

Dynamische ESR-Untersuchungen zur Propellerform der Triphenylmethylgruppe

K. Scheffler, F. Digel, R. Krieg und H. B. Stegmann

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen

Z. Naturforsch. **35a**, 1231–1237 (1980); eingegangen am 9. August 1980

Dynamic ESR-Investigations on the Propeller Shape of the Triphenylmethyl Group

The ESR spectra of substituted 4-oxyl-3,5-di-tert.butyl-benzyl-triphenylmethyl radicals exhibit the expected temperature dependence of the methylene protons, which is explained by internal hindered rotation of the phenoxy ring. Furthermore, alternating linewidths have been observed. This phenomenon can be assigned to a two jump process between right- and left-handed propeller shapes of the triphenylmethyl substituents. The activation enthalpies depend on the sense of rotation of the phenyl groups and are found to be around 14.3 and 32.6 kJ/mol. Obviously the propeller shaped form of the triphenylmethyl group is due to steric reasons.

Einleitung

Eine Reihe von Publikationen befaßt sich mit dem Modell einer propellerartigen Konfiguration von ggf. substituierten Triphenylmethylradikalen und Triphenylcarbonium-Ionen. So kann bei den Radikalen durch eine symmetrische Verdrehung der Phenylreste einmal die Größe der Protonenkopplungen mit dem freien Elektron befriedigender als mit dem ebenen Modell erklärt werden [1], zum anderen können durch eine solche Torsion g-Faktor-Anomalien gedeutet werden [2]. Basizitätsuntersuchungen an entsprechenden Carbonium-Ionen führen zu ähnlichen Vorstellungen [3]. Beiden Verbindungsklassen gemeinsam ist die sp^2 -Hybridisierung des Methylkohlenstoffs.

Im Rahmen unserer ESR-Studien der Moleküldynamik von paramagnetischen Phosphoniumverbindungen [4] berichteten wir über vorläufige Ergebnisse an einem Triphenylmethylderivat, deren Deutung mit einer Propellerkonfiguration der Phenylgruppen des hier sp^3 -hybridisierten Methylkohlenstoffs möglich war. Das Ziel der jetzt durchgeführten Arbeit war, dieses Modell durch Synthese und ent-

sprechende ESR-Untersuchung einer Reihe von geeignet substituierten Phenoxylen zu prüfen.

Experimenteller Teil

A. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Ausgangspunkt zur Synthese der Triphenylmethylkomponenten sind die entsprechend substituierten Bromalkylbenzole, deren Grignardverbindungen mit Kohlensäurediäthylester zu den entsprechenden Trisalkyl-phenylcarbinolen umgesetzt werden. Diese verestert man mit Acetylchlorid, bzw. Chlorwasserstoff zu den Trisalkyl-phenyl-methylchloriden [5, 6].

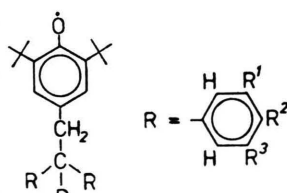
Die hergestellten Trisalkyl-phenyl-methylchloride wurden mit Silberpulver zu den korrespondierenden Radikalen reduziert und ESR-spektroskopisch untersucht. Die Kopplungsparameter und g-Faktoren sind der Tab. 1 zu entnehmen. Die g-Faktoren wurden durch Relativmessung an das 2,6-Di-tert.butyl-4-tert.butoxy-phenoxy ($g = 2.00463$) angeschlossen.

Die Interpretation der ESR-Spektren wurde durch Simulation gesichert. Bei dem unsymmetrischen in Tab. 1 zuletzt genannten Trityl führten ENDOR-Untersuchungen in Toluol bei 198 K zum Erfolg *.

B. Darstellung der parasubstituierten Phenole

Die den untersuchten Phenoxylen **1** – **4** zugrundeliegenden Phenole **1'** – **4'** erhält man durch Aufbau der Äthan-C-C-Bindung. Dazu wurden die Grignardverbindungen der entsprechenden substituierten Triphenylmethylchloride mit 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzylbromid [4] umgesetzt.

| Nr. | R ¹ | R ² | R ³ |
|-----|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1 | H | H | H |
| 2 | H | CH ₃ | H |
| 3 | CH ₃ | H | CH ₃ |
| 4 | CH ₃ | H | H |



Reprint requests to Prof. Dr. K. Scheffler, Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen, D-7400 Tübingen.

