

HARALD TSCHESCHE *)

Diphenylmethylen aus Triphenylphosphin-diphenylmethylen und aus Trimethylammonium-diphenylmethyld **)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 13. April 1965)

Diphenylmethylen entstand bei der Photolyse von Triphenylphosphin-diphenylmethylen (1) und bei dem spontanen Zerfall des Trimethylammonium-diphenylmethyld (10). Es zeigte nur radikalisches Verhalten und stabilisierte sich durch Entzug von Wasserstoffatomen aus dem Lösungsmittel (bzw. dem Cyclohexen) unter Bildung von Diphenylmethan bzw. Tetraphenyläthan. — Mit etwa gleicher Geschwindigkeit, mit der der Zerfall des Benzhydrylids 10 erfolgte, verlief die Stevenssche Umlagerung zu $[\alpha,\alpha$ -Diphenyl-äthyl]-dimethylamin.

1. PHOTOLYSE VON TRIPHENYLPHOSPHIN-DIPHENYLMETHYLEN

Weder die Photolyse¹⁾ noch die Thermolyse²⁾ von Diphenyldiazomethan noch die durch Metallhalogenide³⁾ katalysierte Zersetzung lieferten ein elektrophiles Diphenylcarben⁴⁾, das sich an Olefine addieren ließ⁶⁾. Auf der Suche nach neuen Methoden zur Erzeugung von Carbenen und der Untersuchung ihres Reaktionsvermögens in Abhängigkeit von ihrer Darstellungsweise wurde die Spaltung des Triphenylphosphin-diphenylmethylen (1) versucht. Derartige Spaltungen sind bislang noch nicht untersucht worden. Jedoch ist die Umkehrreaktion als Abfangreaktion von Chlorcarben mit Triphenylphosphin⁷⁾ bekannt. Die große Reaktionsfreudigkeit der Phosphin-methylene ließ bei geeignet polarisierten Phosphylenen eine thermische oder photolytische Spaltung möglich erscheinen.

Mechoulam und Sondheimer⁸⁾ gelang bereits die Synthese eines Cyclopropanringes am 9-Alkyliden-fluoren mit Hilfe eines Phosphin-methylen. Sie postulierten für diese Reaktion allerdings den Mechanismus einer 1.2-dipolaren Addition ohne Beteiligung eines Carbens.

Unter Stickstoff wurde Triphenylphosphin-diphenylmethylen (1) in Cyclohexen mit UV-Licht bestrahlt. Die rote Lösung entfärbte sich innerhalb von zehn Stunden, wonach auch der anfangs ungelöste Bodenkörper gelöst und umgesetzt war. Die Aufarbeitung ergab 33% Diphenylmethan (6), 64% 1.1.2.2-Tetraphenyl-äthan (7), 83%

*) Neue Anschrift: Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München.

**) Teil der Dissertat. H. Tschesche, Univ. Heidelberg 1962.

1) W. Kirmse, L. Horner und H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 614, 19 (1958).

2) V. Franzen und H. J. Joscheck, Liebigs Ann. Chem. 633, 7 (1960).

3) H. Tschesche, in Vorbereitung.

4) R. M. Etter, H. S. Skowronek und P. S. Skell⁵⁾ möchten zweibindigen Kohlenstoff im Singulett-Zustand, den elektrophiles Verhalten kennzeichnet, als Carben, und den Triplett-Zustand mit seinem radikalischen Verhalten in der traditionellen Weise mit Methylen bezeichnen: vgl. W. v. E. Doering und L. H. Knox, J. Amer. chem. Soc. 78, 4947 (1956).

5) R. M. Etter, H. S. Skowronek und P. S. Skell, J. Amer. chem. Soc. 81, 1008 (1959).

