

Synthesen, ESR- und ENDOR-Untersuchungen hochverdrillter phenylsubstituierter Radikal anionen

Kornelia Grein, Burkhard Kirste und Harry Kurreck*

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin,
Takustr. 3, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 6. Mai 1980

Die Synthese phenylsubstituierter, zum Teil deuterierter Abkömmlinge des Anthracens, des Naphthalins, des Benzo[*b*]triphenylens und des Benzo[*k*]fluoranthens wird beschrieben. Mit Hilfe von ESR-, ENDOR- und TRIPLE-Experimenten werden die Hyperfeinkopplungskonstanten der korrespondierenden Radikal anionen einschließlich ihrer relativen Vorzeichen bestimmt und den jeweiligen Molekülpositionen zugeordnet. Für einige der untersuchten Systeme wird gezeigt, daß in der Spindichteverteilung der Phenylsubstituenten verdrillungsbedingte Abweichungen von der konventionellen Sequenz $|a_{para}^H| \geq |a_{ortho}^H| \gg |a_{meta}^H|$ auftreten, die mit einer Phenylhyperkonjugation gedeutet werden können.

Syntheses, ESR, and ENDOR Studies of Highly Twisted Phenyl Substituted Radical Anions

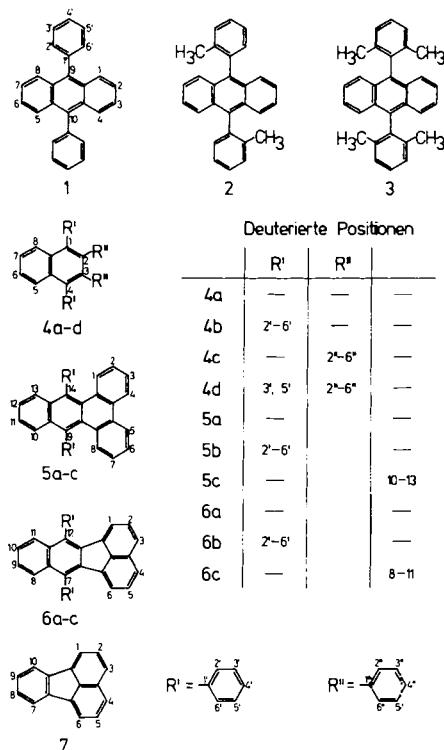
The synthesis of a variety of phenyl substituted and partially deuterated derivatives of anthracene, naphthalene, benzo[*b*]triphenylene, and benzo[*k*]fluoranthene is given. By performing ESR, ENDOR, and TRIPLE experiments the hyperfine coupling constants, including their signs, of the respective radical anions are determined. Regarding the spin distributions within the phenyl substituents it is shown that the conventional sequence of the hyperfine couplings $|a_{para}^H| \geq |a_{ortho}^H| \gg |a_{meta}^H|$ is not always valid. These results are interpreted in terms of a significant π - σ -mixing, i. e. a phenyl hyperconjugation effect.

Hochverdrillte aromatische Kohlenwasserstoffe zeigen oft außergewöhnlich interessante strukturchemische Eigenschaften, die sich vorteilhaft mit magnetischen Resonanzmethoden studieren lassen. ESR-spektroskopische Untersuchungen der radikalischen Abkömmlinge derartiger, oft zentrenreicher Systeme von niederer Symmetrie sind wegen des begrenzten Auflösungsvermögens der Methode allerdings von geringer Aussagekraft. Erst die Erweiterung der konventionellen ESR zum Elektron-Kern-Doppelresonanzexperiment ENDOR macht diese Spektroskopie zu einer wertvollen strukturanalytischen Methode.

Hier wird über die Synthese und ESR- sowie ENDOR-Spektroskopie der Radikal anionen nachstehend formulierter Kohlenwasserstoffe berichtet. Gemeinsames Strukturmerkmal dieser Systeme sind solche Phenylsubstituenten, die durch sterische Interaktionen mit benachbarten Gruppen und/oder *peri*-ständigen Wasserstoffatomen stark verdrillt sind.

Früher konnte gezeigt werden, daß im Gegensatz zu den planaren π -Systemen bei den Radikal anionen aromatischer Kohlenwasserstoffe mit verdrillten Phenylsubstituenten Anomalien sowohl hinsichtlich der *g*-Faktoren als auch bei den Hyperfeinkopp

lungskonstanten auftreten. So ergeben sich signifikante negative Abweichungen der *g*-Faktoren von der Stoneschen Geraden¹⁾, und für die Kopplungskonstanten der Phenylringprotonen wird die konventionelle Reihenfolge $|\alpha_{para}^H| \geq |\alpha_{ortho}^H| \gg |\alpha_{meta}^H|$ nicht eingehalten²⁻⁴⁾. Tatsächlich wird der Betrag der *meta*-Protonenkopplungskonstante bei den Radikalionen von 9,10-Diphenylanthracen (**1**) und 9-Phenylanthracen³⁾ von vergleichbarer Größenordnung wie der der *ortho*- und *para*-Protonenkopplungskonstanten bzw. bei Rubren²⁾ sogar größer als jene. Die genannten Abweichungen lassen sich erklären, wenn man von einem reinen π -Molekülorbital(MO)-Modell abgeht und die Wechselwirkung des einfach besetzten π -MOs mit σ -MOs des Phenylsubstituenten berücksichtigt. In Analogie zur (Methyl-)Hyperkonjugation wurde dieser Effekt als „Phenylhyperkonjugation“ bezeichnet.



