

Dietrich Braun, Ulrich Platzek und Heinz J. Hefter*)

Triarylmethyl-Radikale als Zwischenstufen bei der Bildung von Poly(α,α -diaryl-*p*-xylylenen)

Aus dem Deutschen Kunststoff-Institut, Darmstadt

(Eingegangen am 26. April 1971)

1

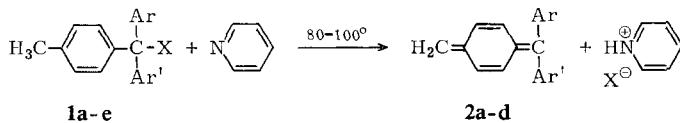
Bei der Polymerisation der Schlenkschen α - α -Diaryl-1,4-chinodimethane **2** treten *p*-Tolyl-diaryl-methyl-Radikale **6** als Startradikale auf. Mit fortschreitender Reaktion lassen sich Polymer-Radikale **7** nachweisen. Ein Vergleich mit dem Diphenyl-[4-(2,2,2-triphenyl-äthyl)-phenyl]-methyl-Radikal (**7a**) zeigt, daß die Radikale **7** eine analoge Struktur besitzen. Die Darstellung von Vergleichssubstanzen wird beschrieben.

Triarylmethyl Radicals as Intermediates in the Formation of Poly(α,α -diaryl-*p*-xylylenes)

p-Tolyl-diaryl methyl radicals are the starting radicals in the polymerization of the Schlenk's α,α -diaryl-1,4-quinodimethanes **2**. With increasing conversion polymer radicals **7** can be detected. A comparison with the diphenyl-[4-(2,2,2-triphenylethyl)-phenyl]-methyl radical (**7a**) shows that the polymeric radicals **7** have an analogous structure. The preparation of reference substances is described.

1

Die Umsetzung von **1a, b** mit Pyridin zu **2a, b** und deren Polymerisation wurde zuerst von *Schlenk*¹⁾ beschrieben. Über die Struktur der Polymerisationsprodukte von **2d** haben wir kürzlich berichtet²⁾, jedoch bedurfte es noch der Klärung des Polymerisationsmechanismus.



	Ar	Ar'	X
1, 2a	Ph	Naphthyl-(2)	Cl
b	Ph	<i>o</i> -Tolyl	Cl
c	<i>p</i> -Tolyl	<i>p</i> -Tolyl	Cl
d	Ph	Ph	Cl
e	Ph	Ph	Br

Die Darstellung von **2d** aus **1d** war Schlenk nicht gelungen. Bei Verwendung von **1e** sind die Eliminierungsbedingungen wesentlich günstiger, so daß man tief rot-violett gefärbte Lösungen von **2d** erhalten kann. Das Absorptionsspektrum zeigt die

^{*)} Z. Zt. California Institute of Technology, Department of Chemistry, Pasadena, California 91109.

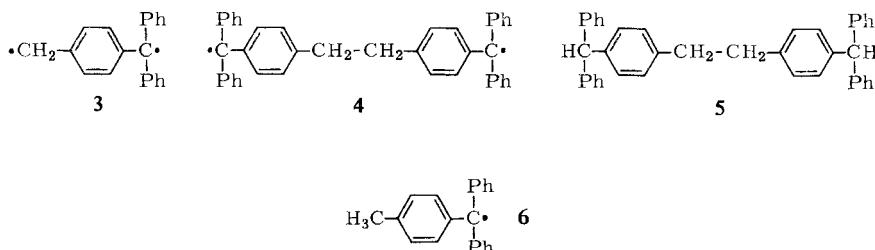
¹⁾ *W. Schlenk und E. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges.* **52**, 9 (1919).

2) *D. Braun und R. J. Faust*, *Mh. Chem.* **100**, 968 (1969).

gleiche langwellige Bande wie **2a** – **c** (λ_{\max} : **2a** 578 m μ (CCl₄), **2b** 574 m μ (C₅H₅N), **2c** 612 m μ (C₅H₅N), **2d** 597 m μ (C₅H₅N)). Auch bei der Reaktion von **1d** kann man **2d** durch die Bande bei 597 m μ vorübergehend feststellen (schwach rotgrüne Lösung). Verfolgt man die Bildung von **2d** aus **1e** mit Pyridin-d₅ im Kernresonanzspektrometer, so lassen sich nur oligomere Folgeprodukte sicher nachweisen. Dagegen liefern die Reaktionslösungen aus **1d** und **1e** hochauflöste ESR-Spektren; für die Frage nach dem Polymerisationsmechanismus war es wichtig zu wissen, welche paramagnetischen Substanzen dafür verantwortlich sind.