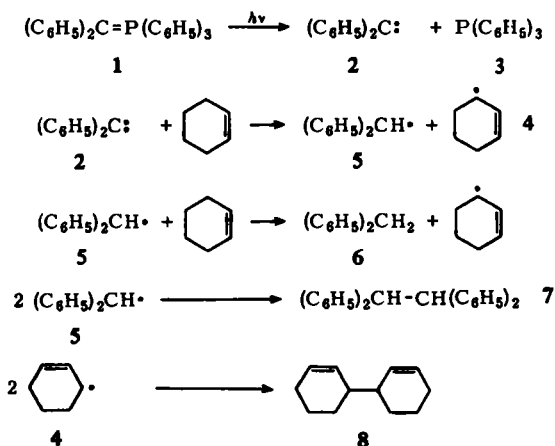
6) Vgl. W. v. E. Doering und A. K. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 76, 6162 (1954); P. S. Skell und A. Y. Garner, ebenda 78, 5430 (1956) und W. v. E. Doering und W. A. Henderson jr., ebenda 80, 5274 (1958).

7) A. J. Speziale, G. J. Marco und K. W. Ratts, J. Amer. chem. Soc. 82, 1260 (1960); s. auch G. Wittig und M. Schlosser, Angew. Chem. 72, 324 (1960).

8) R. Mechoulam und F. Sondheimer, J. Amer. chem. Soc. 80, 4386 (1958).

Triphenylphosphin (3) und Bi-[cyclohexen-(2)-yl]-(1.1') (8). — Die thermische Spaltung durch achttägiges Erhitzen auf 135–160° im Dunkeln gelang nicht.

Die Belichtung von 1 mit UV-Licht führte demnach zu einer Spaltung in Triphenylphosphin (3) und Diphenylmethylen-Diradikale (2), die sich durch Entzug von allyl-ständigem Wasserstoff aus dem Cyclohexen²⁾ stabilisierten. So entstanden Diphenylmethyl-Radikale (5) und Cyclohexenyl-Radikale (4), die beide resonanzstabilisiert und daher relativ langlebig sind. Ihre Dimerisierung führt zu 7 und 8. Entzieht das Diphenylmethyl-Radikal (5) dem Cyclohexen ein weiteres Wasserstoffatom, so kommt es zu der beobachteten Bildung von Diphenylmethan (6). Substitutions- oder Additionsprodukte des Diphenylmethylen an Cyclohexen, wie 7.7-Diphenyl-norcaran oder Cyclohexyl-diphenylmethan, wurden nicht gefunden:



Das Auftreten des Diphenylmethylen-Diradikals wurde bereits wiederholt bei der Photolyse^{1,5)} und Thermolyse²⁾ des Diphenyldiazomethans beobachtet. Für das Diphenylmethylen postuliert Skell⁵⁾ einen diradikalischen Triplett-Grundzustand, bei dem durch Überlappung der p-Orbitale am sp-hybridisierten Methylen-Kohlenstoff mit den π -Elektronen der aromatischen Kerne eine nichtebene, lineare Resonanzanordnung entsteht. Diese sollte gegenüber dem ebenen, aber gewinkelten Singulett-Zustand sterisch und energetisch begünstigt sein. Messungen der paramagnetischen Elektronenspinresonanz während der Photolyse von Diphenyldiazomethan²⁾ bestätigten das Auftreten von Radikalen⁹⁾, wobei allerdings Zweifel an der von Skell vorgeschlagenen Konfiguration entstanden. Über die Erzeugung eines elektrophilen, „carbenoiden“ Teilchens aus Diphenyldibrommethan mittels Methyllithiums wurde kürzlich berichtet¹⁰⁾.

2. SPALTUNG DES TRIMETHYLAMMONIUM-DIPHENYLMETHYLIDS

Da die Photolyse des Diphenyl-phosphylens Diphenylmethylen-Diradikale geliefert hatte, wurde die Spaltung des entsprechenden Stickstoff-Ylids untersucht. Da der Stickstoff nicht wie der Phosphor die Möglichkeit zur „Dezettaufweitung“ seiner Elektronenschale besitzt, ist in den Yliden das Elektronenpaar am Kohlenstoff lokalisiert.

⁹⁾ R. W. Murray, A. M. Trozzolo, E. Wassermann und W. A. Yager, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3213 (1962).

¹⁰⁾ G. L. Closs und L. E. Closs, Angew. Chem. **74**, 431 (1962).

