

SYNTHESE UND EPR-SPEKTROSKOPIE SCHLENK'SCHER UND TSCHITSCHIBABIN'SCHER

KOHLENWASSERSTOFF-ANALOGA

H.KURRECK⁺ und W.NIEMEIER¹⁾

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

1 Berlin 33, Thielallee 63/67, Deutschland

(Received in Germany 4 July 1974; received in UK for publication 21 August 1974)

In neuerer Zeit ist es mit der EPR-Spektroskopie gelungen, den SCHLENK'schen und den TSCHITSCHIBABIN'schen Kohlenwasserstoff (KW) in Lösungsmittelmatrix mit regelloser Molekelerorientierung nachzuweisen und die Größe der dipolaren Wechselwirkung der ungepaarten Spins zu bestimmen²⁾. Derartige Mehrspinsysteme sind besonders interessant geworden, seit LUCKHURST und PEDULLI³⁾ aus den gemessenen Nullfeldaufspaltungsparametern die innermolekularen Torsionswinkel der genannten KW mit Hilfe quantenmechanischer Modellrechnungen bestimmen konnten. EPR-Untersuchungen werden bei kleiner Nullfeldaufspaltung (~ 100 Gauss) allerdings durch die geringe Stabilität der KW erschwert, da die Tripletsignale von intensiven DublettabSORPTIONEN radikalischer Folgeprodukte überlagert sind. Wir konnten kürzlich am Beispiel der SCHLENK'schen KW zeigen⁴⁾, daß die Einführung zusätzlicher p-ständiger Phenylsubstituenten an den 'Flügel-Phenylen' die monomeren Biradikale stabilisiert und auch die Tendenz zur Wasserstoffabstraktion verringert. Nunmehr haben wir für weitere systematische Untersuchungen des Zusammenhangs zwischen Molekülstruktur und Nullfeldaufspaltung die im R-Schlüssel aufgeführten - nicht mit Literaturzitaten versehenen - Abkömmlinge der beiden erwähnten KW neu aus den Dihalogenvorverbindungen dargestellt und mit der EPR spektroskopiert.

Zunächst werden die Biscarbinole g aus den korrespondierenden Dicarbonsäurediestern durch metallorganische Synthese mittels p-Biphenyl-lithium oder in meist besserer Ausbeute und Reinheit durch doppelte Metallierung der entsprechenden dibromsubstituierten Brückenglieder und anschließender Umsetzung mit Bis-(p-biphenyl)-keton gewonnen. Aus den Biscarbinolen bilden sich mit Bromwasserstoff

$ \begin{array}{c} \text{R}^2 \text{---} \overset{\text{X}}{\underset{\text{R}^2}{\text{C}}} \text{---} \overset{\text{X}}{\underset{\text{R}^2}{\text{C}}} \text{---} \text{R}^2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{R}^2 \qquad \text{R}^1 \qquad \text{R}^1 \qquad \text{R}^2 \end{array} $		$\text{a: X} = \text{OH}$ $\text{b: X} = \text{Br}$ $\text{c: X} = \text{Elektron}$			$1-10: \text{R}^2 = \text{---} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{---}$ $11: \text{R}^2 = \text{---} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{---}$			
-R^1	Carbinol	Bromid	Radikal	D_z' [Gauss]	D_{xy}' [Gauss]	E' [Gauss]	$r_{D_z'} [\text{\AA}]$	$H_{\Delta m=2} [\text{Gauss}]$ ber. gem.
<chem>c1ccccc1</chem>	<u>1a</u> ⁴⁾	<u>1b</u> ⁴⁾	<u>1c</u> ⁴⁾	66.5	-	6.5	7.5	1629.2 1629.3
<chem>c1ccccc2ccccc12</chem>	<u>2a</u> ⁴⁾	<u>2b</u> ⁴⁾	<u>2c</u> ⁴⁾	45.0	44.7	-	8.5	1629.3 1629.5
<chem>c1ccc2ccccc2c1</chem>	<u>3a</u>	<u>3b</u>	<u>3c</u>	59.8	-	2.9	7.7	1628.0 1628.7
<chem>c1ccc(cc1)-c2ccccc2</chem>	<u>4a</u> ⁵⁾	<u>4b</u>	<u>4c</u>	105.2	103.4	-	6.4	1635.2 1638.2
<chem>c1ccc(cc1)-c2ccccc2-c3ccccc3</chem>	<u>5a</u> ⁶⁾	<u>5b</u>	<u>5c</u>	55.3	-	2.5	7.9	1633.5 1632.6
<chem>c1ccc(cc1)-c2ccccc2-CH2-c3ccccc3</chem>	<u>6a</u> ⁵⁾	<u>6b</u>	<u>6c</u>	29.6	-	-	9.8	1632.9 1632.9
<chem>c1ccc(cc1)-CH2-CH2-c2ccccc2</chem>	<u>7a</u>	<u>7b</u>	<u>7c</u>	60.8	-	0.5	7.7	1628.7 1629.4
<chem>c1ccc(cc1)-CH2-CH2-c2ccccc2-C(CH3)(CH3)C(CH3)(CH3)</chem>	<u>8a</u> ⁵⁾	<u>8b</u>	<u>8c</u>	21.1	23.6	-	10.9	1633.9 1634.3
<chem>c1ccc(cc1)-c2cc(C)cc(C)c3ccccc3c2</chem>	<u>9a</u>	<u>9b</u>	<u>9c</u>	61.7	60.7	-	7.7	1629.3 1629.6
<chem>c1ccc2ccccc2c1</chem>	<u>10a</u>	<u>10b</u>	<u>10c</u>	-	-	-	-	-
<chem>c1ccccc1</chem>	<u>11a</u>	<u>11b</u>	<u>11c</u>	67.8	-	4.6	7.4	1628.4 1628.6

