

# DAS AUSMASS STERISCHER HINDERUNG IN SUBSTITUIERTEN TRIARYLMETHANEN UND TRIARYLMETHYL-RADIKALEN<sup>1</sup>

H. KESSLER, A. MOOSMAYER und A. RIEKER  
Chemisches Institut der Universität Tübingen

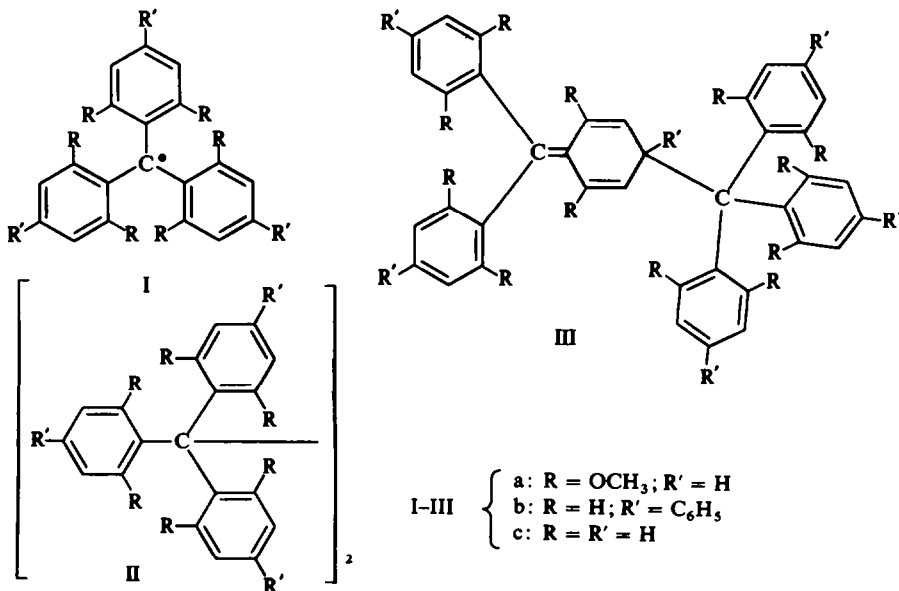
(Received in Germany 29 July 1968; Received in the UK for publication 5 August 1968)

**Zusammenfassung**—Die Lage der Signale von Methin- und Aromatenprotonen in den NMR-Spektren substituierter Triarylmethane wird bestimmt durch die Verdrehung der Phenylringebenen gegenüber den Ebenen  $C_{\text{ring}}-C_a-H$ , wobei  $C_a$  das zentrale Kohlenstoffatom bedeutet. In den *ortho*-substituierten Verbindungen **2a** und **4** findet man bei tiefen Temperaturen eine Behinderung der Rotation um die  $C_a$ -Arylbindung. Die Werte der freien Aktivierungsenthalpien sind mit 11.1 bzw. 8.8 kcal/Mol unerwartet klein. Unter Berücksichtigung dieser Befunde wird die sterische Hinderung in Triarylmethyl-Radikalen diskutiert.

**Abstract**—The chemical shift of the methine and aromatic protons in the NMR spectra of substituted triarylmethanes is determined by the distortion of the phenyl rings relative to the planes  $C_{\text{ring}}-C_a-H$ , where  $C_a$  denotes the central C atom. Rotation around the  $C_a$ -aryl bond of the di-*ortho* substituted compounds **2a** and **4** is sterically hindered at low temperatures. The energies of activation (11.1 and 8.8 kcal/mole, respectively) are smaller than expected. Steric hindrance in triarylmethyl radicals is discussed in the light of the results with the corresponding triarylmethanes.