Für das Studium der Phenylhyperkonjugation wurden die Verbindungen **2** und **3** in der Annahme gewählt, daß die Einführung von Methylgruppen in die *ortho*-Positionen der Phenylsubstituenten die Wechselwirkung mit den *peri*-ständigen H-Atomen verstärken und folglich zu einer größeren Verdrillung führen würde. Auch für die Verbindungen **4-6** konnte eine starke Verdrillung der Phenylsubstituenten erwartet werden, so daß ihre Untersuchung in diesem Zusammenhang sinnvoll erschien. Neben den ESR- und ENDOR-Messungen wurden Elektron-Kern-Kern-Dreifachresonanzexperimente (TRIPLE) durchgeführt, mit deren Hilfe auch die relativen Vorzeichen der

Hyperfeinkopplungskonstanten zugänglich sind⁵⁾. Schließlich erforderte die eindeutige Zuordnung der Kopplungskonstanten zu den Molekülpositionen die Synthese und Spektroskopie spezifisch deuterierter Verbindungen.

A) Synthese der Verbindungen

Die disubstituierten Anthracene **2** und **3** wurden durch Umsetzung von Anthracchinon mit dem entsprechenden Aryllithium und anschließende Reduktion des erhaltenen Dicarbinols mit Iodwasserstoff in Eisessig hergestellt⁶⁾. Die Verbindungen **4a – d** wurden durch Umsetzung des entsprechenden (teildeuterierten) Tetraphenylcyclopentadienons, erhalten durch Kondensation von Benzil und Dibenzylketon^{7,8)}, mit Dehydrobenzol in Triglyme synthetisiert⁹⁾. Die Verbindungen **5a** und **6a** wurden analog zu **4a** durch Umsetzung von Dehydrobenzol mit 1,3-Diphenyl-2H-cyclopenta[*I*]-phenanthren-2-on (Phencyclon) bzw. 7,9-Diphenyl-8H-cyclopenta[*a*]acenaphthylen-8-on (Acenaphthencyclon) dargestellt, die wiederum durch Kondensation von Dibenzylketon mit 9,10-Phenanthrenchinon bzw. Acenaphthenchinon erhalten wurden. Zur Synthese von **5b** und **6b** wurden mit perdeuteriertem Dibenzylketon hergestellte Cyclone eingesetzt, die Darstellung von **5c** und **6c** erfolgte mit Dehydrobenzol aus diazotierter perdeuterierter Anthranilsäure¹⁰⁾.

Die Deuterierungsgrade der Verbindungen wurden massenspektrometrisch bestimmt. Die Spektren wurden bei verminderter Elektronenenergie (< 30 eV) aufgenommen, um Wasserstoffabspaltungen zu vermeiden. Der auf diese Weise ermittelte Deuterierungsgrad bezieht sich allerdings auf das gesamte Molekül und nicht auf einzelne Molekülpositionen. Dagegen lässt sich den ¹H-ENDOR-Spektren entnehmen, ob die Deuterierung einer Position im Rahmen der Nachweisempfindlichkeit der Methode vollständig (> 90 – 95%) erfolgt ist. Mit dieser Methode ließen sich in einigen Fällen Signale restlicher Protonen mit allerdings stark verminderter Intensität nachweisen (siehe unten), verlässliche quantitative Aussagen sind jedoch nicht möglich.

B) ESR- und ENDOR-Messungen

Aus Symmetriegründen sind für das Radikal anion **3^{·-}** fünf Sätze von Protonenkopplungskonstanten zu erwarten, so daß gemäß der ENDOR-Resonanzbedingung

$$\nu_{\text{ENDOR}} = |\nu_n \pm a_i/2| \quad (1)$$

fünf ENDOR-Linienpaare auftreten sollten. Aus dem Spektrum (Abb. 1, oben) sind allerdings nur vier Linienpaare ersichtlich. Zur Bestimmung der relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten wurde ein allgemeines TRIPLE-Experiment durchgeführt (Abb. 1, Mitte). Hierbei handelt es sich um eine Erweiterung des ENDOR-Experiments, bei dem ein NMR-Übergang zusätzlich eingestrahlt („gepumpt“) wird; aus der Intensitätsänderung der Linien lässt sich eindeutig auf das (relative) Vorzeichen schließen (s. Lit.⁵⁾). Es ergab sich, daß die beiden kleinsten Kopplungen von **3^{·-}** verschiedene Vorzeichen besitzen und daher im TRIPLE-Spektrum unterscheidbar sind (Abb. 1, unten), während die zugehörigen ENDOR-Linien innerhalb der Linienbreite von 100 kHz zusammenfallen. Die Multiplizitäten der Hyperfeinkopplungen ließen sich durch Simulation des hochauflösten ESR-Spektrums (Abb. 2) bestimmen, wodurch auch die Zuordnung zu den Positionen innerhalb der Xylylreste eindeutig gegeben ist

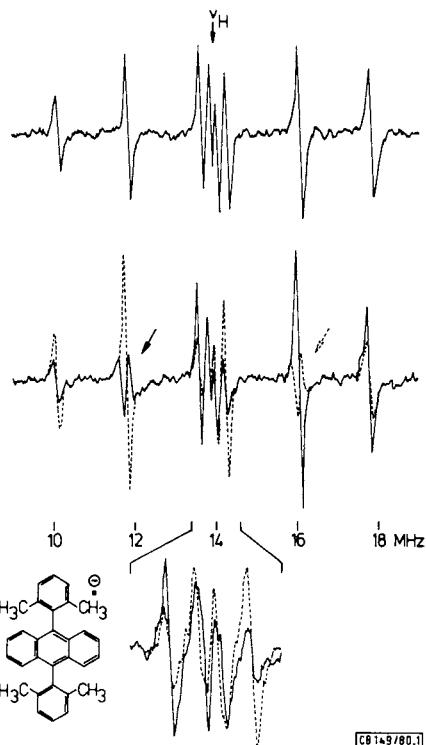


Abb. 1. ENDOR- (oben) und TRIPLE-Spektren (Mitte; unten: vergrößerter Ausschnitt) des Radikal anions $3^{\cdot -}$ (DME/K, 210 K). Die Pfeile in den TRIPLE-Spektren bezeichnen die jeweilige Pumpfrequenz

(Tab. 1). Das Vorzeichen der Protonenkopplungskonstanten des Anthracengrundkörpers ist negativ (vgl. Lit.³⁾), folglich ist die Kopplungskonstante der *para*-Protonen in den Xylylresten ebenfalls negativ, während den *ortho*-Methyl- sowie den *meta*-Protonenkopplungskonstanten ein positives Vorzeichen zukommt.

