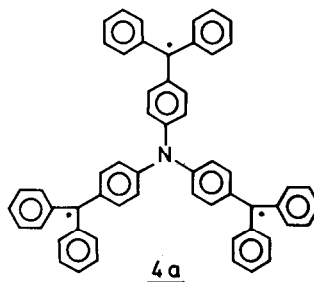
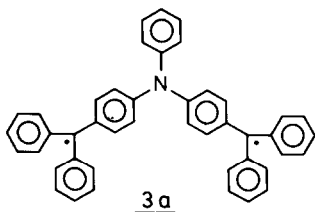
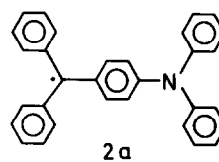
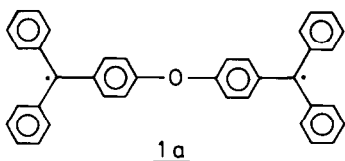


ÜBER HETEROVERKNÜPFTE TRIPHENYLMETHYL RADIKALE UND -CARBONIUM IONEN

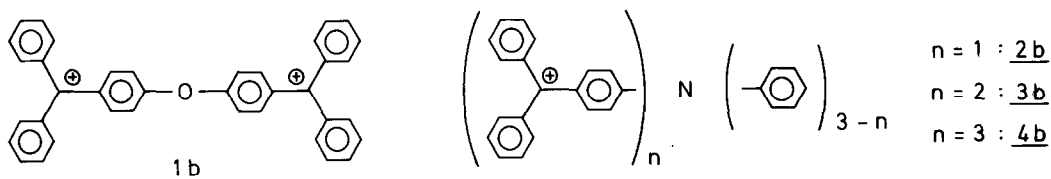
Frank Strohmusch und Herbert Zimmermann  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
78 Freiburg, Albertstr. 21 Deutschland

(Received in Germany 14 March 1969; received in UK for publication 2 April 1969)

Der 4,4'-Bis-(diphenylmethyl)-diphenyläther 1a ist seit langem bekannt. Seine Radikaleigenschaften waren Gegenstand eingehender Untersuchungen. <sup>1,2,3</sup>). Das ESR-Spektrum gibt keinen Hinweis darauf, daß 1a ein Biradikal ist. <sup>2</sup>) Dieses Verhalten wird auf Assoziation der Radikalmoleküle zurückgeführt. <sup>4</sup>) Wir haben jetzt das dem Radikal entsprechende Dikation 1b dargestellt. Sein UV-Spektrum deutet darauf hin, daß der Brückensauerstoff in 1b als Elektronensperre wirkt. Weiterhin haben wir die Reihe der über ein N-Atom verknüpften Triphenylmethylradikale 4-Diphenylmethyl-triphenylamin 2a, 4,4'-Bis-(diphenylmethyl)-triphenylamin 3a, 4,4', 4''-Tris-(diphenylmethyl)-triphenylamin 4a und ihre korrespondierenden Kationen 2b - 4b dargestellt und spektroskopisch untersucht.



Das ESR-Spektrum von 4a zeigt 21 äquidistante Linien mit einer Halbwertsbreite von 0,61 Gauß. Eine weitere Auflösung der Hyperfeinstruktur war nicht möglich. Die Amplitude des Spektrums ist sehr temperaturabhängig. Alle bisherigen Befunde deuten darauf hin, daß in Lösungen von 4a ausschließlich Polymere vorliegen. Von 3a und 2a erhielten wir ebenfalls ESR-Spektren mit 21 Linien.



Interessante spektroskopische Eigenschaften zeigen die Kationen 2b - 4b (Tabelle 1). Ihre UV-Spektren haben große Ähnlichkeit mit den Spektren der Triphenylmethanfarbstoffe. Völlig analog ist die Verschiebung der längstwelligen Bande beim Übergang vom einfach- zum zweifach substituierten System, ebenso das Zusammenfallen der beiden längstwelligen Banden im System mit dreizähliger Symmetrie. Dagegen zeigt 1b ein durch den Substituenten verschobenes Spektrum eines Triphenylmethylkations (Tabelle 1).

