

EPR-UNTERSUCHUNG VON BIS-(TETRAPHENYL-CYCLOPENTADIENYL)-VERBINDUNGEN^{1,2)}

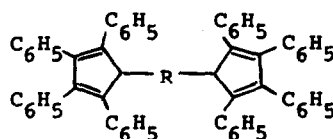
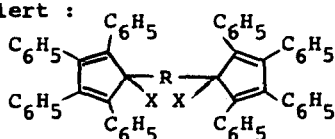
D. JANZEN und H. KURRECK

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

1 Berlin 33, Thielallee 63/67, Deutschland

(Received in Germany 7 November 1972; received in UK for publication 21 November 1972)

In jüngster Zeit hat die EPR-Spektroskopie von Mehrspinsystemen in Lösungsmittelmatrix mit regelloser Molekelorientierung zunehmendes Interesse erlangt³⁾. So war es möglich, aus den Pulverspektren von Verbindungen des Typs des TSCHITSCHIBABINschen und des SCHLENKschen Kohlenwasserstoffes (KW) Strukturaussagen (Spindichteverteilung; Verdrillungswinkel) zu machen⁴⁾. Wir haben die folgenden Bis-(tetraphenyl-cyclopentadienyl)-Analoga derartiger KW synthetisiert und mit der EPR spektroskopiert :

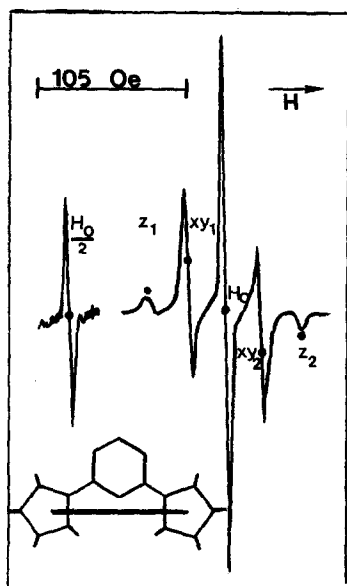


X = OH : Carbinole 1; X = Br : Bromide 2⁵⁾

Radikale 3

| R | Carbinol | Bromid | Radikal | $D_z \cdot 10^3$ [cm ⁻¹] | $D_{xy} \cdot 10^3$ [cm ⁻¹] | r (D _z) [Å] | r (Mod.) [Å] | H _{Δm=2} [Oe] gem. | H _{Δm=2} [Oe] ber. | λ _{max} [nm] |
|---|-----------|-----------|-----------|---|--|----------------------------|-------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| | <u>1a</u> | <u>2a</u> | <u>3a</u> | - | - | - | - | - | - | 584 |
| | <u>1b</u> | <u>2b</u> | <u>3b</u> | 4.91 | 4.8 | 8.1 | 7.1 | 1628 | 1629 | 574 |
| | <u>1c</u> | <u>2c</u> | <u>3c</u> | 3.66 | 3.6 | 8.9 | 8.3 | 1628 | 1629 | 569 |
| | <u>1d</u> | <u>2d</u> | <u>3d</u> | 3.08 | 2.9 | 9.5 | 12.5 | 1630 | 1630 | 670 |
| | <u>1e</u> | <u>2e</u> | <u>3e</u> | 2.07 | 2.0 | 10.8 | 8.4 (cis) 11.0 (tr.) | 1630 | 1630 | 587 |
| | <u>1f</u> | <u>2f</u> | <u>3f</u> | 1.67 | 2.0 | 11.6 | 11.5 | - | - | 591 |
| | <u>1g</u> | <u>2g</u> | <u>3g</u> | 3.87 | 4.1 | 8.8 | 6.3 (cis) | 1629 | 1630 | 591 |
| | <u>1g</u> | <u>2g</u> | <u>3g</u> | 1.08 | 1.2 | 13.4 | 14.8 (tr.) | | 1630 | |

