

Synthesen, ESR- und ENDOR-Untersuchungen methylsubstituierter *m*-Terphenyl-Radikalanionen

Peter Melzer, Harry Kurreck* und Wolfgang Kieslich

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

Eingegangen am 4. März 1982

Die Synthese methylsubstituierter, zum Teil deuterierter *m*-Terphenyle und deren Reduktion zu den korrespondierenden Radikalanionen wird beschrieben. Mit Hilfe von ESR-, ENDOR- und TRIPLE-Experimenten wird der sterische Einfluß der Substituenten auf die Spindichteverteilung studiert. Interessanterweise bewirkt unterschiedliche Verdrillung der beiden äußeren Phenylringe eine völlige Veränderung des π -Systems – aus dem unsymmetrisch substituierten *m*-Terphenyl-Radikal wird ein phenylsubstituiertes Biphenyl-Radikalanion.

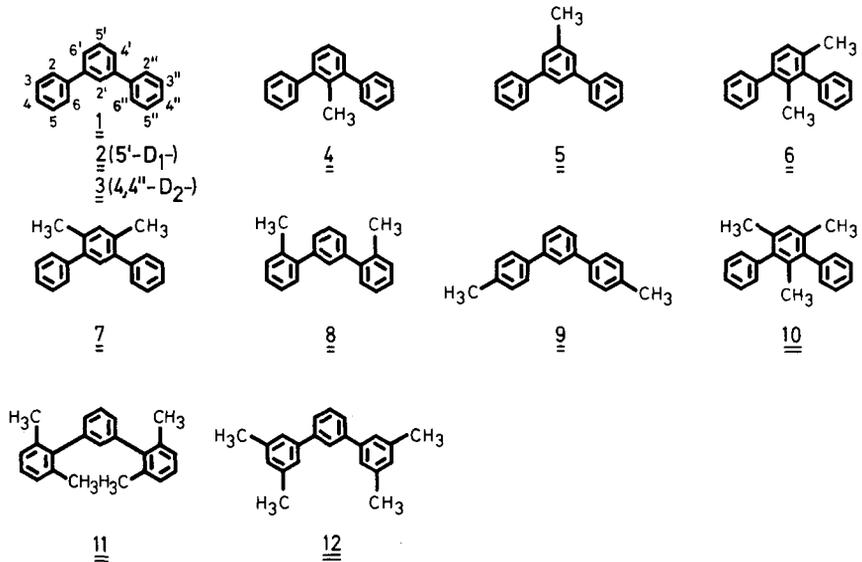
Syntheses, ESR, and ENDOR Studies of Methyl Substituted Radical Anions of *m*-Terphenyls

The synthesis of a variety of methyl substituted and partially deuterated *m*-terphenyls is given. ESR, ENDOR, and TRIPLE experiments are performed on the respective ions. It is shown, that different twisting of the phenyl rings results in drastic changes of the π -system, i. e., the unsymmetrically substituted *m*-terphenyl radical behaves like a phenyl substituted biphenyl radical anion.

In der Strukturchemie aromatischer Kohlenwasserstoffe beansprucht das Studium der Konkurrenzsituation zwischen dem Bestreben nach Planarität innerhalb eines $(4n + 2)\pi$ -Elektronensystems und dem Platzbedarf von Substituenten besonderes Interesse. Für das Studium derartiger Substituenteneffekte an paramagnetischen Kohlenwasserstoffen ist die ESR bzw. ihre Erweiterung zur Elektron-Kern-Doppelresonanz (ENDOR) die Spektroskopie der Wahl.

Für die vorliegende systematische ENDOR-Untersuchung der Abhängigkeit des strukturchemischen Einflusses des Methylsubstituenten von dessen Stellung und Anzahl haben wir als Grundsystem das *m*-Terphenyl gewählt, dessen unsubstituiertes Radikalanion bereits in einer früheren ENDOR-Studie beschrieben wurde¹⁾. *m*-Terphenyl ist besonders geeignet, da es bereits selbst verdrillt ist ($\approx 50^\circ$) und somit bei Substitution an den sterisch beanspruchten Positionen (z. B. 2, 6 oder 2') signifikante Strukturänderungen zeigen sollte. Andererseits besitzt es aber auch solche Positionen (z. B. 4, 4'), deren Substitution mit Methylgruppen keine sterischen, sondern nur induktive oder hyperkonjugative Effekte bewirken sollte. Darüber hinaus sind substituierte, gegebenenfalls auch partiell deuterierte *m*-Terphenyle struktureinheitlich und mit vertretbarem präparativem Aufwand zugänglich. Die Reduktion zu den korrespondierenden Radikalanionen mittels Alkalimetall ist problemlos, sofern mit hochgereinigten Lö-

sungsmitteln unter Hochvakuumbedingungen und extremem Sauerstoffausschluß gearbeitet wird.



A) Synthese der Verbindungen

Für die Darstellung der gewünschten *m*-Terphenyle wurden zwei literaturbekannte Synthesewege gewählt^{2,3}. Syntheseweg A geht von einem entsprechend substituierten Chalkon aus, das mit einer Carbonylverbindung zu einem Cyclohexenonderivat kondensiert wird. Anschließende Reduktion zur Hydroxyverbindung sowie Dehydratisierung und Dehydrierung führt zum *m*-Terphenyl. Syntheseweg B geht von 3-Ethoxy-2-cyclohexen-1-on aus, das mit der Grignardverbindung zunächst ein arylsubstituiertes Cyclohexenon und nach nochmaliger Umsetzung ein diarylsubstituiertes Cyclohexadien liefert. Anschließende Dehydrierung führt zu dem entsprechenden *m*-Terphenyl.