ESR-Untersuchungen

Analog zum Paramagnetismus des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs³⁾ war nicht anzunehmen, daß das Biradikal **3** vorliegt. Durch das aromatische System sollten die beiden ungepaarten Elektronen sehr stark gekoppelt sein, so daß für **3** höchstens eine breite Absorptionslinie zu erwarten wäre. Auch das Biradikal **4** kann ausgeschlossen werden, denn im Kernresonanzspektrum liegt das CH₂-Signal von **5** bei \approx 7.18, das der oligomeren Reaktionsprodukte von **2d** jedoch bei 6.15²⁾.

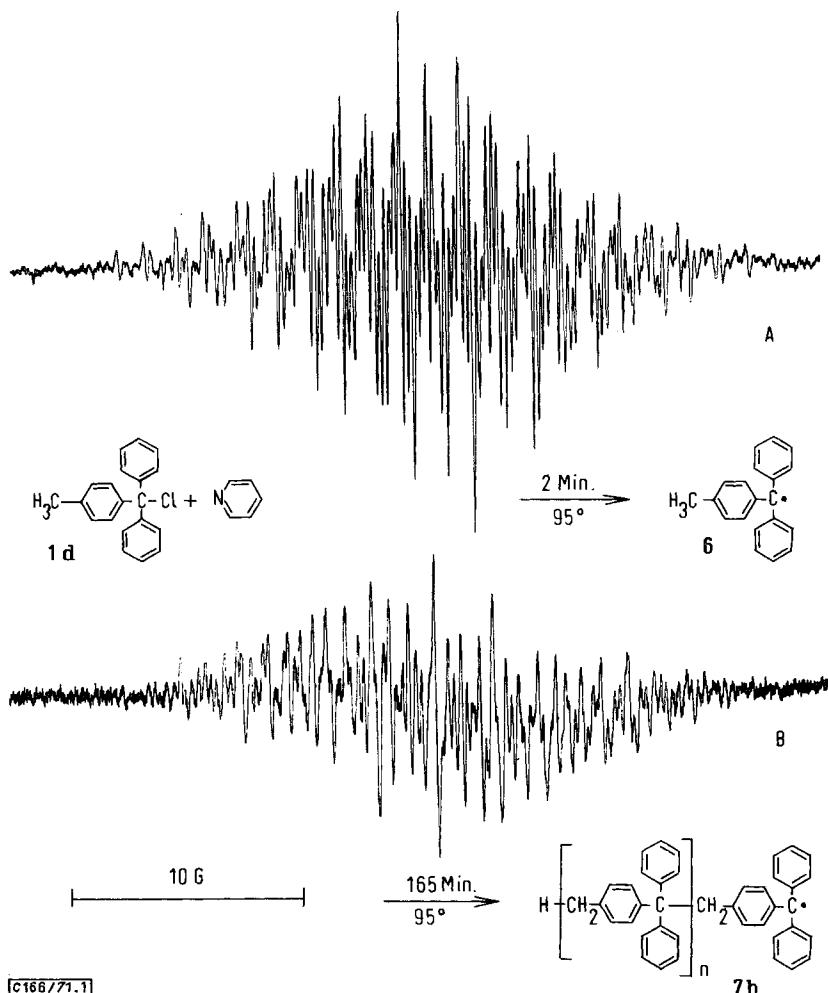


Da sich die Struktur des ESR-Spektrums in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bzw. vom Umsatz ändert, wurden die Lösungen von **1d** bzw. **1e** in Pyridin unter Stickstoff eine bestimmte Zeit *t* im Thermostaten bei 95° bzw. 80° gehalten, danach auf 25° abgekühlt und vermessen. Bei Raumtemperatur ändert sich die Radikalkonzentration über mehrere Stunden praktisch nicht, und die Spektren bleiben unverändert, wie separate Versuche ergaben.