0340-4811 / 80 / 1100-1231 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

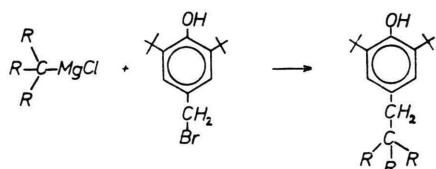
Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. 1. ESR-Parameter substituierter Tritylradikale in Toluol bei Raumtemperatur (Protonenkopplungen in μT).

| R ¹ | R ² | R ³ | <i>g</i> | exp. Werte | | | Lit.-Werte [7] | | |
|-----------------|---|-----------------|----------|-----------------------|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | | | <i>a</i> ₀ | <i>a</i> _m | <i>a</i> _p | <i>a</i> ₀ | <i>a</i> _m | <i>a</i> _p |
| H | CH ₃ | H | 2,00254 | 257 | 112 | 294 | 256 | 112 | 293 |
| H | <i>t</i> -C ₄ H ₉ | H | 2,00244 | 258 | 114 | 9 | 257 | 113 | 9 |
| H | OCH ₃ | H | 2,00263 | 257 | 104 | 30 | 255 | 103 | 30 |
| H | C ₂ H ₅ | H | 2,00244 | 261 | 114 | 229 | — | — | — |
| CH ₃ | H | CH ₃ | 2,00249 | 255 | 83 | 278 | — | — | — |
| CH ₃ | H | H | 2,00249 | —259 | +114 (H) — 84 (CH ₃) | —282 | — | — | — |



Arbeitsvorschrift

Nach Aktivierung von 500 mg (20 mmol) Magnesiumpulver mit Jod gibt man 1/10 einer Lsg. von 10 mmol der Triphenylmethylkomponente in abs. Äther hinzu und startet die Reaktion mit Methyljodid. Setzt die Umsetzung ein, tropft man den Rest der Triphenylmethylkomponente hinzu und erwärmt den Äther zum schwachen Sieden. Dabei scheidet sich die in Äther schwerlösliche Magnesiumverbindung der Triphenylmethylkomponente ab. Anschließend tropft man bei RT 1,5 g (5 mmol) 3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxy-benzylbromid in 50 ml abs. Äther hinzu, erwärmt anschließend noch eine Stunde, hydrolysiert mit 10%iger HCl und trennt das nach dem Abrotieren des Äthers hinterbleibende ölige Reaktionsgemisch über eine Chromatographiesäule. (st. Phase: Kieselgel der Aktivität 1, Laufmittel: *n*-Hexan).

Die ESR-spektroskopisch untersuchten Phenoxyle wurden durch Oxidation der Phenole mit PbO₂ in *n*-Pentan erhalten. Nach Spülen mit Reinststickstoff wurden die ESR-Spektren mit dem Varian-Gerät E 12 registriert. Zur Temperaturregulierung mit einer Genauigkeit von etwa ± 3 K diente das Temperiergerät V-4540.

ESR-Untersuchungen

Die bei Raumtemperatur in *n*-Pentan aufgenommenen ESR-Spektren der Verbindungen **1**–**4** sind einander qualitativ sehr ähnlich. Ihre Interpretation (vgl. Abb. 1, *T* = 295 K) ist aufgrund der Äquivalenz sowohl der metaständigen Phenoxylprotonen ($a_{\text{Hm}} \cong 0,175$ mT) als auch der beiden Methylenprotonen ($a_{\text{H}} \cong 0,65$ mT) sehr einfach. Eine HFS der *tert*-Butylgruppen ($a_{\text{+}} \cong 9 \mu\text{T}$) läßt sich nur unter Bedingungen höchster Geräteauflösung auffinden, so daß i. A. aus Gründen des Signal/Rausch-Verhältnisses auf diese Information verzichtet wurde. Die *g*-Faktoren der Verbindungen ($g \cong 2,0045$) liegen im für diesen Radikaltyp erwarteten Bereich.

Bei Erniedrigung der Meßtemperatur bleibt die Kopplung der meta-Protonen nahezu konstant ($da_{\text{Hm}}/dT \cong 0,04 \mu\text{T/K}$). Demgegenüber wird die Gesamtlänge der Spektren und damit die Summe der

Tab. 2. Analytische Daten der hergestellten *p*-substituierten Phenole. H-NMR-Daten: Chem. Verschiebung in ppm gegen TMS in DCCl₃ bei Raumtemperatur.

| Nr. | Schmp. °C | Ausb. [%] | ber. gef. | | NMR-Daten | | | | | |
|-----|--------------------|--------------|----------------|--------------|------------|-----------------|----------------|-----------------------|-------------------|-----------------|
| | | | | | Phenolring | | | <i>p</i> -Substituent | | |
| | | | C | H | OH | <i>t</i> -Butyl | H _m | CH ₂ | H _{arom} | CH ₃ |
| 1' | 142 | 5 | 88,30 88,41 | 8,12 7,91 | 4,9 | 1,2 | 6,4 | 3,8 | 7,2 | — |
| 2' | 142 | 10 | 88,04 88,33 | 8,79 9,05 | 4,9 | 1,2 | 6,4 | 3,7 | 7,0 | 2,3 |
| 3' | 176–184 (u. Z.) | 6,5 | 87,86 88,21 | 9,22 9,46 | 4,9 | 1,2 | 6,4 | 3,7 | 6,8–6,9 | 2,2 |
| 4' | 143 | 2 | 88,04 87,87 | 8,79 8,61 | 4,9 | 1,2 | 6,4 | 3,8 | 6,9–7,1 | 2,2 |