Im ENDOR-Spektrum des Radikal anions $2^{\cdot -}$ sind vier der möglichen sieben Linienpaare aufgelöst. Ein Auflösungsgewinn ergab sich wiederum durch ein TRIPLE-Experiment. Dem TRIPLE-Spektrum ließ sich die kleinste Kopplungskonstante (80 kHz) zusätzlich entnehmen, und aus der Änderung der Signalform des Linienpaares für $|\alpha| \approx 0.6$ MHz konnte geschlossen werden, daß es sich um die Überlagerung der Signale zu drei Kopplungen mit unterschiedlichen Vorzeichen handelt. Die Richtigkeit dieser Interpretation konnte durch die Simulation des hochaufgelösten ESR-Spektrums bestätigt werden (Abb. 3). Die kleinste (positive) Kopplungskonstante muß aufgrund der Multiplizität den *ortho*-Methylprotonen zugeordnet werden. Die verbleibenden beiden positiven Kopplungen sind den inäquivalenten *meta*-Positionen zuzuordnen, wobei die Zuordnung zu den Positionen 3' oder 5' ungeklärt bleibt. Die Zuordnung der beiden negativen Kopplungen zur *ortho*- bzw. *para*-Position erfolgte anhand der Ergebnisse für $1^{\cdot -}$ und $3^{\cdot -}$ (Tab. 1).

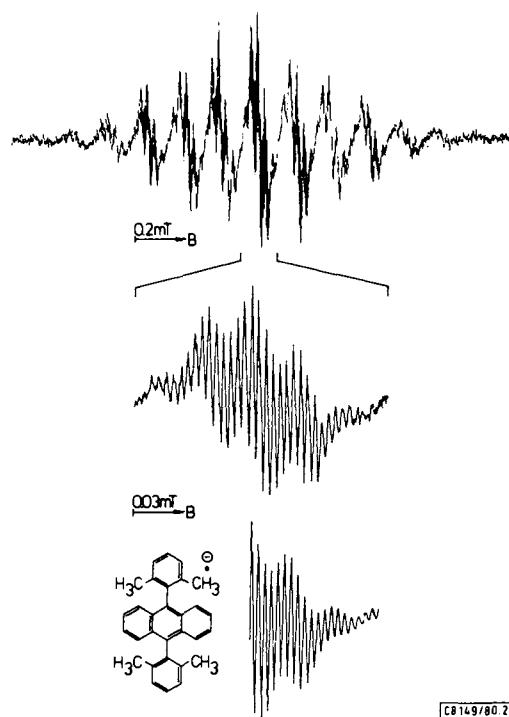


Abb. 2. Oben: ESR-Spektrum des Radikal anions $3^{\cdot-}$ (DME/K, 220 K), Mitte: Ausschnitt des hochauflösten Spektrums (Linienbreite 0.025 mT), unten: Computer-Simulation

Tab. 1. Kopplungskonstanten a^H (MHz) der Radikal anionen $1^{\cdot-}$ – $3^{\cdot-}$ a)

Positionen	$1^{\cdot-}$ c)	$2^{\cdot-}$	$3^{\cdot-}$
1,4,5,8	–7.29	–7.56	–7.70
2,3,6,7	–4.08	–4.20	–4.24
2',6' b)	–0.86	+0.08 ^{d)} , –0.63	+0.10 ^{d)}
3',5' b)	+0.65	+0.56, +0.63	+0.64
4' b)	–0.65	–0.32	–0.21

a) DME/K, 210 K; experimenteller Fehler ± 10 kHz. – b) Diese Positionsangaben gelten für die beiden äquivalenten Phenylreste. – c) Werte aus Lit.³⁾. – d) Kopplungskonstanten der Methylprotonen.

Für das Radikal anion $4a^{\cdot-}$ sind aus Symmetriegründen acht Sätze von Protonenkopplungskonstanten zu erwarten, sofern nicht aufgrund einer gehinderten Rotation der Phenylreste zusätzlich Inäquivalenzen der jeweiligen *ortho*- bzw. *meta*-Positionen auftreten. Das hochauflöste ENDOR-Spektrum dieser Verbindung zeigt sieben Linienpaare (Abb. 4). Mit Hilfe der ENDOR-Spektren der teildeuterierten Radikal anionen $4b^{\cdot-}$ und $4c^{\cdot-}$, die in Übereinstimmung mit der Erwartung jeweils fünf Paare von 1H -ENDOR-Linien aufweisen, lassen sich alle acht Kopplungskonstanten er-

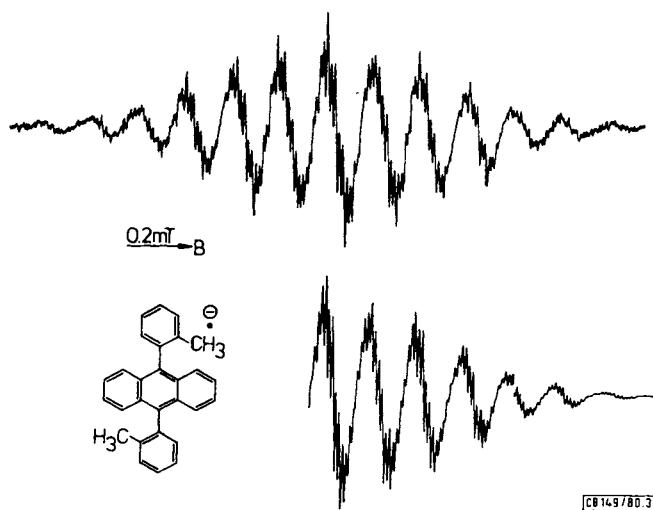


Abb. 3. Experimentelles (oben) und computer-simulierte (unten) ESR-Spektrum des Radikal anions $2^{\bullet}\ominus$ (DME/K, 220 K)

