

BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN VOL. 43 3303—3304 (1970)

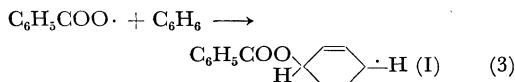
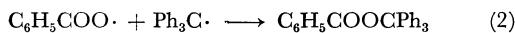
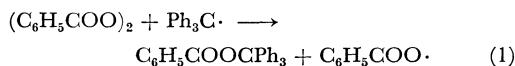
Zur Reaktionsgeschwindigkeit bestimmenden Stufe der homolytischen aromatischen Triphenylmethylierung (der Wielandschen Reaktion)

Tadashi SUEHIRO, Shinichi IGETA, Osamu KUWABARA, Mikio HIRAI,
Mototoshi ISHIDA und Junji YAMAZAKI

Chemisches Institut, Gakushuin Universität, Mejiro, Tokyo

(Eingegangen am 3. Juni 1970)

Die Tritylierung der Aromaten verläuft in folgender Weise:¹⁾



Die Reaktion (2) läuft mit (3)–(5) nebeneinander. Wir haben festgestellt, dass Reaktion (3) die Geschwindigkeit bestimmende Stufe der Tritylierung ist. Dieser Schluss beruhte auf der Übereinstimmung der Reaktivität Toluols in Tritylierung mit der dessen Benzoyloxylierung.²⁾ Die Charakterisierung der Geschwindigkeit bestimmenden Stufe wurde weiter verfolgt.

a) Einfluss der Konzentration Trityls auf die Ausbeute an Tetraphenylmethan. Wenn die Konzentration von Trityl kleiner wird, muss die Reaktion (2) verlangsamt werden, dagegen muss Reaktion (3) genau so schnell wie früher verlaufen. Die Ausbeute an Tetraphenylmethan nimmt also zu, wenn (3) Geschwindigkeit bestimmend ist. Bei der Tabelle 1 ersieht man die Zunahme der Ausbeute und daraus rechnet man die Herabsetzung der Geschwindigkeit von (2) bis zur Hälfte. Aus dem Verdünnen von Hexaphenyläthan von 3.3×10^{-2} bis zu 2.1×10^{-3} Mol/l wird die Abnahme der Geschwindigkeit der Reaktion (2) bis zu ein fünfel berechnet. Falls die Reaktion (4) bzw. (5) Geschwindigkeit bestimmend ist, muss die Ausbeute an Tetraphenylmethan unverändert bleiben.

b) Einfluss der Polarität des Lösungsmittels auf die Ausbeute an Tetraphenylmethan. Die Ausbeute wird durch Verdünnen der Aromaten mittels Nitrobenzols vermindert. Nitrobenzol spielt hier zuerst als unwirksames Lösungsmittel gegen

TABELLE 1. ABHÄNGIGKEIT DER AUSBEUTE AN TETRAFENYLMETHAN VON DER KONZENTRATION TRITYLS UND VON POLARITÄT DES LÖSUNGSMITTELS

	Lösungsmittel		Konz. (Ph ₃ C) ₂ Mol/l	Ausbeute an ArCPh ₃		
	mL	Nitrobenzol mL		mMol*	%	Berechnete** %
Benzol	90	—	3.3×10^{-2}	1.208 ± 0.026	40	—
	45	45	3.2×10^{-2}	0.746 ± 0.016	26	(25)
Benzol	900	—	2.0×10^{-3}	0.950 ± 0.019	55	—
	450	450	2.1×10^{-3}	0.808 ± 0.017	42	(38)
Anisol	500	—	1.4×10^{-2}	3.631 ± 0.110	52	—
	250	250	1.5×10^{-2}	3.787 ± 0.110	50	(37)
Toluol	90	—	1.6×10^{-2}	0.978 ± 0.049	67	—
	45	45	1.6×10^{-2}	0.867 ± 0.047	60	(50)
Chlorbenzol	90	—	1.6×10^{-2}	0.512 ± 0.039	36	—
	45	45	1.6×10^{-2}	0.398 ± 0.039	29	(22)

* Durch Isotopie-Verdünnungsmethode bestimmt.

** Berechnet unter der Annahme, dass die Konz. der Atomaten durch Verdünnen bis zur 1/2 vermindert wird.

1) T. Suehiro, S. Igeta, O. Kuwabara und M. Hirai, *Tetrahedron*, **26**, 963 (1970).

2) M. E. Kurz, P. Kovacic, A. K. Bose und I. Kugajevsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 1819 (1968).

Tritylierung³⁾ und die berechnete Ausbeute sind im Klammer aufgestellt. Die experimentelle Ergebnisse stehen in erster Annäherung im Einklang mit der berechneten, aber sind, genauer gesagt, etwa grösser als sie. Nitrobenzol muss zweitens als polares Lösungsmittel zur Erhöhung der Polarität des Mediums beitragen.