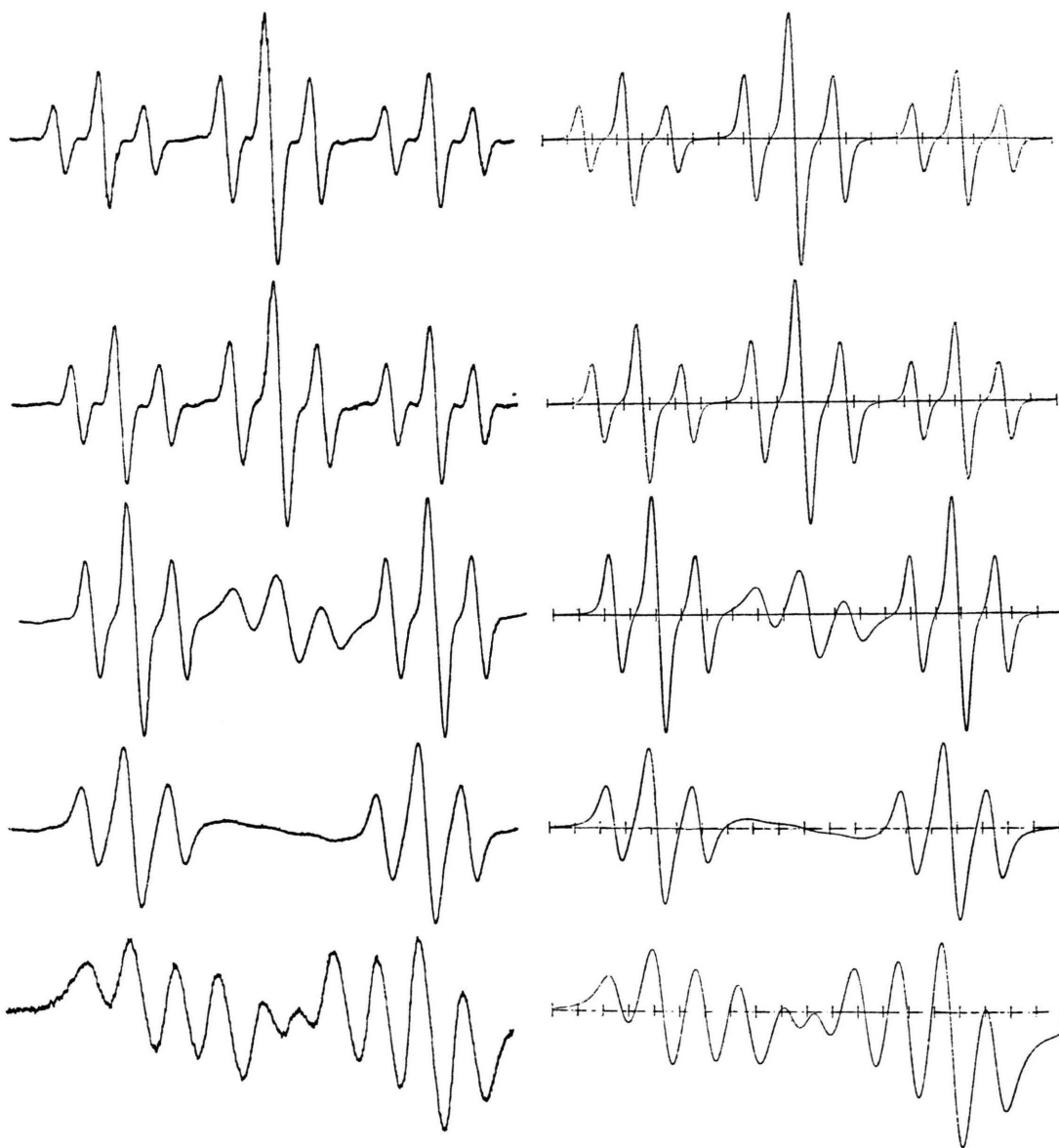


Abb. 1. Experimentelle und simulierte ESR-Spektren der Verbindung **1** bei (von oben) 295, 233, 183, 158 und 143 K in n-Pentan (1 Teilstrich = 0,1 mT).