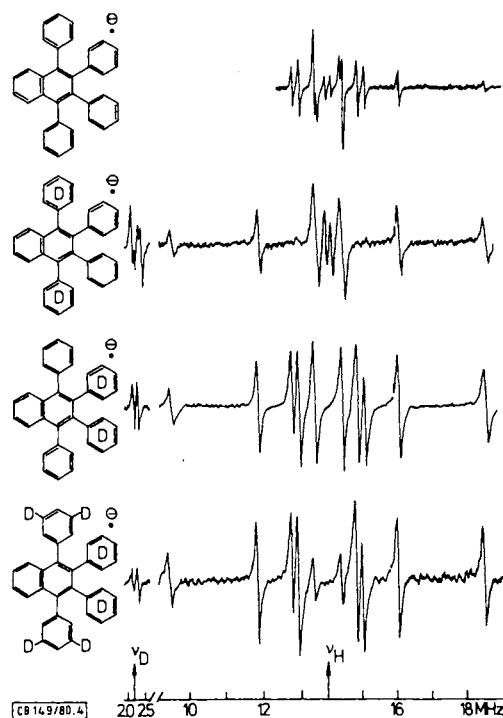


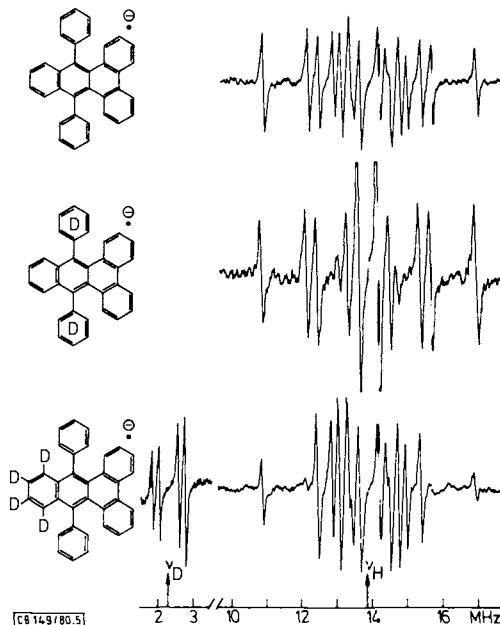
Abb. 4. ^1H - und ^2H -ENDOR-Spektren der Radikal anionen $4\text{a}^{\bullet}\ominus - 4\text{d}^{\bullet}\ominus$ (DME/K, 210 K)

Tab. 2. Experimentelle und berechnete Kopplungskonstanten des Radikal anions $4a^{\bullet-}$ (MHz)

Positionen	$\alpha_{\text{exp}}^{\text{H} \text{ b)}$	$\alpha_{\text{ber}}^{\text{H} \text{ c)}$
5,8	-9.05	-9.31
6,7	-4.07	-2.17
2',6' a)	-1.69	-1.58
3',5' a)	+0.80	+0.51
4' a)	-2.09	-2.22
2'',6'' a)	-0.68	-0.64
3'',5'' a)	+0.15	+0.25
4'' a)	-0.83	-0.99

a) Diese Positionsangaben gelten für zwei äquivalente Phenylreste, siehe Formelschema. – b) DME/K, 210 K; ENDOR-Daten, experimenteller Fehler ± 10 kHz. – c) HMO/McLachlan-Rechnung mit $\lambda = 1.2$, $Q = -64.5$ MHz und Verdrillungswinkel $\Theta' = 58^\circ$ und $\Theta'' = 48^\circ$.

mitteln und den betreffenden Phenylringen bzw. dem Naphthalingerundkörper zuordnen (Tab. 2). Die relativen Vorzeichen wurden durch ein TRIPLE-Experiment bestimmt. Durch die Deuterierung der *meta*-Positionen der Phenylsubstituenten in 1,4-Stellung konnte gezeigt werden, daß die positiven Kopplungskonstanten den *meta*-Protonen zuzuordnen sind. Durch Simulation des ESR-Spektrums der Verbindung $4d^{\bullet-}$ ließ sich auch die Zuordnung der Kopplungskonstanten zu den *ortho*- und *para*-Positionen dieser Phenylreste verifizieren. Ein Analogschlüß kann für die übrigen Phenylsubstituenten gezogen werden. Bei den Verbindungen $4b^{\bullet-}$ – $d^{\bullet-}$ konnten ^2H -ENDOR-Linien nachgewiesen werden, deren vollständige Auflösung jedoch nicht gelang.

Abb. 5. ENDOR-Spektren der Radikal anionen $5a^{\bullet-}$ – $5c^{\bullet-}$ (DME/K, 210 K)

Tab. 3. Experimentelle und berechnete Kopplungskonstanten des Radikalanions $5\mathbf{a}^{\cdot\ominus}$ (MHz)

Positionen	$a_{\text{exp}}^{\text{H}, \text{b)}$	$a_{\text{ber}, \text{c)}$
1,8	+ 0.53 ^{d)}	+ 0.40
2,7	- 2.92 ^{d)}	- 1.25
3,6	- 1.19 ^{d)}	- 0.97
4,5	- 0.57 ^{d)}	+ 0.09
10,13	- 6.03	- 7.25
11,12	- 3.51	- 1.99
2',6' ^{a)}	- 1.67	- 1.66
3',5' ^{a)}	+ 0.98	+ 0.55
4' ^{a)}	- 2.09	- 2.08

^{a-c)} Vgl. Fußnoten zu Tab. 2. Die Rechnung basiert auf einem Verdrillungswinkel von $\Theta' = 55^\circ$.