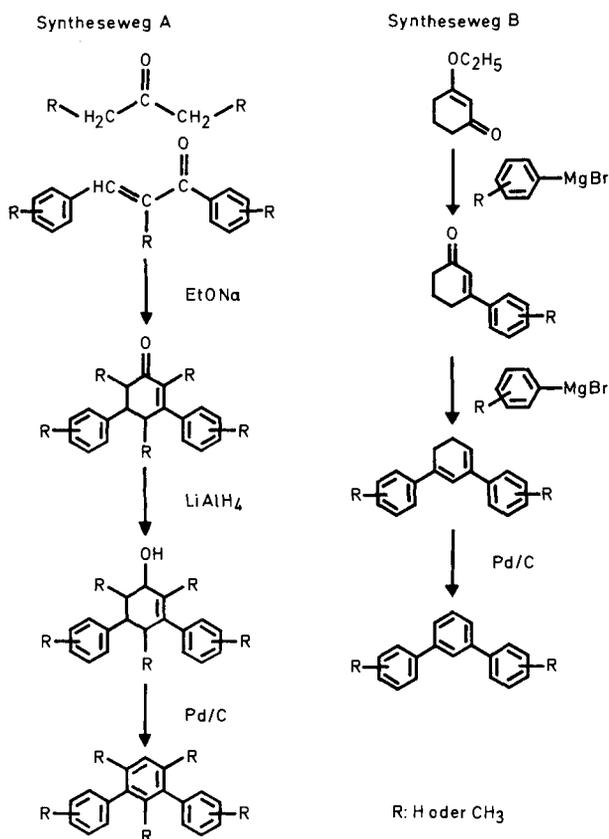
Zur Synthese der partiell deuterierten Verbindungen wurde Weg A gewählt. **2** bildet sich, wenn man bei der Reduktion des Diphenylcyclohexenons Lithiumaluminiumdeuterid verwendet. Die Synthese von **3** geht von einem 4,4''-dibromsubstituierten *m*-Terphenyl aus, das zunächst mit *n*-Butyllithium metalliert und anschließend mit Deuteriumoxid hydrolysiert wird.

Zur Konstitutionssicherung und zur Bestimmung der Deuterierungsgrade wurden alle Verbindungen massen- und NMR-spektroskopisch untersucht. Um quantitative Aussagen über die Isotopenreinheit machen zu können, haben wir die kürzlich von uns vorgeschlagene NMR-Differenzspektroskopie angewandt⁴. Danach ist Verbindung **3** innerhalb der NMR-Meßgenauigkeit (5%) auch bezüglich der deuterierten Positionen isotopenrein. Die NMR-Spektren der methylsubstituierten *m*-Terphenyle weisen zum Teil beträchtliche Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Methylgruppen auf (bis zu 0.8 ppm). An Molekülmodellen läßt sich zeigen, daß die Methylgruppen

durch die Verdrillung der Phenylringe so über der Ringebene angeordnet sind, daß die Methylprotonen in den abschirmenden Bereich des Anisotropiekegels gelangen und es resultiert eine Hochfeldverschiebung (Tab. 1).

Tab. 1. Chemische Verschiebung [ppm] der Methylprotonen (gemessen in CDCl_3 , innerer Standard Tetramethylsilan)

Verb.	$\delta(-\text{CH}_3)_I$	$\delta(-\text{CH}_3)_{II}$	Verb.	$\delta(-\text{CH}_3)_I$	$\delta(-\text{CH}_3)_{II}$
4	2.09		9	2.50	
5	2.44		10	1.67	2.02
6	1.91	2.05	11	2.05	
7	2.28		12	2.36	
8	2.29				



B) ESR- und ENDOR-Messungen

Gemäß der für ein Dublettradikal geltenden ENDOR-Resonanzbedingung $\nu_{\text{ENDOR}} = |\nu_{\text{H}} \pm a_i/2|$ erhält man mit $|a_i/2| < \nu_{\text{H}}$ für das Radikalanion des unsubstituierten *m*-Terphenyls (1^{\ominus}) die aus Symmetriegründen zu erwartenden sechs um die freie Proto-

nenfrequenz ν_H zentrierten ENDOR-Linienpaare und damit sechs Hyperfeinkopplungskonstanten a_i (Abb. 1 oben). Zwei der ENDOR-Linienpaare weisen eine gegenüber den anderen deutlich größere Wendepunktsbreite auf (140 kHz gegenüber 60 kHz). Diese Resonanzen müssen den *ortho*- bzw. *meta*-Protonen der äußeren Phenylringe zugeordnet werden, bei denen eine sterisch bedingte gehinderte Rotation die vollständige Äquivalenz der jeweiligen Protonengruppe (2,6,2'', 6'' bzw. 3,5, 3'', 5'') aufhebt.

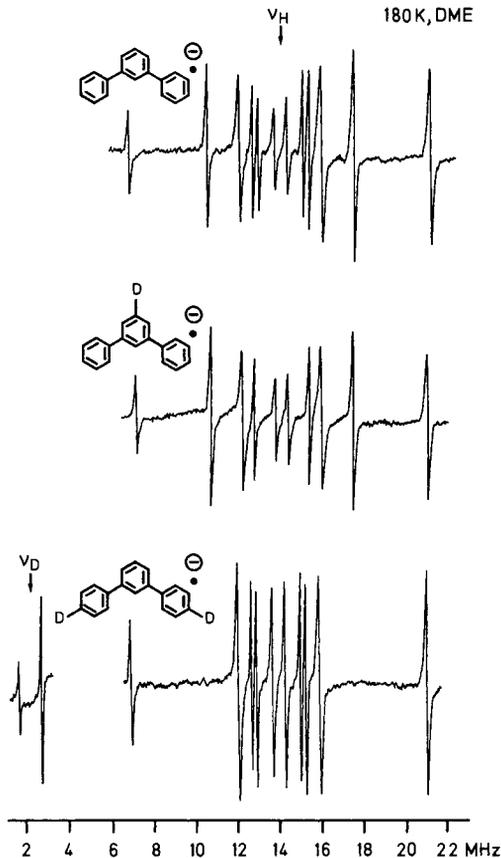


Abb. 1. ENDOR-Spektrum von $1^{\bullet\ominus}$ im Vergleich mit denen der teildeuterierten Verbindungen $2^{\bullet\ominus}$ und $3^{\bullet\ominus}$ (DME, 180 K)

