

Zur innermolekularen Beweglichkeit in 9-Arylfluorenen, I

Die Natur des Austauschprozesses magnetisch nichtäquivalenter Atoppaare

Klaus Albert und Anton Rieker*

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 5. August 1976

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 9-Aryl-9-X-fluorenen ändern sich mit der Temperatur. Die spezifische Abhängigkeit der daraus ermittelten Aktivierungsgrößen (ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , E_a) von der Raumerfüllung der Substituenten X (H, Cl, OH, OCH_3 , OC_2H_5 , SCH_3 , SC_2H_5 , CH_3) wird durch Kippschwingung bzw. vollständige Rotation um die C-9-Aryl-Bindung erklärt.

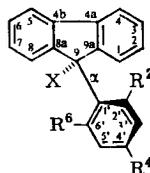
Intramolecular Mobility in 9-Arylfluorenes, I

The Nature of the Exchange Process for Magnetically Nonequivalent Pairs of Atoms

^1H - and ^{13}C n. m. r. spectra of 9-aryl-9-X-fluorenes are temperature-dependent. The specific dependence of the activation parameters (ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , E_a) derived from this effect on the size of the substituents X (H, Cl, OH, OCH_3 , OC_2H_5 , SCH_3 , SC_2H_5 , CH_3) is explained in terms of a "flip-flop" vibration or complete rotation around the C-9-aryl bond.

A. Abriss der Problematik

Wie die Betrachtung von Raummodellen zeigt, stehen in den 9-Aryl-9-X-fluorenen 1–3 Fluoren- und Phenylring-Ebene gegeneinander verdreht. Dadurch werden identische Gruppen R^2 und R^6 magnetisch verschieden und zeigen im NMR-Spektrum getrennte Signale, deren Lage und Breite von der Temperatur abhängen.



1–3

	R^2, R^6	R^4	X		R^2, R^6	R^4	X		R^2, R^6	R^4	X
1a	OCH_3	H	H	2a	CH_3	CH_3	H	3a	CH_3	H	H
b	OCH_3	H	OH	b	CH_3	CH_3	OH	b	CH_3	H	OH
c	OCH_3	H	OCH_3	c	CH_3	CH_3	OCH_3	c	CH_3	H	OCH_3
d	OCH_3	H	OC_2H_5	d	CH_3	CH_3	OC_2H_5	d	CH_3	H	OC_2H_5
e	OCH_3	H	Cl	e	CH_3	CH_3	Cl	e	CH_3	H	Cl
f	OCH_3	H	CH_3					f	CH_3	H	CH_3
								g	CH_3	H	SCH_3
								h	CH_3	H	SC_2H_5

Dieses Phänomen wurde für $X = H, OH, Cl$ mehrfach untersucht¹⁻⁶⁾, einem je nach der Temperatur verschieden häufigen „Austausch“ der Gruppen R^2/R^6 zugeschrieben, hinsichtlich des wirk-samen Austauschmechanismus jedoch unterschiedlich interpretiert. Zwei Möglichkeiten kommen in Frage:

1. Ionische bzw. radikalische Dissoziation des Substituenten X und anschließende Rekombination zum Spiegelbild der Ausgangsverbindung (Dissoziation-Rekombination)²⁾.

2. Vollständige oder teilweise Rotation des Phenylringes um die C-9-Arylbindung $\alpha^{1,3-5)}$.

Die experimentelle Entscheidung zugunsten eines der beiden Austauschprozesse kann auf zwei verschiedenen Wegen erzielt werden:

Führt man in die 2-Stellung des 9-Arylfluorengerüstes einen Substituenten ein, so wird das Gesamtmolekül chiral und das C-Atom 9 asymmetrisch. Im Falle des Dissoziations-Rekombinations-Mechanismus wird C-9 intermediär sp^2 -hybridisiert⁷⁾ und verliert damit die Eigenschaften eines Asymmetriezentrums. Ist der Substituent in 2-Stellung vom A_2X -Typ (z. B. Isopropyl), so wird dessen magnetische Nichtäquivalenz⁸⁾ aufgehoben. Bei einem Austausch der Reste R durch Rotation trifft dies nicht zu, da C-9 während des ganzen Austauschprozesses sp^3 -hybridisiert bleibt.

Die zweite Testmöglichkeit besteht darin, eine Reihe von Substituenten X unterschiedlicher Größe, die auf Grund ihrer Bindungsstärke nicht abdissoziieren vermögen, in die 9-Stellung einzuführen. Ein Austausch der Gruppen R^2 und R^6 durch Dissoziation-Rekombination ist dann nicht mehr möglich, wohl aber bleibt der Rotationsmechanismus erlaubt.

Der erste Weg wurde von Ford et al.⁹⁾ beschritten, wobei für **2e** der Dissoziations-Rekombinations-Mechanismus ausgeschlossen werden konnte.

Über die Ergebnisse des zweiten Verfahrens soll hier berichtet werden. Als Untersuchungsmethode wurde neben der ¹H- die ¹³C-NMR-Spektroskopie gewählt, weil letztere für ein und dasselbe Molekül die Beobachtung mehrerer Paare austauschender Atome ermöglicht.

B. Synthese der 9-Aryl-9-X-fluorene

Die Substanzen **1–3** wurden nach Schema 1 bereitet.

Durch Addition der entsprechenden Aryllithiumverbindungen an Fluorenol in Ether und anschließende Hydrolyse erhält man die 9-Aryl-9-hydroxyfluorene **1b–3b** in Ausbeuten zwischen 40 und 80%. Sie dienen als Ausgangsverbindungen für alle weiteren Synthesen. Thionylchlorid in getrocknetem Methylenchlorid wandelt sie in die Chloride **1e–3e** um. Die Kohlenwasserstoffe **1a–3a** werden durch Reduktion dieser Chloride mit Zinkstaub in Eisessig erhalten, **1a** entsteht außerdem durch Reduktion des Carbinols **1b** mit Zinkstaub/HCl in Ethanol.

¹⁾ A. Rieker und H. Kessler, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1227.

²⁾ E. A. Chandross und C. F. Sheley, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4345 (1968).

³⁾ T. H. Siddall III und W. E. Stewart, *Chem. Commun.* **1968**, 1116.

⁴⁾ T. H. Siddall III und W. E. Stewart, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5011.

⁵⁾ T. H. Siddall III und W. E. Stewart, *J. Org. Chem.* **34**, 233 (1969).

⁶⁾ K. D. Bartle, P. M. G. Bavin, D. W. Jones und R. LAmie, *Tetrahedron* **26**, 911 (1970).

⁷⁾ Dies trifft für eine radikalische wie für eine anionische Dissoziation von X zu; Paradebeispiel $X = Cl$.

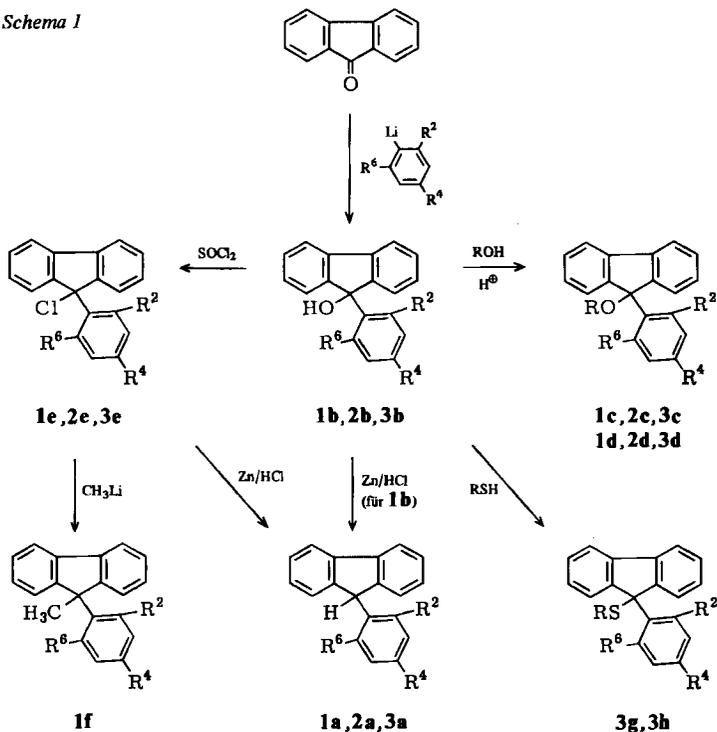
⁸⁾ H. Kessler, *Tetrahedron* **24**, 1857 (1968).

⁹⁾ W. T. Ford, T. B. Thompson, K. A. J. Snoble und J. M. Timko, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 95 (1975).

Der Methylether **1c** kann aus **1b** durch Umsetzung mit Methyljodid und Natriumhydrid¹⁰⁾ bereitet werden. Er entsteht ebenso durch direkte Veretherung von **1b** mit Methanol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure. Analog gelingt auch die Darstellung der Methyl- und Ethylether **2c**, **3c**, **1d**–**3d** und der Alkylthioverbindungen **3g** bzw. **3h** in Ausbeuten von 60–85%. Dagegen ließ sich der entsprechende Isopropylether so nicht gewinnen.

Durch Umsetzung des Chlorids **1e** mit Methyllithium in Benzol und langwierige Reinigung erhält man die Methylverbindung **1f** in 1 proz. Ausbeute. Infolge der extremen sterischen Hinderung der 9-Position wird die Reduktion zu **1a** zur Hauptreaktion. Beim Versuch, analog **3f** aus **3e** zu bereiten, tritt die Methylgruppe infolge der noch wesentlich größeren Hinderung in den Fluorenring ein¹¹⁾. Alle Versuche, **1f** durch Methylierung von 9-(2,6-Dimethoxyphenyl)-9-fluorenyllithium zu bereiten, schlugen ebenfalls fehl.