^{d)} Die Zuordnung dieser Werte zu den Molekülpositionen ist experimentell nicht abgesichert.

Aus den ENDOR- und TRIPLE-Spektren des Radikalanions $5\mathbf{a}^{\cdot\ominus}$ lassen sich die erwarteten neun Kopplungskonstanten entnehmen (Abb. 5, Tab. 3). Die Zuordnung der Kopplungskonstanten zu den Protonen in den Positionen 10–13 bzw. zu den Phenylresten erfolgte durch die Untersuchung der teildeuterierten Verbindungen $5\mathbf{b}^{\cdot\ominus}$ und $5\mathbf{c}^{\cdot\ominus}$. Im Falle von $5\mathbf{c}^{\cdot\ominus}$ war dies auch aufgrund des ^2H -ENDOR-Spektrums möglich. (Infolge der nicht ganz vollständigen Deuterierung sind im ^1H -ENDOR-Spektrum Signale geringer Intensität von restlichen Protonen zu erkennen.) Die Zuordnung zu den einzelnen Positionen basiert auf den Vorzeichen sowie der Analogie zu Verbindung $4\mathbf{a}^{\cdot\ominus}$, im Falle der Positionen 1–8 auf einer McLachlan-Rechnung.

Das ENDOR-Spektrum der Verbindung $6\mathbf{a}^{\cdot\ominus}$ (Abb. 6) weist vier Linienpaare auf, die auch im Spektrum der Verbindung mit deuterierten Phenylringen $6\mathbf{b}^{\cdot\ominus}$ auftreten. Das ESR-Spektrum von $6\mathbf{a}^{\cdot\ominus}$ läßt sich ohne weiteres interpretieren, jeder der vier Kopplungskonstanten sind zwei Protonen zuzuordnen. Aus den ESR- und ENDOR-Spektren folgt, daß die Protonenkopplungskonstanten der Phenylreste sehr klein sind ($|a| \leq 0.1$ MHz). Die Untersuchung der teildeuterierten Verbindung $6\mathbf{c}^{\cdot\ominus}$ zeigte, daß die Kopplungskonstante von - 1.9 MHz den Positionen 9, 10 (oder 8, 11) zuzuordnen ist. Im übrigen erfolgte die Zuordnung der Kopplungskonstanten zu den Molekülpositionen unter Berücksichtigung der ermittelten Vorzeichen aufgrund einer McLachlan-Rechnung sowie durch Vergleich mit Fluoranthen ($7^{\cdot\ominus}$)¹¹⁾ (Tab. 4).

Tab. 4. Kopplungskonstanten der Radikalanionen $6\mathbf{a}^{\cdot\ominus}$ und $7^{\cdot\ominus}$ (MHz)

Positionen	$6\mathbf{a}^{\cdot\ominus}$		$7^{\cdot\ominus}$	
	$a_{\text{exp}}^{\text{H}, \text{b)}$	$a_{\text{ber}, \text{c)}$	Positionen	$a_{\text{exp}}^{\text{H}, \text{b)}$
1,6	- 10.71	- 10.04	1,6	- 10.99
2,5	+ 0.33	+ 1.71	2,5	+ 0.42
3,4	- 14.18	- 15.18	3,4	- 14.65
8,11	< 0.1	+ 0.17	7,10	- 0.24
9,10	- 1.88	- 0.60	8,9	- 3.41
2'–6' ^{a)}	$\leq 0.1 $	$\leq 0.3 $		

^{a-c)} Vgl. Fußnoten zu Tab. 2. Für die Rechnung wurde ein Verdrillungswinkel von $\Theta' = 40^\circ$ angenommen.

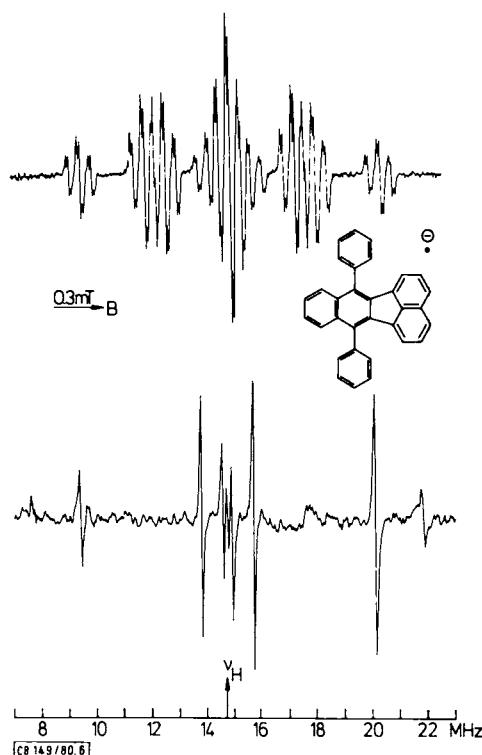


Abb. 6. ESR- (oben) und ENDOR-Spektrum des Radikal anions $6a^{\bullet-}$ (DME/K, 240 K bzw. 210 K)