Da der ENDOR-Effekt von dem individuellen Relaxationsverhalten der Kerne an den einzelnen Positionen bestimmt wird⁵⁾, spiegeln die relativen Signalintensitäten nicht die Anzahl der zur jeweiligen Resonanz beitragenden Kerne wider. Letztere läßt sich jedoch durch die Simulation des zugehörigen ESR-Spektrums mit den ENDOR-Kopplungsparametern ermitteln. Allerdings ist eine vollständige und eindeutige Zuordnung der Protonensätze mit gleicher Multiplizität zu bestimmten Molekülpositionen nur durch selektive Deuterierung möglich.

Wie fragwürdig Zuordnungen sind, wenn sie ausschließlich aufgrund von HMO-McLachlan-Rechnungen getroffen werden, zeigen unsere Ergebnisse, nach denen die in einer früheren Arbeit¹⁾ für $1^{\bullet\ominus}$ getroffenen Zuordnungen der einzelnen Kopplungen falsch sind.

Abb. 1 zeigt die ENDOR-Spektren von $1^{\bullet\ominus}$, $2^{\bullet\ominus}$ und $3^{\bullet\ominus}$, durch deren Vergleich die zu den Positionen 2' und 5' bzw. zu 4,4'' und 4', 6' gehörenden Kopplungen festgelegt werden können. Wie aus Abb. 1 ferner hervorgeht, konnten von Verbindung $3^{\bullet\ominus}$ auch die entsprechenden D-ENDOR-Resonanzen erhalten werden, die um die freie Deuteriumfrequenz zentriert sind. Wegen der unterschiedlichen gyromagnetischen Verhältnisse ($\gamma_H/\gamma_D = 6.514$) liegen die D-ENDOR-Signale bei wesentlich tieferen Frequenzen als die der Protonen.

Von besonderem diagnostischen Wert für die Interpretation von ESR- und ENDOR-Spektren ist das Elektron-Kern-Kern-Dreifachresonanzexperiment (general TRIPLE),

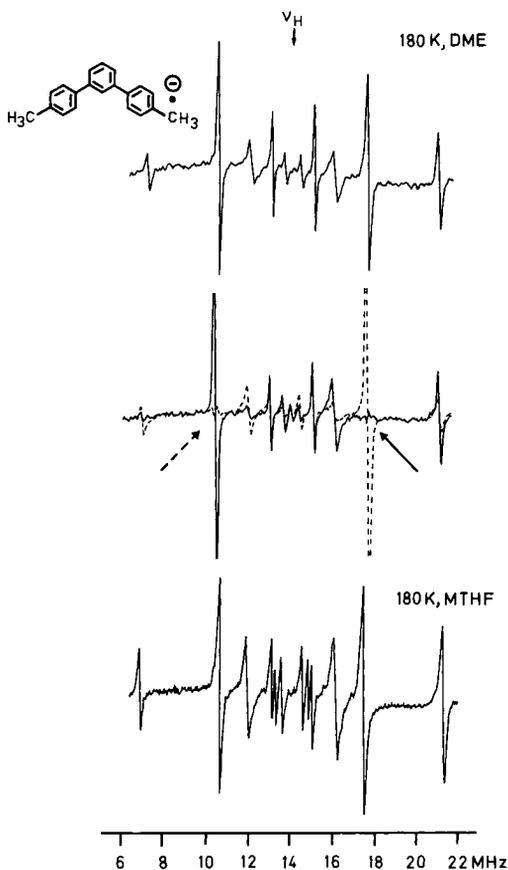


Abb. 2. Oben und Mitte: ENDOR- und TRIPLE-Spektrum von $9^{\bullet\ominus}$ in DME. Unten: ENDOR-Spektrum von $9^{\bullet\ominus}$ in MTHF

bei dem man mit einer unmodulierten NMR-Frequenz auf der ENDOR-Komponente einer Kernsorte „pumpt“, während man mit einer zweiten, modulierten NMR-Strahlung über den gesamten Absorptionsbereich fährt. Die zusätzliche Pumpfrequenz bewirkt in den Signalen der anderen Kernsorten charakteristische Amplitudenänderungen, aus denen man auf die relativen Vorzeichen der Kopplungsparameter schließen kann⁶⁾.

In der Reihe der substituierten *m*-Terphenyl-Radikalanionen nehmen die Methylgruppen bei den Verbindungen $5^{\bullet\ominus}$, $9^{\bullet\ominus}$ und $12^{\bullet\ominus}$ keine sterisch bedeutsamen Positionen ein, folglich sind die Kopplungskonstanten dieser Radikale auch nicht wesentlich von denen der Stammverbindung $1^{\bullet\ominus}$ verschieden (Tab. 2). In Übereinstimmung mit dem Modell der Methylhyperkonjugation ändert sich allerdings das Vorzeichen des Kopplungsparameters der Methylprotonen, bezogen auf das substituierte Perimeterproton.