Schema 1



C. NMR-spektroskopische Untersuchungen

1. ¹H-NMR-Spektren

Wie Tab. 1 zeigt, spalten die Signale von R² (an C-2') und R⁶ (an C-6') bei genügend tiefen Temperaturen auf (2 Singulett, vgl. z. B. Abb. 1).

¹⁰⁾ B. A. Stoochnoff und N. L. Benoiton, *Tetrahedron Lett.* 1973, 21.

¹¹⁾ K. Albert, Dissertation, Univ. Tübingen 1976.

Nach den Regeln der diamagnetischen Anisotropie wurde jeweils das Signal bei höherem Feld der Gruppe R² zugeordnet, die „oberhalb“ der Fluoren-Ringebene liegt. Das zweite Signal bei tieferem Feld kommt dann der Gruppe R⁶ („in“ der Fluoren-Ringebene) zu^{2, 11, 12}.

Tab. 1. ¹H-NMR-chemische Verschiebungen der 9-Arylflorene (δppm in CDCl₃)

Nr.	X	R ²	R ⁶	3'-H	5'-H	R ⁴	X	Meßtemp. [K]
1a	H	2.95	3.97	—	—	—	5.73	310
1b	OH	2.99	4.05	—	—	—	6.75	232
1c	OCH ₃	2.95	3.99	—	—	—	3.02	183 ^{a)}
		2.90	3.97	—	—	—	2.83	198
		2.94	3.95	—	—	—	3.08	170 ^{b)}
1d	OC ₂ H ₅	2.90	3.94	—	—	—	1.05 (t); 3.05 (q) ^{c)}	176
1e	Cl	2.94	3.95	—	—	—	—	188 ^{a)}
1f	CH ₃	2.80	3.94	—	—	—	1.84	212 ^{d)}
2a	H	1.08	2.65	6.64	7.00	2.26	5.47	310
2b	OH	1.20	2.92	6.56	6.93	2.21	2.04	310
2c	OCH ₃	1.20	2.91	6.55	6.96	2.20	2.67	310
2d	OC ₂ H ₅	1.19	2.97	6.55	6.97	2.18	0.97 (t); 2.78 (q)	310
2e	Cl	1.12	3.06	6.52	6.95	2.18	—	247
3a	H	1.11	2.64	—	—	—	5.47	310
3b	OH	1.21	2.97	—	—	—	2.03	310
3c	OCH ₃	1.23	2.96	—	—	—	2.63	310
3d	OC ₂ H ₅	1.22	3.01	—	—	—	0.97 (t); 2.78 (q)	296
3e	Cl	1.17	3.14	—	—	—	—	273
3g	SCH ₃	1.09	3.25	—	—	—	1.38	233
3h	SC ₂ H ₅	1.06	3.27	—	—	—	0.96 (t); 1.90 (q)	213

^{a)} In CH₂Cl₂.

^{b)} In CD₃OD.

^{c)} Die chemischen Verschiebungen für die Ethoxygruppe sind bei 310 K ermittelt worden, da sich die Signale bei tieferer Temperatur stark verbreitern, siehe Text.

^{d)} In CD₂Cl₂.

Im Falle der Verbindung 2a wurde diese Zuordnung durch ein Kern-Overhauser-Experiment unterstützt. Durch die eingangs geschilderte relative Anordnung von 9-Aryl- und Fluoren-Ring befindet sich die Methylgruppe in 6'-Stellung in unmittelbarer Nachbarschaft des Substituenten X (9-H). Dies führt bei langsamem Austausch zu einer Kopplung zwischen 9-H und den Protonen der 6'-Methylgruppe, die durch Einstrahlen der entsprechenden Methylresonanz aufgehoben werden sollte. Beim Einstrahlen der Frequenz des tieffeldverschobenen Methyl-Signals (δ = 2.65 ppm) beobachtet man in der Tat eine Intensitätszunahme des Signals von 9-H um ca. 30%, während die Einstrahlung der Frequenz des hochfeldverschobenen Methylsignals (δ = 1.08 ppm) ohne Einfluß bleibt¹¹⁾.

¹²⁾ Bezüglich der Rolle von „Ringstrom“ und sterischen Effekten für die ¹H- und ¹³C-chemischen Verschiebungen vgl. K. Albert und A. Rieker, Veröffentlichung in Vorbereitung.

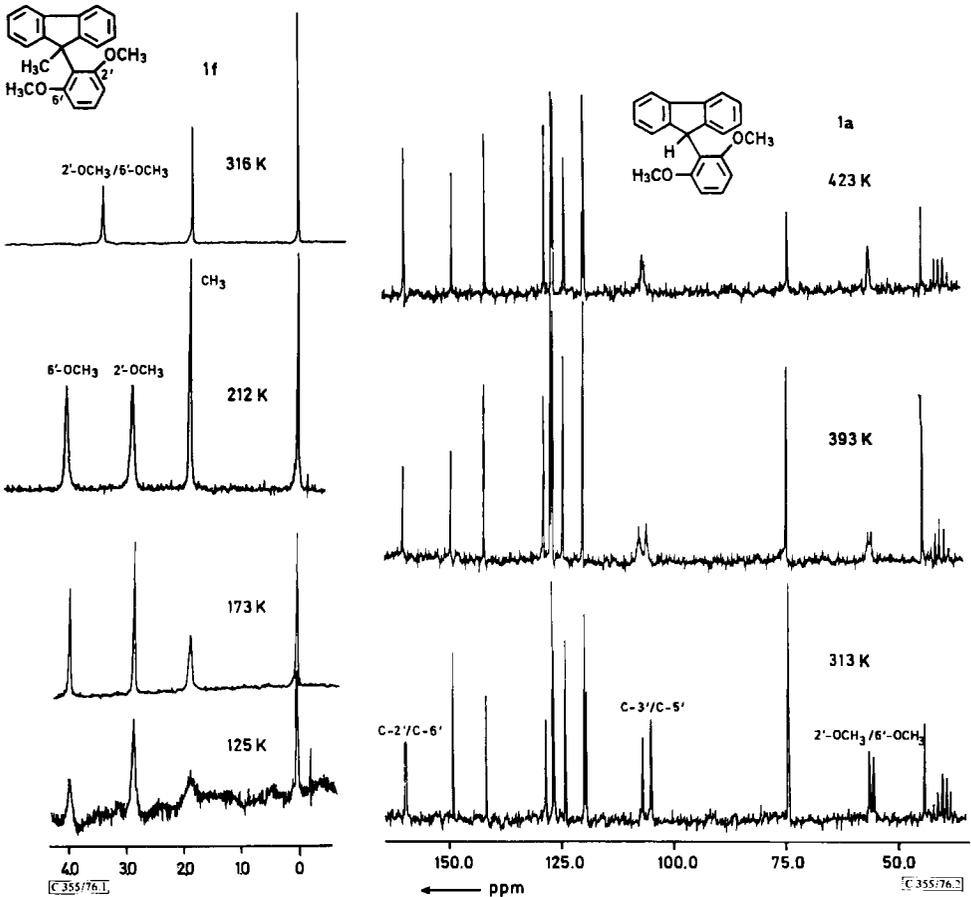


Abb. 1 (links). Temperaturabhängigkeit der $^1\text{H-NMR}$ -Signale von **1f** im aliphatischen Bereich ($^1\text{H-90 MHz-PFT-Spektren}$ in CD_2Cl_2)

Abb. 2 (rechts). Temperaturabhängigkeit des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums von **1a** in $1,1,1,2\text{-Tetrachloroethan}$

Entsprechend beobachtet man auch für die Signale von $3'\text{-H}$ und $5'\text{-H}$ bei genügend tiefen Temperaturen eine Aufspaltung (AB-System). Dies wird besonders deutlich bei der Verbindungsklasse **2** (Tab. 1); die Zuordnung kann hier analog zu derjenigen für R^2/R^6 getroffen werden.

Die beiden Kohlenwasserstoffe **2a** und **3a** zeigen selbst bei 473 K keinerlei Signalverbreiterung, weshalb hier Koaleszenztemperaturen nicht bestimmt werden konnten.

Im Falle des 9-Methylfluorens **1f** beobachtet man in CD_2Cl_2 bei 239 K (90 MHz) eine Aufspaltung der Signale der beiden Methoxygruppen (Abb. 1). Bei 212 K ($\delta = 2.80, 3.94$ ppm) erscheinen sie in gleicher Intensität und mit einer Halbwertsbreite von 4 Hz. Kühlt man weiter ab, so verbreitert sich das Signal bei tiefem Feld erneut; gleichzeitig vergrößert sich die Linienbreite des 9-Methyl-Signals (5 Hz bei 177 K). Weiteres Abkühlen (in Vinylchlorid/ $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid = 3:1) läßt

die Signale der Methyl- und der 6'-ständigen Methoxygruppe nahezu im Rauschen verschwinden, während sich die Signale der 2'-Methoxygruppe und des Standards TMS nur wenig verändern. Analog verhalten sich **1b–d** bei tiefer Temperatur; bei **1d** werden gleichzeitig die Signale der 9-ständigen Ethoxygruppe in eindrucksvoller Weise verbreitert. Dies zeigt, daß hier bei tiefer Temperatur ein weiterer Prozeß im Sinne der NMR-Zeitskala „langsam“ wird (vgl. Abschnitt D). Diese Erscheinung stellt ein weiteres Indiz für die oben getroffene Zuordnung der Signale der Gruppen R²/R⁶ in **1** (und damit auch in **2** und **3**) dar, da nur für die Gruppe R⁶ an C-6' eine Wechselwirkung mit dem Substituenten X an C-9 möglich ist, die sich auf die Linienbreiten der Signale von X und R auswirken kann.

