobsonsche Dimere zumindest zu einem gewissen Anteil vorliegen müsste. In dieser Annahme wurden wir dann kurz darauf durch die Untersuchungen von Lankamp, Nauta und MacLean bestätigt.

Antimonpentachlorid, das sich bei der Erzeugung von Radikalkationen aromatischer Kohlenwasserstoffe<sup>12</sup> vielfach bewährt hat, sollte sowohl für die Oxydation des monomeren Radikals als auch seines Dimeren sehr gut geeignet sein. Bei der Reaktion des Antimonpentachlorides mit den freien Radikalen kann man einen Einelektronenübertragungs- oder einen Ligandenübertragungsmechanismus diskutieren. Beide Mechanismen führen bei unserer Versuchsführung jedoch zum gleichen Resultat. Als Test für die Reaktion von  $\text{SbCl}_5$  mit einem Triarylmethylradikal wählten wir die Umsetzung von Tribiphenylmethylradikal (**6**) mit  $\text{SbCl}_5$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , da dieses Radikal nur in monomerer Form vorliegt.<sup>13</sup> Nach der hydrolytischen Aufarbeitung einer solchen Umsetzung konnten wir in 75%iger Ausbeute das Tribiphenylcarbinol (**7**) isolieren.



Wichtig war weiterhin noch die Beantwortung der Frage, ob alle am Gleichgewicht beteiligten Partner ausreichend schnell mit  $\text{SbCl}_5$  abreagieren, bzw. ob die Einstellung des Gleichgewichtes Monomer-Dimer wesentlich langsamer ist als die Reaktion sämtlicher Gleichgewichtspartner mit  $\text{SbCl}_5$ . Nach Untersuchungen von Ziegler, Orth und Weber<sup>14</sup> dürfte für das Triphenylmethyldimere die Halbwertszeit des Zerfalles in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-20^{\circ}$  ungefähr 50 Minuten betragen. Jedes Reagens, das sowohl das Monomere als auch das Dimere innerhalb einer wesentlich kürzeren Zeit chemisch zu verändern vermag, sollte daher geeignet sein, eine Auskunft über die in dem Monomer-Dimer-Gleichgewichtsgemisch vorliegenden Komponenten zu geben.

Eine bei  $-20^\circ$  durchgeführte Umsetzung einer "Triphenylmethylösung" (Lösungsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) mit  $\text{SbCl}_5$ , die nach 2 Minuten Reaktionsdauer durch Zugabe von wässriger Natriumbikarbonatlösung gestoppt wurde, zeigte aufgrund der isolierten Reaktionsprodukte, dass in diesem kurzen Zeitraum die Reaktion vollständig abgelaufen war.

Im allgemeinen wählten wir bei unseren Untersuchungen die folgende Versuchsführung:

Zunächst wurde das Radikal durch die Umsetzung von Triphenylchlormethan mit Zink in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erzeugt. Der Gesamtradikalgehalt wurde entweder durch Oxydation mit Luftsauerstoff oder jodometrisch ermittelt. Anschliessend wurde die Radikallösung mit einer bestimmten Menge von  $\text{SbCl}_5$  (in  $\text{CCl}_4$  gelöst) versetzt. Da das fünfwertige Antimon bei dieser Redoxreaktion unter Aufnahme von 2 Elektronen in die dreiwertige Stufe übergeht, vermag ein Moläquivalent  $\text{SbCl}_5$  zwei Moläquivalente Triphenylmethylradikal (bzw. 1 Moläqu. Dimeres) zur Carboniumionenstufe zu oxydieren. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch mit einer wässrigen  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung durchgeschüttelt. Das rohe Reaktionsgemisch wurde zunächst dünnschichtchromatographisch untersucht, dann durch Säulenchromatographie in seine einzelnen Komponenten aufgetrennt und diese anschliessend charakterisiert. Dabei haben wir unser besonderes Augenmerk auf die Ausbeute an 4-Trityl-triphenylcarbinol (**8**) gelegt. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Ausbeute an 4-Trityl-triphenylcarbinol (**8**) und Triphenylcarbinol in Prozenten der Gesamtausbeute in Abhängigkeit von den jeweils gewählten Reaktionsbedingungen. Bei tieferer Reaktionstemperatur wurde die längere Nachrührzeit bevorzugt, um sicher zu sein, dass die gesamte "Radikal-Lösung" durchreagiert hatte.