Im ENDOR-Spektrum von $9^{\bullet\ominus}$ in Dimethoxyethan (DME) lassen sich bei 180 K nur fünf der zu erwartenden sechs Linienpaare erkennen, wobei ein Linienpaar scheinbar auf das generelle TRIPLE-Experiment nicht reagiert (Abb. 2). Eine genauere Untersuchung zeigt jedoch, daß sich die Resonanzpositionen dieser Linien geringfügig (um ca. 25 kHz) verschieben, wenn man die tief- bzw. hochfrequente ENDOR-Komponente einer Kernsorte pumpt. Danach tragen zu dieser Resonanz zwei verschiedene Kernsor-

Tab. 2. Vergleich der experimentellen^{a)} und der berechneten^{b)} Kopplungskonstanten a_i [MHz]

Positionen		2	3	4	2'	4'	5'	6'	5	6
$1^{\bullet\ominus}$	exp.	-3.87	+0.60	-6.91	-2.65	-14.17	+2.11			
	ber.	-2.58	+0.56	-7.00	+2.30	-14.32	+3.95			
$4^{\bullet\ominus}$	exp.	-3.54	+0.50	-7.17	+4.82	-11.86	+1.24			
	ber.	-1.73	+0.03	-7.04	-2.83	-12.19	+3.50			
$5^{\bullet\ominus}$	exp.	-3.85	+0.61	-6.85	-2.29	-14.13	-2.05			
	ber.	-2.72	+0.56	-7.00	+2.27	-14.38	-4.26			
$6^{\bullet\ominus}$	exp.	-7.68	+1.54	-15.19	+6.19	+16.05		-6.19		
	ber.	-3.25	-0.36	-15.78	+1.48	+13.56	+1.54	-5.33		
$7^{\bullet\ominus}$	exp.	-3.44	+0.38	-7.45	-6.13	+12.74	+1.84			
	ber.	-1.77	-0.10	-7.90	+2.07	+12.08	+3.08			
$8^{\bullet\ominus}$	exp.	+3.34	+0.95	-6.96	-4.18	-12.87	+1.60		+0.47	-3.97
	ber.	+2.80	-0.70	-6.95	+2.71	-12.28	+3.53		+0.59	-0.98
$9^{\bullet\ominus}$	exp.	-4.10	+0.80	+7.25	-2.16	-14.10	+2.16			
	ber.	-2.83	+0.73	+7.26	+2.41	-14.60	+4.06			
$10^{\bullet\ominus}$	exp.	-3.18		-7.74	+6.10	+10.01	+0.98			
	ber.	-1.46	-0.34	-8.41	-2.19	+10.57	+2.69			
$11^{\bullet\ominus}$	exp.	+3.16	+0.64	-6.63	-6.33	-10.86				
	ber.	+1.46	-0.22	-6.76	+2.97	-12.05	+3.53			
$12^{\bullet\ominus}$	exp.	-3.69	-0.56	-6.44	-2.64	-14.06	+2.11			
	ber.	-2.80	-0.53	-6.56	+2.35	-14.55	+3.73			

a) Experimenteller Fehler ± 10 kHz. — b) Die Rechnungen wurden mit einem McLachlan-Parameter $\lambda = 1.2$ durchgeführt⁷⁾. Für die Methylgruppen wurde das Hyperkonjugationsmodell mit den Parametern $h_{C'} = -0.1$, $h_{H_1} = -0.5$, $k_{C'-C} = 0.8$ und $k_{C=H_1} = 3.0$ verwendet⁸⁾. Die Verdrillungswinkel ρ gehen gemäß der Beziehung $k = k_0 \cos \rho$ in den Resonanzintegralparameter k ein, welcher zur Anpassung an das Experiment variiert wurde.

ten mit dem Betrag nach zwar nahezu gleichen, im Vorzeichen jedoch entgegengesetzten Kopplungsparametern bei. Diese Interpretation wird durch eine Untersuchung von 9^{\ominus} im Lösungsmittel 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) bestätigt, in dem das hier diskutierte ENDOR-Linienpaar bei gleicher Meßtemperatur aufgespalten ist.

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Verbindungen bewirkt die Methylsubstitution der Stammverbindung zu den Radikalen 6^{\ominus} , 7^{\ominus} , 8^{\ominus} , 10^{\ominus} und 11^{\ominus} eine deutliche Umverteilung der Spindichte, wovon insbesondere der zentrale Phenylring betroffen ist, vgl. Tab. 2. So verändert sich beispielsweise die größte Kopplungskonstante der unsubstituierten Verbindung 1^{\ominus} von -14.17 MHz auf -10.86 MHz im Radikal 11^{\ominus} . Die kleinste Kopplung, das ist diejenige der *meta*-Protonen der äußeren Phenylringe, wird im Vergleich zu 1^{\ominus} bei den vorstehend genannten Radikalen deutlich kleiner und ist bei 10^{\ominus} nicht mehr nachweisbar. Eine zufällige Überlagerung mit

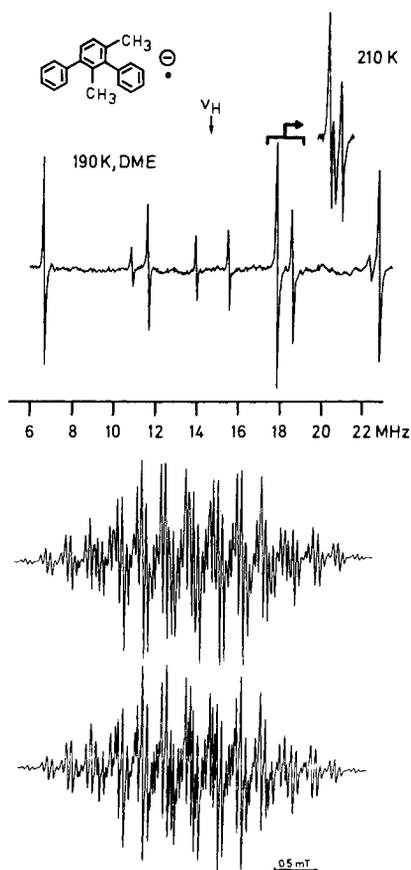


Abb. 3. Oben: ENDOR-Spektrum von 6^{\ominus} (DME, 190 K); zusätzlich ist die Liniengruppe um 18 MHz bei 210 K wiedergegeben (oben rechts); unten: Experimentelles und simuliertes ESR-Spektrum

einem anderen ENDOR-Linienpaar von 10^{\ominus} konnte durch die Simulation des zugehörigen ESR-Spektrums ausgeschlossen werden. Auch für Verbindung 11^{\ominus} konnte durch Simulation des zugehörigen ESR-Spektrums gezeigt werden, daß die im ENDOR-Spektrum fehlende Kopplung auf die verschwindend geringe Spindichte am Proton in 5'-Stellung zurückzuführen ist.