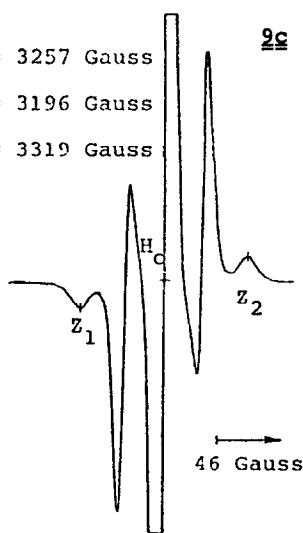
in Benzol die Bisbromide b. Schließlich werden die freien KW c unter Stickstoff durch Bromabspaltung mittels Molekularsilber direkt im EPR-Proberöhrchen erzeugt. Dafür hat sich als Lösungsmittel Toluol bewährt, das bei Temperaturen um den Schmelzpunkt ein für die Festkörper-EPR besonders geeignetes Glas bildet, in dem die biradikalischen KW wie in Lösung diamagnetisch verdünnt bleiben.

Die EPR-Spektren toluolischer Lösungen der KW weisen bei ca. 160°K den für statistisch regellos orientierte Triplettmoleküle typischen Habitus auf: Um das von einem Dublett-Folgeprodukt herrührende meist intensive ' H_0 -Signal' sind die z- und xy-Satellitenlinienpaare⁷⁾ zentriert; bei $H_0/2$ erscheint der um etwa 10^3 intensitätsschwächere Halbfeldübergang, dessen genaues Resonanzfeld sich auch aus den Hochfeldabsorptionen (H_0 und D') berechnen lässt, vgl. Tab.

Typische EPR-Glasspektren zeigt die Abb. (12X-AEG-EPR-Spektrometer, Toluol, 160°K): Für 9c erhält man neben dem starken Dublettsignal getrennte z- und xy-Satellitenlinien; 6c gibt ein Tripletspektrum ohne Dublettabsorption (der H_0 -Bereich ist 'leer'); 5c lässt schließlich eine deutliche Aufspaltung der xy-Komponenten er-

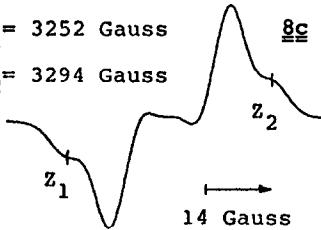
kennen. Aus den Triplettspektren sind die D' -Werte in üblicher Weise⁸⁾ zugänglich; E' kann dagegen ohne Spektrensimulation nur abgeschätzt werden (± 2 Gauss). Da der D' -Parameter im Punkt/Dipol-Modell mit dem Abstand der in Schwerpunkten lokalisiert gedachten Spindichten korreliert ist ($D' \propto \mu_B^{-3}$), gibt D' einen Hinweis auf

