

## Synthesen, ESR- und ENDOR-Untersuchungen hochverdrillter phenylsubstituierter Radikalanionen

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 Radikalanionen 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

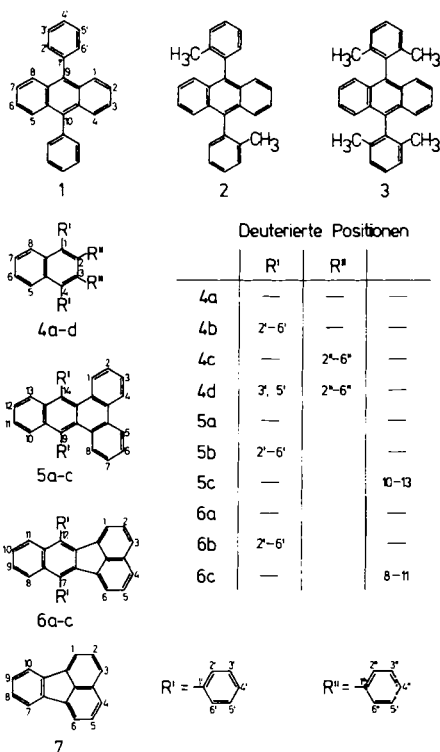
The synthesis of a variety of phenyl substituted and partially deuterated derivatives of anthracene, naphthalene, benzo[*b*]triphenylene, and benzo[*k*]fluoranthene is given. By performing ESR, ENDOR, and TRIPLE experiments the hyperfine coupling constants, including their signs, of the respective radical 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  $\pi$ - $\sigma$ -mixing, i. e. a phenyl hyperconjugation effect.

Hochverdrillte aromatische Kohlenwasserstoffe zeigen oft außergewöhnlich interessante strukturelle Eigenschaften, die sich vorteilhaft mit magnetischen Resonanzmethoden studieren lassen. ESR-spektroskopische Untersuchungen der radikalischen Abkömmlinge derartiger, oft zentrenreicher Systeme von niedriger 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 Radikalanionen 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  $\pi$ -Systemen bei den Radikalanionen 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 Geraden<sup>1)</sup>, und für die Kopplungskonstanten der Phenylringprotonen wird die konventionelle Reihenfolge  $|a_{para}^H| \geq |a_{ortho}^H| \gg |a_{meta}^H|$  nicht eingehalten<sup>2-4)</sup>. Tatsächlich wird der Betrag der *meta*-Protonenkopplungskonstante bei den Radikalanionen von 9,10-Diphenylanthracen (1) und 9-Phenylanthracen<sup>3)</sup> von vergleichbarer Größenordnung wie der der *ortho*- und *para*-Protonenkopplungskonstanten bzw. bei Rubren<sup>2)</sup> sogar größer als jene. Die genannten Abweichungen lassen sich erklären, wenn man von einem reinen  $\pi$ -Molekülorbital(MO)-Modell abgeht und die Wechselwirkung des einfach besetzten  $\pi$ -MOs mit  $\sigma$ -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 sind<sup>5)</sup>. 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 Anthrachinon mit dem entsprechenden Aryllithium und anschließende Reduktion des erhaltenen Dicarbinols mit Iodwasserstoff in Eisessig hergestellt<sup>6)</sup>. Die Verbindungen **4a** – **d** wurden durch Umsetzung des entsprechenden (teildeutierten) Tetraphenylcyclopentadienons, erhalten durch Kondensation von Benzil und Dibenzylketon<sup>7,8)</sup>, mit Dehydrobenzol in Triglyme synthetisiert<sup>9)</sup>. Die Verbindungen **5a** und **6a** wurden analog zu **4a** durch Umsetzung von Dehydrobenzol mit 1,3-Diphenyl-2*H*-cyclopenta[*f*]-phenanthren-2-on (Phencyclon) bzw. 7,9-Diphenyl-8*H*-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 Anthranilsäure<sup>10)</sup>.