## EINLEITUNG

TRIARYLMETHYL-Radikale I stehen mit ihren Dimeren im Gleichgewicht. Diesen kommt entweder die Struktur von Hexaaryläthanen II oder von Chinomethanen III

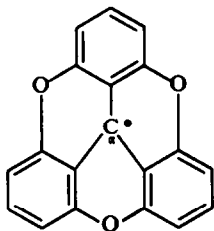


zu.<sup>2</sup> Für den Anteil an monomerem Radikal I scheint die räumliche Behinderung des zentralen Kohlenstoffatoms  $C_a$  den Ausschlag zu geben.<sup>3-5</sup>

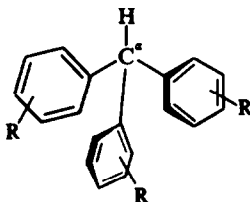
So stehen im Radikal Ia nach dem Kalotten-Modell alle Phenylringe senkrecht zur Bindungsebene von  $C_a$ . Sie sollten daher mit dem freien Elektron kaum durch Mesomerie in Wechselwirkung treten. Trotzdem ist Ia in Lösung wie in fester Form monomer.<sup>4, 5</sup> Ein Dimeres, sei es über  $C_a$  oder die Ringpositionen 2 und 4 verknüpft, lässt sich im Modell interessanterweise nicht aufbauen.

Andererseits wird für IV nach dem Modell eine nahezu ebene, für ein Mesomeriephänomen besonders günstige Anordnung erwartet. Nach ESR-Messungen<sup>5</sup> liegt IV jedoch erst bei Temperaturen  $> 120^\circ$  zu 0.1 bis 0.2% mit seinem Dimeren im Gleichgewicht vor, offenbar, weil die sterische Hinderung am  $C_a$  relativ gering ist.

Als Prototyp eines mesomeriestabilisierten Radikals wurde früher das völlig monomere Schlenksche Radikal Ib angesehen. Bei Annahme der Struktur IIIb für das hypothetische Dimer ließe sich die Stabilität des Monomeren jedoch auch vom Standpunkt der sterischen Hinderung verstehen: Die Phenylgruppe erschwert nämlich die Bildung des Dimers IIIb im Vergleich zu IIIc ( $R' = H$ ).



IV



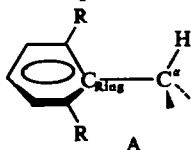
V

Die für eine Dissoziation der *dimeren* Triarylmethylradikale offensichtlich wesentliche sterische Wirkung der substituierten Phenylringe benachteiligt andererseits deren ebene Anordnung und damit die Mesomerie im *monomeren* Radikal I. Dieser Effekt sollte sich im Grad der Verdrehung der Phenylringe um die  $\sigma$ -Bindungen zu  $C_a$  bzw. in der freien Aktivierungsenthalpie für die Rotation um diese Bindungen ausdrücken. Eine obere Grenze für die gegenseitige räumliche Abstoßung der Phenylringe wird beim Übergang von den Radikalen I zu den entsprechenden Triarylmethanen V erreicht.

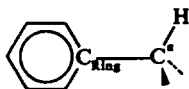
Als Folge der  $sp^3$ -Hybridisierung des zentralen Kohlenstoffatoms besitzen die Phenylringe hier weniger Spielraum als in den ebenen Radikalen I, für die eine  $sp^2$ -Hybridisierung von  $C_a$  angenommen wird. Daher untersuchten wir eine Reihe von Verbindungen der Art V sowie entsprechend substituierte Diphenylmethan- und Toluolderivate mittels NMR-Spektroskopie.

#### DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE†

Triarylmethane können a priori zwei extreme Konfigurationen A und B annehmen:\*



A



B

\* Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist bei A und B jeweils nur einer der 3 Ringe gezeichnet.

† Vgl. hierzu die Tabellen 1 und 2, sowie "Ergebnisse der NMR-Untersuchungen" im experimentellen Teil.

Bei der Anordnung A bilden die Ebenen der Phenylringe die 3 Flächen einer dreiseitigen Pyramide, während die Ringe in der Form B gerade senkrecht dazu stehen. In A kommt dann das  $\alpha$ -Proton *oberhalb* jeder der drei aromatischen Ringebenen, in B dagegen *in* diesen zu liegen. Infolge der diamagnetischen Anisotropie der Benzolringe muss das Signal des  $\alpha$ -Protons im Fall A also bei höherem Feld erscheinen als im Falle B. Der Extremfall A wird erzwungen, wenn man die ortho-Positionen der Phenylringe durch Sauerstoff verbindet (3a). Substituiert man diese jedoch durch zwei raumerfüllende Reste, wie Methoxyl, so ergibt sich ein Modell für B (2a). Die chemischen Verschiebungen des  $\alpha$ -Protons der übrigen Verbindungen 1–5 (Tabelle 1) sollten von dem Winkel zwischen der Benzolringebene und der von den Atomen  $C_{\text{Ring}}-C_\alpha-H$  gebildeten Ebene abhängen und zwischen den Werten für 2a und 3a liegen. Der Vergleich der Verschiebungen erlaubte damit eine Aussage über den Grad der relativen mittleren Verdrehung der Phenylringe.