Die Abbild. zeigt das Spektrum A einer Lösung von **1d** in Pyridin nach 2 Min. Erwärmen auf 95°. Das Spektrum hat eine Breite von 29 Gauß und zeigt 112 Linien, deren Breiten zwischen 80 und 150 mGauß variieren. Die intensivsten Linien liegen symmetrisch zur Mitte im Abstand von 1.5 Gauß. In der Mitte des Spektrums befindet sich ein unvollständig aufgelöstes Dublett. Die Radikalkonzentration wird auf 10⁻⁴ Mol/l geschätzt. Bei längerem Erwärmen der Lösungen von **1d** bzw. **1e** in Pyridin wird die Auflösung der erhaltenen ESR-Spektren schlechter; insbesondere verschwindet die Dublettaufspaltung der Mittellinie, an deren Stelle eine relativ breite Singulettlinie tritt. Nach 12 Min. bzw. 5 Min. Wärmebehandlung stimmt ein solches Spektrum bis auf die Mittellinie noch mit dem Spektrum A überein. Setzt man das Erwärmen fort, so nimmt die Intensität der nun breiten Mittellinie relativ zu den

³⁾ H. D. Brauer, H. Stieger, J. S. Hyde, L. D. Kispert und G. R. Luckhurst, Molecular Physics **17**, 457 (1969); vgl. H. Stieger und H. D. Brauer, Chem. Ber. **103**, 3799 (1970).

übrigen Linien zu, bis man schließlich das Spektrum B erhält. Es wurde nach 2.75 Std. Reaktionszeit aufgenommen und änderte seine Struktur dann nicht mehr. Seine Intensitätsstärkste Linie liegt in der Mitte. Spektrum B ist etwa 28 Gauß breit und weniger gut aufgelöst als Spektrum A, wobei 85 Linien erkennbar sind.



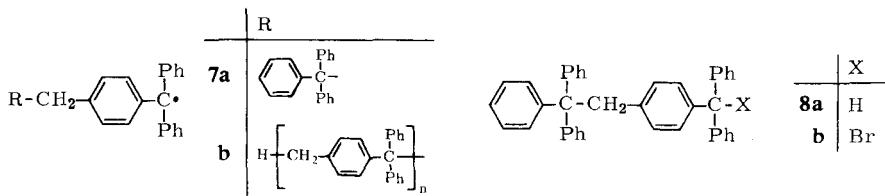
ESR-Spektrum von Diphenyl-*p*-tolyl-methyl (6, A) und den Polymer-Radikalen 7b (B)

Interpretation der Spektren

Spektrum A zeigt in der Mitte keine Übergangslinie. Es muß daher ein Radikal vorliegen, das mindestens eine geradzahlige Multiplettaufspaltung des ESR-Signals hervorruft. Es liegt nahe, daß es sich dabei um das Diphenyl-*p*-tolyl-methyl-Radikal (6) handelt, dessen ESR-Spektrum entsprechend 6α -, $6m$ -, $2p$ - und 3 Methyl-Protonen aus $7 \times 7 \times 3 \times 4 = 588$ Linien bestehen sollte.

6 wurde zunächst durch Umsetzung von **1e** mit Zink in Benzol dargestellt und ergab ein Spektrum, das mit Spektrum A fast völlig übereinstimmte. Es war etwas schlechter aufgelöst und zeigte in der Mitte eine durch Überlagerung entstandene relativ breite Linie. Die kleinen Unterschiede beruhen wahrscheinlich auf einer geringen Abhängigkeit der Aufspaltungsparameter des Radikals vom Lösungsmittel. Deshalb wurde **6** aus **1d** mit Kupfer in Pyridin bei Raumtemperatur dargestellt, was ein mit Spektrum A vollkommen übereinstimmendes Spektrum lieferte. Auch die von *Sinclair* und *Kivelson*⁴⁾ und von *Allendoerfer* und *Maki*⁵⁾ für **6** angegebenen Aufspaltungsparameter stimmen mit der Struktur von Spektrum A überein.