Kopplungskonstanten der Methylenprotonen merklich ($da_H/dT \cong 0,56 \mu\text{T/K}$) verringert.

Wesentlich ist jedoch die bei tiefen Temperaturen auffallende reversible Änderung des Habitus des Spektrums (Abbildung 1). Während die äußeren Triplets der meta-Protonen scharf bleiben, ist im Zentrum der Spektren anfänglich eine Verbreiterung, ein praktisches Verschwinden und schließlich eine erneut einsetzende Verschärfung der Linien zu beob-

achten. Dieses typische Koaleszenzverhalten weist eindeutig auf das Vorliegen einer intramolekularen Dynamik unseres Verbindungstyps hin, bei dem im niederen Temperaturbereich die Äquivalenz der beiden Methylenprotonen, erkennbar an ihren unterschiedlichen Kopplungen a_{H1} und a_{H2} , aufgehoben ist.

Die wesentlichen ESR-Daten der untersuchten Radikale sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3. ESR-Parameter (Kopplungen in μT) der Verbindungen in *n*-Pentan.

| Nr. | g | a_+ | a_{Hm} | $a_{\text{H}1}$ | $a_{\text{H}2}$ | Δa | T [K] |
|-----|---------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|------------|---------|
| 1 | 2,00455 | 10 | 175 | 655 | 655 | | 293 |
| | | | 168 | 805 | 340 | 465 | 153 |
| 2 | 2,00451 | 9 | 174 | 646 | 646 | | 293 |
| | | | 166 | 783 | 356 | 427 | 153 |
| 3 | 2,00451 | — | 172 | 648 | 648 | | 293 |
| | | | 165 | 847 | 280 | 567 | 153 |
| 4 | 2,00456 | — | 174 | 650 | 650 | | 293 |
| | | | 168 | 872 | 272 | 600 | 153 |
| | | | | 802 | 342 | 460 | |

Ergebnisse und Diskussion

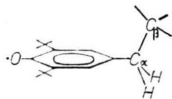
A. Konformation

Die Kopplungsparameter der Methylenprotonen mit dem freien Elektron kann in guter Näherung als

$$a_{\text{H}1} = \rho B_{\text{C-CH}}^{\text{H}} \langle \cos^2 \delta_1 \rangle, \quad (1)$$

$$a_{\text{H}2} = \rho B_{\text{C-CH}}^{\text{H}} \langle \cos^2 \delta_2 \rangle \quad (2)$$

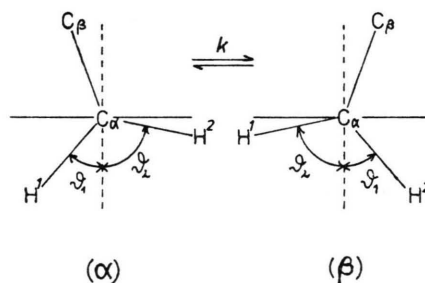
beschrieben werden, wobei ρ die Spindichte in der para-Position des Phenoxykerns anzeigt und die übrigen Größen ihre übliche Bedeutung haben. Die experimentell gefundene Temperaturabhängigkeit der mittleren Kopplung deutet auf eine Abhängigkeit der $\langle \cos^2 \delta_1 \rangle$ - und $\langle \cos^2 \delta_2 \rangle$ -Werte von der Temperatur, also auf eine gehinderte Rotation des Phenoxyteils zum Restmolekül hin. Aus dem positiven Vorzeichen des Temperaturgradienten kann, wie früher ausführlich beschrieben [4], auf eine Konformation des Moleküls geschlossen werden, bei der der Triphenylmethylrest bzw. sein zentrales Kohlenstoffatom C_β nicht in der Knotenebene sondern im wesentlichen über oder unter der Phenoxyebene liegt*. Für die beiden Methylenprotonen würden damit für eine starre Molekülform Torsionswinkel von $\delta_1 = \delta_2 = 60^\circ$ resultieren. Bei einer mittleren Kopplung von 0,57 mT bei -120°C ergibt sich damit ein $\rho B_{\text{C-CH}}^{\text{H}}$ von 2,28 mT, in guter Übereinstimmung mit früheren Abschätzungen [4].



* Entsprechende Beobachtungen konnten an einer weiteren Reihe von ähnlichen Verbindungen gemacht werden, bei denen die hier mit β bezeichnete Position stets von einem Kohlenstoffatom eingenommen wird. Demgegenüber bevorzugen Moleküle mit Sauerstoff oder Stickstoff in β -Stellung eine Konformation, bei der das β -Atom im wesentlichen in der Knotenebene des Phenoxy ls liegt [8].