Die Geschwindigkeit der Reaktion kann je nach der Eigenschaft des Übergangszustandes durch die Polarität des Lösungsmittels beschleunigt werden.⁴⁾ Wenn man als Modell des Übergangszustandes der Reaktionen (2), (3) und (4) oder (5) jeweils Benzoesäuretritylester (1.06D),^{*1} Benzoesäurephenylester (1.96D)^{*1} und Benzoesäure-*p*-tritylphenylester (1.36D)^{*1} wählt und r^* durch Molgewicht ersetzt, so erhält man für μ^{*2}/r^{*3} 3.03×10^{-3} , 1.94×10^{-2} und 4.20×10^{-3} . Daraus ergibt sich, dass die Reaktion (3) durch die Polarität mehr beschleunigt wird als (2), (4) und (5).

c) Isotopie-Effekt der Tritylierung. Die Isomere-Verhältnisse der Methyltetraphenylmethanen bei der Tritylierung Toluols hängt von den *o*-Substituenten der Aroyloxy Radikale ab (Tabelle

TABELLE 2. DIE ISOMERE-VERHÄLTNISSE DER *o*-, *m*- UND *p*-METHYLTETRAPHENYL METHANE BEI DER TRITYLIERUNG TOLUOLS (25°C)

Peroxyd	Methyltetraphenylmethanen %*		
	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -
Bis- <i>o</i> -methoxybenzoyl	4.8	92.0	3.2
Bis- <i>o</i> -methylbenzoyl	9.9	83.4	5.7
Bis- <i>o</i> -chlorbenzoyl	5.4	90.5	4.1
Bis- <i>o</i> -brombenzoyl	3.7	91.9	4.4
Bis- <i>o</i> -methylsulfonylbenzoyl	11.3	84.8	3.9
Bis- <i>o</i> -nitrobenzoyl	10.4	83.5	6.1
Bis- <i>o</i> -phenylbenzoyl	Keine Methyltetraphenylmethanen, sondern eine Carbonsäure vom Schmp. 254°C**		
Bis- <i>o</i> -naphthoyl	6.2	87.0	6.8
Bis- <i>o</i> -thenoyl	10.9	81.6	7.5
Bis- <i>p</i> -methoxybenzoyl	13.6	74.0	12.4
Benzoyl	13.0	74.8	12.2
Bis- <i>p</i> -nitrobenzoyl	10.5	77.5	12.0

* Bestimmt durch NMR-Spektrum,¹⁾ Fehlergrenze $\pm 2\%$.

** Analyse, Gef: C, 87.34; H, 5.78%. Ber. für 2-(3'-Tritylphenyl)benzoësäure $C_{32}H_{24}O_2$: C, 87.24; H, 5.49%.

3) R. A. Benkeser, R. B. Gosnell und W. Schroeder, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2339 (1957).

4) J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **2**, 351 (1934).

*1 Die Werte sind von Herrn Prof. T. Shimozawa der Universität Saitama bei 25°C in Benzol Lösung ermittelt, dem sind wir zum Dank verpflichtet.

2). Dass die Zunahme des *m*-Isomeren nicht einfach von den räumlichen Bedingungen der *o*-Substituenten herbeigeführt wird, ist aus der Reihenfolge, $CH_3O^- > Br^- > Cl^- > CH_3^- > NO_2^- > CH_3SO_2^-$, klar.

Isotopie-Effekte k_H/k_D der Tritylierung waren 1.03 beim Bis-*o*-methoxybenzoylperoxyd und 1.04 beim Bis-*o*-methylbenzoylperoxyd. Dies bedeutet, dass die Geschwindigkeit bestimmende Stufe nicht in (5) liegt und dass Benzoyloxy Radikale durch *o*-Methoxy- oder *o*-Halogen-Gruppe so stabilisiert werden, dass sie immermehr spezifisch an die *o*- und *p*-Stellungen Toluols angreifen können.

Aus diesen Befunden wird festgestellt, dass die Stufe (3) in der Tritylierung Geschwindigkeit bestimmend ist.

Beschreibung der Versuche

Die Umsetzungen von Trityl mit Benzoylperoxyden wurden alle wie früher¹⁾ bei 25°C unter Stickstoff im Dunkel durchgeführt.

Isotopie-Effekt. Die Isotopie-Effekte wurden aus der Konzentration deuterierten Benzols und Tetraphenylmethans berechnet. Als Lösungsmittel verwendet man eine Mischung von Benzol und Benzol-*d*₆ und reinigt durch Vakuum Destillation (Probe 1). Man destilliert aus der Reaktionsmischung das Lösungsmittel im Vakuum zurück (Probe 2), nimmt den Rückstand in Benzol auf, zersetzt den Überschuss Peroxyd mit Natriumjodid, zieht Carbonsäure aus und chromatographiert den neutralen Teil an Florisil (Benzol-Petroläther). Die rohe Kristalle Tetraphenylmethans sublimiert man im Vakuum und isoliert das Sublimat bei 200°C. Man kristallisiert das Produkt aus Benzol um bis konstanter Schmp. 285.5—286.5°C (Einschlusserohr) erreicht wird (Probe 3). Die Kristalle aus der Mutterlauge chromatographiert man nochmals und reinigt wie oben (Probe 4). Die Fehlergrenze der massenspektrometrischen Analyse war $\pm 1\%$. Für die massenspektrometrische Bestimmung danken wir Herrn Dr. Y. Moriyama der Universität Tokyo herzlichst.

Umsetzung mit	(H-Verbindung)				k_H/k_D
	(D-Verbindung)	1	2	3	
Bis- <i>o</i> -methoxybenzoylperoxyd	1.046	1.035	1.071	1.068	1.03
Bis- <i>o</i> -methylbenzoylperoxyd	0.965	—	1.007	—	1.04

Peroxyde. Die Peroxyde wurden nach der Methode von Blomquist und Buselli⁵⁾ hergestellt. Bis-*o*-brombenzoylperoxyd, Schmp. 108°C, z. Gef: C, 42.44%; H, 1.88%. Ber: C, 42.03; H, 2.02%. Bis-*o*-methylsulfonylbenzoylperoxyd, Schmp. 151°C, z. Gef: C, 48.18%; H, 3.23%. Ber: C, 48.23; H, 3.54%.

5) T. Blomquist und A. J. Buselli, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 3883 (1951).