$H_O = 3257$ Gauss
 $Z_1 = 3196$ Gauss
 $Z_2 = 3319$ Gauss

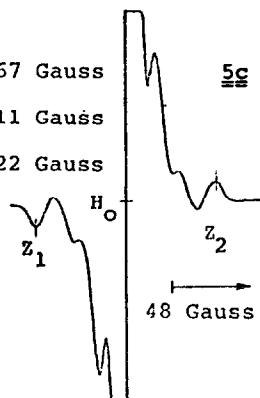


9c den Abstand der beiden zentralen C-Atome voneinander: So wird D' erwartungsgemäß mit zunehmendem Abstand der zentralen C-Atome kleiner. Weiter zeigt sich, daß D' bei den Verbindungen mit durchkonjugiertem π -System (4c; 5c) vergleichsweise größer ist als bei den Biradikalen mit getrennten hälftigen π -Systemen [m -Verknüpfung (1c; 2c) oder isolierenden sp^3 -C-Atomen in der Brücke (6c; 7c; 8c)]. Signifikant ist dieser Effekt auch bei dem Paar 4c/9c: Der D' -Wert der Verbindung 9c sinkt durch Einführung von vier o-ständigen Methylgruppen (Übergang zu 9c) von 105.2 auf 61.7 Gauss, was offenbar allein durch die sterisch erzwungene Senkrechtorientierung der Phenylringe der Biphenylbrücke bewirkt wird, denn der Abstand der beiden zentralen C-Atome voneinander bleibt nahezu unverändert. E' , das die Inäquivalenz von x- und y-Koordinate mißt, tritt nur bei 1c; 3c; 5c; 7c; und 11c in Form einer Schulter an der xy-Komponente des EPR-Spektrums in Erscheinung, ist also bei den übrigen Verbindungen klein gegen die Linienbreite.

$Z_1 = 3252$ Gauss
 $Z_2 = 3294$ Gauss



$H_O = 3267$ Gauss
 $Z_1 = 3211$ Gauss
 $Z_2 = 3322$ Gauss



Die D' -Werte der Verbindungen mit $(CH_2)_n$ -Verknüpfung lassen sich mit Hilfe von Molekülmodellen (aromatische C-C: 1.39 Å; sonstige C-C: 1.50, 1.53 bzw. 1.54 Å; Bindungswinkel: 120° bzw. 109.5°) bestimmten Vorzugskonformationen zuordnen: Während für 6c nur eine Konformation möglich sein dürfte, sind für 7c die drei Konformationen cis/cis, cis/trans und trans/trans denkbar, was D' -Werten von ca. 378, 51 und 28 Gauss entspricht, wenn man die zentralen C-Atome als Spindichteschwerpunkte ansieht. Der für 7c experimentell gefundene D' -

Wert von 60.7 Gauss ist danach am besten mit einer cis/trans-Vorzugskonformation interpretierbar. Dies gilt auch, wenn man eine Winkelerweiterung des Brücken- sp^3 -C-Atoms bis zu 120° , also die sp^2 -Hybridisierung zuläßt. 8c enthält eine mobile $(CH_2)_n$ -Kette. Nach den Modelldaten (cis: 185, trans 15 Gauss) weist das gemessene D' von 21.1 Gauss darauf hin, daß hier an Molekülen mit transoider Vorzugskonformation spektroskopiert wird.

Die Einführung weiterer p-ständiger Phenylringe, also von 'p-Terphenyl-Flügeln'-Übergang von 1c zu 11c - wirkt sich weder auf die Größe der Nullfeldaufspaltung ($\Delta D' \sim 1$ Gauss) noch auf die Stabilität der Biradikale (Dublettsignalintensität bleibt vergleichbar) aus. Erwähnt sei noch, daß bei der Verbindung 10c mit Naphthalin-Brücke bisher keine Triplettsabsorption nachgewiesen werden konnte.

An den hier vorgestellten neuen Biradikalen sind eingehendere Modellrechnungen in Anlehnung an l.c.³⁾ im Gange, von denen wir genauere Kenntnisse über die elektronischen und strukturellen Verhältnisse dieser Systeme erwarten.

H.K. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die materielle Unterstützung.

Literatur und Fußnoten:

- 1) Die Arbeit enthält Teile der beabsichtigten Dissertation W.NIEMEIER, FU Berlin.
- 2) G.KOTHE, K.H.DENKEL, W.SUEMMERMANN, Angew.Chem. 82, 935 (1970);
R.SCHMIDT, H.D.BRAUER, Angew.Chem. 83, 498 (1971)
- 3) G.R.LUCKHURST, G.F.PEDULLI, J.Chem.Soc.(B), 329 (1971)
- 4) K.HINRICHES, H.KURRECK, W.NIEMEIER, Tetrahedron 30, 315 (1974)
- 5) G.J.SLOAN, W.R.VAUGHAN, J.Org.Chem. 22, 750 (1957)
- 6) E.MÜLLER, H.PFANZ, Chem.Ber. 74, 1051 (1941)
- 7) Die verwendeten Bezeichnungen sind konventionell, vgl.⁸⁾
- 8) E.WASSERMAN, L.C.SNYDER, W.A.YAGER, J.Chem.Phys. 41, 1763 (1964)