Tabelle 1

Kation	Anion	Solvens	$\bar{\nu}$ max $[10^3 \text{cm}^{-1}]$	Farbe des Festkörpers	Zers.pkt.
1b	$\text{SbCl}_6^-$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	19,67	rot	179-182°
1b	$\text{ClO}_4^-$	"	19,7	rotbraun	
	$\text{HSO}_4^-$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	19,9	-	-
2b	$\text{SbCl}_6^-$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	18,1	violett	ab 195°
2b	$\text{HSO}_4^-$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	17,8	-	-
3b	$\text{SbCl}_6^-$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	14,8	schwarzgrün	
3b	$\text{HSO}_4^-$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	15,0 19,5 23,5	-	-
4b	$\text{SbCl}_6^-$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	14,65 23,0	grün	ab 195°
4b	$\text{ClO}_4^-$	"	14,58 23,45	"	220°
4b	$\text{HSO}_4^-$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	15,2 23,0	-	-

Die Elektronenspektren beweisen, daß in den Kationen 2b - 4b das Konjugationssystem sich über das gesamte Molekül erstreckt. Das zentrale N-Atom verhindert die Konjugation nicht, im Gegensatz zum O-Atom in dem Dikation 1b.

Wir nehmen an, daß vor allem die Konfiguration in der Umgebung des Heteroatoms über das spektroskopische Verhalten der verschiedenen Kationen entscheidet. In Analogie zu Triphenylamin<sup>5)</sup> kann man annehmen, daß sich in den Kationen 2b - 4b die drei Benzolringe propellerartig um das zentrale N-Atom anordnen. Die Ebenen der Benzolringe sind um etwa 45° gegen die Propellerebene verdreht. Die entsprechenden Daten des 4,4'-Dibromdiphenyläthers<sup>6)</sup> lassen uns für das Kation 1b eine dachartige Struktur erwarten. Das O-Atom besetzt die Spitze eines gleichschenkligen Dreiecks, das von den Verbindungslinien mit den Carboniumion-Zentren gebildet wird. Der Winkel am O-Atom beträgt ca. 125-140°.

Spektrenberechnungen mit verschiedenen quantenchemischen Verfahren stützen unsere Annahmen. Weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen der Radikale und Kationen sind im Gange.

#### Experimentelles.

Das Carbinol 4,4'-Bis-(diphenylhydroxymethyl)-diphenyläther 1c wurde durch Friedel-Crafts-Reaktion aus Diphenyläther mit Benzophenondichlorid erhalten, Fp. 131-133°. Entsprechend sind durch Friedel-Crafts-Reaktion aus Triphenylamin und Benzophenondichlorid die Carbinole 4-Diphenylhydroxymethyl-triphenylamin 2c, 4,4'-Bis-(diphenylhydroxymethyl)-triphenylamin 3c und 4,4', 4''-Tris-(diphenylhydroxymethyl)-triphenylamin 4c zugänglich. Mit ZnCl<sub>2</sub> als Katalysator entstand auch mit einem Überschuß an Benzophenondichlorid hauptsächlich 2c, mit SnCl<sub>4</sub> hauptsächlich 3c. Am besten bewährte sich AlCl<sub>3</sub>, womit alle Carbinole in guten Ausbeuten erhalten wurden. Nach mehrfachem Umkristallisieren und anschließender chromatographischer Reinigung erhält man die farblosen Substanzen 2c, Fp. 142-43°, 3c, Fp. 181-82° und 4c, Fp. 240, 5-41°. Den Strukturbeweis lieferten C,H,N-Analysen, Molgewichte, IR- und NMR-Spektren. Mit Acetylchlorid

entstehen aus den Carbinolen die ebenfalls farblosen Chloride 1d, 2d, Fp. 134,5-135°, 3d, Fp. 165-165,5°, 4d, Zersetzung ab 190°.

Die Radikale wurden durch Enthalogeneren der Chloride 2d - 4d mit Molekularsilber in Benzol oder Toluol gewonnen.

Das Radikal 4a ist im festen Zustand wie in Lösung extrem empfindlich gegen Sauerstoff. Es greift Toluol langsam an.

Die Kationen 1b, 2b - 4b entstehen beim Lösen der Carbinole in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, durch Umsetzung der Chloride mit AgClO<sub>4</sub> in Toluol, oder mit SbCl<sub>5</sub> in CCl<sub>4</sub>. Die Kationen 3b und 4b sind sehr hydrolyseempfindlich.

- Lit.: 1. E. Müller, W. Bunge, Ber. 69, 2164 (1936)  
2. G.J. Sloan, W.R.J. Vaughan, J.chem. Phys. 25, 697 (1956)  
J.org.Chem. 22, 750 (1957)  
3. D.C. Reitz, S.I.J. Weißmann, J.chem.Phys. 27, 968 (1957)  
4. R.K. Waring, G.J. Sloan, J.chem.Phys. 40, 772 (1964)  
5. Y. Sasaki, K. Kimura, M. Kubo, J.chem.Phys. 31, 477 (1959)  
6. O.J. Toussaint, Bull.Soc.roy.Sci.Liège 15, 86 (1946)