Interessanterweise zeigt das unsymmetrisch substituierte Radikalanion 6^{\ominus} eine nicht mehr in das *m*-Terphenyl-System passende Spindichteverteilung. Im ENDOR-Spektrum treten nämlich nur fünf der aus Symmetriegründen zu erwartenden zehn Linienpaare auf, wobei zwei Kopplungen größer als 15 MHz sind, während die größte Kopplung von 1^{\ominus} nur ca. 14 MHz beträgt. Dagegen erwartet man für 6^{\ominus} wegen der durch die beiden Methylgruppen bewirkten stärkeren Verdrillung der äußeren Phenylringe, daß die dem Betrage nach größte Kopplung – wie bei den anderen Verbindungen – kleiner als 14 MHz sein sollte.

Das ESR-Spektrum von 6^{\ominus} läßt sich jedoch unter der Voraussetzung zufriedenstellend simulieren, daß erstens die Kopplung der Methylprotonen in der 2'-Position und diejenige des 6'-Protons innerhalb der ESR-Linienbreite zusammenfallen, und daß zweitens der Phenylsubstituent in der 3'-Stellung keine nachweisbare Spindichte enthält (siehe auch Diskussion der Meßergebnisse). Die bei höherer Temperatur (210 K) aufgenommenen ENDOR- und TRIPLE-Spektren von 6^{\ominus} zeigen in der Tat die Aufspaltung der Linie für die Methylprotonen und das 6'-Proton in zwei Komponenten mit unterschiedlichen Vorzeichen der Kopplungskonstanten. Darüber hinaus beobachtet man bei dieser Meßtemperatur eine weitere kleine positive Kopplung (+0.70 MHz), die offenbar der 3'-Position zuzuordnen ist. In Abb. 3 sind das ENDOR-Spektrum sowie experimentelles und simuliertes ESR-Spektrum von 6^{\ominus} wiedergegeben.

C) Diskussion der Meßergebnisse

Qualitative Beschreibung: Ein Vergleich der gemessenen Kopplungsparameter (Tab. 2) zeigt, daß die Spindichteverteilung im *m*-Terphenyl-Radikalanion dann nur unwesentlich durch die Einführung von Methylgruppen beeinflusst wird, wenn sterisch wenig anspruchsvolle Positionen substituiert werden. Bewirkt dagegen die Methylsubstitution eine Vergrößerung der Verdrillungswinkel zwischen den Phenylringen, so findet man eine deutliche Veränderung der Kopplungskonstanten, wobei insbesondere der größte Kopplungsparameter (4',6'-Position) im Betrag stark abnimmt und derjenige der 2'-Position erheblich zunimmt. Die Spindichteumverteilung ist in den äußeren Phenylringen zwar weniger ausgeprägt, speziell für die *meta*-Positionen ist der Zusammenhang zwischen Verdrillungsgrad und Abnahme der Kopplungskonstanten dennoch offensichtlich.

Besonderes Interesse verdient die „unsymmetrische“ Substitution sterisch relevanter Positionen. So verhält sich das Anion 6^{\ominus} bezüglich seiner Spindichteverteilung nicht mehr wie ein Terphenyl-Radikal, sondern wie ein Biphenyl-Radikalanion, das einen (stark verdrillten) Phenylsubstituenten trägt. Tatsächlich sind drei der sechs experimentell erhaltenen Hyperfeinkopplungskonstanten von 6^{\ominus} denjenigen des Biphenyl-Radikalanions einschließlich ihrer Vorzeichen ähnlich (6^{\ominus} [MHz]/Biphenyl $^{\ominus}$ [MHz]: –15.19/14.74; –7.68/–7.37; +1.54/+1.21)¹⁾. Dagegen reiht sich die sterisch

ähnlich beanspruchte, aber symmetrisch substituierte Verbindung $10^{\bullet\ominus}$ wiederum in die Gruppe der Terphenyle ein. Es ergibt sich somit, daß dieser besondere Effekt nicht aus der Größe, sondern aus dem Unterschied der Interplanarwinkel der beiden äußeren Phenylringe resultiert. Eine ähnliche Beobachtung haben wir kürzlich bei einem substituierten Galvinoxyl gemacht, das sich wegen seiner deutlich unterschiedlich verdrillten Aroxyringe ($30^\circ/80^\circ$) sowohl hinsichtlich seiner optischen als auch seiner magnetischen Eigenschaften wie ein aroxy-substituiertes Phenoxyl verhält, und daher nicht mehr in die Familie der Galvinoxyl-Radikale gehört⁹⁾.

HMO-McLachlan-Rechnungen: Um eine bessere quantitative Interpretation der Meßergebnisse zu ermöglichen, haben wir HMO-McLachlan-Rechnungen durchgeführt und die berechneten π -Spinpopulationen mit den experimentellen Daten verglichen. Die Kopplungsparameter sind mit den Spinpopulationen über die Beziehung von McConnell und Chesnut verknüpft¹⁰⁾, wobei wir die Parameter $Q_{C-H}^H = -6.84$ MHz bzw. $Q_{C-CH_3}^H = 7.57$ MHz gewählt haben:

$$a_i^H = Q\rho_i^\pi.$$

Da die HMO-McLachlan-Methode eine Anzahl von Vereinfachungen enthält, darf man sicher keine allzu große quantitative Übereinstimmung von Rechnung und Experiment erwarten. Insbesondere für Ionenradikale ist anzumerken, daß Gegenion- und Lösungsmiteleinflüsse von der Rechnung nicht erfaßt werden, vgl. hierzu Lit.¹¹⁾.