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 <sup>1</sup>H-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 Radikalanion **3**<sup>•−</sup> 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.<sup>5)</sup>). Es ergab sich, daß die beiden kleinsten Kopplungen von **3**<sup>•−</sup> 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 hochaufgelösten ESR-Spektrums (Abb. 2) bestimmen, wodurch auch die Zuordnung zu den Positionen innerhalb der Xylylreste eindeutig gegeben ist

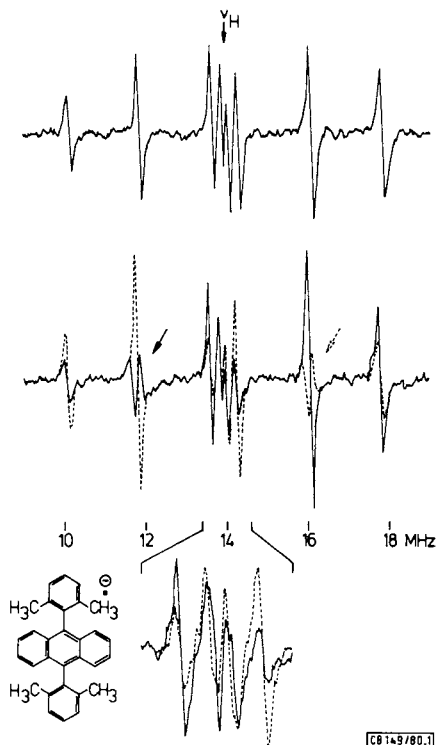
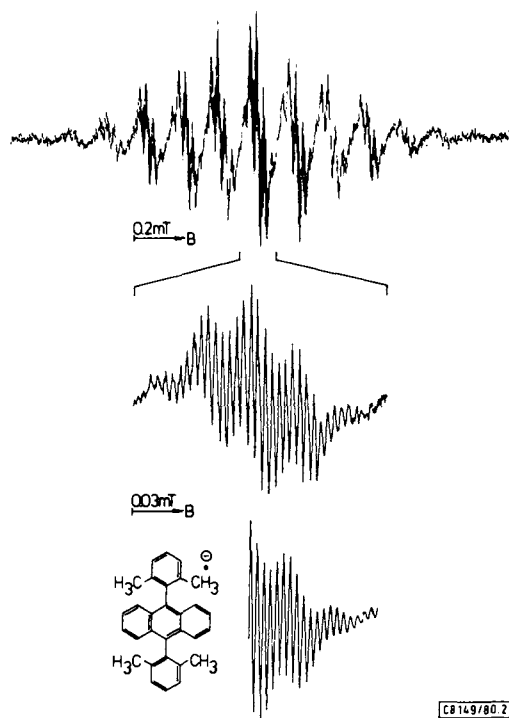


Abb. 1. ENDOR- (oben) und TRIPLE-Spektren (Mitte; unten: vergrößerter Ausschnitt) des Radikalanions  $3^{\bullet-}$  (DME/K, 210 K). Die Pfeile in den TRIPLE-Spektren bezeichnen die jeweilige Pumpfrequenz

(Tab. 1). Das Vorzeichen der Protonenkopplungskonstanten des Anthracengrundkörpers ist negativ (vgl. Lit.<sup>3)</sup>), 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 Radikalanions  $2^{\bullet-}$  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 Signalforn des Linienpaares für  $|a| \approx 0.6$  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  $1^{\bullet-}$  und  $3^{\bullet-}$  (Tab. 1).



CB149/80.2

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

Tab. 1. Kopplungskonstanten  $a^{\text{H}}$  (MHz) der Radikalanionen  $1^{\bullet-}$  –  $3^{\bullet-}$  a)

Positionen	$1^{\bullet-}$ c)	$2^{\bullet-}$	$3^{\bullet-}$
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  $\pm 10$  kHz. – b) Diese Positionsangaben gelten für die beiden äquivalenten Phenylreste. – c) Werte aus Lit.<sup>3)</sup>. – d) Kopplungskonstanten der Methylprotonen.

Für das Radikalanion  $4a^{\bullet-}$  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 hochaufgelöste ENDOR-Spektrum dieser Verbindung zeigt sieben Linienpaare (Abb. 4). Mit Hilfe der ENDOR-Spektren der teildeutierten Radikalanionen  $4b^{\bullet-}$  und  $4c^{\bullet-}$ , die in Übereinstimmung mit der Erwartung jeweils fünf Paare von  $^1\text{H}$ -ENDOR-Linien aufweisen, lassen sich alle acht Kopplungskonstanten er-