C) Diskussion der Meßergebnisse

Im folgenden soll diskutiert werden, welche Mechanismen für den Spindichtetransfer in die verdrillten Phenylsubstituenten der untersuchten Radikal anionen verantwortlich sind. Von besonderem Interesse ist dabei die Abhängigkeit der Ringprotonenkopplungen vom Verdrillungswinkel Θ zwischen den Ebenen des Grundgerüsts und der Phenylsubstituenten. In einem reinen π -MO-Modell, z. B. aufgrund von HMO/McLachlan-Rechnungen¹²⁾, ergibt sich für einen Phenylsubstituenten an einem Zentrum mit positiver π -Spinpopulation die Reihenfolge $|a_{para}^H| > |a_{ortho}^H| \gg |a_{meta}^H|$, wobei die *ortho*- und *para*-Protonenkopplungskonstanten ein negatives, die *meta*-Protonenkopplungskonstante hingegen ein positives Vorzeichen besitzen. Gemäß der McConnell-Beziehung

$$a^H = Q \rho_\pi \quad (2)$$

mit $Q \approx -2.3$ mT sind die Protonenkopplungskonstanten proportional zur π -Spinpopulation ρ_π am benachbarten C-Atom¹³⁾. Die Beträge sämtlicher Kopplungskonstanten des Phenylsubstituenten sollten mit zunehmendem Verdrillungswinkel Θ annähernd proportional zu $\cos^2 \Theta$ abnehmen. Im Gegensatz hierzu sagt das Phenylhyperkonjugationsmodell voraus, daß die *meta*-Protonenkopplungskonstante durch

direkte Delokalisation von positiver Spindichte aus dem π -System des Grundgerüsts in das 1s-Wasserstofforbital des *meta*-Protons vergrößert werden sollte, und zwar proportional zu $\sin^2 \Theta^{14}$. Aus Symmetriegründen kann die *para*-Protonenkopplungskonstante durch diesen π - σ -Delokalisationsmechanismus nicht beeinflußt werden, auch die *ortho*-Kopplungen sollten nicht verändert werden. Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangt man mit INDO-all-Valenzelektronenrechnungen¹⁵; allerdings sagen diese Rechnungen dem Betrag nach wesentlich größere *ortho*-Kopplungskonstanten voraus³.

In der Reihe Diphenylanthracen (1), Ditolylanthracen (2) und Difylylanthracen (3) ist durch die sukzessive Einführung der Methylgruppen eine Zunahme des Verdrillungswinkels zu erwarten. Diese Erwartung wird durch die Meßergebnisse an den Radikalanionen bestätigt (Tab. 1). Betrachtet man die Beträge der Kopplungskonstanten des Grundgerüsts (Positionen 1 und 2), so findet man eine stetige Zunahme in der Reihenfolge $1^\ominus - 3^\ominus$. In der Tat werden im Falle von 3^\ominus fast die Werte des unsubstituierten Anthracen-Radikalanions erreicht ($a_1^H = -7.71$ MHz, $a_2^H = -4.26$ MHz, $a_9^H = -14.97$ MHz; K/DME, 200 K). Hieraus ist zu schließen, daß die beiden Xylylreste nahezu senkrecht zum Grundgerüst stehen und folglich kaum noch π -Spindichte in die Substituenten abfließt. In Übereinstimmung damit findet man in der genannten Reihenfolge eine im Betrag starke Abnahme der *para*-Protonenkopplungskonstanten. Hingegen ergibt sich ein völlig anderes Bild, wenn man die *meta*-Protonenkopplungskonstanten betrachtet. Man findet hier nahezu die gleichen Werte für die drei Radikalanionen, d. h. die *meta*-Protonenkopplungskonstante hängt in stark verdrillten Systemen nicht mehr vom Verdrillungswinkel ab. Offenbar kompensieren sich die beiden Effekte der mit zunehmender Verdrillung verminderten π -Spindichtedelokalisation und der entsprechend verstärkten π - σ -Delokalisation. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit INDO-Rechnungen³. Bemerkenswert ist noch das Ergebnis, daß die Kopplungskonstanten der *ortho*-ständigen Methylgruppen in 2^\ominus und 3^\ominus sehr klein sind. Im allgemeinen findet man für frei rotierende Methylgruppen (β -Protonen) Kopplungskonstanten, deren Betrag etwa gleich ist wie für ein Proton (α -Proton) anstelle der Methylgruppe¹⁶. Im Falle von 2^\ominus ist dagegen die Kopplungskonstante der Methylgruppe dem Betrag nach wesentlich kleiner als die des *ortho*-Protons und auch kleiner als die des *para*-Protons; möglicherweise ist hierfür eine direkte Wechselwirkung mit dem π -System des Grundgerüsts durch den Raum verantwortlich.

Für das Radikalanion des 1,2,3,4-Tetraphenylnaphthalins (4a) findet man für die Protonenkopplungskonstanten der Phenylringe sowohl in 1,4-Position als auch in 2,3-Position die konventionelle Reihenfolge, d. h., die *meta*-Protonenkopplungskonstanten besitzen die im Betrag kleinsten Werte (Tab. 2). Demnach liefert hier der Phenylhyperkonjugationsmechanismus keinen dominierenden Beitrag, vermutlich weil die Verdrillungswinkel nicht groß genug sind. Allerdings zeigt eine genauere Betrachtung der Kopplungskonstanten, daß der Betrag des Verhältnisses von *meta*- zu *para*-Kopplung für die Phenylreste in 1,4-Position etwa doppelt so groß ist wie für die in 2,3-Position (0.38 bzw. 0.18), was auf einen merklichen Anteil des π - σ -Delokalisationsmechanismus im ersten Fall deutet. Um die Verdrillungswinkel abschätzen zu können, wurden HMO/McLachlan-Rechnungen für verschiedene Winkel durchgeführt. Die beste Übereinstimmung mit dem Experiment ergab sich dabei für Verdrillungswinkel der Phenylreste von etwa 60° (1,4-Position) bzw. 50° (2,3-Position; siehe

Tab. 2). Diese Werte erscheinen aufgrund des oben Gesagten plausibel und sind deutlich höher, als für die monosubstituierten Verbindungen 1- bzw. 2-Phenylnaphthalin abgeschätzt wurde (20 bis 30°)¹⁷⁾. Die Verhältnisse bezüglich der Phenylringkopplungen von **5a**·[⊖] liegen sehr ähnlich wie für die entsprechenden Phenylreste von **4a**·[⊖]. Die beste Übereinstimmung mit einer HMO/McLachlan-Rechnung ergab sich unter der Annahme eines Verdrillungswinkels von etwa 55° (Tab. 3).