In Übereinstimmung mit obigen Überlegungen beobachtet man beim Übergang von 1 zu 2a (Modell für B) eine *starke* Verschiebung des  $\alpha$ -Protonen-Signals zu *tieferm* Feld ( $\tau = 4.47 \rightarrow 3.48$ ). Das entsprechende Signal für 3a (Modell für A) dagegen liegt, wie erwartet, bei wesentlich *höherem* Feld ( $\tau = 4.47 \rightarrow 5.12$ ). (Abb. 1).

Leider werden die für 2a und 3a ermittelten  $\tau$ -Werte nicht ausschliesslich durch die diamagnetische Anisotropie der Phenylringe bestimmt, da auch die ortho-Substituenten selbst einen *direkten* Einfluss auf die chemische Verschiebung des  $\alpha$ -Protons ausüben. Eine ungefähre Abschätzung der diamagnetischen Anisotropie der Substituenten liefert der Vergleich der Triphenylmethanderivate mit der Diphenylmethan-Reihe 6–9 und mit der Toluolreihe 10–15. Es zeigt sich, dass die Einführung von Methoxy- oder Methylgruppen in *ortho*- oder *para*-Stellung bei Toluolen eine *schwache Hochfeld*-Verschiebung des  $\alpha$ -Protonen-Signals bewirkt.\* Bei Diphenylmethanen ergibt die Substitution in ortho-Stellung eine *sehr geringe* Verschiebung zu *tieferm* Feld. Obwohl die Verhältnisse noch nicht quantitativ zu verstehen sind, zeigen diese Vergleiche, dass die *starken Hochfeld*-Verschiebungen der  $\alpha$ -Protonen-Signale beim Übergang 2a  $\rightarrow$  3a einer Änderung der räumlichen Anordnung der Phenylringe bezüglich der  $C_{\text{Ring}}-C_\alpha-H$ -Ebene zugeschrieben werden müssen.

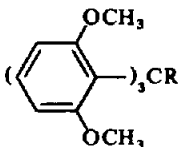
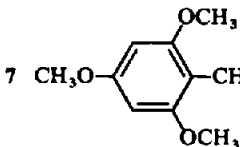
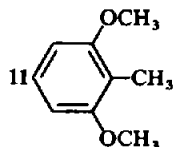
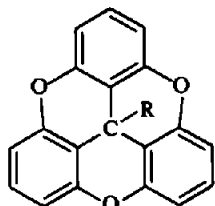
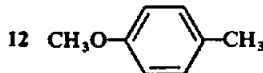
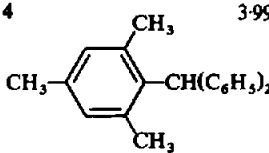
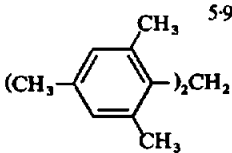
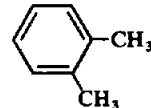
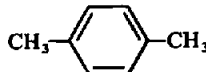
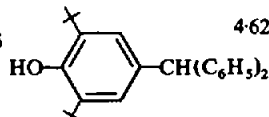
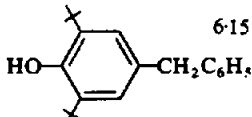
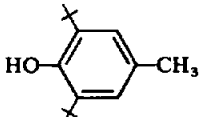
Die erwähnte geringe Tieffeld-Verschiebung des Methylengruppen-Signals in den substituierten Diphenylmethanen 7 und 8 im Vergleich zu 6 könnte für eine partielle Verdrehung der beiden Ringebenen bereits im substituierten Diphenylmethan-System sprechen.<sup>6</sup> Jedoch erscheint uns der geringe Effekt hier nicht beweiskräftig genug.

Dasselbe gilt für das Methoxygruppen-Signal von 3b ( $\tau = 7.13$ ) im Vergleich mit demjenigen des unsubstituierten Tritylmethyl-äthers ( $\tau = 6.93$ ).