B. Dynamik

Die Inäquivalenz der beiden Methylenprotonen bei tiefen Meßtemperaturen, die Koaleszenz der zentralen Liniengruppe im mittleren Temperaturbereich (alternierende Linienbreiten) und die schließlich wieder einsetzende Verschmälerung der Linien bei praktisch konstanter Schärfe der äußeren Signale muß auf ein dynamisches Gleichgewicht zwischen zwei konformeren Radikalen zurückgeführt werden. Aus den voneinander abweichenden Kopplungen der als Sonde wirkenden Methylenprotonen ist zwangsläufig eine Konformation (α) abzulesen, bei der beide Protonen eine unterschiedliche Umgebung haben müssen, bzw. nach (1) und (2) die entsprechenden Torsionswinkel δ_1 und δ_2 differieren. Ein Übergang dieses Konformeren in das dazu energetisch gleichwertige spiegelbildliche Konformere (β) entspricht dem experimentellen Befund des „two jump-Prozesses“, bei dem die Kopplungsparameter der Methylenprotonensonden vertauscht werden.



Die Größe der temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten k dieses Übergangs bestimmt in Verbindung mit der Kopplungsdifferenz der Protonen $\Delta a = |a_{\text{H}1} - a_{\text{H}2}|$ (s. Tab. 3) die Struktur des Spektrums. Für sehr kleine Geschwindigkeitskonstanten resultiert als ESR-Spektrum die Überlagerung der identischen Signale der beiden Konformeren, während für hohe k -Werte bei hohen Temperaturen Spektren mit den Mittelwerten der beiden Kopplungen registriert werden. Die maximale Verbreiterung des Zentralteils der Spektren ist bei einer Koaleszenztemperatur T_C für $k_C = 62,2 \cdot \Delta a$ (k_C [MHz], Δa [mT]) zu erwarten [9].

Durch eine Analyse der Linienform der Spektrenreihen kann andererseits auf die Größe der Geschwindigkeitskonstanten geschlossen werden. Die auf der Grundlage der erweiterten Blochschen Gleichungen durchgeführten Computer-Simulationen [10] der Spektren erfordert als Eingabedaten im wesentlichen

die Linienbreite der Signale, die HFS-Parameter der koppelnden Kerne, sowie als variablen Parameter die Geschwindigkeitskonstante k . Die Linienbreite wurde aus den dynamisch nicht beeinflussten äußeren Komponenten entnommen. Die i. A. nicht aufgelöste Kopplung der Protonen der tert. Butylgruppen wurde durchweg mit $a_+ = 9 \mu\text{T}$ angenommen, während die HFS der meta-Protonen den jeweils zu simulierenden Spektren angepaßt wurde. Die unterschiedlichen Kopplungsparameter der Methylenprotonen sind oberhalb der Koaleszenztemperatur unbekannt. Sie wurden deshalb in erster Näherung aus der dem Spektrum zu entnehmenden Summe $a_{H1} + a_{H2}$ und der nur aus Tieftemperaturmessungen bekannten Differenz Δa ermittelt. Der so in Kauf zu nehmende systematische Fehler ist gering** und bei allen untersuchten Verbindungen ähnlich, so daß die resultierenden Ergebnisse untereinander vergleichbar sind.

Die sich durch visuellen Vergleich der experimentellen mit den simulierten Spektren (s. Abb. 1) ergebenden k -Werte sind in Abb. 2 als Eyring-Dia-

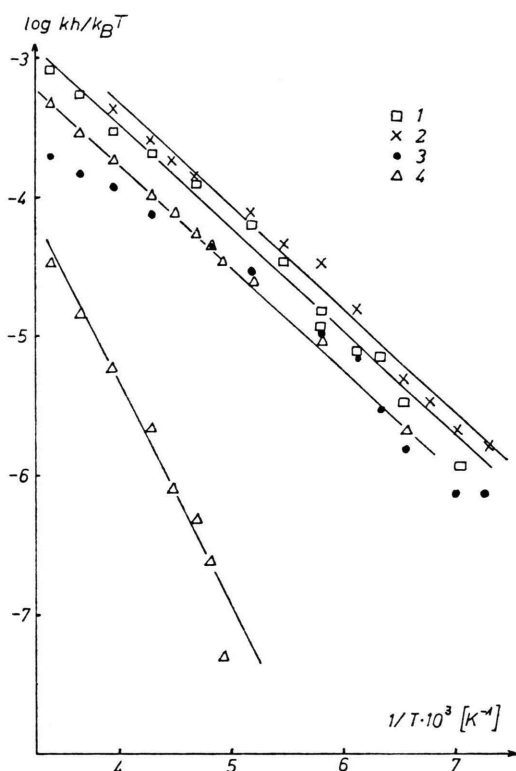


Abb. 2. Eyring-Diagramm der Verbindungen 1 bis 4.