TABELLE 1

Versuch-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Mol-Verhältnis ( $\phi_3\text{C}$ ) <sub>2</sub> : $\text{SbCl}_5$	1:1	1:1	1:1	1:1	1:3	1:5	1:1	1:1	1:1
Temperatur	$20^\circ$	$20^\circ$	$-20^\circ$	$0.4^\circ$	$0.4^\circ$	$0.4^\circ$	$20^\circ$	$20^\circ$	$-35^\circ$
$\text{SbCl}_5$ -Zu- tropfdauer	1 sec	1 sec	1 sec	1 sec	1 sec	1 sec	23 min	32 min	1 sec
darauffolgende Reaktionszeit	2 min	20 min	30 min	30 min	30 min	30 min	10 min	10 min	18h
Gesamtausbeute	86.2%	91.3%	85.4%	90%	78.6%	87.7%	85.8%	85.9%	93.5%
Ausbeute an <b>8</b>	43%	34%	44%	33%	19%	19%	27%	25%	44%
Ausbeute an $\phi_3\text{C-OH}$	46%	51%	43%	46%	72%	72%	59%	58%	50%

Neben den beiden Hauptprodukten wurden noch Tritylperoxid, 4-Trityl-triphenylmethan, Benzophenon und Phenol isoliert. Wie wir in einem unabhängigen Versuch zeigen konnten, bildet sich Benzophenon und Phenol bei der Einwirkung von  $\text{SbCl}_5$  auf Tritylperoxid. Diese Reaktion ist analog der durch Säure katalysierten Zersetzung von 4-Nitro-triphenyl-methylhydroperoxid.<sup>18</sup>

## DISKUSSION DER VERSUCHSERGEBNISSE

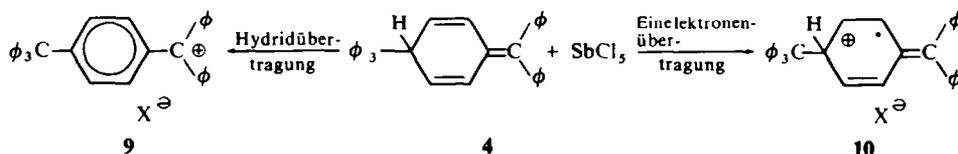
Wie Ziegler und Mitarbeiter<sup>11, 14</sup> in eingehenden Untersuchungen zeigen konnten, nimmt mit fallender Temperatur die Radikalkonzentration ab und die Halbwertszeit des Dimerenzerfalls zu. In der Tat beobachteten wir mit sinkender Reaktionstemperatur (Versuche 2 und 3) einen Anstieg der Ausbeute an Carbinol (8), das sich vom Jacobsonschen Dimeren ableiten lässt. Weitere Temperaturerniedrigung führte jedoch zu keiner Änderung in der Ausbeute an Verbindung (8)—Versuche 3 und 9.

Langsames Zutropfen der  $SbCl_5$ -Lösung sollte zu einer Abnahme der Ausbeute an 8 und einer entsprechenden Zunahme der Ausbeute an Triphenylcarbinol führen, da das Dimere im Verlaufe der Reaktion immer wieder Zeit hat, in die Radikale zu dissoziieren. Tatsächlich beobachteten wir bei Verlängerung der  $SbCl_5$ -Zutropfzeit (vergleiche Versuche 2, 7 und 8) eine Abnahme der Ausbeute an 4-Trityl-triphenylcarbinol (8) auf 25–27%.

Da nach dem bei  $-22^\circ$  aufgenommenen NMR-Spektrum nur das Jacobsonsche Dimere in der Radikallösung vorliegen sollte, überraschte die bei einer Reaktionstemperatur von  $-20^\circ$  (Versuch 3) erhaltene Ausbeute von 44% Carbinol (8).

Für die Bildung des Carbinols (8) kann einmal die Reaktion des  $SbCl_5$  mit dem Jacobson-Dimeren oder eine Friedel-Crafts-Alkylierung von Tritylchlorid durch intermediär gebildetes Triphenylcarboniumion verantwortlich sein. Letzteres konnten wir jedoch ausschliessen, da selbst bei 4stündigem Kochen einer Methylenchloridlösung von Triphenylmethylhexachloroantimonat mit Triphenylmethylchlorid kein dem Carbinol (8) entsprechendes Chlorid entstand. Auch die Umsetzung einer Radikallösung mit einem Äquivalent Triphenylmethylperchlorat führte nach der hydrolytischen Aufarbeitung nur zu äusserst geringen Ausbeuten an Carbinol (8). Das Carbinol (8) müsste demnach aus der Reaktion des  $SbCl_5$  mit dem Jacobson-Dimeren stammen.