Mit dem Modell von Johnson und Bovey<sup>7</sup> lässt sich bei vorgegebenem Torsionswinkel des Phenylrings um die Achse  $C_{\text{Ring}}-C_\alpha$  die Abschirmung und damit die chemische Verschiebung des  $\alpha$ -Protons abschätzen. Unter Berücksichtigung der Atomabstände und Bindungswinkel im Triphenylmethan 1<sup>8</sup> ergibt sich für das Methinproton in der Anordnung B ein Tieffeld-Shift von  $3 \times 0.4 = 1.2$  ppm gegenüber der Anordnung A. Die Richtung und die Grösse der experimentell gefundenen Differenz der chemischen Verschiebungen des  $\alpha$ -Protonen-Signals zwischen

\* Hierbei sollte bedacht werden, dass bei Toluolen die durchschnittliche chemische Verschiebung der  $\alpha$ -Methyl-Protonen über alle möglichen Rotameren bestimmt wird, in extremen Lagen wie A oder B also andere Verschiebungen resultieren können. Wir meinen jedoch, dass dieser Einfluss gegenüber demjenigen der diamagnetischen Anisotropie der Benzolringe vernachlässigt werden kann.

TABELLE 1. CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER  $\alpha$ -PROTONEN IN SUBSTITUIERTEN METHANEN\* ( $\tau$ -SKALA)

Nr.	Formel	Nr.	Formel	Nr.	Formel			
1	$(C_6H_5)_3CH$	4-47	6	$(C_6H_5)_2CH_2$	6-08			
				10	$C_6H_5-CH_3$ 7-68			
		7		5-97	11 	7-79		
2a	R = H	3-48 <sup>b</sup>						
2b	R = OCH <sub>3</sub> s. experiment. Teil							
								
3a	R = H	5-12 <sup>c</sup>		12		7-72 <sup>e</sup>		
3b	R = OCH <sub>3</sub>	7-13 <sup>d</sup>						
4		3-99	8		5-97	13		7-75 <sup>e</sup>
						14		7-70 <sup>e</sup>
5		4-62	9		6-15	15		7-73

\* Ca. 0.3 m Lösungen in CDCl<sub>3</sub>, bei 37°.<sup>b</sup> Ringprotonen: A<sub>2</sub>B-System,  $\tau_A = 3.47$ ;  $\tau_B = 2.94$ .<sup>c</sup> Ringprotonen: A<sub>2</sub>B-System,  $\tau_A = 3.10$ ;  $\tau_B = 2.78$ .<sup>d</sup> Signale der Methoxygruppe.<sup>e</sup> Diese Werte sind dem NMR-Spektren-Katalog der Fa. Varian AG, Paolo Alto, entnommen.

2a (Modell für B) und 3a (Modell für A) = 1.6 ppm steht in Anbetracht des stark vereinfachten Modells damit in guter Übereinstimmung. Dies liefert einen weiteren Hinweis, dass der Hauptteil der Verschiebungsänderung beim Übergang von 2a → 1 → 3a tatsächlich durch Änderung der Torsion der Phenylringe zustande kommt.

Eine entsprechende Wirkung verursachen *ortho*-ständige Methylgruppen. So beobachtet man für 4 wieder eine Tieffeld-Verschiebung des Methinprotons um ca. 0.5 ppm bezüglich 1. Leider konnten Verbindungen der Art V mit mehr als einem Mesitylrest bislang nicht dargestellt werden. Doch zeigt schon der Vergleich der Diphenylderivate 6 und 8 ( $\Delta\delta = 0.1$  ppm), dass die grosse Verschiebung für 4 keine zufällige Abweichung darstellt.

Ähnlich sollte sich die Verdrehung der Phenylringe in Triarylmethanen auch auf die aromatischen Ringprotonen auswirken. So erwartet man für 2a nach dem Modell eine Hochfeld-Verschiebung der Signale jeden Ringes durch die diamagnetische Anisotropie der beiden restlichen Ringe. Dies trifft tatsächlich zu, wie am deutlichsten ein Vergleich der Extreme 2a und 3a lehrt (Abb. 1; A<sub>2</sub>B-Spektraltypen;  $\tau_A = 3.47$  für 2a und  $\tau_A = 3.10$  für 3a). Der Einfluss auf das *para*-Proton B ist erwartungsgemäss geringer.