** Eine Abschätzung ergibt eine Erniedrigung der Aktivierungsparameter um weniger als 10%.

gramm, $k h/k_B T = \exp(-\Delta H^\ddagger/RT + \Delta S^\ddagger/R)$, in logarithmischer Darstellung wiedergegeben. Die bei linearer Regression resultierenden Aktivierungsparameter und die sich nach der Arrhenius-Beziehung $\ln k = \ln k_0 - E_A/RT$ ergebenden Aktivierungsgrößen sind in Tab. 4 zusammengestellt.

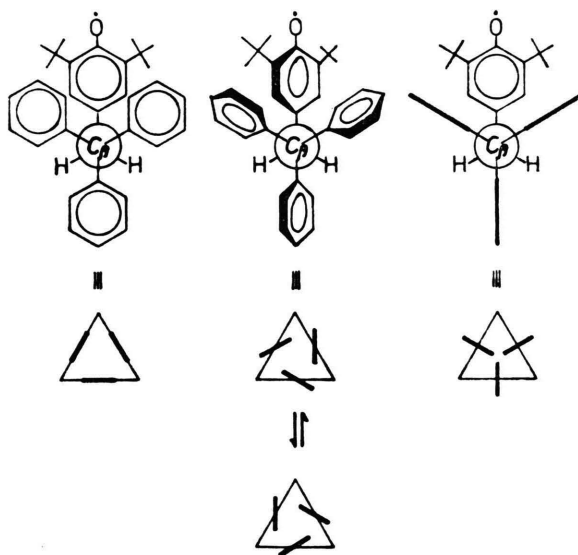
Tab. 4. Aktivierungsparameter [kJ/mol] bzw. [J/mol · K].

| Nr. | E_A | $\ln k_0$ | ΔH^\ddagger | ΔS^\ddagger | ΔG^\ddagger (293 K) | r |
|-----|-------|-----------|---------------------|---------------------|--------------------------------|--------|
| 1 | 16,7 | 29,2 | 15,0 | - 7,2 | 17,1 | 0,9935 |
| 2 | 16,1 | 29,2 | 14,6 | - 6,2 | 16,4 | 0,9945 |
| 3 | 14,6 | 27,1 | 12,9 | -24,7 | 20,2 | 0,9880 |
| 4 | 16,2 | 28,3 | 14,5 | -15,2 | 18,9 | 0,9994 |
| | 34,7 | 33,4 | 32,6 | +26,7 | 24,8 | 0,9830 |

C. Propellerformen

Die Ursache für die Nichtäquivalenz der Methylenprotonen, die zu den Konformeren (α) und (β) führt, muß in einer Unsymmetrie der Triphenylmethylgruppe zu suchen sein, die den Phenoxyring zwingt, bez. der Protonen eine unsymmetrische Lage einzunehmen. Auch eine symmetrische Einführung von Methylsubstituenten in die Triphenylmethylgruppe führt zu keiner grundsätzlichen Änderung dieser Annahme.

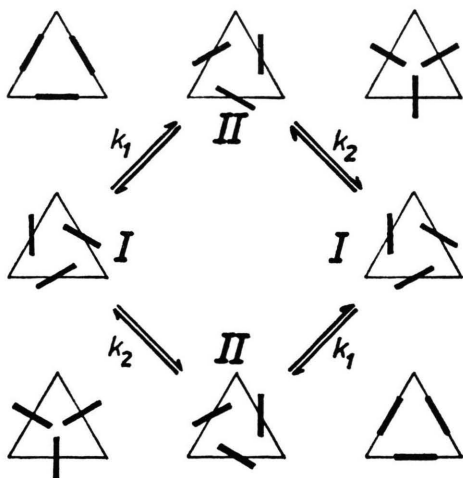
Wird von einer bez. der Äthanbindung $C_\alpha - C_\beta$ gestaffelten Konformation der Verbindungen, wie sie in den Newman-Projektionen skizziert sind, ausgegangen, so kann leicht erkannt werden, daß nur eine von der symmetrischen Anordnung der einzelnen



Phenylkerne abweichende Konfiguration, also die in der Mitte wiedergegebene Propellerform die Äquivalenz der Methylenprotonen aufhebt. Diese Betrachtung behält auch dann ihre Gültigkeit, wenn etwa eine ekliptische Konformation oder eine freie Rotation der gesamten Triphenylmethylgruppe um die $C_\alpha - C_\beta$ -Bindung zugelassen wird. Die Propellerform der Triphenylmethylgruppe bedingt für die beiden Methylenprotonen einmal eine unterschiedliche Umgebung, sie werden diastereotop, zum anderen wird auch der Phenoxyteil sterisch unsymmetrisch beeinflusst. Seine damit verbundene Verdrehung bedingt für die Methylenprotonen unterschiedliche Torsionswinkel und damit unterscheidbare Kopplungsparameter.