Für die Reaktion des Jacobsonschen Dimeren mit  $SbCl_5$  kann man sowohl einen Hydridübertragungs- als auch einen Einelektronenübertragungsmechanismus im Primärschritt diskutieren.



Obwohl Holmes und Pettit<sup>15</sup> die Möglichkeit der Hydridabstraktion durch  $SbCl_5$  diskutiert haben, halten wir dies für relativ unwahrscheinlich, da wir zum Beispiel bei der Umsetzung von Ditropyl mit  $SbCl_5$ <sup>16</sup> quantitative Fragmentierung in zwei Tropyliumionen beobachteten.

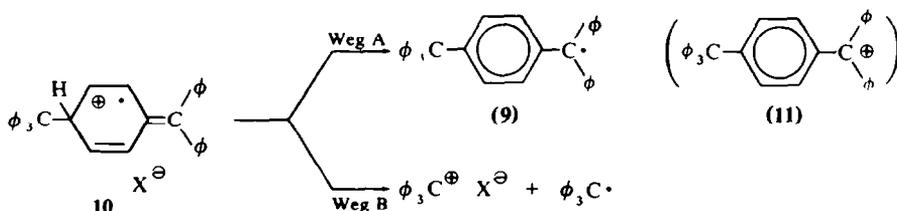
Bei der Hydridabspaltung aus dem Jacobson-Dimeren müsste sich das 4-Trityl-triphenyl-carboniumion (9) bilden. Dieses ist ein äusserst stabiles Carboniumion, wie wir durch unabhängige Synthese und Charakterisierung desselben feststellen konnten. Wäre die Hydridabspaltung der bevorzugte Reaktionsweg, so sollte sich bei  $-20^\circ$  Reaktionstemperatur das gesamte Dimere in das Carboniumion (9) umwandeln und nach anschliessender Hydrolyse eine wesentlich höhere Ausbeute an Carbinol (8) liefern. Die Zugabe von mehr Äquivalenten  $SbCl_5$  sollte dann ebenfalls die Ausbeute an 8 erhöhen. Das Gegenteil ist jedoch der Fall (Versuche 4, 5, 6).

Die Annahme eines Einelektronenübertragungsmechanismus für den Primärschritt der Reaktion von  $\text{SbCl}_5$  mit dem Jacobson-Dimeren vermag nach unserer Meinung jedoch gut die experimentellen Ergebnisse zu erklären.

Das primär gebildete Radikalkation (10) hat die Möglichkeit, auf zwei Reaktionswegen in Folgeprodukte überzugehen.

*Weg A.* Deprotonierung bzw. Wasserstoffabspaltung führt zu dem Radikal (11) bzw. Carboniumion (9). Im Falle der Deprotonierung kann das Radikal (11) durch im Reaktionsgemisch vorhandene  $\text{Sb}^{\text{V}}$ - oder  $\text{Sb}^{\text{IV}}$ -Verbindungen zum Kation (9) oxydiert bzw. durch Ligandenübertragung in das 4-Trityl-triphenylchloromethan überführt werden.

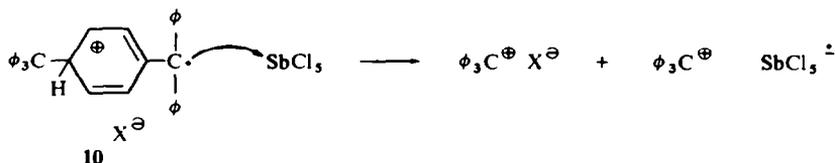
*Weg B.* Als Alternative zu Weg A kann das Radikalkation (10) unter Fragmentierung<sup>17</sup> in ein Triphenylcarboniumion und ein Triphenylmethylradikal zerfallen. Das Triphenylmethylradikal kann in einer Folgereaktion entweder unter Oxydation in Triphenylcarboniumion oder unter Ligandenübertragung in Triphenylchloromethan umgewandelt werden.