Das nach längerer Reaktionszeit erhaltene Spektrum B zeigt in der Mitte seine intensitätsstärkste Übergangslinie. Das vorliegende Radikal weist daher wahrscheinlich keine geradzahligen Multiplettaufspaltungen auf. Wir nehmen an, daß es sich hierbei um höhermolekulare Produkte der Struktur **7b** mit radikalischem Kettenende handelt. Der Rest R sollte dabei zu keiner auflösbarer Aufspaltung des ESR-Signals führen. Ferner sollten die Aufspaltungsparameter dieser Radikale vom Rest R nur sehr wenig abhängen und mit denen von Radikal **6** gut übereinstimmen^{4,5)}. Spektrum B sollte entsprechend 6 *o*-, 6 *m*-, 2 *p*- und 2 Methylen-Protonen aus $7 \times 7 \times 3 \times 3 = 441$ sich überlagernden Linien bestehen. Es zeigt ein Septett mit dem Intensitätsverhältnis 1.0 : 7.8 : 15.0 : 20.0 : 15.2 : 7.1 : 1.3 und einer Aufspaltung von 2.58 Gauß, die dem Wert der Septettaufspaltung durch die 6 *o*-Protonen (2.62 Gauß) beim Radikal **6** entspricht. Das Septett enthält zudem die drei intensitätsstärksten Linien des Spektrums, wie die Tripletaufspaltungen durch die Methylen- und *p*-Protonen erwarten lassen.



$n = 1$ bis etwa 11

Der Strukturbeweis wurde durch die Darstellung des Radikals **7a** erbracht, das aus **8b** mit Zink in Benzol bzw. mit Silber in Pyridin erhalten wurde. Das Spektrum von **7a** stimmt mit Spektrum B völlig überein.

Die Veränderung des Spektrums A mit zunehmender Reaktionsdauer beruht nun darauf, daß sich die Spektren der Radikale **6** und **7b** überlagern. Im Spektrum A sind im Hinblick auf die Polymerisation nur Startradikale **6** vorhanden, die bei fortschreitendem Umsatz mit angebotenem Monomeren **2d** Polymer-Radikale **7b** bilden, bis diese schließlich allein noch in der Lösung existieren.

Für die präparative Darstellung von Diarylchinodimethanen ergibt sich als Konsequenz, daß man bei ihrer Gewinnung stets gleichzeitig mit den entsprechenden Triaryl-

⁴⁾ *J. Sinclair* und *D. Kivelson*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 5074 (1968).

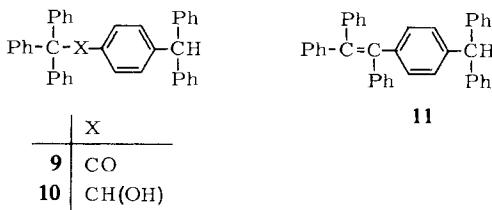
⁵⁾ *R. D. Allendoerfer* und *A. H. Maki*, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 1088 (1969).

methyl-Radikalen und Oligomeren rechnen muß, denn auch bei den Umsetzungen von **1a–c** mit Pyridin wurden die entsprechenden *p*-Tolyl-diaryl-methyl-Radikale nachgewiesen.

1.1.1-Triphenyl-2-[4-benzhydryl-phenyl]-äthan (8a)

8a haben wir aus Triphenylmethylnatrium und Diphenyl-[4-chlormethyl-phenyl]-methan in Äther dargestellt. Das NMR-Spektrum zeigt das Signal der Methylenprotonen bei τ 6.2. Der Schmp. beträgt 137°. *Wieland*⁶⁾ hat die Struktur **8a** einer Verbindung mit dem Schmp. 177° zugeordnet, die er aus **9** durch Reduktion mit Zinkamalgam und Salzsäure gewann. Nun ist bekannt⁷⁾, daß die Clemmensen-Reduktion von 1.1.1.2-Tetraphenyl-äthanon-(2) nicht 1.1.1.2-Tetraphenyl-äthan, sondern Tetraphenyläthylen liefert.

Wir nehmen daher an, daß *Wieland* **11** erhalten hat. Dieses ist leicht aus **9** darstellbar, indem man zunächst mit LiAlH₄ zum Carbinol **10** reduziert; versucht man dieses mit Jodwasserstoff zu **8a** zu reduzieren, so erhält man stattdessen das Umlagerungsprodukt **11**. Es zeigt ein dem Tetraphenyläthylen ähnliches Absorptionspektrum und besitzt den Schmp. 178°.