2. ¹³C-NMR-Spektren

Im Rahmen dieser Untersuchungen interessieren nur die ¹³C-Signale der drei Austauschpaare C-2'/C-6', C-3'/C-5' sowie 2'-R/6'-R¹³⁾. Diese können durch ihre Temperaturabhängigkeit, durch Off-resonance-Messung und durch ihre Shift-Lage eindeutig charak-

Tab. 2. ¹³C-chemische Verschiebungen der 9-Arylfluorene **1–3** (δppm gegen TMS)

Nr.	X	C-2'	C-6'	C-3'	C-5'	2'-R	6'-R	Temp. [K]
1a	H	159.5	159.5	105.3	107.0	56.1	56.1	403 ^{a)}
		159.1	159.3	104.1	106.2	55.7	56.3	300 ^{b)}
1b	OH	158.5	158.5	106.2	106.2	56.1	56.1	300 ^{b)}
		157.3	159.4	105.0	107.0	55.9	56.3	253 ^{b)}
1c	OCH ₃	159.7	159.7	106.8	106.8	56.4	56.4	300 ^{b)}
		158.4	160.3	105.2	105.9	^{c)}	^{c)}	179 ^{d)}
1d	OC ₂ H ₅	159.2	159.2	106.2	106.2	56.1	56.1	300 ^{b)}
		158.5	160.4	105.0	105.7	^{c)}	^{c)}	189 ^{d)}
1e	Cl	159.3	159.3	106.7	106.7	56.1	56.1	300 ^{b)}
		157.0	160.4	105.3	106.0	^{c)}	^{c)}	183 ^{d)}
1f	CH ₃	160.4	160.4	106.7	106.7	56.0	56.0	300 ^{b)}
		159.1	160.9	105.1	107.0	55.8	56.3	213 ^{b)}
2a	H	137.6	137.8	128.8	130.6	18.6	21.7	300 ^{b)}
2b	OH	135.8	138.6	130.8	132.3	21.4	25.7	300 ^{a)}
2c	OCH ₃	136.2	139.0	130.9	132.5	21.7	25.9	300 ^{b)}
2d	OC ₂ H ₅	136.1	139.0	130.9	132.5	21.7	26.5	300 ^{b)}
2e	Cl	136.2	139.2	131.2	132.6	22.3	27.0	273 ^{b)}
3a	H	137.7	138.0	128.0	129.7	18.7	21.8	300 ^{b)}
3b	OH	136.2	139.0	129.9	131.5	21.4	25.9	300 ^{b)}
3c	OCH ₃	136.3	139.1	130.0	131.6	21.9	26.1	300 ^{b)}
3d	OC ₂ H ₅	136.2	139.0	130.0	131.7	21.8	26.6	300 ^{b)}
3e	Cl	136.4	139.4	130.2	131.7	22.4	27.1	253 ^{b)}
3g	SCH ₃	138.9	138.9	131.2	131.2	24.4	24.4	353 ^{a)}
		138.4	138.9	130.5	131.6	22.7	27.0	223 ^{b)}
3h	SC ₂ H ₅	138.4	139.0	130.5	131.6	22.6	26.8	223 ^{b)}

^{a)} In CHCl₂CHCl₂/[D₆]DMSO.

^{b)} In CDCl₃.

^{c)} Von den Lösungsmittelsignalen überdeckt.

^{d)} In CH₂Cl₂/[D₆]Aceton.

¹³⁾ Über die Zuordnung der C-Atome 1–9 und 1' bzw. 4' sowie die Ursache der Verschiebungsdifferenz für die C-Atome der Austauschpaare soll gesondert berichtet werden¹²⁾.

terisiert werden (Tab. 2). Für jedes Paar beobachtet man bei genügend tiefer Temperatur getrennte Signale (Abb. 2), die bei charakteristischer, für jedes Paar verschiedener Temperatur koaleszieren.

Bei der Verbindungsklasse 3 fallen die Signale des Austauschpaares C-2'/C-6' in das Gebiet weiterer C-Resonanzen. Hier ist die Zuordnung aus der Temperaturabhängigkeit der Signale nur durch Aufnahme gespreizter Spektren möglich. Die Tieftemperaturaufspaltung der Signale von 2'-R/6'-R kann bei den Verbindungen 1c, d und e (R = OCH₃) überhaupt nicht beobachtet werden, da die Signale unter denjenigen des verwendeten Lösungsmittels liegen. Bei den genannten Verbindungen befindet sich ferner bei der tiefsten Meßtemperatur (Ausfrieren der Substanzen) das Paar C-3'/C-5' noch nicht im Gebiet des langsamen Austausches.

Da die Kohlenwasserstoffe 2a und 3a (X = H) selbst beim Erwärmen auf 473 K (in 1,2,4-Trichlorbenzol) keine Austauschverbreiterung von Signalen zeigen, gestaltet sich hier die Zuordnung schwieriger. Bei 3a sind die Resonanzen von 2'-CH₃/6'-CH₃ natürlich eindeutig; bei 2a konnten sie durch Vergleich mit 3a festgelegt werden. Die Signale von C-3'/C-5' lassen sich durch ihre ausgezeichnete Lage und durch Off-resonance-Messung erkennen. Zur Charakterisierung der Signale von C-2'/C-6' kann man die Beobachtung nutzen, daß die Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta$ der Signale dieses Paares in den Verbindungen 2 und 3 durchschnittlich 1.4mal größer ist als im Falle der Verbindungen 1. Zudem sollten C-2' und C-6' beim Übergang von 2a nach 3a, d. h. bei der Einführung einer Methylgruppe in 4'-Stellung, am wenigsten beeinflusst werden. Danach schlagen wir für C-2'/C-6' die Zuordnung $\delta = 137.7/138.0$ ppm (3a) und $137.6/137.8$ ppm (2a) vor.

Für 3a und 2c wurde die Einzelzuordnung von 2'-R und 6'-R (für 2c auch von C-3' und C-5') durch spezifische ¹³C-¹H-Entkopplungsexperimente möglich; danach entsprechen die Hochfeldsignale 2'-R und C-3', die Tieffeldsignale 6'-R und C-5'. Diese Zuordnung wurde für C-2'/C-6' übernommen¹⁴⁾.

3. Bestimmung der Aktivierungsgrößen

Freie Aktivierungsenthalpien ΔG_c^\ddagger

Für den Koaleszenzfall ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante *k* des Austausches näherungsweise zu

$$k = \frac{\pi \cdot \Delta\nu^{1.5})}{\sqrt{2}}$$

Diese *k*-Werte werden sehr häufig verwendet, da sie relativ leicht zu ermitteln sind und in der Regel den nach komplizierteren Verfahren gewonnenen in der Genauigkeit kaum nachstehen¹⁶⁾. Durch Einsetzen in die Eyring-Gleichung erhält man daraus die Freien Aktivierungsenthalpien ΔG_c^\ddagger des Vorganges bei der Koaleszenztemperatur *T_c*.

¹⁴⁾ Für die Ermittlung der Aktivierungsparameter des Austauschphänomens ist die Einzelzuordnung der Signale auf die Paar-Atome nicht notwendig.

¹⁵⁾ ^{15a)} Vgl. G. Binsch in E. L. Eliel und N. Allinger, Topics in Stereochemistry, Bd. 3, S. 97, Interscience Publishers, New York 1968. — ^{15b)} G. Binsch in L. M. Jackman und F. A. Cotton, Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, S. 45, Academic Press, Inc., New York, San Francisco, London 1975.

¹⁶⁾ H. Kessler, Angew. Chem. 82, 237 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 9, 219 (1970).

Im Falle der Verbindungen 1–3 können in der *Protonenresonanz* nur die Signale der Gruppen R²/R⁶ einfach ausgewertet werden. Die Resultate sind in Tab. 3 zusammengestellt; sie entsprechen für 1a, b, e, 2e, 3b, e den von uns¹⁾ und anderen Autoren^{2–5, 9)} bereits publizierten. Für das Carbinol 2b finden wir jetzt eine etwas höhere Koaleszenztemperatur; vermutlich erleichtern Spuren an Säuren im Lösungsmittel (1,2,4-Trichlorbenzol) den Koaleszenzvorgang.

Tab. 3. ΔG_c^+ -Werte aus den ¹H-NMR-Spektren (Austauschpaar R²/R⁶, in 1,2,4-Trichlorbenzol)

Nr.	X	Grundaufspaltung		T _c [K]	ΔG_c^+	
		$\Delta\nu^{a)}$ [Hz]	Temp. [K]		[kcal/mol] ^{b)}	[kJ/mol] ^{c)}
1a	H	64	310	421	20.8	87.0
1b	OH	64	232 ^{d, e)}	299 ^{d)}	14.5	60.9
1c	OCH ₃	62	183 ^{e, f)}	221 ^{f)}	10.6	44.5
1d	OC ₂ H ₅	62	176 ^{e, f)}	213 ^{f)}	10.2	42.9
1e	Cl	61	188 ^{f, g)}	196 ^{f)}	9.4	39.3
1f	CH ₃	68	212 ^{e, f)}	236 ^{f)}	11.3	47.5
2a	H	94	310	> 473	> 25	> 105
2b	OH	105	310	433	21.0	87.8
2c	OCH ₃	104	310	433	21.0	87.8
2d	OC ₂ H ₅	107	310	432	20.9	87.5
2e	Cl	116	247 ^{d)}	339	16.2	67.8
3a	H	94	310	> 473	> 25	> 105
3b	OH	105	310	436	21.1	88.4
3c	OCH ₃	104	310	436	21.1	88.5
3d	OC ₂ H ₅	108	310	435	21.0	88.1
3e	Cl	119	273 ^{d)}	343	16.4	68.5
3g	SCH ₃	130	233 ^{d)}	332 ^{d)}	15.8	66.0
3h	SC ₂ H ₅	132	213 ^{d)}	326 ^{d)}	15.4	64.7

^{a)} 60 MHz.