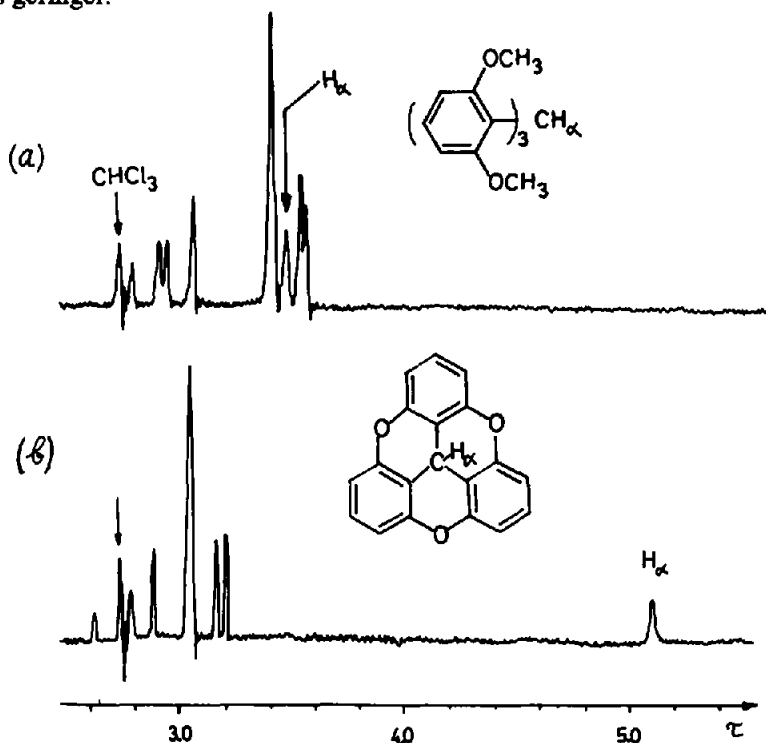


ABB. 1 NMR-Spektren der Verbindungen 2a (a) und 3a (b) bei 37° in CDCl<sub>3</sub>.

*Meta*-Ständige Ringsubstituenten beeinflussen die Konformation nur unwesentlich. Dies ergibt sich aus den NMR-Spektren der Verbindungen 5, 9 und 15. Die  $\alpha$ -Protonen-Signale von 5 ( $\tau = 4.62$ ), 9 ( $\tau = 6.15$ ) und 15 ( $\tau = 7.73$ ) sind im Vergleich zu denjenigen der entsprechenden unsubstituierten Species 1 ( $\tau = 4.47$ ), 6 ( $\tau = 6.08$ ) und 10 ( $\tau = 7.68$ ) nur *geringfügig* nach *hohem* Feld verschoben.

Für die Verbindungen mit verdrehter Anordnung der Phenylringe lässt sich nach dem Modell eine beträchtliche Hinderung der Rotation um die C<sub>α</sub>-Arylbindung oder eine nahezu starre Fixierung vorsehen. Die behinderte Rotation sollte zu

temperaturabhängigen NMR-Signalen für die *ortho*-Substituenten im Ring führen. Von den daraufhin untersuchten Substanzen zeigen nur die stark gehinderten Vertreter **2a** und **4** den erwarteten Effekt (Tabelle 2). Die aus den Messungen ermittel-

TABELLE 2. AKTIVIERUNGSPARAMETER DER TRIARYLMETHANE **2a** UND **4**

Nr.	Lösungsmittel	$\Delta\nu$ (Hz)	$T_G$ (°C)	$\Delta G^\ddagger$ [kcal/Mol]
<b>2a</b>	$\text{CDCl}_3$	33	-57	11.1
<b>4</b>	$\text{CS}_2$	52	-90	8.8