Man darf eine Stabilisierung des Benzhydrylids **10** durch die beiden aromatischen Kerne erwarten, da das freie Dublett am Ylid-Kohlenstoff mesomer in die beiden Resonanzsysteme der π -Elektronen einbezogen werden kann. Hierdurch tritt eine partielle Entladung der semipolaren Bindung ein, wodurch die Stabilität des Ylids erhöht wird. Eine derartige Stabilisierung ist sicherlich vorhanden, wie die Isolierung des Trimethylammonium-9-fluorenylids als salzfreies, ockergelbes Pulver zeigt¹⁶⁾. Sie ist jedoch nicht so groß, daß nicht auch das Fluorenylid in der Hitze aufzuspalten vermöchte, wie der Aminaustausch¹²⁾ nahelegt. Erwartungsgemäß ist das Benzhydrylid **10** weniger resonanzstabilisiert, da ihm nicht durch Einbeziehung des freien Dubletts die Bildung eines mit beiden Kernen in Resonanz stehenden aromatischen Fünfringes möglich ist. So spaltet **10** bereits in der Kälte auf. Es entsteht das energetisch begünstigte Diphenylmethylen-Diradikal **2**, das auch bei der photolytischen Spaltung des Phosphylens auftrat und sich in der bereits erörterten Radikalreaktion durch intermolekularen Entzug von Wasserstoffatomen aus dem Lösungsmittel zu **7** stabilisierte. Eine intramolekulare Radikalreaktion unter Ringschluß zum Fluoren, wie sie bei der Thermolyse von Diphenylketen¹⁷⁾ und Benzhydrylbromid¹⁸⁾ beobachtet wurde, erfolgte hier nicht. Auch Alkylierungsprodukte, wie Cyclohexyl-diphenylmethan, oder ein Additionsprodukt, wie 7.7-Diphenyl-norcaran, wurden nicht gebildet.

Die Zerfallsgeschwindigkeit des Ylids **10** war abhängig von der angewandten Base. Wie frühere Versuche von Wittig und Mitarbb.¹³⁾ zeigten, liefert Phenyllithium nur 4% **7**, da das gebildete Lithiumbromid zur Stabilisierung des Ylids¹¹⁾ dient. Erst bei Verwendung von Phenyllithium/Phenylatrium (1 : 1) erreichte die Zerfallsgeschwindigkeit die Größe der Umlagerungsgeschwindigkeit, so daß von dem gebildeten Benzhydrylid **10** 51% der Spaltung und 49% der Stevens-Umlagerung unterlagen.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. G. Wittig danke ich herzlich für wertvolle Anregungen und seine freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit. Herrn Dr. F. Wiegler bin ich für wertvolle Diskussionen zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Photolyse von Triphenylphosphin-diphenylmethylen (1)

a) Triphenylphosphin-diphenylmethylen (**1**) wurde aus dem Benzophenon-triphenylphosphazin¹⁹⁾ durch Erhitzen auf 185–195° im Wasserstrahlvakuum unter Stickstoff nach Staudinger²⁰⁾ dargestellt.

b) Photolyse in Cyclohexen: 5.00 g (9.9 mMol) **1** vom Schmp. 170–172° wurden unter Stickstoff in 350 ccm absol., frisch dest. Cyclohexen belichtet. Als Lichtquelle diente eine Quarztauchlampe Hanau S 81, die in einem Glasstutzen steckte und mit Wasser gekühlt wurde. Dieser tauchte in einen Schenkel einer Umlaufapparatur ein, während ein im anderen Schenkel untergebrachter, schraubenblattförmiger KPG-Rührer für die Umwälzung der

¹⁶⁾ G. Wittig und G. Felletschin, Liebigs Ann. Chem. **555**, 133 (1944).

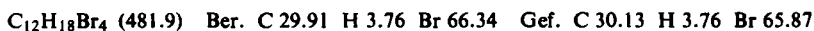
¹⁷⁾ H. Staudinger und R. Endle, Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 1437 (1913).

¹⁸⁾ A. G. Harrison und F. P. Lossing, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1053 (1960); vgl. dazu G. Wittig und M. Leo, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 2395 (1931); G. Wittig und H. Petri, Liebigs Ann. Chem. **505**, 17 (1933); B. Jerosch-Herold, Diplomarb. Univ. Heidelberg 1960.