Neben der skizzierten Rechtsform II des Propellers existiert mit gleicher Häufigkeit seine Linksform I. Als Enantiomere können die beiden Formen nicht voneinander unterschieden werden, die unterschiedlichen Kopplungsparameter sind lediglich vertauscht. Der experimentell gesicherte two jump-Prozeß kann nun zwanglos durch einen Übergang von der I-Form in die II-Form und umgekehrt gedeutet werden, wobei die ermittelte temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante k dieser Reaktion zugeordnet wird.

Wenn für die Umwandlung der einen in die andere Form vereinfachend eine simultane gleichsinnige Verdrehung der drei Phenylreste angenommen wird, so müssen hierfür entsprechend dem Drehsinn der Phenylringe zwei Wege unterschieden werden, die nachstehend symbolisch skizziert sind.



Die Konformationen in der mittleren Zeile und Spalte entsprechen den stabilen Formen der Triphenylmethylgruppe, die über die in den Ecken wie-

dergegebenen energetisch höher liegenden symmetrischen Übergangszustände ineinander übergehen können. Dieses Schema ist für unsere Verbindungen 1, 2 und 3, die eine symmetrische Substitution der Phenylkerne zu ihrer Verknüpfungsstelle aufweisen, anwendbar. Die beiden Wege k_1 und k_2 können hier spektroskopisch nicht unterschieden werden, die experimentell ermittelte Geschwindigkeitskonstante k setzt sich additiv aus k_1 und k_2 zusammen. Ebenso bleibt vorerst offen, welchem der beiden Übergangszustände die gemessenen Aktivierungsparameter im wesentlichen zugeordnet werden müssen.

Einen tieferen Einblick in die vorliegende Kinetik vermittelt die in den Phenylkernen unsymmetrisch Methyl-substituierte Verbindung 4. Die ESR-Spektren dieser Verbindung verschmälern sich von tieferen Temperaturen her kommend nicht zu Einzel-linien, sondern zu wenig aufgelösten, doch deutlichen Dubletts (vgl. Abbildung 3). Erst bei weiterer Erhöhung der Meßtemperatur koaleszieren auch diese, um bei Raumtemperatur das von den anderen Verbindungen her gewohnte Bild zu zeigen. Offensichtlich müssen die beiden Koaleszenzerscheinungen mit der Annahme von in ihrer Kinetik unterschiedlichen Reaktionswegen der Isomerisierung in Zusammenhang gebracht werden.

Die Beschreibung der beobachteten Phänomene, d.h. die Simulation der experimentellen Spektren, gelingt im Rahmen der ESR-spektroskopischen Genauigkeit bei Annahme von zwei gleich populierte

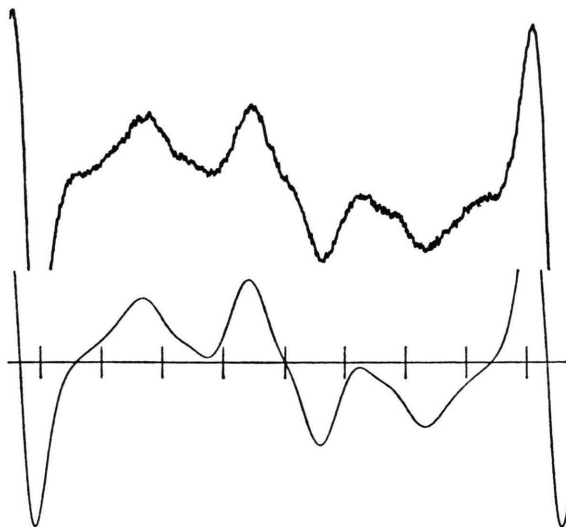
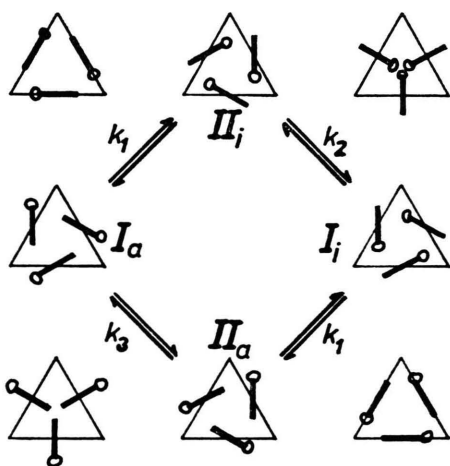


Abb. 3. Zentralteil des ESR-Spektrums der Verbindung 4 in n-Pentan bei 208 K mit Computersimulation (1 Teilstich = 0,1 mT).

enantiomeren Isomerenpaaren mit Methylenprotonkopplungen bei 153 K von (272/872), (872/272) und (342/802), (802/342) μ T. Vorbehaltlich weiterer Untersuchungen ordnen wir diesen Species die im nachstehenden Gleichgewicht wiedergegebenen Strukturen zu (\bigcirc skizziert den Methylsubstituenten).