ten freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^\ddagger$  sind mit 11.1 bzw. 8.8 kcal/Mol jedoch erstaunlich niedrig.\* Daraus folgt, dass selbst in dem laut Kalottenmodell völlig starren Triarylmethan **2a** bei Raumtemperatur eine beträchtliche "freie" Rotation der Phenylringe um die  $\text{C}_{\text{Ring}}-\text{C}_\alpha$ -Bindung möglich ist. Die sterische Hinderung in den entsprechenden Triarylmethyl-Radikalen **I** ist wegen der  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung des zentralen Kohlenstoffatoms  $\text{C}_\alpha$  sicherlich noch geringer als in den Triarylmethanen. Daher werden die oben genannten  $\Delta G^\ddagger$ -Werte obere Grenzwerte für die entsprechenden Radikale sein. Es steht daher zu erwarten, dass die Radikalmesomerie einen grossen Teil der zur Einebnung der Ringe benötigten Energie aufbringt. Tatsächlich ergibt sich aus ESR-Messungen an **Ia** ( $\text{R} = \text{OCH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ) beispielsweise für das *para*-Ring-Kohlenstoffatom eine freie Spindichte von 8.4%,† wenn der Wert auch infolge der im Mittel nicht völlig ebenen Anordnung etwas kleiner ist als im Falle des unsubstituierten Triphenylmethyls **Ic** (10.3%).<sup>4,5</sup> Die für die Lage des Gleichgewichts Monomeres  $\rightleftharpoons$  Dimeres bei Triarylmethyl-Radikalen wesentlichen sterischen Faktoren verhindern demnach die zur Mesomeriestabilisierung des Monomeren notwendige, über die Zeit gemittelte "Einebnung" nicht völlig. Bei Stabilitätsbetrachtungen an Triarylmethyl-Radikalen sollte dieser Schluss stets in Betracht gezogen werden.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Verbindungen **1**, **6**, **7** und **10** (Tabelle 1) waren Handelspräparate; **2a**,<sup>4,5</sup> **3a**,<sup>4,5</sup> **4**,<sup>10</sup> **5**,<sup>11</sup> **8**<sup>12</sup> und **9**<sup>13</sup> wurden nach Literaturvorschriften bereitet. 2,6-Dimethoxytoluol (**11**) vom Schmp. 35° entsteht in 45 proz. Ausbeute (gaschromatographisch bestimmt), wenn man 1 Mol Dimethylsulfat bei 36° zu 1 Mol 2,6-Dimethoxy-phenyllithium in Äther tropft und anschliessend 4 Stdn. am Rückfluss erhitzt. Der Methyläther **3b** wird aus der entsprechende Chlorverbindung\* durch Behandeln mit Natriummethylat in Methanol erhalten. Schmp. bei 212° unter Zersetzung.  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (316.3). Ber: C, 75.94; H, 3.82; Gef: C, 75.82; H, 4.10%. Mol.-Gew. (massenspektrometrisch): 316.

Versucht man analog zu **3b** den Methyläther **2b** darzustellen, so erhält man laut NMR-Spektrum nicht **2b**, sondern eine isomere Verbindung mit *parachinoider* Struktur; dabei ist die Methoxygruppe in die *para*-Stellung eines der Ringe eingetreten. Schmp. 180–182°.  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_7$  (454.5). Ber: C, 68.70; H, 6.65; Gef: C, 68.51; H, 6.88%. Mol.-Gew. (massenspektrometrisch): 454.

Alle NMR-Untersuchungen wurden mit einem Varian A-60-Spektrometer durchgeführt. Die Temperatureinstellung erfolgte mit dem V 6040 Zusatzgerät und wurde vor und nach jeder Messung mit dem Methanol-Thermometer geprüft.

\* Aktivierungsparameter ähnlicher Grösse werden für die Rotation um die C—P- oder C—As-Bindungen in sterisch gehinderten Triarylphosphinen und Triarylarzinen beobachtet. Darüber berichten wir an anderer Stelle.