¹⁹⁾ H. Staudinger und J. Meyer, Helv. chim. Acta **2**, 633 (1919).

²⁰⁾ H. Staudinger und J. Meyer, Helv. chim. Acta **2**, 641 (1919).

Lösung während der Belichtung sorgte. Nach weniger als 10 Stdn. war die zunächst rote Lösung farblos und auch der Bodenkörper gelöst und umgesetzt. Cyclohexen wurde über eine Kolonne abdestilliert. Aus dem gelben Rückstand wurden 1.05 g (64%) 1.1.2.2-Tetraphenyl-äthan (7) vom Schmp. 207–208° (aus Äthanol, Mischprobe; deutliche Depression mit Tetraphenyl-äthylen) abfiltriert. Aus dem Filtrat erhielt man durch Destillation bei 1.5 Torr zwei Fraktionen, die laut Gaschromatogramm (Perkin-Elmer, K-Säule) wechselnde Mengen an Diphenylmethan (6) und Bi-[cyclohexen-(2-yl)-(1.1')] (8) enthielten. Zur Isolierung wurde die von 97–130°/1.5 Torr siedende Fraktion an 150 g neutralem Aluminiumoxyd chromatographiert. Mit Petroläther (60–70°) wurden nacheinander gaschromatographisch reines 6 vom Schmp. 22–23° (Mischprobe, n_D^{20} 1.5780) und reines 8 isoliert, das bei Bromierung in CHCl_3 2.3.2'.3'-Tetrabrom-bicyclohexyl vom Schmp. 158° (aus Äthanol, Mischprobe mit einem Vergleichspräparat²¹⁾) lieferte. Aus der ersten Fraktion vom Sdp._{1.5} 97° wurde weiteres 6 (Gesamtausbe. 0.64 g, 33%) erhalten, nachdem 8 durch Bromierung abgetrennt worden war (Gesamtausbe. 0.27 g Tetrabromid):



Der Destillationsrückstand kristallisierte beim Abkühlen und lieferte 2.15 g (83%) Triphenylphosphin (3) vom Schmp. 80–81° (aus Äthanol, Mischprobe).

2. Versuche mit Trimethylammonium-diphenylmethyld

a) *Phenyllithium/Phenylatrium*²²⁾: In einem mit Stickstoff gefüllten Schlenk-Rohr mit Schliffkappe und Hahn am seitlichen Ansatz wurden 3.60 g (10 mMol) Diphenylquecksilber²³⁾ in 110 ccm absol. Äther suspendiert. Hierzu wurden 20 ccm frisch bereitetes, salzfreies 1 *n* Phenyllithium (20 mMol, bereitet aus Diphenylquecksilber und Lithium) zugefügt, 2 g Natrium-Draht eingepreßt und nach Zugabe einiger Glassplitter geschüttelt. Nach 2 Stdn. war alles Quecksilber als Amalgam abgeschieden. Man ließ zur Klärung absitzen und dekantierte in eine Vorratsbürette. Zur Gehaltsbestimmung wurden 5 ccm mit Wasser hydrolysiert und gegen 0.1 *n* HCl titriert. Verbrauch 15.0 ccm HCl, d. h., die Lösung war bezüglich des Gesamtalkaligehaltes 0.3 *n*.

b) *Benzhydryl-trimethylammoniumbromid*²⁴⁾ (9) und *Phenyllithium/Phenylatrium*: 3.96 g (13 mMol) Bromid 9 wurden in einem Schlenk-Rohr unter Stickstoff in 25 ccm absol. Äther und 32.1 g (390 mMol) Cyclohexen suspendiert. Hierzu wurden 47.0 ccm (14 mMol) 0.3 *n* Phenyllithium/Phenylatrium (1:1) gegeben, das Rohr zugeschmolzen und geschüttelt. Nach kurzer Zeit färbte sich der Inhalt rot, verblaßte bald wieder und blieb dann unverändert farblos. Nach Öffnen unter Stickstoff fiel der Gilman-Test²⁵⁾ negativ aus. Es wurden 50 ccm Wasser zugefügt, die wäßr. Phase abgetrennt, einmal nachgeäthert und beide Phasen gesondert aufgearbeitet:

1. Wäßr. Phase: Damit kein Trimethylamin entweichen konnte, wurde so destilliert, daß das absteigende Rohr der Destillationsbrücke in eine Vorlage mit Wasser eintauchte. Nachdem etwa die Hälfte des Wassers übergegangen war, wurde das Destillat gegen 0.1 *n* HCl titriert. Verbrauch 8.6 ccm. Der Destillationsrückstand wurde mit festem KJ im Überschuß versetzt, worauf 2.64 g schwerlösliches *Benzhydryl-trimethylammoniumjodid* vom Schmp. 164–165°

²¹⁾ Herrn Dr. V. Franzen²⁾ danke ich für die Überlassung eines Präparates. Zur Darstellung vgl. M. S. Kharasch, D. Schwartz und W. Nudenberg, J. org. Chemistry 18, 337 (1953).

²²⁾ Dargestellt nach der Dissertat. von E. Benz, Univ. Tübingen 1957.

²³⁾ Diphenylquecksilber wurde zur Reinigung destilliert (Sdp.₁₁ 210–211°) und anschließend aus Äthanol umkristallisiert.

²⁴⁾ Dargestellt nach I. c.¹⁶⁾.

²⁵⁾ H. Gilman und F. Schultze, J. Amer. chem. Soc. 47, 2002 (1925).

(unter Zers., Mischprobe) ausfielen (das entspricht 58 % nicht umgesetztem 9). Man machte mit KOH das Filtrat stark alkalisch und extrahierte dreimal mit Äther, der zur äther. Phase hinzugefügt wurde.

2. Äther. Phase: Sie wurde mit 300 ccm 2*n* HCl viermal ausgeschüttelt. Hierbei fielen 0.25 g (33 %, bez. auf umgesetztes 9) $C_{29}H_{29}N \cdot HCl$ vom Schmp. 256.5–258° (Mischprobe mit Vergleichspräparat²⁶⁾) aus. Die freie Base $C_{29}H_{29}N$ wurde aus einer alkalischen Lösung mit Äther extrahiert: Schmp. 174–175° (aus Methanol, Mischprobe).

Die aminfreie, äther. Phase wurde mit $NaHCO_3$ neutralisiert, mit wenig Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Äther, Cyclohexen und Benzol (aus der Reaktion) wurden bei Normaldruck abdestilliert. Als Rückstand blieben 0.25 g (28 %, bez. auf umgesetztes 9) 1.1.2.2-Tetraphenyl-äthan (7) vom Schmp. 207–208° (Mischprobe).

Die salzsaure, wäßr. Phase wurde mit KOH alkalisch gemacht und wie oben das Trimethylamin abdestilliert und gegen 0.1 *n* HCl titriert. Verbrauch 17.8 ccm. Das entspricht mit 1. insgesamt 0.16 g Trimethylamin. Der Destillationsrückstand wurde dreimal ausgeäthert, über Na_2SO_4 getrocknet und der Äther abdestilliert. Den Rückstand, 0.46 g braunes Öl, destillierte man bei 112°/1.5 Torr. Das Destillat bestand laut gaschromatographischer Analyse (Perkin-Elmer, K-Säule) an Hand von Vergleichspräparaten²⁶⁾ zu 70 %²⁷⁾ aus [*a.a*-Diphenyl-äthyl]-dimethylamin (12) (27 %, bez. auf umgesetztes 9) und zu 30 % aus [*o*-Benzyl-benzyl]-dimethylamin (13) (12 %, bez. auf umgesetztes 9). 12 wurde als Pikrat vom Schmp. 152° (aus Methanol, Mischprobe) isoliert, 13 durch Mischchromatogramme mit authent. 13 nachgewiesen.

²⁶⁾ Herrn Prof. Dr. G. Wittig danke ich für die Überlassung der Präparate aus der Dissertat. von G. Felletschin, Univ. Freiburg 1944.

²⁷⁾ Die Flächenprozentage wurden gleich den Gewichtsprozenten gesetzt. Vgl. dazu L. C. Browning und J. O. Watts, *Analyt. Chem.* **29**, 24 (1957); A. I. M. Keulmans, *Gas Chromatography*, S. 31, Reinhold Publ. Corp., New York 1957.

[190/65]