Wie leicht die Fragmentierung zu Triphenylcarboniumionen erfolgen kann, zeigen Versuche von Olah und Mitarbeiter<sup>19</sup> zur Isolierung des Acyliumsalzes der Triphenyl-essigsäure. Es war den Autoren nicht möglich, das Acyliumsalz zu analysieren, da es äusserst leicht zu Triphenylcarboniumion und CO fragmentierte.

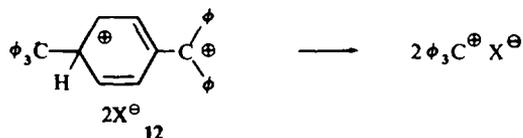
Da bei  $-20^\circ$  bei der Oxydation mit  $\text{SbCl}_5$  (Tabelle 1, Versuch 3) nur 44% Carbinol (8) isoliert wurden, muss man annehmen, dass selbst bei dieser Temperatur die Fragmentierung des Radikalkations (10) sehr leicht abläuft. Interessant ist ein Vergleich der Versuche 1 und 2. Wird nach der Zugabe von  $\text{SbCl}_5$  verschieden lang nachgerührt, so fällt mit zunehmender Nachrührzeit die Ausbeute an Carbinol (8). In der Reaktionsmischung noch vorhandenes Radikalkation hat bei einer längeren Nachrührzeit noch die Möglichkeit zur Fragmentierung.

Die Abnahme der Ausbeute an Carbinol (8) bei Zugabe einer höheren Äquivalentzahl  $\text{SbCl}_5$  (vergleiche Tabelle 1—Versuche 4, 5, und 6) liesse sich als Steigerung der Fragmentierungstendenz des Radikalkations (10) durch den Angriff des überschüssigen  $\text{SbCl}_5$  verstehen. Synchron mit dem Einelektronenübergang vom Radikalkation zum  $\text{SbCl}_5$  könnte dabei die Fragmentierung zu 2 Triphenylcarboniumionen erfolgen.



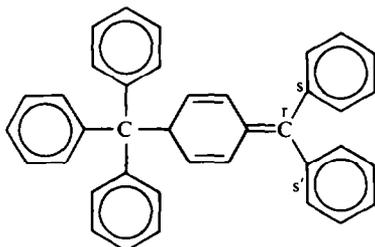
Die Möglichkeit, dass das  $\text{SbCl}_5$  dem Radikalkation zunächst ein Elektron entreisst unter Bildung des Dikations (12) und anschliessender Fragmentierung des Dikations,

wäre auch noch gegeben, sie würde jedoch nur die polarere Variante zu dem zuvor diskutierten Synchronprozess darstellen.



### HMO-Berechnungen

Die HMO-Berechnungen für das Jacobson-Dimere wurden nach dem Hückel-Modell ausgeführt. Alle Coulomb-Integrale wurden gleich Null und ausser den



Resonanzintegralen für die Bindungen  $r_s$  und  $r'_s$  wurden alle übrigen Resonanzintegrale gleich  $\beta$  angesetzt. Die Resonanzintegrale für die Bindungen  $r_s$  und  $r'_s$  wurden, entsprechend einer Verdrillung um  $30^\circ$ , mit  $0.87\beta$  eingesetzt.

### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Kernresonanzspektren wurden mit einem Varian-A56/60-A-Gerät aufgenommen. Die verwendeten Lösungsmittel wurden unter Durchleiten von Reinststickstoff durch Kochen am Rückfluss von Sauerstoff befreit. Das Lösungsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde unter Stickstoffüberdruck im Vorratsgefäss einer automatischen Bürette (50 ml) aufbewahrt. Alle Radikalreaktionen wurden unter Reinststickstoff als Schutzgas ausgeführt.

Der Radikalgehalt der untersuchten Lösungen wurde zum Teil durch Überführung eines aliquoten Teiles in das Peroxid ermittelt. Die Ausbeuten an Peroxid lagen zwischen 80 und 90%. Teils wurde der Radikalgehalt der Lösungen auch durch jodometrische Titration nach Ziegler und Lüttringhaus<sup>11</sup> bestimmt.