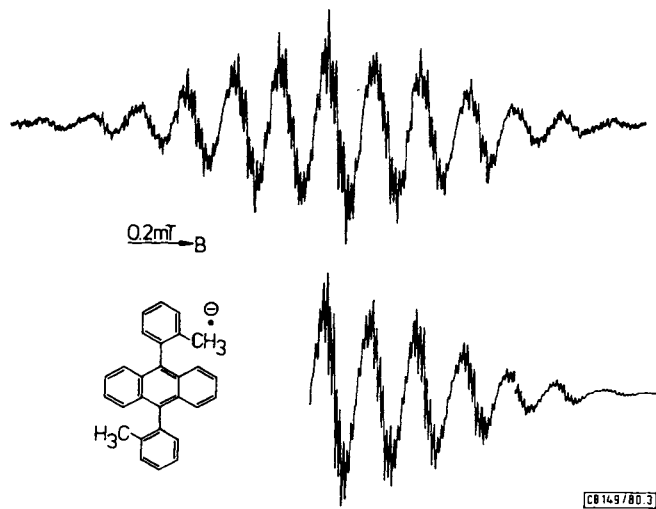


Abb. 3. Experimentelles (oben) und computer-simuliertes (unten) ESR-Spektrum des Radikalanions  $2^{\bullet-}$  (DME/K, 220 K)

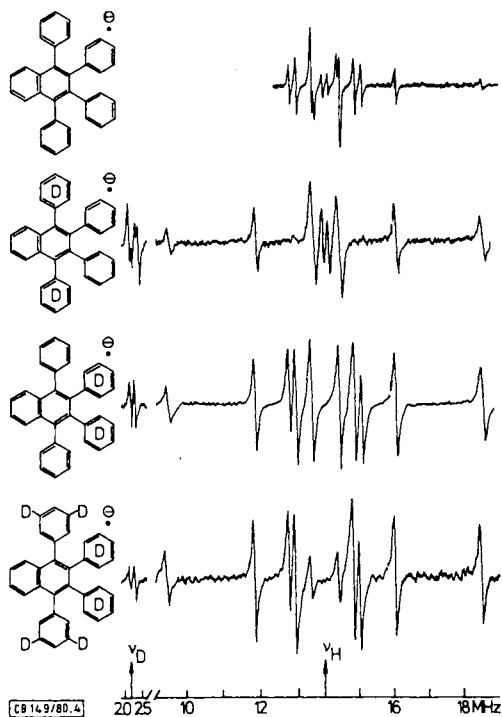


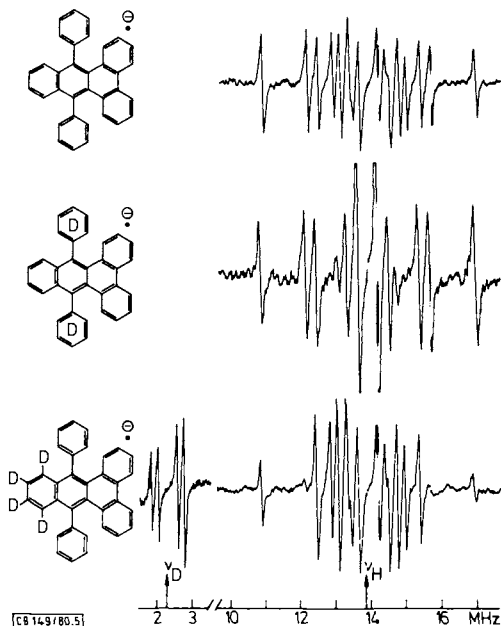
Abb. 4.  $^1\text{H}$ - und  $^2\text{H}$ -ENDOR-Spektren der Radikalanionen  $4a^{\bullet-}$  –  $4d^{\bullet-}$  (DME/K, 210 K)

Tab. 2. Experimentelle und berechnete Kopplungskonstanten des Radikalanions  $4a^{\bullet\ominus}$  (MHz)

Positionen	$a_{\text{exp}}^{\text{H}}$ b)	$a_{\text{ber}}^{\text{H}}$ 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  $\pm 10$  kHz. – c) HMO/McLachlan-Rechnung mit  $\lambda = 1.2$ ,  $Q = -64.5$  MHz und Verdrillungswinkeln  $\Theta' = 58^\circ$  und  $\Theta'' = 48^\circ$ .

mitteln und den betreffenden Phenylringen bzw. dem Naphthalingrunderkörper 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  $4d^{\bullet\ominus}$  ließ sich auch die Zuordnung der Kopplungskonstanten zu den *ortho*- und *para*-Positionen dieser Phenylreste verifizieren. Ein Analogschluß kann für die übrigen Phenylsubstituenten gezogen werden. Bei den Verbindungen  $4b^{\bullet\ominus}$ – $d^{\bullet\ominus}$  konnten  $^2\text{H}$ -ENDOR-Linien nachgewiesen werden, deren vollständige Auflösung jedoch nicht gelang.