^{b)} Zum besseren Vergleich mit Angaben der Literatur^{1, 2, 4, 5, 9)} ist ΔG_c^+ auch in kcal/mol angegeben; die Werte sind auf 2 Dezimalen berechnet und dann gerundet.

^{c)} Erhalten durch Multiplikation der auf 2 Dezimalen berechneten kcal/mol-Werte mit dem Faktor 4.1868 und anschließende Rundung. Vgl. hierzu *M. Petzold und J. Gensheimer*, Wie rechnet man SI-Einheiten um?, S. 170, Carl Hanser Verlag, München, Wien 1974.

^{d)} In CDCl₃.

^{e)} Vgl. den Text bezüglich einer Anomalie bei tiefen Temperaturen.

^{f)} In CH₂Cl₂ bzw. CD₂Cl₂.

^{g)} Bei dieser Temperatur ist die Grundaufspaltung noch nicht vollständig erreicht.

An dieser Stelle erscheint eine generelle Diskussion der Fehlerquellen notwendig. Obwohl die Genauigkeit der Temperaturbestimmung (s. exp. Teil) ± 1 K beträgt, ist die Angabe der Koaleszenztemperatur T_c wegen möglicher Überlappung mit anderen Signalen sowie Schwankungen in der Temperaturkonstanz der Regelgeräte nicht genauer als ± 2 K. Bei Verbindungen mit großer Grundaufspaltung $\Delta\nu$ kann der Fehler 3–4 K betragen. Die Grundaufspaltung $\Delta\nu$ läßt sich zwar prinzipiell auf < 1 Hz genau ermitteln. Da die Auflösung bei extremen Temperaturen häufig geringer ist und da zur Ermittlung des Koaleszenzpunktes bei hohen Temperaturen gelegentlich

ein anderes Lösungsmittel als für die Bestimmung von $\Delta\nu$ benutzt werden muß¹⁷⁾, kann ein Fehler von $\pm 2-4$ Hz angesetzt werden. Bei den für R^2/R^6 in Tab. 3 angegebenen Grundaufspaltungen und Koaleszenztemperaturen fällt dies kaum ins Gewicht. So berechnet man für ΔG_c^* aus $\Delta T = \pm 3$ K, $\Delta\Delta\nu = \pm 3$ Hz eine maximale Abweichung von nur $\pm 0.1-0.2$ kcal/mol ($\pm 0.4-0.8$ kJ/mol).

Wesentlich gravierender könnten sich systematische Fehler auswirken. So hängt die Grundaufspaltung prinzipiell auch im Gebiet des langsamen Austausches von der Temperatur ab, wenn sich beispielsweise die Konformation des Grundzustandes mit der Temperatur ändert. Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit ist bei den Verbindungen **1b-f** mit tiefer Koaleszenztemperatur und Einfrieren eines weiteren Vorganges bei tiefer Temperatur (s. oben) sowie bei Verbindungen mit großem $\Delta\nu$ schwierig; in letzterem Falle erstreckt sich die Austauschverbreiterung über einen großen Temperaturbereich. Soweit eine Bestimmung durchgeführt werden konnte (z. B. bei **1a**, **2b-e**, **3g**), ergibt sich bei linearer Extrapolation der bei tiefen Temperaturen gemessenen Grundaufspaltungen $\Delta\nu$ auf die Koaleszenztemperaturen T_c eine Änderung von ≤ 3 Hz. Diese Abweichung beeinflußt ΔG_c^* weniger als die übrigen Fehlerquellen; daher wurde die Temperaturabhängigkeit von $\Delta\nu$ nicht berücksichtigt.

Mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie läßt sich – bedingt durch die Aufnahme breitbandenkoppelter Spektren – die einfache Signalkoaleszenz der drei Austauschpaare des Phenylrings visuell gut verfolgen (vgl. Abb. 2). Die quantitative Auswertung erfordert dagegen einen größeren Aufwand als in der Protonenresonanz. Neben den in der ¹³C-PFT-NMR-Spektroskopie zusätzlich möglichen Fehlerquellen hinsichtlich der Linienbreiten und Signalintensitäten¹⁸⁾ ist vor allem der Zeitbedarf nachteilig, nicht nur als solcher, sondern auch im Hinblick auf die Temperaturkonstanz der Meßprobe. Generell dürfte der Fehler der in Tab. 4 angegebenen $\Delta\nu$ - und T_c -Werte größer sein als in der Protonenresonanz. Insbesondere kann T_c für das Austauschpaar C-2'/C-6' in der Regel nur mit großer Unsicherheit bestimmt werden, da die geringe Signalintensität der quartären Kohlenstoffe die Unterscheidung der koaleszierenden Signale vom Rauschen erschwert.

Die Grundaufspaltung $\Delta\nu$ der Signale der Substituenten 2'-R/6'-R ist in der ¹³C-Resonanz mit 12–110 Hz (22.63 MHz-Spektrum) wesentlich geringer als in der Protonenresonanz (90–200 Hz; 90 MHz-Spektrum)¹²⁾.

Für die Bestimmung von ΔG_c^* aus den ¹³C-NMR-Spektren erscheint das Austauschpaar C-3'/C-5' in der Mehrzahl aller Fälle am besten geeignet. Hier liegt $\Delta\nu$ meist zwischen 20 und 40 Hz und entspricht den bei **2** für die Protonen 3'-H/5'-H gemessenen Werten. Zudem erscheinen die Signale dieses Paares bei den Verbindungen **1** von anderen Resonanzen vollständig abgesetzt. Im Gegensatz zu den Protonenresonanzspektren ändern sich bei den ¹³C-Austauschpaaren die $\Delta\nu$ -Werte unterschiedlich stark und in verschiedener Richtung¹²⁾, so daß sich hier eine Extrapolation auf die Koaleszenztemperatur empfiehlt¹⁹⁾. Trotz der verschiedensten Fehlermöglichkeiten stimmen die aus der ¹³C-NMR-Spektroskopie ermittelten ΔG_c^* -Werte (Tab. 4) mit den aus der Protonenresonanz gewonnenen (Tab. 3) befriedigend überein.

¹⁷⁾ Beispielsweise zeigt **2b** bei 310 K (60 MHz) $\Delta\nu$ -Werte von 103.5 (CDCl₃), 105–106 (1,2,4-Trichlorbenzol) und 105.3 Hz (1,3-Dibrombenzol).

¹⁸⁾ Vgl. R. Bicker, H. Kessler und W. Ott, Chem. Ber. **108**, 3151 (1975), und die dort zitierte Literatur.

¹⁹⁾ Bei sehr tiefer Temperatur wird $\Delta\nu$ für das Paar 2'-R/6'-R bei den Verbindungen **1a** und **b** sehr klein, was vermutlich wieder auf einem zusätzlichen Prozeß (vgl. Abschnitt D) beruht.

Tab. 4. ΔG_c^\ddagger -Werte aus der ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Nr.	Austausch-paar	Grundaufspaltung $\Delta\nu$ [Hz]	T_c [K]	ΔG_c^\ddagger [kJ/mol]
1a	2'-R/6'-R	19 ^{a, b)}	401 ^{b)}	86.8
	C-3'/C-5'	38 ^{a, b)}	413 ^{b)}	87.1
1b	2'-R/6'-R	13 ^{a, c)}	283 ^{c)}	61.3 ^{d)}
	C-3'/C-5'	43 ^{a, c)}	293 ^{c)}	60.6
2c	C-3'/C-5'	37 ^{e, f)}	415 ^{f)}	87.6
2e	2'-R/6'-R	105 ^{e, g)}	339 ^{e)}	68.1
	C-3'/C-5'	33 ^{e, h)}	323 ^{e)}	67.8
3e	C-3'/C-5'	34 ^{e, h)}	326 ^{e)}	68.4
3h	C-3'/C-5'	24 ^{e, i)}	304 ^{e)}	64.5

^{a)} Grundaufspaltung linear auf T_c extrapoliert.

^{b)} In $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2/[\text{D}_6]\text{DMSO}$ (extern).

^{c)} In CDCl_3 .

^{d)} Infolge des kleinen $\Delta\nu$ -Werts nicht sehr zuverlässig.

^{e)} Zwischen 300 und 353 K konstant.

^{f)} In CDBr_3 .

^{g)} Bei 273 K.

^{h)} Bei 253 K.

ⁱ⁾ Bei 223 K.

Linienformanalyse

Für die Protonenresonanzsignale der Gruppen R^2/R^6 einiger ausgewählter Arylfluorene wurde eine vollständige Linienformanalyse durchgeführt. Die für E_a , ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger erhaltenen Werte sind in Tab. 5 aufgelistet.

Tab. 5. Aktivierungsgrößen^{a, b)} aus der Linienformanalyse mit dem Programm SIMTUX

Nr.	X	Lösungsmittel	ΔG_{298}^\ddagger [kJ/mol]	E_a [kJ/mol]	ΔH^\ddagger [kJ/mol]	ΔS^\ddagger [J/K]
1a	H	1,2,4-Trichlorbenzol	88.7	91.2	88.0	-2.2
1b	OH	CDCl_3	61.3	63.0	61.4	+0.3
1e	Cl	CH_2Cl_2	39.6	42.2	39.8	+0.7
2b	OH	1,3-Dibrombenzol	86.6	91.4	88.4	+6.0
2e	Cl	$\text{CDCl}_3/1,2,4$ - Trichlorbenzol	67.6	65.9	63.7	-13
3e	Cl	$\text{CDCl}_3/\text{CDBr}_3$	67.8	63.2	59.3	-28

^{a)} Bezüglich der Umrechnung in SI-Einheiten vgl. Fußnote ^{c)} zu Tab. 3.