Wie Tab. 2 zeigt, erhält man für das unsubstituierte Radikal $1^{\bullet\ominus}$ bei einem Verdrillungswinkel von 53° einschließlich der Vorzeichen eine recht gute Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Daten. Allerdings bildet die Position 2' eine Ausnahme, denn hierfür wird sogar das Vorzeichen der Kopplung von der Rechnung falsch wiedergegeben. Aus der Molekülstruktur ist ersichtlich, daß diese Position sterisch besonders beansprucht ist, und es lag die Annahme nahe, daß dieses Proton aus der π -Knotenebene herausgedrängt wird und so direkt in die negative π -Spinpopulation des zugehörigen Zentrums einzutauchen vermag. Das Vorzeichen der Spindichte am Ort 2' würde dann – in Übereinstimmung mit dem Experiment – keinen Wechsel durch π - σ -Spinpolarisation erfahren. Diese Interpretation wird allerdings durch die Untersuchung der Verbindung $4^{\bullet\ominus}$ widerlegt, bei der die Methylprotonenkopplung dem Betrage nach wie in allen Fällen der Methylsubstitution recht genau derjenigen des substituierten Protons entspricht.

Auch die Rechnung bestätigt die oben diskutierte Beobachtung, daß Methylgruppen in sterisch ungehinderten Positionen die Spindichteverteilung im Vergleich zu $1^{\bullet\ominus}$ kaum verändern. Bei den in *ortho*-Positionen substituierten Verbindungen muß dagegen die sterisch bedingte stärkere Verdrillung der Phenylringe berücksichtigt werden. Zufriedenstellende Ergebnisse erhält man mit der Annahme von zeitlich gemittelten Interplanarwinkeln von 73° bzw. 78° , also realistisch erscheinenden Werten. Zwar ist die Übereinstimmung von Rechnung und Experiment schlechter als bei den weniger toridierten Verbindungen, die verdrillungsbedingten Spindichteumverteilungen werden aber in der Tendenz richtig wiedergegeben.

Bei dem unsymmetrisch substituierten Radikal $6^{\bullet\ominus}$ muß dessen „Biphenylcharakter“ durch die Annahme einer Verdrillung des Phenylsubstituenten in 3'-Stellung um nahe-

zu 90° Rechnung getragen werden. Da die Spinpopulation in der 3'-Stellung nach der Rechnung sehr gering ist, wird auch kein Effekt einer Phenylhyperkonjugation beobachtet, der nach unseren Untersuchungen¹²⁾ bei Verdrehungswinkeln oberhalb von ca. 60–70° wirksam wird.

Es erscheint bemerkenswert, daß das Vorzeichen der Kopplung für die 2'-Position nur für die Verbindung **6**^{•⊖}, also das unsymmetrisch substituierte, biphenylartige System, von der Rechnung richtig wiedergegeben wird.

Innere Dynamik: Wie bereits erwähnt, finden sich in den ENDOR-Spektren mehrerer *m*-Terphenyl-Radikalanionen Absorptionssignale mit temperaturabhängiger Wendepunktsbreite. Dieser dynamische Effekt, der offensichtlich aus einer gehinderten Rotation der äußeren Phenylringe resultiert, ermöglicht die Zuordnung einzelner Kopplungsparameter zu bestimmten Molekülpositionen. Er kann im Sinne eines Zweier-sprungmodells quantitativ behandelt werden¹³⁾. Die Aktivierungsenergie E_A des dynamischen Prozesses kann über die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung bestimmt werden:

$$\ln k = -\frac{E_A}{RT} + \ln A_0$$

Nach der Eyringschen Theorie lassen sich in Verbindung mit der obigen Gleichung die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger und die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger ermitteln:

$$\Delta H^\ddagger = E_A - RT^\ddagger$$

$$\Delta S^\ddagger = R \left[\ln \left(\frac{A_0 h}{kT} \right) - 1 \right]$$

Abb. 4 zeigt für die Verbindung **9**^{•⊖} die Temperaturabhängigkeit des hochfrequenten ENDOR-Signals der *ortho*-Protonen. Bei 179 K ist diese Linie von vergleichbarer Breite wie das Referenzsignal. (Bei derartigen Untersuchungen wird als Standard ein ENDOR-Signal derselben Probe herangezogen, dessen Wendepunktsbreite als von den dynamischen Effekten unabhängig angesehen wird.) Es verbreitert sich mit abnehmender Temperatur, um über die Koaleszenz bei 157 K schließlich in zwei getrennte Signale aufzuspalten (slow limit). Die Aktivierungsparameter von **9**^{•⊖} und **12**^{•⊖} sind in Tab. 3 zusammengestellt. Die Daten stimmen mit Literaturwerten für **1**^{•⊖} überein¹⁴⁾.

Es sei erwähnt, daß für die höher verdrehten Radikale kein derartiger dynamischer Effekt beobachtet wurde. Offensichtlich ändert sich die magnetische Umgebung eines *ortho*- oder *meta*-Protons innerhalb der Nachweisgrenze der Methode in einem stärker tordierten Phenylsubstituenten mit dem Sprung nicht mehr. Dann kann aber auch keine Temperaturabhängigkeit der Wendepunktsbreite erwartet werden.