† Nach der McConnell-Gleichung  $a_{\text{H}} = Q \cdot \rho_{\text{C}_{\text{Ring}}}$  unter Verwendung von  $Q = 27$  Gauss berechnet.<sup>9</sup>

*Ergebnisse der NMR-Untersuchungen*

Die chemische Verschiebung des *Methin*-Protons in Triarylmethanen hängt stark vom Substitutionsort und von der Zahl der Substituenten in den Phenylringen ab (Tabelle 1). Besonders charakteristisch ist der Einfluss *ortho*-ständiger Methoxy- und Methylgruppen, wie der Vergleich von **1** ( $\tau = 4.47$ ) mit **3a** ( $\tau = 5.12$ ) einerseits und mit **2a** ( $\tau = 3.48$ ) bzw. **4** ( $\tau = 3.99$ ) andererseits erkennen lässt. Vgl. hierzu auch Abb. 1. Bei den substituierten Diarylmethanen **6–9** und Toluolen **10–15** sind dagegen nur geringe Einflüsse der Substituenten auf die chemischen Verschiebungen der  $\alpha$ -Protonen zu erkennen.

Die NMR-Signale der Verbindungen **2a** und **4** sind teilweise temperaturabhängig. So spalten die Singulets der *ortho*-ständigen Substituenten bei tiefer Temperatur in zwei Dublett-Linien gleicher Intensität auf. Aus der Aufspaltung im Tieftemperaturfall ( $\Delta\nu$ ) und den Koaleszenztemperaturen ( $T_c$ ) wurden die Geschwindigkeitskonstanten\* und mittels der Eyring-Gleichung<sup>15</sup> die freien Aktivierungsenthalpien ( $\Delta G^\ddagger$ ) des zugrunde liegenden Vorgangs ermittelt (Tabelle 2). Die NMR-Spektren der übrigen Verbindungen zeigen bis zu den erreichten Temperaturen von  $-100^\circ$  keine Veränderungen.

*Danksagung*—Herrn Professor Dr. E. Müller und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir sehr zu Dank verpflichtet.

## LITERATUR

- <sup>1</sup> Untersuchung der innermolekularen Beweglichkeit durch NMR-Spektroskopie, X; IX: H. Kessler, V. Gusowski und M. Hanack, *Tetrahedron Letters* 4665 (1968).
- <sup>2</sup> H. Lankamp, W. Th. Nauta und C. MacLean, *Ibid.* 249 (1968).
- <sup>3</sup> W. Theilacker, H. Schulz, U. Baumgarte, H.-G. Drössler, W. Rohde, F. Thater und H. Uffmann, *Angew. Chem.* 69, 322 (1957).
- <sup>4</sup> M. J. Sabacky, C. S. Johnson, Jr., R. G. Smith, H. S. Gutowsky und J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 2054 (1967); F. A. Carey und H. S. Tremper, *Ibid.* 90, 2578 (1968).
- <sup>5</sup> E. Müller, A. Moosmayer, A. Rieker und K. Scheffler, *Tetrahedron Letters* 3877 (1967).
- <sup>6</sup> H. R. Falle und F. C. Adam, *Canad. J. Chem.* 44, 1387 (1966); F. C. Adam und H. R. Falle, *Ibid.* 44, 1397 (1966).
- <sup>7</sup> C. E. Johnson und F. A. Bovey, *J. Chem. Phys.* 29, 1012 (1958).
- <sup>8</sup> P. Anderson, *Acta Chem. Scand.* 19, 622 (1965).
- <sup>9</sup> Vgl. K. Dimroth, A. Berndt, F. Bär, R. Volland und A. Schweig, *Angew. Chem.* 79, 69 (1967).
- <sup>10</sup> D. G. Kundiger und E. B. W. Ovist, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 2501 (1954).
- <sup>11</sup> E. Müller, R. Mayer, U. Heilmann und K. Scheffler, *Liebigs Ann.* 645, 66 (1961).
- <sup>12</sup> J. H. Cornell, Jr. und M. H. Gollis, *Organic Syntheses* 42, 57 (1962).
- <sup>13</sup> G. H. Stillson, D. W. Sawyer und C. K. Hunt, *J. Am. Chem. Soc.* 67, 303 (1945).
- <sup>14</sup> K. H. Boltze und H. D. Dell, *Liebigs Ann.* 709, 63 (1967).
- <sup>15</sup> S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*. McGraw-Hill, New York (1941).

\* Dabei wurde für **2a**  $k = (1/3\tau) = (\pi\Delta\nu/3\sqrt{2})$  gesetzt und damit auf die Rotation um eine bestimmte  $C_{R1a}-C_a$ -Bindung bezogen. Dies gilt streng nur für eine unabhängige Rotation um jede der drei Achsen.