Im Falle des Radikalaniions **6a**·[⊖] war die Frage von Interesse, ob es eher als ein Naphthalin- oder als ein Fluoranthenderivat zu beschreiben wäre. Sowohl das Experiment als auch die HMO/McLachlan-Rechnung beantworten diese Frage eindeutig im letzteren Sinn (Tab. 4). Hieraus folgt allerdings, daß die π -Spinpopulationen in den Positionen 7 und 12 und damit auch die Protonenkopplungen der Phenylreste sehr klein sind. Eine Aussage über den Spindichtetransfer in die Phenylringe ist dementsprechend hier nicht möglich. An dieser Stelle sei noch eine Bemerkung über die Nützlichkeit der Vorzeichenbestimmung von Kopplungskonstanten zur Überprüfung quantenmechanischer Modellrechnungen angebracht. Wir haben die relativen Vorzeichen sowohl für **6a**·[⊖] als auch für Fluoranthen (7·[⊖]) mit Hilfe der TRIPLE-Methode bestimmt (Tab. 4). MO-Berechnungen am Fluoranthen-Radikalaniion wurden sowohl nach dem HMO/McLachlan- bzw. Amos-Snyder-Verfahren (siehe z. B. Lit.¹¹⁾) als auch mit der INDO-Methode¹⁸⁾ durchgeführt. In beiden Fällen ließen sich die drei dem Betrag nach größten Kopplungen gut mit den experimentellen Daten korrelieren, allerdings wurde bei der INDO-Rechnung die drittgrößte Kopplung unter der Annahme eines positiven Vorzeichens der Position 2 zugeordnet. Aufgrund unserer TRIPLE-Messungen besitzt diese Kopplung jedoch ein negatives Vorzeichen und die Zuordnung in Lit.¹⁸⁾ ist dementsprechend falsch. Die Unterlegenheit der INDO-Methode im Vergleich zu HMO/McLachlan-Verfahren bei der Berechnung planarer π -Radikale hat sich auch in anderen Fällen gezeigt¹⁹⁾.

H. K. dankt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Apparat nach Tottoli (Fa. Büchi). – ESR: Bruker ER 220 D mit Temperiereinrichtung B-VT 1000, verwendete Feldmodulation 12.5 kHz. – ENDOR: AEG 20 XT bzw. Bruker ER 220 D mit in diesem Laboratorium aufgebautem ENDOR-Zusatz²⁰⁾. – MS: CH 5-DF Varian-MAT.

Die Radikalanionen wurden nach Standardverfahren²¹⁾ durch Reduktion mit Kalium in gereinigtem Dimethoxyethan (DME) erzeugt, die Probengefäße wurden nach sorgfältigem Entgasen des Lösungsmittels durch wiederholtes Einfrieren und Auftauen an einem Hochvakuumpumpenstand abgeschmolzen.

9,10-Bis(2,6-dimethylphenyl)anthracen (3): Ausgehend von 15 g (0.081 mol) 2-Brom-1,3-dimethylbenzol, 1.25 g (0.18 mol) Lithium und 5.0 g (0.024 mol) Anthrachinon in insgesamt 100 ml wasserfreiem Ether wurden 7.0 g (69.4%) 9,10-Dihydroxy-9,10-bis(2,6-dimethylphenyl)-9,10-dihydroanthracen erhalten. Daraus wurden nach Erhitzen mit 8 ml 67proz. HI-Lösung in 40 ml Eisessig 5.9 g (92.1%) **3** erhalten, Schmp. 295–297 °C.

$C_{30}H_{26}$ (386.5) Ber. C 93.22 H 6.78 Gef. C 93.30 H 6.79

Tab. 5. Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysenwerte bzw. Deuterierungsgrade der dargestellten Verbindungen 4 - 6

Verbindung	Schmp. [°C]	Ausb. [%]	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse/ Deuterierungsgrad
1,2,3,4-Tetraphenylnaphthalin ⁹	4a 198 - 200	62	C ₃₄ H ₂₄ (430.6)	-
2,3-Diphenyl-1,4-bis([D ₃]phenyl)-naphthalin	4b 198 - 199	52		2.2% D ₈ , 16.4% D ₉ , 81.4% D ₁₀
1,4-Diphenyl-2,3-bis([D ₃]phenyl)-naphthalin	4c 199 - 200	55		6.3% D ₉ , 93.7% D ₁₀
1,4-Bis([3,5-D ₂]phenyl)-2,3-bis([D ₃]phenyl)naphthalin	4d 197 - 198	54		3.4% D ₁₁ , 15.7% D ₁₂ , 39.7% D ₁₃ , 41.2% D ₁₄
9,14-Diphenylbenzo[b]triphenyl	5a 282 - 283	64	C ₃₄ H ₂₂ (430.6)	Ber. C 94.85 H 5.15 Gef. C 94.72 H 5.03
9,14-Bis([D ₃]phenyl)benzo[b]-triphenyl	5b 279 - 281	68		2.5% D ₇ , 10.3% D ₈ , 29.7% D ₉ , 57.5% D ₁₀
9,14-Diphenyl-[10,11,12,13-D ₄]-benzo[b]triphenyl	5c 285	69		9.9% D ₂ , 48.8% D ₃ , 41.3% D ₄
7,12-Diphenylbenzo[k]-fluoranthen ²⁵⁾	6a 271	63	C ₃₂ H ₂₀ (404.5)	Ber. C 95.02 H 4.98 Gef. C 94.72 H 5.03
7,12-Bis([D ₃]phenyl)benzo[k]-fluoranthen	6b 268 - 269	81		36.1% D ₉ , 63.9% D ₁₀
7,12-Diphenyl-[8,9,10,11-D ₄]-benzo[k]fluoranthen	6c 270 - 271	62		9.8% D ₂ , 50.9% D ₃ , 39.3% D ₄

