

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

KOHLENWASSERSTOFF-ANALOGA

H.KURRECK<sup>+</sup> und W.NIEMEIER<sup>1)</sup>


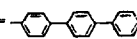




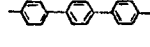
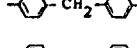
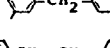
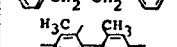



Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

1 Berlin 33, Thielallee 63/67, Deutschland

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

In neuerer Zeit ist es mit der EPR-Spektroskopie gelungen, den SCHLENK'schen und den TSCHITSCHIBABIN'schen Kohlenwasserstoff (KW) in Lösungsmittelmatrix mit regelloser Molekelorientierung nachzuweisen und die Größe der dipolaren Wechselwirkung der ungepaarten Spins zu bestimmen<sup>2)</sup>. Derartige Mehrspinsysteme sind besonders interessant geworden, seit LUCKHURST und PEDULLI<sup>3)</sup> aus den gemessenen Nullfeldaufspaltungsparametern die innermolekularen Torsionswinkel der genannten KW mit Hilfe quantenmechanischer Modellrechnungen bestimmen konnten. EPR-Untersuchungen werden bei kleiner Nullfeldaufspaltung (~ 100 Gauss) allerdings durch die geringe Stabilität der KW erschwert, da die Triplettsignale von intensiven Dublettabsorptionen radikalischer Folgeprodukte überlagert sind. Wir konnten kürzlich am Beispiel der SCHLENK'schen KW zeigen<sup>4)</sup>, daß die Einführung zusätzlicher p-ständiger Phenylsubstituenten an den 'Flügel-Phenylen' die monomeren Biradikale stabilisiert und auch die Tendenz zur Wasserstoffabstraktion verringert. Nunmehr haben wir für weitere systematische Untersuchungen des Zusammenhanges zwischen Molekülstruktur und Nullfeldaufspaltung die im R-Schlüssel aufgeführten - nicht mit Literaturzitaten versehenen - Abkömmlinge der beiden erwähnten KW neu aus den Dihalogenvorverbindungen dargestellt und mit der EPR spektroskopiert.

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

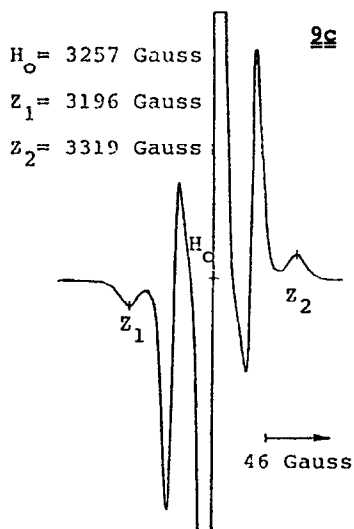
$\begin{array}{c} \text{X} \quad \text{X} \\   \quad   \\ \text{R}^2 - \text{C} - \text{R}^1 - \text{C} - \text{R}^2 \\   \quad   \\ \text{R}^2 \quad \text{R}^2 \end{array}$				a: X = OH		1-10: R <sup>2</sup> = 			
				b: X = Br		11: R <sup>2</sup> = 			
				c: X = Elektron					
-R <sup>1</sup>	Carbinol	Bromid	Radikal	D <sub>z</sub> ' [Gauss]	D <sub>xy</sub> ' [Gauss]	E' [Gauss]	r <sub>D<sub>z</sub>'</sub> [°]	H <sub>Δm=2</sub> ber.	H <sub>Δm=2</sub> gem.
	<u>1a</u> <sup>4)</sup>	<u>1b</u> <sup>4)</sup>	<u>1c</u> <sup>4)</sup>	66.5	-	6.5	7.5	1629.2	1629.3
	<u>2a</u> <sup>4)</sup>	<u>2b</u> <sup>4)</sup>	<u>2c</u> <sup>4)</sup>	45.0	44.7	-	8.5	1629.3	1629.5
	<u>3a</u>	<u>3b</u>	<u>3c</u>	59.8	-	2.9	7.7	1628.0	1628.7
	<u>4a</u> <sup>5)</sup>	<u>4b</u>	<u>4c</u>	105.2	103.4	-	6.4	1635.2	1638.2
	<u>5a</u> <sup>6)</sup>	<u>5b</u>	<u>5c</u>	55.3	-	2.5	7.9	1633.5	1632.6
	<u>6a</u> <sup>5)</sup>	<u>6b</u>	<u>6c</u>	29.6	-	-	9.8	1632.9	1632.9
	<u>7a</u>	<u>7b</u>	<u>7c</u>	60.8	-	0.5	7.7	1628.7	1629.4
	<u>8a</u> <sup>5)</sup>	<u>8b</u>	<u>8c</u>	21.1	23.6	-	10.9	1633.9	1634.3
	<u>9a</u>	<u>9b</u>	<u>9c</u>	61.7	60.7	-	7.7	1629.3	1629.6
	<u>10a</u>	<u>10b</u>	<u>10c</u>	-	-	-	-	-	-
	<u>11a</u>	<u>11b</u>	<u>11c</u>	67.8	-	4.6	7.4	1628.4	1628.6

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

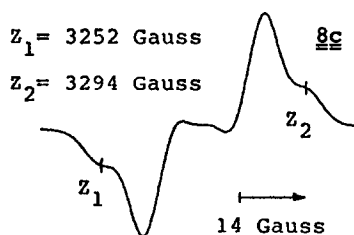
Die EPR-Spektren toluolischer Lösungen der KW weisen bei ca. 160°K den für statistisch regellos orientierte Triplettmoleküle typischen Habitus auf: Um das von einem Dublett-Folgeprodukt herrührende meist intensive 'H<sub>0</sub>-Signal' sind die z- und xy-Satellitenlinienpaare<sup>7)</sup> zentriert; bei H<sub>0</sub>/2 erscheint der um etwa 10<sup>3</sup> intensitätsschwächere Halbfeldübergang, dessen genaues Resonanzfeld sich auch aus den Hochfeldabsorptionen (H<sub>0</sub> und D') berechnen läßt, vgl. Tab.

Typische EPR-Glasspektren zeigt die Abb. (12X-AEG-EPR-Spektrometer, Toluol, 160°K): Für 9c erhält man neben dem starken Dublettsignal getrennte z- und xy-Satellitenlinien; 8c gibt ein Triplettsspektrum ohne Dublettabsorption (der H<sub>0</sub>-Bereich ist 'leer'); 5c läßt schließlich eine deutliche Aufspaltung der xy-Komponenten er-

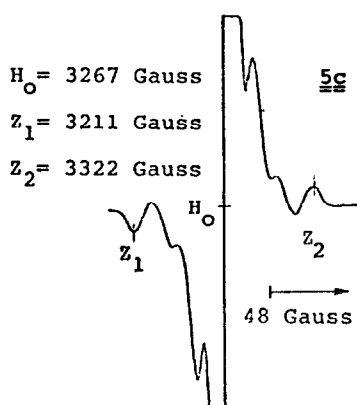
kennen. Aus den Triplettenspektren sind die  $D'$ -Werte in üblicher Weise<sup>8)</sup> zugänglich;  $E'$  kann dagegen ohne Spektrensimulation nur abgeschätzt werden ( $\pm 2$  Gauss). Da der  $D'$ -Parameter im Punkt/Dipol-Modell mit dem Abstand der in Schwerpunkten lokalisiert gedachten Spindichten korreliert ist ( $D' \propto \mu_B r^{-3}$ ), gibt  $D'$  einen Hinweis auf



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



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



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

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

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

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

#### Literatur und Fußnoten:

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