0.2 Mol des Dibrom-Ausgangsproduktes der jeweiligen Brücke R werden nach Metallierung mit Mg (Tetrahydrofuran) bzw. Butyllithium (Petroläther/Benzol/Äther) mit überschüssigem Tetraphenyl-cyclopentadien-(2.4)-on-(1) zum gewünschten Dicarbinol 1 umgesetzt. Die Dicarbinole sind auch über die entsprechenden 'Bistetra-cyclone' zugänglich, wie die Umsetzung des p.p'-Bis-(triphenyl-cyclopentadienon)-benzols bzw. -biphenyls mit Phenyllithium zu 1a bzw. 1b zeigt.⁵⁾ Aus den analysenreinen Dicarbinolen entstehen mittels HBr in Benzol die Dibromide 2, die durch Säulenchromatographie sorgfältig gereinigt werden. Durch Erhitzen toluolischer Lösungen (ca. 10^{-3} molar) der Dibromide mit Molekularsilber oder mit Kalium unter Stickstoff bilden sich stark farbige, sauerstoffempfindliche, paramagnetische KW 3 (Die Tab. enthält die längstwelligen Absorptionsmaxima λ_{\max} in nm). Während 3a auch im eingefrorenen Lösungsmittel nur ein starkes EPR-Dublettsignal bei 'g'=2 zeigt, geben alle anderen Verbindungen strukturierte Spektren mit dem für regellos orientierte axialsymmetrische Triplettmoleküle charakteristischen Habitus. Die beste Auflösung ist bei 170°K zu beobachten. Die Abbild. gibt das EPR-Spektrum der Verbindung 3b wieder (12-X-AEG-Elektronenresonanzspektrometer, 125 kHz-Feldmodulation). Neben den um H_0 (3258 Oe) zentrierten z- und xy-Satellitenlinienpaaren tritt bei den Verbindungen (mit Ausnahme von 3f) auch der in der Abbild. erkennbare intensitätsschwache Halbfeldübergang $H_{\Delta m=2}$ (gemessen) auf⁶⁾. Das EPR-Spektrum von 3g zeigt zwei nebeneinander vorliegende Triplettspezies an



(siehe Tab.). Aus den Resonanzfeldstärken der Triplettspektren lassen sich die Nullfeldaufspaltungsparameter D_z aus den z-, D_{xy} aus den xy-Komponenten berechnen; aus D erhält man die Absorptionslage des Halbfeldüberganges $H_{\Delta m=2}$ (berechnet)⁷⁾. Die gemessenen und berechneten Werte sind in der Tab. wiedergegeben.

Diskussion: Die Strukturierung der 170°K-EPR-Spektren führen wir auf die Dipol/Dipol-Wechselwirkung der in den Tetraphenyl-cyclopentadienyl-Radikalhälften weitgehend lokalisierten ungepaarten Elektronen zurück. Diese Interpretation wird besonders

durch den beobachteten Halbfeldübergang gestützt. Die geringe Intensität dieses Signales ist verständlich, da die Übergangswahrscheinlichkeit mit sinkendem D drastisch abnimmt⁸⁾ und die gefundenen D -Parameter vergleichsweise klein sind. In allen Spektren tritt neben den Triplettabsorptionen auch ein Signal H_0 bei $'g'=2$ auf, das wir auf Verunreinigungen der Probe mit Dublett-Radikalen zurückführen (Bildung des Monoradikals aus dem Triplettmolekül etwa durch Wasserstoffabstraktion aus dem Lösungsmittel⁹⁾?). Denkt man sich die Spindichteschwerpunkte der radikalischen Hälften in den Fünfringen zentriert, so kann man an Dreiding-Stereomodellen den Abstand r (Modell) der Fünfringmittelpunkte und damit der lokalisiert gedachten Spindichten in Å ausmessen (vgl. Abbild.). Andererseits läßt sich der Abstand r (D) der Spindichteschwerpunkte aus D berechnen¹⁰⁾. Wie die Tab. zeigt, stimmen aus D berechneter und aus Molekülmodellen ermittelter Abstand der Spindichtezentren in Anbetracht der rein modellhaften Betrachtung recht gut überein. Aus der Korrelation beider Abstände ordnen wir das Triplettpektrum von 3e der transoiden, das von 3g der Überlagerung von cisoider und transoider Molekel-Konformation zu.