^{b)} Bezüglich der Fehlergrenzen s. Text.

Das verwendete FORTRAN-Programm SIMTUX wurde aus dem Programm CLATUX¹⁵⁾ für den Austausch zwischen zwei Seiten („ungekoppelter AB-Fall“) entwickelt²⁰⁾. Es berechnet sich aus den eingegebenen Spektrendaten den zur Simulation notwendigen τ -Wert ($\tau = \frac{1}{2}k$) selbst und erzielt über ein Iterationsverfahren eine weitgehende Übereinstimmung zwischen experimentell bestimmter und berechneter Linienform²¹⁾. Anschließend ermittelt das Programm

²⁰⁾ K. Albert, S. Berger, R. Fuchs und A. Rieker, unveröffentlicht.

²¹⁾ Zur Problematik iterativer Linienformprogramme vgl. ^{21a)} S. Szymański und A. Gryff-Keller, J. Magn. Reson. 22, 1 (1976). – ^{21b)} V. S. Dimitrov, ebenda 22, 71 (1976).

über die Arrhenius- und Gibbs-Helmholtz-Gleichung die interessierenden Aktivierungsgrößen E_a , ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger des Austauschprozesses.

Im exp. Teil sind die für verschiedene Temperaturen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k für **1a** als Beispiel aufgeführt (Tab. 6). Daraus ergibt sich die Aktivierungsenergie E_a zu 91,2 kJ/mol; der Korrelationskoeffizient ρ der zugehörigen Regressionsgeraden beträgt 0,9993. Über die Gibbs-Helmholtz-Gleichung erhält man auf üblichem Wege die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger zu 88 kJ/mol und die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger zu ca. -2 J/K, beide als temperaturunabhängig angenommen^{15a)}. Die Fehler, nach Regression erster Art über die Standardabweichung des Regressionskoeffizienten bestimmt²²⁾, betragen ± 1 kJ/mol für E_a und ΔH^\ddagger sowie ± 3 J/K für ΔS^\ddagger . Realistischer sind jedoch größere Fehlergrenzen, wie sie bei Berücksichtigung des Temperaturbereiches und der unterschiedlichen k - und Temperaturfehler resultieren¹⁸⁾.

Für die Fluorene **1b**, **e** und **2b** werden aus der Regression die Fehlergrenzen $\pm 1-2$ kJ/mol (E_a , ΔH^\ddagger) bzw. $\pm 4-9$ J/K (ΔS^\ddagger) ermittelt. Die in Tab. 5 für die Chloride **2e** und **3e** angegebenen Werte sind wahrscheinlich mit noch größeren Fehlern behaftet und daher weniger zuverlässig, weil ihre NMR-Spektren je nach Temperaturbereich in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen werden mußten.

D. Der Austauschprozeß

Als Chandross et al.²⁾ im Jahre 1968 den Dissoziations-Rekombinationsmechanismus (vgl. Abschnitt A) formulierten, waren nur wenige Verbindungen aus den Reihen **2** und **3** mit $X = H$, OH und Cl bekannt. Das Austauschphänomen konnte Chandross nur für $X = Cl$, jedoch nicht für $X = H$ und – infolge eines fehlerhaften Experiments – für $X = OH$ beobachten, was ihn folgerichtig zu dem von ihm vorgeschlagenen Mechanismus führte.

Bei den hier untersuchten Reihen **1-3** mit mehreren Substituenten X (Tab. 1-4) konnte in allen Fällen mit Ausnahme von **2a** und **3a** ein Austausch der 2'- und 6'-ständigen Gruppen R NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Daß bei **2a** und **3a** keine Sonderfälle vorliegen, sondern einfach die Aktivierungsbarrieren für die NMR-Zeitskala zu hoch sind, zeigen die Ergebnisse an **1a** sowie chemische Äquilibrierungsversuche an unsymmetrischen 9-Arylfluorenen ($R^2 \neq R^6$)^{5,9,23,24)}. Sieht man zunächst von den Chloriden **1e-3e** ab, so ist für alle übrigen Verbindungen **1-3** der Tab. 3 bei den hier verwendeten Temperaturen und Lösungsmitteln eine ionische oder radikalische Dissoziation/Rekombination a priori auszuschließen²⁵⁾. Dies trifft insbesondere für das 9-Methylfluoren **1f** als Paradebeispiel zu, das eine zu **1e** vergleichbare Aktivierungsbarriere aufweist. Für diese Verbindungen bleibt nur der Rotationsmechanismus um die C-9-Aryl-Bindung als Austauschprozeß übrig.

Mit dem Rotationsmechanismus stimmt auch die Beobachtung überein, wonach für gleiches X die ΔG_c^\ddagger -Werte beim Übergang von der Verbindungsklasse **1** zu **2** bzw. **3** ($OCH_3 \rightarrow CH_3$) jeweils zunehmen: Die Barriere für das Vorbeidrehen der Substituenten

²²⁾ Vgl. z. B. Documenta Geigy, Wiss. Tabellen, 7. Aufl., S. 175, Basel 1969.

²³⁾ M. Ōki, Angew. Chem. **88**, 67 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 87 (1976).

²⁴⁾ M. Nakamura und M. Ōki, Tetrahedron Lett. **1974**, 505.

²⁵⁾ Eine für die Kohlenwasserstoffe **1a-3a** denkbare suprafaciale [1,5]- oder [1,9]-sigmatrope Wasserstoffverschiebung zum Fluorening als Ursache des Austauschprozesses scheidet nach den Versuchen von Ford⁹⁾ aus.

R^2/R^6 an den H-Atomen 1 und 8 des Florenringes steigt in derselben Richtung, wie man sich leicht anhand des Kalottenmodells vergewissern kann.

Da kürzlich auch für das Chlorid **2e** auf anderem Wege (vgl. Abschnitt A) der Rotationsmechanismus nachgewiesen wurde, ist dieser eine für 9-Arylflorene allgemein gültige Erscheinung, wie dies von *Siddall*³⁻⁵⁾ und uns¹⁾ bereits früher postuliert wurde.

Für eine Reihe unsymmetrischer 9-Arylflorene^{3-6, 23, 26)} wie für 9-Arylxanthe²⁷⁾ wurden die beobachteten Austauschprozesse ohne zusätzliche Beweisführungen analog gedeutet.

Dennoch verbleiben einige Probleme, die einer weiteren Diskussion bedürfen:

1. Der Einfluß der Raumerfüllung des Substituenten X auf ΔG^\ddagger

Erhöht man innerhalb jeder Reihe 1–3 die Raumerfüllung von X ($X = H \rightarrow OH, OCH_3, OC_2H_5 \rightarrow Cl \rightarrow CH_3 \rightarrow SCH_3, SC_2H_5$), dann tritt eine starke Abnahme von ΔG_c^\ddagger (und, soweit ermittelt, von E_a) ein. Da für eine bestimmte Kombination R^2/R^6 die Freie Enthalpie des Übergangszustandes der Rotation (R^2/R^6 in Kontakt mit 1-H/8-H) in erster Näherung unabhängig von X (d. h. konstant) sein sollte, bedeutet dies, daß mit zunehmender Größe von X der entsprechende Wert für den Grundzustand angehoben wird.

Die Ursache muß überwiegend sterischer Natur sein. Bei verdrillter Anordnung von 9-Aryl- und Florenring sind hauptsächlich zwei sterische Wechselwirkungen möglich: eine zwischen R^6 und X, die andere zwischen R^2 und dem π -Elektronensystem des Florenringes. Letztere ist für $X = H$ und $R^2/R^6 = CH_3$ (**3a**) offenbar größer als die Wechselwirkung $X \cdots R^6$.

Dies folgt aus dem Vergleich mit 9-(2-Methylphenyl)floren (**4**), das bei tiefen Temperaturen in den 2 Konformeren A und B vorliegt, wobei B überwiegt (A : B = 0.5 bei 195 K in CD_3COCD_3 ^{5, 11)}).



Beim Übergang zu größeren Resten X wird auch die sterische Abstoßung zwischen X und R^6 größer. Diesem Zwang weicht das System durch Verdrehung der 9-Arylringebene auf den Übergangszustand der Rotation hin aus. Insgesamt steigt jedoch die Freie Enthalpie des Grundzustandes an: ΔG_c^\ddagger nimmt ab. Dementsprechend besteht ein reziproker Zusammenhang zwischen ΔG_c^\ddagger und dem van der Waals-Volumen der Substituenten X^{11, 12)}.

Im Gegensatz zu den Reihen 2 und 3 liegt ΔG_c^\ddagger für **1b** um 16–18 kJ/mol höher als für die Ether **1c** und **d**. Offenbar stabilisiert hier eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen $X = OH$ und $R^6 = OCH_3$ den Grundzustand von **1a** relativ zu demjenigen von **1c** und **d**. Eine geringe Stabilisierung in bezug auf **1c** und **d** beobachtet man auch bei der 9-Methyl-Verbindung **1f**, obwohl man nach den Größenverhältnissen von Methoxyl und Methyl einen niedrigeren

²⁶⁾ H. Iwamura, Chem. Lett. 1974, 1205.

²⁷⁾ S. V. McKinley, P. A. Grieco, A. E. Young und H. H. Freedman, J. Am. Chem. Soc. 92, 5900 (1970).

Wert erwartet. Die Ursache könnte in der neuerdings postulierten „sterischen Attraktion“²⁸⁾, hier zwischen 9-Methyl und 6'-Methoxyl, liegen. Andererseits muß auch eine Destabilisierung der Grundzustände der Ether **1c** und **d** durch die elektronische Abstoßung der Sauerstoffatome in den Substituenten X und 6'-R grundsätzlich diskutiert werden.