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

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

Positionen	$a_{\text{exp}}^{\text{H b)}$	$a_{\text{ber}}^{\text{H c)}$
1,8	+ 0.53 <sup>d)</sup>	+ 0.40
2,7	- 2.92 <sup>d)</sup>	- 1.25
3,6	- 1.19 <sup>d)</sup>	- 0.97
4,5	- 0.57 <sup>d)</sup>	+ 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

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

<sup>d)</sup> Die Zuordnung dieser Werte zu den Molekülpositionen ist experimentell nicht abgesichert.

Aus den ENDOR- und TRIPLE-Spektren des Radikalanions  $5a^{\bullet\ominus}$  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 teildeutierten Verbindungen  $5b^{\bullet\ominus}$  und  $5c^{\bullet\ominus}$ . Im Falle von  $5c^{\bullet\ominus}$  war dies auch aufgrund des  $^2\text{H}$ -ENDOR-Spektrums möglich. (Infolge der nicht ganz vollständigen Deuterierung sind im  $^1\text{H}$ -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  $4a^{\bullet\ominus}$ , im Falle der Positionen 1–8 auf einer McLachlan-Rechnung.

Das ENDOR-Spektrum der Verbindung  $6a^{\bullet\ominus}$  (Abb. 6) weist vier Linienpaare auf, die auch im Spektrum der Verbindung mit deuterten Phenylringen  $6b^{\bullet\ominus}$  auftreten. Das ESR-Spektrum von  $6a^{\bullet\ominus}$  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 teildeutierten Verbindung  $6c^{\bullet\ominus}$  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 Fluoranthren ( $7^{\bullet\ominus}$ )<sup>11)</sup> (Tab. 4).

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

$6a^{\bullet\ominus}$			$7^{\bullet\ominus}$	
Positionen	$a_{\text{exp}}^{\text{H b)}$	$a_{\text{ber}}^{\text{H c)}$	Positionen	$a_{\text{exp}}^{\text{H b)}$
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 $		

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



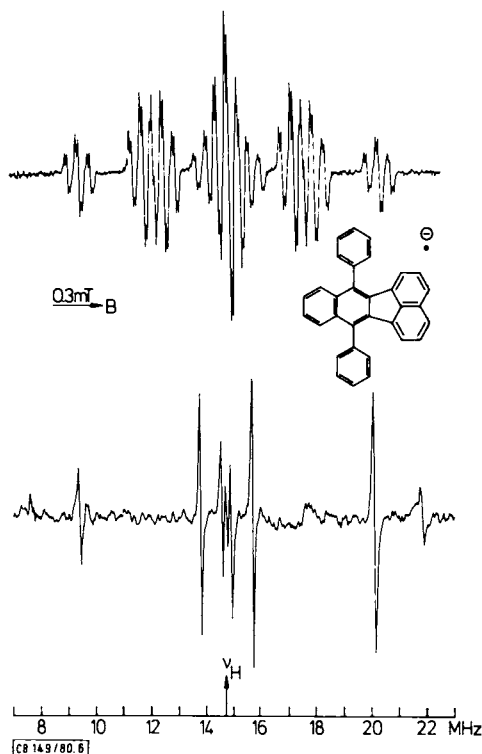


Abb. 6. ESR- (oben) und ENDOR-Spektrum des Radikalanions  $6a^{\bullet-}$  (DME/K, 240 K bzw. 210 K)