Wir danken der *Max-Buchner-Forschungsstiftung* für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Allgemeines: Die ESR-Spektren wurden mit einem Varian-ESR-Spektrometer vom Typ V-4500, die NMR-Spektren mit einem Varian-NMR-Spektrometer vom Typ HA 100 aufgenommen.

a.a-Diphenyl-1,4-chinodimethan (2d): 24 mg *Diphenyl-p-tolyl-methylbromid (1e)* werden in einem Schliffreagenzglas mit aufgesetzter ESR-Meßzelle in 1.8 ccm wasserfreiem *Pyridin* gelöst. Danach entfernt man sorgfältig den Sauerstoff, läßt die Lösung in die Meßzelle fließen und erwärmt auf 80°. Die Lösung färbt sich rasch tief rotviolett; bei weiterem Erhitzen tritt Polymerisation ein. Die Farbe verändert sich nach Rotgrün bis Grün und schließlich Gelb. Die ESR-Spektren werden nach jeweils 1, 3, 5, 15, 75 und 200 Min. Erwärmungszeit aufgenommen. Ebenso setzt man 180 mg *Diphenyl-p-tolyl-methylchlorid (1d)* in 1.8 ccm wasserfreiem *Pyridin* bei 95° um und mißt die ESR-Spektren nach 2 und 12 Min., dann nach 2.75, 5 und 9 Std. Die Farbe ändert sich von Goldgelb über ein helles Grünrot nach Gelb-braun.

⁶⁾ *H. Wieland und H. Kloss, Liebigs Ann. Chem.* **470**, 222 (1929).

⁷⁾ *W. Steinkopf und A. Wolfram, Liebigs Ann. Chem.* **430**, 138 (1923).

a,a-Di-p-tolyl-1,4-chinodimethan (2c): 30 mg *Tri-p-tolyl-methylchlorid (1c)* werden wie oben in 2 ccm wasserfreiem *Pyridin* 2 Min. bei 95° erhitzt. Die Lösung färbt sich grünrot⁸⁾ und zeigt ein ESR-Spektrum, das dem *Tri-p-tolyl-methyl-Radikal* zugeordnet werden kann. Identifizierung durch Vergleich mit dem ESR-Spektrum des aus 11 mg **1c** in 2 ccm wasserfreiem *Pyridin* und *Kupferpulver* dargestellten Radikals.

a-Phenyl-a-o-tolyl-1,4-chinodimethan (2b): 4 mg *Phenyl-o-tolyl-p-tolyl-methylchlorid (1b)* in 1.8 ccm absol. *Pyridin* erwärmt man eine halbe Minute bei 95°. Die rotviolette Lösung zeigt das ESR-Spektrum des *Phenyl-o-tolyl-p-tolyl-methyl-Radikals*.

a-Phenyl-a-naphthyl-(2)-1,4-chinodimethan (2a): Aus 7 mg *Phenyl-p-tolyl-naphthyl-(2)-methylchlorid (1a)* in 4 ccm absol. *Pyridin* erhält man eine blauviolette Lösung nach 1 Min. bei 90°. Das ESR-Spektrum ist nur schlecht aufgelöst.

1,2-Bis-[4-benzhydryl-phenyl]-äthan (5): 5.37 g (10 mMol) *1,2-Bis-[4-(a-hydroxy-benzhydryl)-phenyl]-äthan*⁹⁾ werden in 100 ccm *Eisessig* 2 Stdn. mit *Zinkpulver* gekocht. Man filtriert, verdünnt mit Wasser, wobei **5** ausfällt und kristallisiert es aus Petroläther um. Ausb. 3.2 g (62%), Schmp. 165°.

$C_{40}H_{34}$ (514.7) Ber. C 93.34 H 6.66 Gef. C 93.40 H 6.66

NMR (CCl₄): CH₂ τ 7.18 (4); H 4.59 (2); aromat. H 2.96 (28).

Diphenyl-[4-chlormethyl-phenyl]-methan: 5.0 g (18.2 mMol) *Diphenyl-[4-hydroxymethyl-phenyl]-methan*¹⁰⁾ werden 30 Min. mit 30 ccm *Thionylchlorid* erwärmt. Dieses wird anschließend i. Vak. entfernt. Aus Äther 3.9 g (76%) Kristalle vom Schmp. 63°.

$C_{20}H_{17}Cl$ (282.7) Ber. C 82.04 H 5.86 Cl 12.11 Gef. C 81.80 H 5.77 Cl 11.97

NMR (CS₂): CH₂ τ 5.58 (2); H 4.56 (1); aromat. H 2.7—3.1 (14).

