

Triphenylmethylradikale durch inverse Stevens-Umlagerung

Triphenylmethyl Radicals
by Inverse Stevens Rearrangement

F. BÖLSING* und E. SPANUTH
Institut für organische Chemie
der Techn. Universität Hannover

eingegangen am 28. November 1975)

(Z. Naturforsch. **31b**, 531-532 [1976]; eingegangen am 5. Januar 1976)

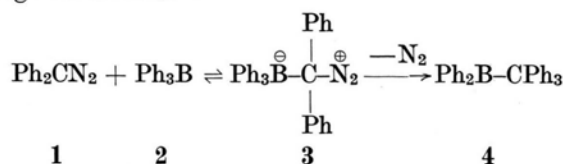
Triphenylborane, Diphenyldiazomethane,
Triphenylmethyl Radical

Diphenyldiazomethane reacts with triphenylborane to yield benzophenazine and benzophenone triphenylmethylhydrazone. The formation of the latter is elucidated by ESR spectroscopic detection of the triphenylmethyl radical. The reaction can be modified to a simple method for the preparation of triphenylmethyl radicals in high yields.

Nach LEFFLER und RAMSEY erhält man Triphenylmethanol und Triphenylmethan neben Phenol und Benzophenonazin, wenn man Diphenyldiazomethan (1) mit Triphenylboran (2) in Äther bei Raumtemperatur umsetzt und das Reaktionsgemisch unter Verwendung von H_2O_2 aufarbeitet¹.

In einem anderen Zusammenhange konnte gezeigt werden, daß sich bei gleicher Aufarbeitung das bislang hier nicht aufgefundene Benzophenon-N-triphenylmethylhydrazon (6) in 45-proz. Ausbeute neben den schon erwähnten Verbindungen isolieren läßt, sofern die Umsetzung unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt wird².

Wenn man den in der Literatur allgemein formulierten Mechanismus für die Reaktion von Diazalkanen mit trivalenten Organoboranen auf die Umsetzung von 1 mit 2 überträgt, so ergibt sich das folgende Schema³:



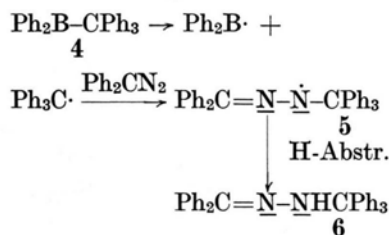
Verbindungen vom Typ 4 konnten bei der Umsetzung von 2 mit *o*-methoxy-substituierten Diphenyldiazomethanen isoliert werden, so daß die Beteiligung dieser Zwischenstufe als gesichert angesehen werden kann².

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. BÖLSING, Institut für organische Chemie der Technischen Universität, Schneiderberg 1 B, D-3000 Hannover.

Im Hinblick auf die typische Reaktivität des 3-Zentren-4-Elektronensystems der Diazomethan-gruppierung erscheint die Bildung des Benzophenonketazins insofern plausibel, als nach dem FE-Modell ein nucleophiler Angriff am zentralen C-Atom in 3 über das endständige N-Atom einer zweiten Diphenyldiazomethanmolekel erfolgen sollte. Diese Annahme wird im übrigen dadurch gestützt, daß die Bildung von Ketazinen aus aliphatischen Diazoverbindungen auf thermischem oder photochemischem Wege bei Abwesenheit von 2 als bimolekulare Reaktion eines Carbens mit dem terminalen N-Atom der Diazomethanmolekel formuliert wird^{4,5}.

Auch im Hydrazon (6) ist die N-N-Gruppierung erhalten; offensichtlich entsteht es ebenfalls in einer Reaktion am endständigen N einer Diazomethanmolekel.

Um weitere experimentelle Hinweise zu erlangen, haben wir auf die bisher übliche hydrolytisch-oxidative Aufarbeitung verzichtet. Bei der ESR-spektroskopischen Untersuchung des Reaktionsgemisches von 1 und 2 in Benzol erhielten wir so das Spektrum eines in hoher Konzentration vorliegenden stabilen Radikals. Die Analyse der HFS ergab, daß es sich um das Triphenylmethyl-Radikal handelt, welches nur durch eine homolytische Spaltung der B-C-Bindung in 4 entstanden sein kann.



Die HFS-Parameter wurden durch Relativmessung gegen das Perylen-Radikalkation im Doppelhohlraumresonator des Gerätes Varian-V4502 zu $g = 2,00267$, $a_{\text{HP}} = 2,746$ G, $a_{\text{HO}} = 2,5$ G und $a_{\text{HM}} = 1,1$ G bestimmt. Das Diphenylbor- oder das ebenfalls denkbare Trityl-iminamino-Radikal (5) konnten im Reaktionsgemisch ESR-spektroskopisch nicht festgestellt werden (vgl. ⁶).

Die Reaktion zum Trityl-Radikal verläuft quantitativ, wenn 2 im Überschuß eingesetzt wird. Nach einer Stunde Reaktionszeit bei Raumtemperatur ist eine maximale Radikalkonzentration von etwa 3% in bezug auf 1 erreicht. Die Anwesenheit der Borverbindung macht sich auf die HFS des Spektrums nicht negativ bemerkbar, man beobachtet lediglich eine langsame Verminderung des Radikalgehaltes. Die Halbwertszeit liegt allerdings bei etwa 25 Stunden, so daß ESR-Messungen bequem durchgeführt werden können.

Abgesehen davon, daß hiermit die Bildung von 6 eine einfache Erklärung findet, ist die Reaktion, wie orientierende Versuche an substituierten Diphenyldiazomethanen und Azibenzil gezeigt haben, von

allgemeiner Anwendbarkeit. Sie eröffnet einen ungewöhnlich einfachen Zugang zur Vermessung von Triphenylmethyl-Radikalen.

Arbeitsvorschrift

Zu 0,1 ml einer etwa 0,02 molaren Lösung von Diphenyldiazomethan in Benzol, die sich in einem ESR-Meßröhrchen von 3 mm Innendurchmesser befindet, gibt man unter Stickstoff etwa 0,3 ml einer 0,2–0,5 molaren benzolischen Triphenylboran-Lösung und schüttelt einmal um.

- ¹ J. E. LEFFLER und B. G. RAMSEY, Proc. Chem. Soc. **1961**, 117.
- ² U. BECK und F. BÖLSING, in Vorbereitung.
- ³ H. STEINBERG und A. L. MCCHOSLEY, in C. BAWN und A. LEDWITH, "Progress in Boron Chemistry" **Bd. I**, Kap. 8, Pergamon Press, London 1964.
- ⁴ H. REIMLINGER, Chem. Ber. **97**, 339, 3503 [1964].
- ⁵ G. GR. OVERBERGER und J. P. ANSELM, J. Org. Chem. **29**, 1188 [1964].
- ⁶ PETER P. GASPAR, CHI-TANG HO und KWANG YUL CHOO, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 7818 [1974].