### C) Diskussion der Meßergebnisse

Im folgenden soll diskutiert werden, welche Mechanismen für den Spindichtetransfer in die verdrehten Phenylsubstituenten der untersuchten Radikalanionen verantwortlich sind. Von besonderem Interesse ist dabei die Abhängigkeit der Ringprotonenkopplungen vom Verdrehungswinkel  $\Theta$  zwischen den Ebenen des Grundgerüsts und der Phenylsubstituenten. In einem reinen  $\pi$ -MO-Modell, z. B. aufgrund von HMO/McLachlan-Rechnungen<sup>12)</sup>, ergibt sich für einen Phenylsubstituenten an einem Zentrum mit positiver  $\pi$ -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  $\pi$ -Spinpopulation  $\rho_\pi$  am benachbarten C-Atom<sup>13)</sup>. Die Beträge sämtlicher Kopplungskonstanten des Phenylsubstituenten sollten mit zunehmendem Verdrehungswinkel  $\Theta$  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  $\pi$ -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  $\pi$ - $\sigma$ -Delokalisationsmechanismus nicht beeinflusst werden, auch die *ortho*-Kopplungen sollten nicht verändert werden. Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangt man mit INDO-all-Valenzelektronenrechnungen<sup>15)</sup>; allerdings sagen diese Rechnungen dem Betrag nach wesentlich größere *ortho*-Kopplungskonstanten voraus<sup>3)</sup>.

In der Reihe Diphenylantracen (1), Ditolylantracen (2) und Dixylylantracen (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  $1^\circ \ominus - 3^\circ \ominus$ . In der Tat werden im Falle von  $3^\circ \ominus$  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  $\pi$ -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  $\pi$ -Spindichtedelokalisation und der entsprechend verstärkten  $\pi$ - $\sigma$ -Delokalisation. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit INDO-Rechnungen<sup>3)</sup>. Bemerkenswert ist noch das Ergebnis, daß die Kopplungskonstanten der *ortho*-ständigen Methylgruppen in  $2^\circ \ominus$  und  $3^\circ \ominus$  sehr klein sind. Im allgemeinen findet man für frei rotierende Methylgruppen ( $\beta$ -Protonen) Kopplungskonstanten, deren Betrag etwa gleich ist wie für ein Proton ( $\alpha$ -Proton) anstelle der Methylgruppe<sup>16)</sup>. Im Falle von  $2^\circ \ominus$  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  $\pi$ -System des Grundgerüsts durch den Raum verantwortlich.

Für das Radikalanion des 1,2,3,4-Tetraphenyl-naphthalins (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  $\pi$ - $\sigma$ -Delokalisationsmechanismus im ersteren 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  $60^\circ$  (1,4-Position) bzw.  $50^\circ$  (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-Phenyl-naphthalin abgeschätzt wurde (20 bis 30°)<sup>17)</sup>. Die Verhältnisse bezüglich der Phenylringkopplungen von  $5a^{\bullet\ominus}$  liegen sehr ähnlich wie für die entsprechenden Phenylreste von  $4a^{\bullet\ominus}$ . Die beste Übereinstimmung mit einer HMO/McLachlan-Rechnung ergab sich unter der Annahme eines Verdrillungswinkels von etwa 55° (Tab. 3).

Im Falle des Radikalanions  $6a^{\bullet\ominus}$  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  $\pi$ -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  $6a^{\bullet\ominus}$  als auch für Fluoranthen ( $7^{\bullet\ominus}$ ) mit Hilfe der TRIPLE-Methode bestimmt (Tab. 4). MO-Berechnungen am Fluoranthen-Radikalanion wurden sowohl nach dem HMO/McLachlan- bzw. Amos-Snyder-Verfahren (siehe z. B. Lit.<sup>11)</sup>) als auch mit der INDO-Methode<sup>18)</sup> 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.<sup>18)</sup> ist dementsprechend falsch. Die Unterlegenheit der INDO-Methode im Vergleich zu HMO/McLachlan-Verfahren bei der Berechnung planarer  $\pi$ -Radikale hat sich auch in anderen Fällen gezeigt<sup>19)</sup>.

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-Zusatz<sup>20)</sup>. – MS: CH 5-DF Varian-MAT.