Die Bis-(tetraphenyl-cyclopentadienyl)-Verbindungen zeigen im Gegensatz zu den literaturbekannten Bis-(diphenyl-methyl)-Analoga keine Dimerisierungs- oder Assoziationstendenz und sind thermisch unter Sauerstoffausschluß erstaunlich stabil.

Das unterschiedliche Verhalten von 3a und 3c - letzteres zeigt im Gegensatz zu ersterem ein Triplettpektrum - führen wir darauf zurück, daß bei 3c der Singulett- gegenüber dem Triplettzustand durch die von den Methylsubstituenten verstärkte Torsion der Tetraphenyl-cyclopentadienyl-Hälften destabilisiert wird.

Durch Umsetzung der Halogenide 2 mit Ansolvosäuren sollte man - in Analogie zur Bildung des Pentaaryl-cyclopentadienyl-Kations aus Pentaaryl-cyclopentadienylbromid¹¹⁾ - zu Dicyclopentadienyl-Kationen gelangen. Untersuchungen über die etwaige Existenz von Spinzuständen höherer Multiplizität sind im Gange.

Die Autoren danken Herrn Prof. K. Möbius, 2. Physikal. Inst. der FU Berlin, für viele Diskussionen, Frl. H. Gerlach und Herrn H. Ganser für die Mitarbeit.

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

Literatur und Fußnoten:

- 1) X.Mitteil.: Über substituierte Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Verbindungen und Tetracyclone; IX.Mitteil.: H.GRUNDER, H.J.HAINK, H.KURRECK, W.J.RICHTER, W.D.WOGGON, Z.Naturforschg. 27b, 532 (1972)
- 2) Die Arbeit enthält Teile der beabsichtigten Dissertation D.JANZEN.
- 3) R.SCHMIDT, H.D.BRAUER, Angew.Chem. 83, 498 (1971) ; G.KOTHE, E.OHMES, J.BRICKMANN, H.ZIMMERMANN, Angew.Chem. 83, 1015 (1971)
- 4) G.R.LUCKHURST, G.F.PEDULLI, J.Chem.Soc. (B), 329 (1971)
- 5) Die Dicarbinole sind je nach Syntheseweg OH-Stellungsisomere. In den Dibromiden ist die Stellung der Bromsubstituenten nicht eindeutig definiert, vgl. W.BROSER, P.SIEGLE, H.KURRECK, Chem.Ber. 101, 69 (1968)
- 6) Die Bezeichnung der Resonanzfelder und der Parameter ist konventionell.
- 7) E.WASSERMANN, L.C.SNYDER, W.A.YAGER, J.Chem.Phys. 41, 1763 (1964)
- 8) J.H.van der WAALS, M.S.de GROOT, Mol.Phys. 2, 333 (1959); 3, 190 (1960)
- 9) H.D.BRAUER, H.STIEGER, J.S.HYDE, L.D.KISPERT, G.R.LUCKHURST, Mol.Phys. 17, 457 (1969) ; P.CAVALIERY D'ORO, A.MANGINI, G.F.PEDULLI, P.SPAGNOLO, M.TIECCO, Mol.Phys. 18, 861 (1970)
- 10) N.HIROTA, S.I.WEISSMAN, J.Amer.chem.Soc. 86, 2538 (1964)
- 11) R.BRESLOW, Hai Won CHANG, W.A.YAGER, J.Amer.chem.Soc. 85, 2033 (1963) ; W.BROSER, H.KURRECK, P.SIEGLE, Chem.Ber. 100, 788 (1967)