*Herstellung der "Triphenylmethyllösung"*: Mehrere Versuche haben ergeben, dass die beste Methode, "Triphenylmethyllösungen" durch Umsetzen von Triphenylchlormethan mit Zinkpulver zu erhalten, darin besteht, dass man die Lösung des Triphenylchlormethans mit einer Mischung von Zinkpulver und Seesand p.a. schüttelt. Die Beimischung von Seesand verhindert ein Zusammenbacken des Zinkpulvers. Bei der Versuchsausführung verwendeten wir die folgende Apparatur:

Der Dreihalskolben A von 100 ml Inhalt ist als Schüttelbirne in der Achse  $x-x$  drehbar aufgehängt und wird über einen Exzenter von einem Rührmotor angetrieben. Der Kolben A, in welchem die Umsetzung des Triphenylchlormethans mit dem Zink erfolgt, ist unter Zwischenschalten eines Silikonschlauches mit dem fest montierten Gefäss B flexibel verbunden. Der Schlauch S muss in seiner ganzen Länge mit kurzen Glasröhrchen gefüllt sein, um ein Zusammenquetschen des Schlauches beim Absaugen der "Triphenylmethyllösung" über die Fritte F (G 3) zu vermeiden. Das Gefäss B dient als Vorratsbehälter. Man überführt die Triphenylmethyllösung von A nach B, indem man an 2 bei geöffnetem Hahn  $\text{H}_2$  und geschlossenem  $\text{H}_3$  ein leichtes Vakuum anlegt. Von B aus kann die Lösung in das bei 3 angeschlossene Reaktionsgefäss überführt werden.

Ein typisches Experiment sieht folgendermassen aus: Zunächst wird die gesamte Apparatur 1 Stunde mit Stickstoff gespült, einschliesslich des bei 3 angeschlossenen Reaktionsgefässes. Dann wird die Öffnung, die später die Tauchfritte F aufnimmt, verschlossen und der Kolben A durch den Einfüllstutzen E mit einer Lösung von 1.050 g Triphenylchlormethan in 50 ml abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sowie mit einer Mischung von 2.8 g Zinkpulver und 1.3 g Seesand p.a. beschickt. Während des Einfüllens wird durch (1) Stickstoff eingeleitet,

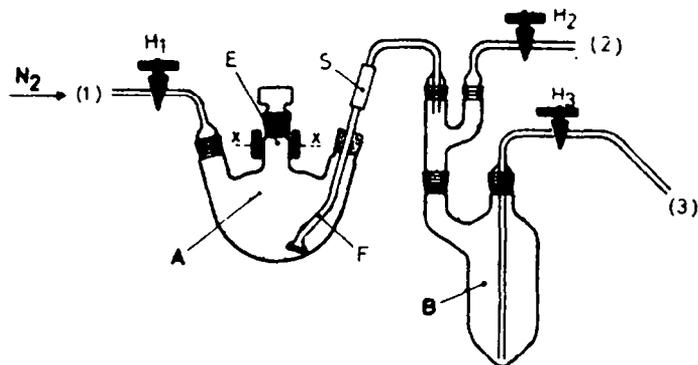


Abb. 1

um ein Eindringen von Luft in den Kolben zu vermeiden. Nach dem Verschliessen des Kolbens wird 1 Stunde geschüttelt. Dann wird (unter Einleiten von Stickstoff bei 1) die Tauchfritte eingesetzt und bei geschlossenem Hahn  $H_3$  durch Anlegen leichten Vakuums bei (2) die "Triphenylmethyllösung" abgesaugt und nach B überführt. Jetzt wird  $H_2$  geschlossen und durch vorsichtiges Öffnen von  $H_3$  das Vakuum aufgehoben (Stickstoff). Analog der angegebenen Prozedur wird der Rückstand im Kolben A zweimal mit je 20 ml abs.  $CH_2Cl_2$  gewaschen und die Waschlösungen in Gefäß B überführt.

*Umsetzung von "Triphenylmethyl" mit  $SbCl_5$ .* Die Variation der Reaktionsparameter ist in Tabelle I angegeben. Zu der, wie vorstehend beschrieben, hergestellten "Triphenylmethyllösung" wurde die  $SbCl_5$ - $CCl_4$ -Lösung entweder eingespritzt oder zutropft, nach Ablauf der Nachrührzeit wurde mit 400 ml absol. sauerstofffreiem  $CCl_4$  verdünnt und das Ganze mit 200 ml 5%iger wässriger Natriumbikarbonatlösung durchgeschüttelt. Anschliessend wurde in die organische Lösung Luft eingeleitet, um noch vorhandenes Tritylradikal in Tritylperoxid zu überführen. Nach Abtrennen und Charakterisierung etwa ausgefallenen Tritylperoxids wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand säulenchromatographisch in seine Bestandteile aufgetrennt. Adsorbens: Kieselgel 0.05–0.2 mm, Merck, Fließmittel: Methylenchlorid. Die Fraktionen wurden durch DSC, IR- und NMR-Spektren charakterisiert. Die Ausbeutebestimmung erfolgte gravimetrisch.