Die *Radikalanionen* wurden nach Standardverfahren<sup>21)</sup> durch Reduktion mit Kalium in gereinigtem Dimethoxyethan (DME) erzeugt, die Probengefäße wurden nach sorgfältigem Entgasen des Lösungsmittels durch wiederholtes Einfrieren und Auftauen an einem Hochvakuumpumpestand 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-Tetraphenyl-naphthalin <sup>9)</sup>	198 – 200	62	C <sub>34</sub> H <sub>24</sub> (432.6)	–
2,3-Diphenyl-1,4-bis([D <sub>3</sub> ]phenyl)- naphthalin	198 – 199	52		2.2% D <sub>8</sub> , 16.4% D <sub>9</sub> , 81.4% D <sub>10</sub>
1,4-Diphenyl-2,3-bis([D <sub>3</sub> ]phenyl)- naphthalin	199 – 200	55		6.3% D <sub>9</sub> , 93.7% D <sub>10</sub>
1,4-Bis([3,5-D <sub>2</sub> ]phenyl)-2,3- bis([D <sub>5</sub> ]phenyl)naphthalin	197 – 198	54		3.4% D <sub>11</sub> , 15.7% D <sub>12</sub> , 39.7% D <sub>13</sub> , 41.2% D <sub>14</sub>
9,14-Diphenylbenzo[ <i>b</i> ]triphenylen	282 – 283	64	C <sub>34</sub> H <sub>22</sub> (430.6)	Ber. C 94.85 H 5.15 Gef. C 94.72 H 5.03
9,14-Bis([D <sub>5</sub> ]phenyl)benzo[ <i>b</i> ]- triphenylen	279 – 281	68		2.5% D <sub>7</sub> , 10.3% D <sub>8</sub> , 29.7% D <sub>9</sub> , 57.5% D <sub>10</sub>
9,14-Diphenyl-[10,11,12,13-D <sub>4</sub> ]- benzo[ <i>b</i> ]triphenylen	285	69		9.9% D <sub>2</sub> , 48.8% D <sub>3</sub> , 41.3% D <sub>4</sub>
7,12-Diphenylbenzo[ <i>k</i> ]- fluoranthren <sup>25)</sup>	271	63	C <sub>32</sub> H <sub>20</sub> (404.5)	Ber. C 95.02 H 4.98 Gef. C 94.72 H 5.03
7,12-Bis([D <sub>5</sub> ]phenyl)benzo[ <i>k</i> ]- fluoranthren	268 – 269	81		36.1% D <sub>9</sub> , 63.9% D <sub>10</sub>
7,12-Diphenyl-[8,9,10,11-D <sub>4</sub> ]- benzo[ <i>k</i> ]fluoranthren	270 – 271	62		9.8% D <sub>2</sub> , 50.9% D <sub>3</sub> , 39.3% D <sub>4</sub>

Die Verbindungen **4** – **6** wurden durch Umsetzung des entsprechenden (teildeutierten) substituierten Cyclopentadienons mit Diphenyliodonium-*o*-carboxylat bzw. diazotierter 2-Amino-[3,4,5,6- $D_4$ ]benzoesäure<sup>10)</sup> nach Literaturverfahren<sup>9)</sup> erhalten, s. Tab. 5. Die Synthese der deutierten Ausgangsverbindungen von **4b** und **4c** ist bekannt<sup>8)</sup>, die deutierten Cyclone 1,3-Bis([ $D_5$ ]phenyl)-2H-cyclopenta[*l*]phenanthren-2-on und 7,9-Bis([ $D_5$ ]phenyl)-8H-cyclopenta[*a*]acenaphthylen-8-on zur Darstellung von **5b** bzw. **6b** wurden auf analoge Weise aus [ $D_{10}$ ]Dibenzylketon und 9,10-Phenanthrenchinon bzw. Acenaphthenchinon erhalten.

2,5-Bis([3,5- $D_2$ ]phenyl)-3,4-bis([ $D_5$ ]phenyl)-2,4-cyclopentadien-1-on: Aus 4-Amino-[3,5- $D_2$ ]toluol, hergestellt durch sechsmaliges Kochen seines Hydrochlorids in jeweils frischem  $D_2O$ <sup>22)</sup>, wurde durch Diazotierung und Reduktion mit hypophosphoriger Säure [3,5- $D_2$ ]Toluol erhalten<sup>23)</sup>. Dieses wurde zum Benzylbromid bromiert, mit Natriumcyanid zum Benzylcyanid umgesetzt und daraus durch Hydrolyse [3,5- $D_2$ ]Phenylessigsäure gewonnen. Diese wurde mit Calciumhydroxid in ihr Calciumsalz übergeführt, aus dem durch Destillation das entsprechende Dibenzylketon erhalten wurde<sup>24)</sup>. Die Kondensation zum [ $D_{14}$ ]Tetraphenylcyclopentadienon wurde mit [ $D_{10}$ ]Benzil durchgeführt<sup>7)</sup>.

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

[149/80]