Umlagerung im Terphenylsystem: Nach einer früheren ENDOR-Studie sollte das *m*-Terphenyl-Radikalanion bei Raumtemperatur sehr instabil sein und sich spontan in das isomere *p*-Terphenyl-Radikalanion umwandeln¹⁾. Wir beabsichtigten im Rahmen der vorliegenden Arbeit, diese interessante Reaktion mit Hilfe der teildeutierten und substituierten Moleküle mechanistisch eingehender zu untersuchen. Überraschenderweise erwies sich das Radikal **1**^{•⊖} bei unseren Versuchen selbst bei Raumtemperatur als über Monate stabil. Die Proben zeigten keine Spuren des Um-

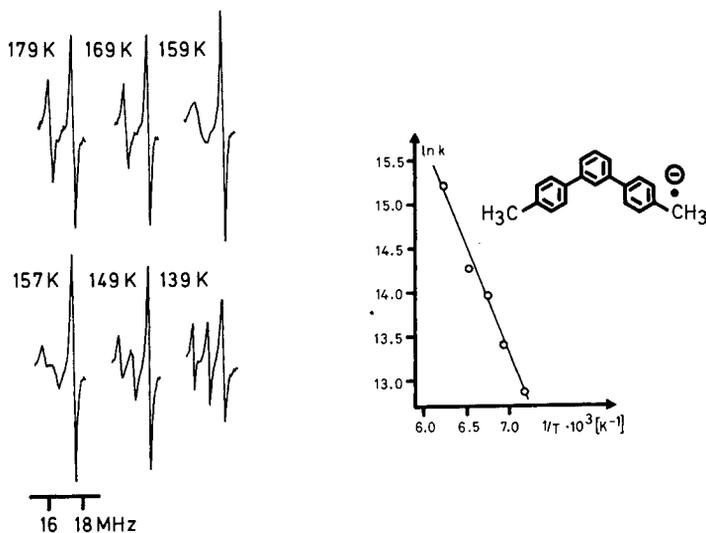


Abb. 4. Links: Temperaturabhängigkeit des hochfrequenten ENDOR-Signals der *ortho*-Protonen von $9^{\bullet-}$; als Referenzlinie diente das Signal der *para*-Protonen. Rechts: Zugehöriges Arrhenius-Diagramm

Tab. 3. Aktivierungsparameter für die Rotation der äußeren Phenylringe der Verbindungen $9^{\bullet-}$ und $12^{\bullet-}$ (gemessen im Bereich des langsamen Austausches (slow limit))

	$9^{\bullet-}$	$12^{\bullet-}$
$A_0 [10^{12} \text{ s}^{-1}]$	16.0	4.5
$E_A [\text{kJ mol}^{-1}]$	20.4 ± 1	19.7 ± 1
$\Delta H^* [\text{kJ mol}^{-1}]$	19.1 ± 1	18.3 ± 1
$\Delta S^* [\text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$	5.3 ± 10	-5.7 ± 10

lagerungsproduktes. Andererseits fanden wir jedoch bei einigen Experimenten auch diese Umlagerung. Da sie sich bisher nur an Proben aus dem käuflichen (wenn auch sehr reinen) *m*-Terphenyl, niemals jedoch an solchen der von uns dargestellten Verbindungen beobachten ließ, ist nicht auszuschließen, daß die Umlagerung von etwaigen geringen Verunreinigungen katalysiert wird.

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

Experimenteller Teil

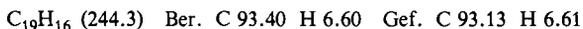
Schmelzpunkte (unkorrigiert): Apparat nach Tottoli (Fa. Büchi). – NMR: Varian XL 100 und Bruker WH 270, Lösungsmittel CDCl_3 , innerer Standard Tetramethylsilan. – MS: CH 5-DF Varian-MAT. Die massenspektroskopische Bestimmung der Deuterierungsgrade erfolgte bei verminderter Elektronenenergie. – ESR: Bruker ER 220 D mit Temperatureinrichtung B VT 1000, verwendete Feldmodulation 12.5 kHz; AEG 12 X, 125 kHz Feldmodulation. ENDOR und TRIPLE: AEG 20 XT bzw. Bruker ER 220 D mit einem selbstgebauten ENDOR-Zusatz¹⁵.

Die *Radikalanionen* der Terphenyle wurden nach einem Standardverfahren¹⁶⁾ durch Reduktion der entsprechenden Neutralverbindungen mit Kalium hergestellt. Als Lösungsmittel wurden sorgfältig gereinigtes Dimethoxyethan (DME) bzw. 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) verwendet. Die Probengefäße wurden nach Entgasen des Lösungsmittels durch mehrmaliges Einfrieren und Auftauen an einem Hochvakuumpumpstand abgeschmolzen.

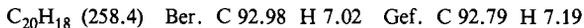
[5'-D₁]-m-Terphenyl (2): 4.5 g (18 mmol) 3,5-Diphenyl-2-cyclohexen-1-on¹⁷⁾ wurden in wasserfreiem Ether/Tetrahydrofuran (1 : 1) mit 0.76 g (18 mmol) Lithiumaluminiumdeuterid umgesetzt. Nach vorsichtiger Hydrolyse und üblicher Aufarbeitung erhielt man 4.5 g (99.2%) 3,5-Diphenyl-[D₁]-2-cyclohexen-1-ol, welches ohne weitere Reinigung zusammen mit 0.8 g (4 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 400 ml Benzol in einem Soxhlet-Extraktor mit Calciumchlorid-Füllung dehydratisiert und anschließend mit 5 g (22 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon zu **2** dehydriert wurde. Nach Destillation (180°C/0.2 Torr) und Umkristallisieren (verd. Ethanol) wurden 1.7 g (41%) Produkt erhalten, Schmp. 87–88°C, Deuterierungsgrad 84.7%.

[4,4''-D₂]-m-Terphenyl (3): 0.5 g (1 mmol) 4,4''-Dibrom-*m*-terphenyl¹⁸⁾ wurden mit 2 ml 15proz. Butyllithiumlösung in 20 ml wasserfreiem Ether umgesetzt und anschließend mit 20 ml Deuteriumoxid hydrolysiert. Nach üblicher Aufarbeitung und Umkristallisieren (verd. Ethanol) erhielt man 0.21 g (70%) **3**, Schmp. 86–87°C, Deuterierungsgrad 98.5%.