Die Verbindungen **4** – **6** wurden durch Umsetzung des entsprechenden (teildeuterierten) substituierten Cyclopentadienons mit Diphenyliodonium-*o*-carboxylat bzw. diazotierter 2-Amino-[3,4,5,6-D₄]benzoësäure¹⁰⁾ nach Literaturverfahren⁹⁾ erhalten, s. Tab. 5. Die Synthese der deuterierten Ausgangsverbindungen von **4b** und **4c** ist bekannt⁸⁾, die deuterierten Cyclone *1,3-Bis([D₅]phenyl)-2H-cyclopenta[*l*]phenanthren-2-on* und *7,9-Bis([D₅]phenyl)-8H-cyclopenta[*l*]acenaphthylene-8-on* zur Darstellung von **5b** bzw. **6b** wurden auf analoge Weise aus [D₁₀]Dibenzylketon und 9,10-Phenanthrenchinon bzw. Acenaphthenechinon erhalten.

2,5-Bis([3,5-D₂]phenyl)-3,4-bis([D₅]phenyl)-2,4-cyclopentadien-1-on: Aus 4-Amino-[3,5-D₂]-toluol, hergestellt durch sechsmaliges Kochen seines Hydrochlorids in jeweils frischem D₂O²²⁾, wurde durch Diazotierung und Reduktion mit hypophosphoriger Säure [3,5-D₂]Toluol erhalten²³⁾. Dieses wurde zum Benzylbromid bromiert, mit Natriumcyanid zum Benzylcyanid umgesetzt und daraus durch Hydrolyse [3,5-D₂]Phenyllessigsäure gewonnen. Diese wurde mit Calciumhydroxid in ihr Calciumsalz übergeführt, aus dem durch Destillation das entsprechende Dibenzylketon erhalten wurde²⁴⁾. Die Kondensation zum [D₁₄]Tetraphenylcyclopentadienon wurde mit [D₁₀]Benzil durchgeführt⁷⁾.

- ¹⁾ K. Möbius und M. Plato, Z. Naturforsch., Teil A **24**, 1078 (1969); R. Biehl, M. Plato und K. Möbius, Mol. Phys. **35**, 985 (1978).
- ²⁾ R. Biehl, K.-P. Dinse, K. Möbius, M. Plato, H. Kurreck und U. Mennenga, Tetrahedron **29**, 363 (1973).
- ³⁾ R. Biehl, K. Hinrichs, H. Kurreck, W. Lubitz, U. Mennenga und K. Roth, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4278 (1977).
- ⁴⁾ P. Devolder und P. Goudmand, Chem. Phys. **35**, 307 (1978).
- ⁵⁾ K. Möbius und R. Biehl, Multiple Electron Resonance Spectroscopy, S. 475, herausgegeben von M. M. Dorio und J. H. Freed, Plenum Press, New York 1979.
- ⁶⁾ A. Willemart, Bull. Soc. Chim. Fr. **9**, 83 (1942).
- ⁷⁾ W. Dillthey und F. Quint, J. Prakt. Chem. **128**, 139 (1930); L. F. Fieser, Organic Experiments, 2. Aufl., S. 295, Raytheon Education Company, Lexington 1968.
- ⁸⁾ K. Hinrichs, H. Kurreck und W. Niemeier, Tetrahedron **30**, 315 (1974).
- ⁹⁾ L. F. Fieser, Organic Experiments, 2. Aufl., S. 303, Raytheon Education Company, Lexington 1968.
- ¹⁰⁾ R. A. Russell und R. N. Warrener, J. Labelled Compd. Radiopharm. **14**, 239 (1978).
- ¹¹⁾ K. Möbius und M. Plato, Z. Naturforsch., Teil A **22**, 929 (1967).
- ¹²⁾ A. D. McLachlan, Mol. Phys. **3**, 233 (1960).
- ¹³⁾ H. M. McConnell, J. Chem. Phys. **24**, 764 (1956).
- ¹⁴⁾ R. Biehl, Dissertation, Freie Univ. Berlin 1974.
- ¹⁵⁾ J. A. Pople und D. L. Beveridge, J. Chem. Phys. **49**, 4725 (1968).
- ¹⁶⁾ A. D. McLachlan, Mol. Phys. **1**, 233 (1958); A. Berndt, Tetrahedron **25**, 37 (1969).
- ¹⁷⁾ K.-P. Dinse, R. Biehl, K. Möbius und M. Plato, J. Magn. Reson. **6**, 444 (1972); C. von Borczyskowski und K. Möbius, Chem. Phys. **12**, 281 (1976).
- ¹⁸⁾ J. A. Pople, D. L. Beveridge und P. A. Dobosh, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4201 (1968).
- ¹⁹⁾ W. Broser, H. Kurreck, S. Oestreich-Janzen, G. Schlömp, H.-J. Fey und B. Kirste, Tetrahedron **35**, 1159 (1979); W. Broser, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ²⁰⁾ H. J. Fey, H. Kurreck und W. Lubitz, Tetrahedron **35**, 905 (1979).
- ²¹⁾ D. E. Paul, D. Lipkin und S. I. Weissman, J. Am. Chem. Soc. **78**, 116 (1956).
- ²²⁾ A. P. Best und Ch. L. Wilson, J. Chem. Soc. **1946**, 239.
- ²³⁾ N. Kornblum, Org. React. **2**, 262 (1944).
- ²⁴⁾ H. Apitzsch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 1428 (1904).
- ²⁵⁾ A. J. Bhattacharjee und S. N. Mandal, Curr. Sci. **41**, 217 (1972) [Chem. Abstr. **77**, 19424 c (1972)].

[149/80]