1,1,1-Triphenyl-2-[4-benzhydryl-phenyl]-äthan (8a): Zu 2.96 g (11 mMol) *Triphenylmethyl-natrium* in 80 ccm Äther fügt man unter Stickstoff 2.7 g (9.2 mMol) *Diphenyl-[4-chlormethyl-phenyl]-methan* und lässt die Lösung 1—2 Tage bei Raumtemp. stehen. Man beseitigt überschüssiges Triphenylmethylnatrium durch Carboxylierung mit *Trockeneis* und wäscht die äther. Lösung mit Natriumcarbonat/Wasser. Nach Entfernung des Äthers verbleibt eine glasig erstarrende Masse, die sich aus Petroläther/Chloroform kristallisieren lässt. Ausb. 3.2 g (69%), Schmp. 137°.

$C_{39}H_{32}$ (500.7) Ber. C 93.56 H 6.44 Gef. C 93.35 H 6.57

NMR (CS₂): CH₂ τ 6.21 (2); H 4.74 (1); aromat. H 3.49 (4) und 2.91 (25).

1,1,1-Triphenyl-2-[4-(a-brom-benzhydryl)-phenyl]-äthan (8b): 500 mg (1.0 mMol) **8a** werden in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit 178 mg (1.0 mMol) *N-Brom-succinimid* sowie 2 mg *a,a'-Azo-[isobuttersäure-nitril]* 30 Min. am Rückfluß erhitzt. Aus Petroläther/Chloroform 470 mg (81%), Schmp. 163°.

$C_{39}H_{31}Br$ (579.6) Ber. C 80.82 H 5.39 Br 13.79 Gef. C 80.71 H 5.83 Br 13.62

NMR (CS₂): CH₂ τ 6.18 (2); aromat. H 3.58 (2), 3.26 (2) und 2.92 (25).

Diphenyl-[4-(2,2,2-triphenyl-äthyl)-phenyl]-methyl (7a): 4 mg **8b** werden in 2 ccm absol. Benzol mit *Zinkpulver* bzw. in 2 ccm absol. Pyridin mit *Silber* umgesetzt.

⁸⁾ C. S. Marvel, W. H. Rieger und M. B. Mueller, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2769 (1939).

⁹⁾ G. Wittig und M. Leo, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 854 (1928).

¹⁰⁾ D. F. Thompson, P. L. Bayless und C. R. Hauser, J. org. Chemistry **19**, 1490 (1954).

2-Hydroxy-1,1,1-triphenyl-2-[4-benzhydryl-phenyl]-äthan (**10**): Zu 150 mg *Lithiumaluminiumhydrid* in 50 ccm absol. Äther fügt man 1.0 g (1.9 mMol) *Diphenyl-[4-triphenylacetyl-phenyl]-methan*¹¹⁾ (**9**), hält 45 Min. am Sieden, hydrolysiert mit Ammoniumchlorid/Wasser und extrahiert mit Äther. Man trocknet mit Natriumsulfat, entfernt den Äther und erhält eine glasige Substanz (840 mg, 84%), die aus Petroläther in weißen amorphen Tröpfchen wieder ausfällt.

$C_{39}H_{32}O$ (516.7) Ber. C 90.66 H 6.24 Gef. C 90.14 H 6.72

NMR (CS_2): OH τ 7.77 (1); H 4.70 (1); H—C—O— 3.98 (1); aromat. H 3.39 (4) und 2.98 (25).

Triphenyl-[4-benzhydryl-phenyl]-äthylen (**11**): Zu 1.1 g (2.1 mMol) **10** gibt man 30 ccm *Jodwasserstoffsäure* ($d = 1.96$) und erhitzt 3—4 Stdn. am Rückfluß. Nach Filtration und dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Benzol erhält man 650 mg (61%) **11** vom Schmp. 178°.

$C_{39}H_{30}$ (498.7) Ber. C 93.94 H 6.06 Gef. C 93.89 H 6.21

NMR (CS_2): H τ 4.69 (1); aromat. H 2.8—3.25 (29).

UV (Hexan): λ_{max} 313 m μ . ($\lg \epsilon$ 4.04), 287 (3.96) Schulter, 234 (4.32) Schulter.

¹¹⁾ *W. Schlenk und E. Bergmann*, Liebigs Ann. Chem. **480**, 183 (1930).