2. Vollständige Rotation oder Kippschwingung?

Bei verfeinerter Betrachtungsweise ergibt sich, daß die Verdrillung von 9-Aryl- und Fluorenring nicht genau 90° sein wird (D, Abb. 3). Vielmehr dürften die Konformationen A bzw. C begünstigt sein, die beim vorliegenden Substitutionsmuster natürlich chemisch und magnetisch identisch sind (optische Antipoden). Es bestehen dann folgende Möglichkeiten für eine Konformationsänderung (starres Fluoren- und Benzolringsystem vorausgesetzt): a) der Übergang $A \rightleftharpoons C$ mit dem Übergangszustand B (Kippschwingung), b) der Übergang $A \rightleftharpoons E$ (E identisch C) mit dem Übergangszustand D (Kippschwingung), c) die mehrfache Kombination von a) und b); diese führt zur vollständigen Rotation um die Bindung C-9 - C-1'. Nur die Kippschwingung $A \rightleftharpoons C$ (und damit auch die vollständige Rotation) bewirkt einen Austausch der Reste R²/R⁶ im Sinne der NMR-Spektroskopie. Die Kippschwingung $A \rightleftharpoons E$ (entweder für sich oder in die vollständige Rotation involviert) tauscht R² und R⁶ nicht aus, kann also bei dem Substitutionstyp 1-3 NMR-spektroskopisch nicht direkt beobachtet werden²⁹⁾.

Eine grobe Abschätzung der Freien Aktivierungsenthalpien für den Prozeß b) kann durch Vergleich mit den Verbindungen **5**³⁰⁾ und **6**¹⁾ erfolgen.

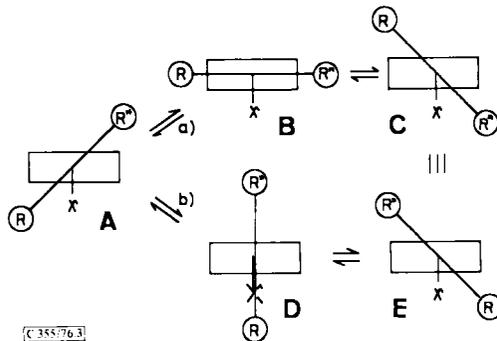
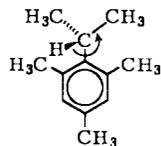
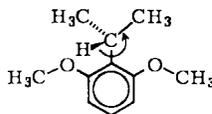


Abb. 3. Schematische Darstellung der Rotationsprozesse in 9-Arylfluoren



$$\Delta G_c^\ddagger = 53.6 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G_c^\ddagger = 40.2 \text{ kJ/mol}$$

²⁸⁾ R. E. Carter, B. Nilsson und K. Olsson, J. Am. Chem. Soc. **97**, 6155 (1975).

²⁹⁾ Im übrigen müßte dieser Vorgang mit dem Übergangszustand D mit zunehmender Größe von X ansteigende Barrieren zeigen.

³⁰⁾ A. Mannscheck und L. Ernst, Tetrahedron Lett. **1968**, 5939; Chem. Ber. **104**, 228 (1971).

Danach sollte die Aktivierungsbarriere im Falle der Verbindungen **2** und **3** etwa 50–55 kJ/mol betragen. Sie läge damit für alle bisher untersuchten Vertreter niedriger als die Werte für den Prozeß a), weshalb für **2** und **3** zumindest bei den in Tab. 3 angegebenen Koaleszenztemperaturen mit einer vollständigen Rotation im oben definierten Sinne zu rechnen ist. Damit stehen auch die unter 1. erwähnten Rotamerengewichte bei **4** im Einklang. In der Verbindungsklasse **1** wäre jedoch mit etwa 40 kJ/mol wenigstens für **1c–f** eine zum Prozeß a) vergleichbare Barriere zu erwarten. Hier besteht also die Möglichkeit, daß nur die Kippschwingung $A \rightleftharpoons C$ „häufig“ ist, d.h. eine vollständige Rotation nicht eintritt.

Möglicherweise muß in diesen Zusammenhang die schon in Abschnitt A erwähnte Beobachtung gestellt werden, wonach sich bei **1b–d**, besonders deutlich aber bei **1f** (Abb. 1), unter den Bedingungen des langsamen Austausches der Reste R^2/R^6 das Signal der 6'-ständigen Methoxygruppe mit abnehmender Temperatur verschiebt und verbreitert. Da dies auch für die Signale des Substituenten X zutrifft, dürfte es sich um das „Einfrieren“ einer verzahnten Rotation der Substituenten X und 6'-OCH₃ um die jeweiligen Bindungsachsen (zu C-9 und C-6') handeln. Bei **2** und **3** wird im untersuchten Temperaturbereich ein solcher Prozeß nicht beobachtet.

3. Gibt es einen zusätzlichen Austauschmechanismus für die Halogenide?

Alle Halogenide **1e–3e** zeigen niedrigere ΔG_c^\ddagger -Werte als nach dem van der Waals-Volumen von Chlor für einen Rotationsmechanismus zu erwarten wäre. Die Aktivierungsentropien für **2e** und **3e** weichen stärker von Null ab als diejenigen der übrigen Fluorene (für Rotationen als innermolekulare Prozesse erwartet man schwach negative ΔS^\ddagger -Werte⁵⁾). Deshalb kann die Möglichkeit nicht völlig ausgeschlossen werden, daß die C-9–Cl-Bindung schwach in Richtung auf ein enges Ionenpaar aufgeweitet ist, in dem dann der Austausch der Gruppen R^2/R^6 durch Rotation erfolgt²⁾. Durch die größere „Ausdehnung“ des Chlorsubstituenten wie die partielle Ladungstrennung würde G des Grundzustandes angehoben.

Ob eine echte Dissoziation des Chloratoms in **1e–3e** bei anderen Temperaturen und Solventien möglich ist, kann gegenwärtig nicht beantwortet werden. Jedenfalls sind Halogen-Austauschreaktionen bei anderen Systemen NMR-spektroskopisch nachweisbar, so bei 2,4-Cyclohexadienonen³¹⁾, Chlorcycloheptatrienen³²⁾, Tritylchlorid³³⁾, 1,3-Dichlorcyclopropen³⁴⁾ und 2-Chlor-1,3-dithian³⁵⁾.

Abschließend sei festgehalten, daß die 9-Arylfluorene **1–3** für die Untersuchung von Rotationsprozessen um sp^2 - sp^3 - σ -Bindungen einzigartige Eigenschaften aufweisen. Im Gegensatz zu Di-, Tri- und Tetraarylmethanen gibt es hier nur einen 1-Ring-Flip³⁶⁾, wodurch die Austauschspektren und ihre kinetische Auswertung einfach werden. Die Aktivierungsbarrieren lassen sich durch geeignete Wahl der Substituenten R und X zwischen 40 und 130 kJ/mol fast nach Belieben variieren. Diese Verbindungen eignen

³¹⁾ A. Rieker, N. Zeller und H. Kessler, J. Am. Chem. Soc. **90**, 6566 (1968).

³²⁾ M. Feigel und H. Kessler, Tetrahedron **32**, 1575 (1976).

³³⁾ M. Feigel und H. Kessler, J. Am. Chem. Soc., im Druck.

³⁴⁾ R. Breslow, G. Ryan und J. T. Groves, J. Am. Chem. Soc. **92**, 988 (1970).

³⁵⁾ K. Arai und M. Ōki, Tetrahedron Lett. **1975**, 2183.

³⁶⁾ K. Mislow, D. Gust, P. Finocchiaro und R. J. Boettcher in Topics in Current Chemistry, Bd. 47, S. 1, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1974; F. Strobusch, Tetrahedron **30**, 1261 (1974).

sich prinzipiell zur Untersuchung der Reaktivität einzelner Konformer²⁴⁾ ebenso wie als Modellsubstanzen zum Studium der Zusammenhänge zwischen Konformation und pharmakologischer Wirkung. Leider zeigen die Verbindungen 1–3 im Gegensatz zu verwandten Systemen³⁷⁾ keine antivirale Wirkung, so daß letztere Möglichkeit noch nicht ausgenutzt werden konnte.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit mit Sachmitteln. Unser Dank gilt ferner Herrn Dr. O. C. Yoder und den *National Institutes of Health*, Bethesda, USA, für pharmakologische Testuntersuchungen.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines

Sämtliche metallorganischen Arbeiten wurden unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die Ausbeuten beziehen sich auf die Reinsubstanzen; die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. DS-chromatographische Untersuchungen und Trennungen erfolgten auf frisch beschichteten Platten (Kieselgel Merck HF_{254/366}).