*Umsetzung von Tribiphenylmethylradikal mit  $SbCl_5$ .* Analog der zuvor für die Herstellung des Tritylradikals beschriebenen Methode wurde Tribiphenylchlormethan mit Zink in  $CH_2Cl_2$  in das Radikal überführt. Radikalgehalt 90%.

Aus 0.343 (0.68 mmol) Tribiphenylchlormethan wurde in 20 ml abs.  $CH_2Cl_2$  mit 0.8 g Zinkpulver das Tribiphenylmethylradikal hergestellt. Anschliessend wurden zur Radikallösung 0.3 mmol  $SbCl_5$ , gelöst in 0.4 ml  $CCl_4$ , einpipettiert. Nach 30 Minuten Reaktionszeit wurde mit 100 ml  $CCl_4$  verdünnt und das Reaktionsgemisch noch 90 Minuten weitergerührt. Sodann wurde mit 100 ml einer 5%igen wässrigen Natriumbikarbonatlösung durchgeschüttelt, die organische Phase mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und nach Abziehen des Lösungsmittels der Rückstand chromatographisch in seine Bestandteile aufgetrennt. Adsorbens: Kieselgel 0.05–0.2 mm, Merck, Fließmittel:  $CH_2Cl_2$ .

*Hauptkomponenten:* 0.224 g (0.458 mmol) Tribiphenylcarbinol—75% bezogen auf vorgel., eigenes Radikal 0.071 g (0.073 mmol) Tribiphenylmethylperoxid  
Weiterhin eine kleine aus mehreren Substanzen bestehende Restfraktion

#### *Umsetzung von "Triphenylmethyl" mit Triphenylmethylperchlorat*

In eine aus 1.09 g (3.95 mmol) Triphenylchlormethan und 2.8 g Zinkpulver in 50 ml absol.  $CH_2Cl_2$  hergestellte "Triphenylmethyllösung" wurden 0.98 g (2.88 mmol) festes Triphenylmethylperchlorat eingetragen und das Reaktionsgemisch 15.5 Stunden gerührt. Sodann wurde in die Reaktionslösung trockene Luft eingeleitet, um noch vorhandenes Radikal in das Peroxid überzuführen. Das ausgefallene Peroxid wurde abgesaugt, mit  $CH_2Cl_2$  gewaschen, getrocknet und charakterisiert. Anschliessend wurde mit 200 ml abs.  $CCl_4$  versetzt, wobei sofort hellgelbes Triphenylmethylperchlorat ausfiel. Nach Absaugen des Triphenylmethylperchlorates wurde das Filtrat mit einer 5%igen wässr.  $NaHCO_3$ -Lösung durchgeschüttelt und analog wie bei den Radikalversuchen aufgearbeitet.

*Isolierte Verbindungen.* 0.91 g Triphenylmethylperchlorat—93% des eingesetzten Salzes; 0.495 g Tritylperoxid—49% b.a. einges.  $\phi_3\text{CCl}$ ; 0.318 g 4-Trityltriphenylmethan—33% b.a. einges.  $\phi_3\text{CCl}$ .

#### 4-Trityl-triphenylmethylperchlorat (9)

Verbindung **8** (0.80 g; 1.59 mmol) wurde in einer Mischung von 60 ml  $\text{CCl}_4$  und 5 ml Acetanhydrid gelöst und hierzu eine unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung bereitete Lösung von 0.35 ml 70%ige  $\text{HClO}_4$  in 10 ml Acetanhydrid zutropft. Zur Vervollständigung der Abscheidung des Carboniumsalzes wurde das Reaktionsgemisch anschliessend noch langsam mit 150 ml  $\text{CCl}_4$  versetzt. Das rote Carboniumsalz wurde abgesaugt, zweimal mit je 50 ml absol.  $\text{CCl}_4$  gewaschen, zunächst im trockenen Stickstoffstrom und sodann 3 Stunden bei 50° und 0.02 mm Hg getrocknet, Ausbeute: 0.78 g—84.5% d. Th. (**9**); Elektronenspektrum:  $\lambda_{\text{max}}$  418 m $\mu$  und 485 m $\mu$ ; NMR-Spektrum in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$ : Multiplett bei 7.8 ppm, breites Singulett bei 7.4 ppm.