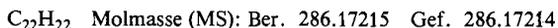
2'-Methyl-m-terphenyl (4): Durch die Umsetzung von 16.6 g (75 mmol) α -Methylchalkon mit 9.75 g (75 mmol) Acetessigester in einer Lösung von 1.4 g (60 mmol) Natrium und 30 ml wasserfreiem Ethanol erhielt man 11.8 g (60%) 4-Methyl-3,5-diphenyl-2-cyclohexen-1-on. Aus dem Keton wurden nach Literaturverfahren²⁾ über die Reduktion zur Hydroxyverbindung (11.5 g = 97%) **3** g **4** (31%) erhalten, Schmp. 47–48°C.



2',4'-Dimethyl-m-terphenyl (6): 9 g (33 mmol) 2,4-Dimethyl-3,5-diphenyl-2-cyclohexen-1-on²⁾ wurden in insgesamt 130 ml wasserfreiem Ether mit 1.0 g (26 mmol) Lithiumaluminiumhydrid umgesetzt. Man erhielt nach üblicher Aufarbeitung 8.7 g (96%) der entsprechenden Hydroxyverbindung, welche anschließend mit 4 g Palladium/Aktivkohle zu **6** umgesetzt wurde. Das Produkt fiel stark verunreinigt an und wurde durch Destillation und mehrfache Säulen- bzw. präparative Dickschichtchromatographie (SiO₂/CHCl₃) gereinigt, Ausb. 2.2 g (27%), Sdp. 165–167°C/0.2 Torr.



2,2'',6,6''-Tetramethyl-m-terphenyl (11): Eine Grignardlösung aus 18.5 g (100 mmol) 2-Brom-*m*-xylol und 2.4 g (100 mmol) Magnesium wurde mit 9.8 g (70 mmol) 3-Ethoxy-2-cyclohexen-1-on in wasserfreiem Ether umgesetzt. Man erhielt 0.8 g (5.7%) des entsprechenden 3-Aryl-2-cyclohexen-1-ons, welches nach nochmaliger Umsetzung mit einer Grignardlösung aus 5.0 g (27 mmol) 2-Brom-*m*-xylol und 0.65 g (27 mmol) Magnesium 1 g eines braunen Öls ergab. Dieses wurde mit 0.1 g Palladium/Aktivkohle zu 0.6 g stark verunreinigtem Produkt dehydriert. Auch durch mehrfache Säulen- und Dickschichtchromatographie konnte die Verbindung **11** nicht vollständig von Verunreinigungen befreit werden, Ausb. 60 mg (5.2%).



3,3'',5,5''-Tetramethyl-m-terphenyl (12) wurde analog zu **11** hergestellt. Ausgehend von 13 g (70 mmol) 5-Brom-*m*-xylol, 2.0 g (80 mmol) Magnesium und 9.25 g (66 mmol) 3-Ethoxy-2-cyclohexen-1-on wurden 10 g (76%) des entsprechenden 3-Aryl-2-cyclohexen-1-ons erhalten. Nochmalige Umsetzung mit einer Grignardlösung aus 9.25 g (50 mmol) 5-Brom-*m*-xylol und 1.5 g (60

mmol) Magnesium ergab 10.6 g (74%) des Cyclohexadien-Derivats, das ohne weitere Reinigung zu 12 dehydriert wurde, Ausb. 2.1 g (42%), Schmp. 115–116°C.

C₂₂H₂₂ (286.4) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.04 H 7.89

- 1) R. Biehl, K. P. Dinse und K. Möbius, Chem. Phys. Lett. **10**, 605 (1971).
- 2) F. Langer und F. Wessely, Monatsh. Chem. **86**, 887 (1955).
- 3) G. F. Woods und I. W. Tucker, J. Am. Chem. Soc. **70**, 3340 (1948).
- 4) K. Roth, P. Melzer und H. Kurreck, Org. Magn. Reson. **14**, 247 (1980).
- 5) M. Plato, W. Lubitz und K. Möbius, J. Phys. Chem. **85**, 1202 (1981).
- 6) R. Biehl, M. Plato und K. Möbius, J. Chem. Phys. **63**, 3515 (1965).
- 7) A. D. McLachlan, Mol. Phys. **3**, 233 (1960).
- 8) A. Streitwieser, Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, John Wiley and Sons, Inc., New York, London 1961.
- 9) B. Kirste, W. Harrer, H. Kurreck, K. Schubert, H. Bauer und W. Gierke, J. Am. Chem. Soc. **103**, 6280 (1981).
- 10) H. M. McConnell und D. B. Chesnut, J. Chem. Phys. **28**, 107 (1958).
- 11) W. Lubitz, M. Plato, K. Möbius und R. Biehl, J. Phys. Chem. **83**, 3402 (1979).
- 12) R. Biehl, K. Hinrichs, H. Kurreck, W. Lubitz, U. Mennenga und K. Roth, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4278 (1977).
- 13) C. von Borczyskowski, K. Möbius und M. Plato, J. Magn. Reson. **17**, 202 (1975).
- 14) M. Plato, R. Biehl, K. Möbius und K. P. Dinse, Z. Naturforsch., Teil A **31**, 169 (1976).
- 15) H. J. Frey, H. Kurreck und W. Lubitz, Tetrahedron **35**, 905 (1979).
- 16) D. E. Paul, D. Lipkin und S. I. Weissman, J. Am. Chem. Soc. **78**, 116 (1956).
- 17) E. Knoevenagel und H. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. **281**, 25 (1894).
- 18) G. F. Woods, D. Centola, H. E. Ruskie und C. D. Miller, J. Am. Chem. Soc. **82**, 5227 (1960).

[63/82]