Massenspektren: MS 9 der Fa. AEI (direkter Einlaß, Temperatur der Ionenquelle 200–300°C, Ionisierungsenergie 70 eV). — ¹H-NMR-Spektren: Varian A 60A (Spektrenbreite 500 bzw. 1000 Hz), Bruker WP 60 (Spektrenbreite 360 bzw. 720 Hz, entsprechend einer digitalen Auflösung von 0.09 bzw. 0.18 Hz pro Datenpunkt). Bruker HFX-90-18"-Multikernspektrometer (Spektrenbreite 600 bzw. 1200 Hz, entsprechend einer digitalen Auflösung von 0.15 bzw. 0.29 Hz pro Datenpunkt). Sofern nicht anders angegeben, diente CDCl₃ als Lösungsmittel und TMS als innerer Standard. Für die Temperaturregelung wurden die Einheiten Varian V 6040 und Bruker B-ST 100/70 verwendet. Als Temperaturmeßsonden dienten für das Varian-Gerät A 60: a) Ethylenglycol- und Methanol-Kapillaren (Vorbehandlung der Alkohole und Kalibrierung nach *Van Geet*³⁸⁾), b) Ethylenglycol-Standard-Proben der Fa. Stohler, c) Quecksilber- bzw. Alkohol-Thermometer der Fa. Wilmad (5 mm Ø). Für die Bruker-Geräte WP 60 und HFX 90 wurden verwendet: d) Mit Methanol gefüllter Koaxialeinsatz der Fa. Wilmad im 5-mm-Probenröhrchen, der zur Feld-Frequenz-Stabilisierung [D₆]Aceton enthält. — e) Koaxiale, mit Ethylenglycol gefüllte Röhrchen (2 mm Ø) im 5-mm-Probenröhrchen. Zur Feld-Frequenz-Stabilisierung wurde in das Probenröhrchen [D₆]DMSO eingebracht. Bei den Meßsonden a) erfolgte die Temperaturmittlung gleichzeitig mit der Aufnahme des Spektrums, bei b–e) vorher und nachher. Die Temperaturen, die während der Spektrenaufnahme durch interne Kapillare bzw. vor und nach der Messung durch externe Kapillare oder Thermometer festgestellt wurden, unterscheiden sich um höchstens ± 1 K. — ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WP 60 (15.08 MHz), Meßtemperatur 300 K. Die Steuerung des Gerätes einschließlich Spektrenakkumulation und Fourier-Transformation (FT) erfolgte mit der Computereinheit Bruker BNC 28 (Spektrenbreite 3750 Hz, Pulsbreite 1.5–2.5 µs, digitale Auflösung 0.92 Hz/Datenpunkt). — Bruker HFX-90-18"-Multikernspektrometer (22.63 MHz), innerer Standard TMS, 310 K. Als interner Lock diente bei Tieftemperaturmessungen das Deuteriumsignal von CDCl₃, CD₂Cl₂ oder CD₃COCD₃, bei Hochtemperaturmessungen von [D₆]DMSO, CDBr₃ oder [D₁₈]Hexamethylphosphorsäuretriamid. Spektrenakkumulation und FT erfolgten entweder mit dem Time-Average-Gerät 1074 der Fa. Fabritec und dem Computer PDP-8-I der Fa. Digital oder mit der Akkumulations- und FT-Einheit B-NC 12 der Fa. Bruker (Meßbedingungen in letzterem Fall: dwell time 83 µs, entsprechend einer Spektrenbreite von 6024 Hz, Pulsbreite 3.5 µs, digitale Auflösung 1.47 Hz/Datenpunkt). Ein Durchlauf erstreckte sich auf 0.8 s bei Aufnahme auf 8192 Datenpunkte, es wurden bis zu 50000 Scans akkumuliert. Alle Spektren

³⁷⁾ Vgl. G. D. Diana und F. Pancic, *Angew. Chem.* **88**, 458 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 410 (1976), und die dort zitierte Literatur.

³⁸⁾ A. L. Van Geet, *Anal. Chem.* **42**, 679 (1970).

wurden ^1H -breitbandentkoppelt. Bei Off-resonance-Messungen wurde die Linienposition des Entkopplers um ca. 1 kHz vom Zentrum des Protonenspektrums verschoben. — Für die Temperaturbestimmung wurden die Meßsonden c) (s. oben) innenzentriert in 10-mm-Probenröhrchen verwendet (Hochtemperaturmessungen: $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, Tieftemperaturmessungen: $[\text{D}_6]\text{Aceton}$).

2. Linienformanalyse mit dem Programm SIMTUX

Als Meßgrößen wurden dem Rechner (CDC-3300, Zentrum für Datenverarbeitung der Univ. Tübingen) für jedes Spektrum über Datenkarten eingegeben: a) Frequenzanfang und -ende; b) Maßstab Hz/mm; c) Verschiebungsdifferenz der beiden Signale (DGX); d) Höhe der beiden Signale bzw. des koaleszierten Signals; e) Halbwertsbreite der beiden Signale bzw. des koaleszierten Signals (HA; HB); f) Höhe des Tiefpunkts zwischen den beiden Signalen. Die für **1a** (1,2,4-Trichlorbenzol; Verschiebungsdifferenz DGX = 65.5 Hz bei 336 K; Linienbreiten HA = HB = 1.9 Hz; $T_c = 421$ K) durch das Programm SIMTUX ermittelten k -Werte zeigt Tab. 6.

Tab. 6. k -Werte für 9-(2,6-Dimethoxyphenyl)fluoren (**1a**)

Temperatur [K]:	336	361	385	408	417	421	429	436	439	451	464
k [s^{-1}]:	0.22	1.5	13	64	92.5	145	236	354	420	813	1510

3. *Lithiumorganische Verbindungen*: Methyl-³⁹⁾, Phenyl-, 2-Methylphenyl-⁴⁰⁾, 2-Methoxyphenyl-⁴¹⁾, 2,6-Dimethylphenyl-⁴¹⁾ und 2,4,6-Trimethylphenyllithium⁴¹⁾ wurden aus den entsprechenden Bromverbindungen und frisch geraspelttem Lithium (Küchenraspel) in absol. Ether erhalten (0.5–1.0 M).

2,6-Dimethoxyphenyllithium⁴²⁾ erhält man quantitativ, wenn man 0.1 mol Resorcin-dimethyl-ether mit 0.1 mol Phenyllithium in 100 ml Ether 3 Tage unter N_2 rührt.

4. *Darstellung der 9-Aryl-9-hydroxyfluorene 1b–3b*: Zu 0.10 mol Aryllithiumverbindung in 150 ml absol. Ether werden unter heftigem Rühren 14.5 g (80.5 mmol) Fluorenol in 200 ml desselben Lösungsmittels getropft. Nunmehr wird bei 25°C noch 1 h (**1b**) oder 6 h (**2b**, **3b**) gerührt, anschließend 1 h unter Rückfluß erhitzt und dann mittels Eis/ NH_4Cl hydrolysiert. Nach Ausschütteln mit Ether, mehrmaligem Waschen der Etherphase, Trocknen über MgSO_4 und Verdampfen des Ethers wird das Reaktionsprodukt aus Petrolether oder Ethanol (**1b**) umkristallisiert (Tab. 7). Die Verbindungen **2b** und **3b** sind bereits in Lit.²⁾ beschrieben.

5. *Darstellung der 9-Aryl-9-chlorfluorene 1e–3e*: 10 mmol des Carbinols **1b–3b** werden in 50 ml Methylenchlorid (über basischem Al_2O_3 gereinigt und über K_2CO_3 getrocknet) gelöst. Nach Zugabe von 2.4 g (20 mmol) Thionylchlorid (über Leinöl dest.) wird noch 2 h unter N_2 gerührt und anschließend das Lösungsmittel und überschüssiges Thionylchlorid i. Vak. abgezogen. Den Rückstand nimmt man nochmals in Methylenchlorid auf und zieht die flüchtigen Bestandteile erneut i. Vak. ab. Die schwach rosafarbenen Chloride **2e** und **3e** (Tab. 7) werden aus Petrolether umkristallisiert; das stärker feuchtigkeitsempfindliche **1e** reinigt man durch wiederholtes Digerieren mit Benzol. Die Verbindungen **2e** und **3e** sind in Lit.²⁾ beschrieben, für **3e** ist jedoch keine Elementaranalyse angegeben.

6. Darstellung der 9-Arylfluorene 1a–3a

a) *Durch Reduktion der Chloride 1e–3e*: 10 mmol des Chlorids in 50 ml Eisessig werden mit 2.62 g (0.040 mol) Zinkstaub 3 h bei 25°C gerührt. Nach Filtrieren in Eiswasser wird das aus-

³⁹⁾ E. Müller und D. Ludsteck, Chem. Ber. 87, 1887 (1954).

⁴⁰⁾ H. Gilman, E. A. Zoellner und W. M. Selby, J. Am. Chem. Soc. 54, 1957 (1932).

⁴¹⁾ H. Gilman und R. D. Nelson, J. Am. Chem. Soc. 70, 3316 (1948).

⁴²⁾ G. Wittig, Angew. Chem. 53, 241 (1940).

gefallene Produkt in Ether aufgenommen, die Lösung mit NaHCO_3 -Lösung neutral gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdampfen des Ethers wird das ebenfalls entstandene Carbinol **1b–3b** durch Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Petrolether (50:50) abgetrennt. Anschließend Umkristallisation aus wenig Petrolether ergibt farblose Kristalle (Tab. 7). **2a** und **3a** sind in Lit.^{2,5)} beschrieben; für **3a** ist jedoch keine Elementaranalyse angeben.

b) **1a** durch Reduktion des Carbinols **1b**: 3.18 g (10 mmol) **1b** werden in 100 ml Ethanol gelöst. Nach Einbringen von 6.54 g (0.10 mol) Zinkstaub werden unter starkem Rühren im Verlauf von 3 h 25 ml konz. Salzsäure zugetropft und ca. 2 h weitergerührt. Danach filtriert man vom Zinkstaub in Eiswasser. Das ausgefallene Produkt wird in Ether aufgenommen, die Etherphase mehrmals mit 5proz. NaHCO_3 -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und der Eindampfrückstand umkristallisiert.

7. Darstellung der 9-Alkoxy-9-arylfluorene

a) Allgemeine Vorschrift für **1c–3c** und **1d–3d**: Die Lösung von 10 mmol Carbinol **1b–3b** in 100 ml Methanol bzw. Ethanol wird nach Zutropfen von 2.5 ml konz. Schwefelsäure 2 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird i. Vak. eingengt, in Ether aufgenommen und mit NaHCO_3 -Lösung neutral gewaschen. Nach Trocknen über MgSO_4 und Abdampfen des Ethers wird mehrfach aus Methanol (9-Methoxyfluorene) bzw. aus Ethanol (9-Ethoxyfluorene) umkristallisiert (Tab. 7).

b) **1c** aus dem Alkoholat des Carbinols **1b**: 9.5 g (29.8 mmol) **1b** in 150 ml absol. THF werden mit 16.9 g (120 mmol) frisch dest. Methyljodid und 5.4 g (45 mmol) 20proz. NaH-Suspension in Weißöl (Fa. Merck) versetzt. Hierbei erwärmt sich das Gemisch auf ca. 60°C. Man rührt unter N_2 48 h bei 25°C und filtriert von Ungelöstem (NaH) ab. Nach Zugabe von Wasser wird mit Ether ausgeschüttelt, die Etherphase 2mal mit Wasser gewaschen und nach 7a) aufgearbeitet.