#### 4-Trityl-triphenylmethan.-Hydridübertragung

Verbindung **9** (0.70 g 1.2 mmol) wurde in einer Mischung von 10 ml  $\text{CCl}_4$  und 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und diese Lösung mit 0.276 g (3.0 mmol) Tropiliden versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden ausgerührt. Anschliessend wurde abgesaugt, der Niederschlag zweimal mit 30 ml absol.  $\text{CCl}_4$  gewaschen und im  $\text{N}_2$ -Strom getrocknet, Ausbeute: 0.22 g—96% d. Th. Propyliumsalz.

Die vereinigten Filtrate wurden mit 100 ml aq. Bikarbonatlösung durchgeschüttelt, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und anschliessend das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde in Petroläther (50–70) gelöst und die Lösung über Kieselgel filtriert. Beim Abziehen des Lösungsmittels fiel das 4-Trityltriphenylmethan kristallin an, Ausbeute 0.54 g—92.5% d. Th. 4-Trityl-triphenylmethan. Das Produkt ist identisch in Fp, IR- und NMR-Spektrum mit einer authentischen Probe.

#### Umsetzung von Carbinol (**8**) mit $\text{SbCl}_5$

Verbindung **8** (0.36 g; 0.71 mmol) wurde in 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  + 10 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst und mit 0.64 g (2.13 mmol)  $\text{SbCl}_5$ , in 2.9 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst, versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Std. gerührt. Sodann wurde mit 100 ml 5%iger aq. Bikarbonatlösung durchgeschüttelt und die organische Phase wie üblich aufgearbeitet, Ausbeute 0.35 g Carbinol (**8**).

## LITERATUR

- <sup>1</sup> Dissertation H. W. Schnell, TH Karlsruhe 1967
- <sup>2</sup> Dissertation W. Lotsch, Universität Karlsruhe 1969
- <sup>3a</sup> H. Lankamp, W. Th. Nauta und C. MacLean, *Tetrahedron Letters* 249 (1968)
- <sup>3b</sup> H. A. Staab, H. Bretschneider und H. Brunner, *Chem. Ber.* 103, 1101 (1970)
- <sup>4</sup> P. Jacobson, *Ibid.* 38, 196 (1905)
- <sup>5</sup> M. Gromberg, *Ibid.* 36, 376 (1903)
- <sup>6</sup> A. E. Tschitschibabin, *Ibid.* 37, 4709 (1904); A. E. Tschitschibabin, *Ibid.* 41, 2421 (1908)
- <sup>7</sup> W. Schlenk und T. Weickel, *Liebigs Ann.* 372, 1 (1910)
- <sup>8</sup> W. Schlenk und E. Markus, *Chem. Ber.* 47, 1664 (1914)
- <sup>9</sup> R. G. Guthrie und G. R. Weisman, *Chem. Commun.* 1316 (1969)
- <sup>10</sup> E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung* Bd. 1, S. 283. Verlag Chemie, Weinheim (1968)
- <sup>11</sup> XXXX, *Liebigs Ann.* 504, 149 (1933)
- <sup>12</sup> E. T. Kaiser und L. Keran, *Radical Ions*, S. 202. Interscience, N.Y. (1968)
- <sup>13</sup> W. Theilacker, H. Schulz, U. Baumgarte, H. G. Drössler, W. Rohde, F. Thater und H. Uffmann, *Angew. Chem.* 69, 322 (1957)
- <sup>14</sup> K. Ziegler, Ph. Orth und K. Weber, *Liebigs Ann.* 504, 131 (1933)
- <sup>15</sup> J. Holmes und R. Pettit, *J. Org. Chem.* 28, 1695 (1963)
- <sup>16</sup> M. J. Volz-de Lecea, Unveröffentlichte Versuche
- <sup>17</sup> C. A. Grob, *Angew. Chem.* 79, 1 (1967)
- <sup>18</sup> R. Criegee, *Liebigs Ann.* 560, 127 (1948); P. D. Bartlett und J. D. Cotman jr., *J. Am. Chem. Soc.* 72, 3095 (1950)
- <sup>19</sup> G. A. Olah, W. S. Tolgyesi, St. J. Kuhn, M. E. Moffatt, I. J. Bastien und E. B. Baker, *Ibid.* 85, 1328 (1963)