Hier wurden aus den möglichen verschiedenen Positionen der Methylgruppe die vier symmetrischen Verteilungen (alle Methylgruppen innen „i“ bzw. außen „a“) herausgegriffen. Diese Zuordnung legt ein Vergleich der Differenz der Kopplungsparameter dieser Formen mit denen der Verbindungen **1** und **3** (vgl. Tab. 3) nahe. Da im wesentlichen der dem Aroxykern zugewandte Teil, die „äußere“ Form des Triphenylmethylsubstituenten die Verdrehung des Phenoxyrings und damit Δa bestimmt, entsprechen die Verbindungen **1** und **3** den bei **4** vorliegenden Isomeren und damit den hier ausgewählten „innen“- und „außen“-Typen.

Die Koaleszenz zwischen den Enantiomeren I_a und II_a bzw. I_i und II_i über die Wege 3 und 2 mit k_3 und k_2 führt, ähnlich wie bei den vorher diskutierten Verbindungen, zu Einzellinien, während bei den Isomerisationswegen über k_1 die beobachteten Dubletts resultieren. Folglich muß, von tiefen Tem-

peraturen her kommend, die erste Koaleszenz den schnelleren Isomerisationsraten k_1 mit einer Aktivierungsenthalpie von 14,5 kJ/mol zugeordnet werden. Offensichtlich wegen der beträchtlichen sterischen Hinderung durch den Aroxykern erfolgt die Drehung der Phenylkerne über die verbleibenden Wege wesentlich langsamer. Aus diesem Grunde kann in guter Näherung die Geschwindigkeitskonstante k_3 für die direkte Umwandlung $I_a \rightleftharpoons II_a$, hier müßten die Methylsubstituenten am Phenoxyring vorbeigedreht werden, vollends gegen k_2 unterdrückt werden. Selbst dann ergibt die Spektrensimulation für den verbleibenden Weg $I_i \rightleftharpoons II_i$ Geschwindigkeitskonstanten für k_2 , die noch im Koaleszenzgebiet um den Faktor 100 kleiner sind als k_1 . Die Aktivierungsenthalpie von 32,6 kJ/mol ist gegenüber dem schnelleren Weg 1 mehr als verdoppelt. Das positive Vorzeichen der Aktivierungsentropie kann mit der jetzt möglichen nahezu freien Rotation der einzelnen Phenylkerne gedeutet werden.

Diese Ergebnisse können auf die in den Phenylkernen symmetrisch substituierten Verbindungen **1** bis **3** übertragen werden. Die dort vermessenen Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenthalpien entsprechen weitgehend dem bei **4** ermittelten Weg 1 mit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und einem Übergangszustand, der bei den Triphenylmethylradikalen und Carbonium-Ionen einer ebenen Form entsprechen würde. Somit kann geschlossen werden, daß bei allen untersuchten Verbindungen mit den Aktivierungsenthalpien von 13 bis 15 kJ/mol des Weges 1 die sterische Abstoßung der orthoständigen Protonen erfaßt werden. Der Einfluß der meta- oder para-Positionen bleibt in Übereinstimmung mit Betrachtungen am Molekülmodell, selbst bei Substitution mit Methylgruppen gering. Die Ausbildung der Propellerform ist damit weitgehend auf sterische Faktoren zurückzuführen.

Herr Paul Schuler war bei der technischen Durchführung dieser Untersuchung eine zuverlässige Hilfe. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] F. C. Adam u. S. I. Weissman, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2057 (1958).
- [2] M. Plato u. K. Möbius, Z. Naturforsch. **24a**, 1083 (1969).
- [3] s. z. B. J. C. Martin u. R. G. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2252 (1963).
- [4] K. Scheffler, K. Hieke, P. Schuler u. H. B. Stegmann, Z. Naturforsch. **31a**, 1620 (1976).
- [5] J. W. Copenhaver, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 1311 (1935).

- [6] J. H. Brown u. C. S. Marvel, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 1175 (1937).
- [7] Landolt-Börnstein, Gruppe II, Bd. 9, Teil b, S. 722ff. (1977).
- [8] bisher unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] s. z. B. K. Scheffler u. H. B. Stegmann, Elektronenspinresonanz, Springer-Verlag, Berlin, New York 1970.
- [10] Die Computer-Simulation wurde auf der TR 440 im Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen durchgeführt.