8. Darstellung der 9-Alkylthio-9-arylfluorene **3g** und **3h**

a) **3g**: In das auf -10°C vorgekühlte Reaktionsgefäß werden 2.86 g (10 mmol) Carbinol **3b** sowie 25 ml gekühltes (-20°C) Methanthiol eingebracht. Nach Zutropfen von 5 ml konz. Schwefelsäure wird die klare, gelbe Lösung 2 h bei -10°C gerührt. Nunmehr entfernt man die Kühlung und läßt überschüssiges Thiol verdampfen (Abzug!). Das verbleibende Öl wird in 150 ml Ether aufgenommen und die Lösung mit NaHCO_3 -Lösung neutral gewaschen. Der Rückstand der über MgSO_4 getrockneten Etherphase wird an Kieselgel (Merck) mit Petrolether chromatographiert und **3g** mehrfach aus Petrolether umkristallisiert (Tab. 7).

b) **3h**: Die Suspension von 1.5 g (5.24 mmol) **3b** in 25 ml Ethanthiol wird nach Zutropfen von 1.5 ml konz. Schwefelsäure 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die klare, gelbe Lösung wird anschließend eingengt, in Ether aufgenommen und wie unter 8a) weiterbehandelt.

9. Zur Darstellung der 9-Aryl-9-methylfluorene

a) 9-(2,6-Dimethoxyphenyl)-9-methylfluoren (**1f**) ausgehend von **1e**: Unter Feuchtigkeitsabschluß werden 9.7 g (29 mmol) **1e** in 100 ml absol. Benzol gelöst. Beim Zutropfen von 29 ml einer 1M etherischen Lösung (29 mmol) von Methylthium färbt sich die Lösung unter heftiger Reaktion gelborange. Anschließend wird noch 3 h bei 25°C gerührt; die Farbe wird dabei rein gelb. Nunmehr hydrolysiert man mit ca. 1 Liter Wasser, wäscht die organische Phase mehrfach und trocknet sie über MgSO_4 . Nach Abziehen des Benzols wird das verbliebene gelbbraune Öl an Kieselgel Merck HF_{254/366} mit Benzol/Petrolether (50:50) chromatographisch getrennt. Die 1. Fraktion enthält ein Gemisch aus **1a** und **f** im Verhältnis 9:1, die folgenden Fraktionen bestehen aus Carbinol **1b**, Ausgangsverbindung **1e** und nicht näher untersuchten polymeren Produkten. Durch mehrfaches (ca. 20mal) Umkristallisieren aus Petrolether können schließlich ca. 100 mg **1f** mit einer Anreicherung von 95% erhalten werden. Die Schlußreinigung erfolgt am besten durch Mikrozonenschmelzen (Desaga Heidelberg).

Tab. 7. Analytische Eigenschaften der 9-Arylfluorene 1 – 3

Nr.	-fluoren	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Summenformel (Mol.-Masse) ^{a)}	Analyse C H
1a	9-(2,6-Dimethoxyphenyl)-	73, 86 ^{b)}	105	C ₂₁ H ₁₈ O ₂ (302.4)	Ber. 83.42 6.00 Gef. 83.26 5.87
2a	9-(2,4,6-Trimethylphenyl)-	57	88 (85 – 88 ²⁾)	C ₂₂ H ₂₀ (284.4)	2)
3a	9-(2,6-Dimethylphenyl)-	62	85 ^{c)}	C ₂₁ H ₁₈ (270.4)	Ber. 93.29 6.71 Gef. 93.20 6.88
1b	9-(2,6-Dimethoxyphenyl)- 9-hydroxy-	76	188	C ₂₁ H ₁₈ O ₃ (318.4)	Ber. 79.22 5.70 Gef. 79.29 5.62
2b	9-Hydroxy-9-(2,4,6-tri- methylphenyl)-	38	111 – 112 (108 – 111 ²⁾)	C ₂₂ H ₂₀ O (300.4)	2)
3b	9-(2,6-Dimethylphenyl)- 9-hydroxy-	44	101 – 102 (90 – 93 ²⁾)	C ₂₁ H ₁₈ O (286.4)	2)
1c	9-(2,6-Dimethoxyphenyl)- 9-methoxy-	78	115	C ₂₂ H ₂₀ O ₃ (332.4)	Ber. 79.49 6.07 Gef. 79.24 5.85
2c	9-Methoxy-9-(2,4,6-tri- methylphenyl)-	72	103	C ₂₃ H ₂₂ O (314.4)	Ber. 87.86 7.05 Gef. 87.63 6.82
3c	9-(2,6-Dimethylphenyl)- 9-methoxy-	83	121 – 122	C ₂₂ H ₂₀ O (300.4)	Ber. 87.96 6.71 Gef. 87.79 6.74
1d	9-(2,6-Dimethoxyphenyl)- 9-ethoxy-	79	138	C ₂₃ H ₂₂ O ₃ (346.4)	Ber. 79.74 6.40 Gef. 79.52 6.38
2d	9-Ethoxy-9-(2,4,6-tri- methylphenyl)-	75	152	C ₂₄ H ₂₄ O (328.4)	Ber. 87.76 7.37 Gef. 87.39 7.52
3d	9-(2,6-Dimethylphenyl)- 9-ethoxy-	80	110	C ₂₃ H ₂₂ O (314.4)	Ber. 87.86 7.05 Gef. 88.04 7.21
1e	9-Chlor-9-(2,6-di- methoxyphenyl)-	59	164 – 166	C ₂₁ H ₁₇ ClO ₂ ^{d)} (336.8)	Ber. 74.88 5.09 Gef. 74.75 4.92
2e	9-Chlor-9-(2,4,6-tri- methylphenyl)-	72	125 – 128 (120 – 123 ²⁾)	C ₂₂ H ₁₉ Cl (318.8)	2)
3e	9-Chlor-9-(2,6-dimethyl- phenyl)-	72	102 – 105 (100 – 103, Zers. 2)	C ₂₁ H ₁₇ Cl ^{e)} (304.8)	Ber. 82.75 5.62 Gef. 83.04 5.83
1f	9-(2,6-Dimethoxyphenyl)- 9-methyl-	1	175	C ₂₂ H ₂₀ O ₂ (316.4)	Ber. 83.51 6.37 Gef. 83.36 6.35
3g	9-(2,6-Dimethylphenyl)- 9-(methylthio)-	60	93 – 94	C ₂₂ H ₂₀ S ^{f)} (316.4)	Ber. 83.50 6.37 Gef. 83.56 6.46
3h	9-(2,6-Dimethylphenyl)- 9-(ethylthio)-	65	126 – 128	C ₂₃ H ₂₂ S ^{g)} (330.5)	Ber. 83.59 6.69 Gef. 83.75 6.53

^{a)} Alle Verbindungen zeigen im MS den erwarteten Molekülpeak, bei den Chlorverbindungen wird auch [M' – Cl] beobachtet.

^{b)} Ausbeute nach Verfahren 6b).

^{c)} Lit.⁵⁾: keine Schmp.-Angabe.

^{d)} Cl Ber. 10.53, Gef. 10.24.

^{e)} Cl Ber. 1163, Gef. 11.37.

^{f)} S Ber. 10.17, Gef. 10.33.

^{g)} S Ber. 9.67, Gef. 9.58.

c) Versuch der Darstellung von 9-(2,6-Dimethylphenyl)-9-methylfluoren (**3f**): Zu 1.1 g (3.6 mmol) Chlorid **3e** in 60 ml absol. Benzol werden 5.4 ml einer 0.675 N etherischen Lösung (3.6 mmol) von Methylolithium getropft. Dabei färbt sich die Reaktionslösung unter Erwärmen orange- bis ziegelrot. Nach 1 h Rühren und Kochen unter Rückfluß wird wie üblich aufgearbeitet. Das resultierende

dunkelrote Öl wird an Kieselgel (Merck) mit Petrolether getrennt. Neben polymeren Produkten erhält man 2 Hauptfraktionen: die 1. ist gelb und zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ungefähr 20 Resonanzen, jedoch keine Signale, die man **3f** zuordnen könnte. Die 2. blaue Fraktion wird nochmals über Kieselgel gereinigt und ist dann kristallin. Sie besteht neben dem Kohlenwasserstoff **3a** aus einer 2. Substanz, die als *9-(2,6-Dimethylphenyl)-3-methylfluoren* angesprochen wird. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.11$ (s, CH_3), 2.44 (s, CH_3), 2.69 (s, CH_3), 5.46 (s, 9-H), 6.9–8.0 ppm (m, 10 arom. H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 18.5$ ($2'\text{-CH}_3$), 21.6 ($6'\text{-CH}_3$), 21.9 (CH_3), 49.5 (C-9), 120.0, 120.6, 123.9, 124.1, 126.8, 127.2 (C-1,2,4–8,4'), 128.0 (C-3'), 129.7 (C-5'), 136.6, 137.0 (C-3,1'), 137.8 (C-2'), 138.1 (C-6'), 141.0, 144.2, 147.4 ppm (C-4a,4b,8a,9a). – MS (70 eV): $m/e = 284$ (M^+).

[355/76]