

¹ O. J. SCHERER u. P. KLUSMANN, *Angew. Chem.* **81**, 743 [1969].

² D. H. CLEMENS, A. J. BELL u. J. L. O'BRIEN, *Tetrahedron Letters* [London] **1965**, 1487.

³ N. KHARASCH, S. J. POTEMPA u. H. L. WEHRMEISTER, *Chem. Rev.* **39**, 269 [1946]; E. E. REID, *Organic Chemistry of Bivalent Sulfur*, **Vol. I**, S. 262,

Chemical Publishing Co., New York 1958; Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Stickstoff-Verbindungen II/III, **Band 11/2**, S. 745, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1958; E. KÜHLE, *Synthesis* **11**, 561 [1970].

⁴ Vgl. dazu O. J. SCHERER, *Organometal. Chem. Rev.* **A**, 281 [1968].

ESR-Untersuchungen am 2,2'-Difluor-Derivat des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs

ESR-investigation of the 2,2'-Difluoro-derivative of Tschitschibabin's Hydrocarbon

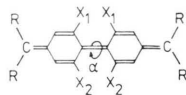
ROLF SARTORIUS und HANS-DIETER BRAUER

Fachbereich Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(*Z. Naturforsch.* **29b**, 278-279 [1974]; eingegangen am 12. September 1973)

ESR, 2,2'-difluoro-derivative,
Tschitschibabin's hydrocarbon

In früheren Untersuchungen war von uns gefunden worden, daß sowohl beim Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff (**1**) als auch bei seinem 2,2'.6.6'-Tetrachlor-Derivat (**2**) ein Teil der Moleküle infolge thermischer Anregung im Triplettzustand vorliegt^{1,2}. Die Nullfeldaufspaltungsparameter der Triplett-Moleküle von **2** weisen dabei infolge der Verdrillung der beiden Phenylringe um die 1.1'-Bindung erwartungsgemäß kleinere Werte auf als die von **1** bzw. von **1a**.



- R = C₆H₅, X₁ = X₂ = H (1)
 R = C₆D₅, X₁ = X₂ = H (1a)
 R = C₆H₅, X₁ = X₂ = Cl (2)
 R = C₆H₅, X₁ = H; X₂ = F (3)
 R = C₆D₅, X₁ = H; X₂ = F (3a)

Um nähere Informationen über den Einfluß des Verdrillungswinkels α auf die dipolare Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen im Triplettzustand zu erhalten, erschien es uns sinnvoll, ESR-Messungen auch an dem 2,2'-Difluor-Derivat (**3**)³ des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs durchzuführen, da dieses bezüglich des Verdrillungswinkels eine Mittelstellung zwischen **1** und **2**

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H.-D. BRAUER, Fachbereich Chemie der Universität, D-6000 Frankfurt am Main, Robert-Mayer-Straße 11.

einnimmt. Für die Untersuchungen wurde das deuterierte Derivat (**3a**) verwendet, da sich mit diesem eine bessere Auflösung des ESR-Spektrums erzielen ließ.

Zum Nachweis der Triplett-Moleküle wurden 0,5-proz. Lösungen von **3a** in Toluol von Raumtemperatur bzw. höheren Temperaturen rasch mit flüssigem Stickstoff abgekühlt und danach bei tiefen Temperaturen untersucht. Die nach dem Abschrecken der Lösungen bei -150 °C aufgenommenen ESR-Spektren weisen neben einem intensiven Signal bei H₀=3260 G ($g=2,0028$) mehrere für Triplett-Moleküle charakteristische ($\Delta m=1$)-Signale auf (siehe Abb. 1). Insgesamt lassen sich in den glasartig erstarrten Lösungen von **3a** zwölf symmetrisch um das H₀-Signal angeordnete Triplett-Signale nachweisen, deren Lage sowie insbesondere deren Inten-

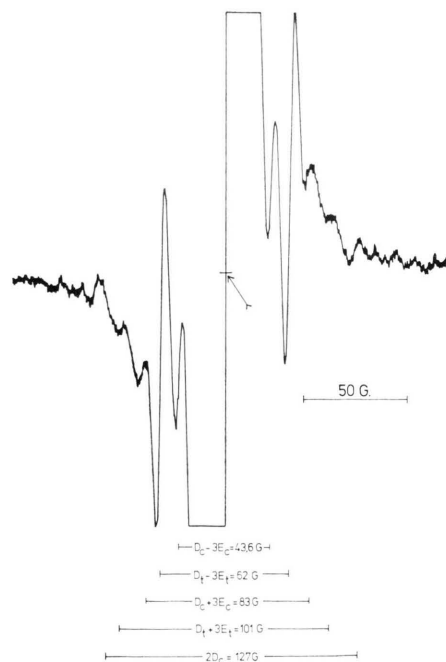


Abb. 1. ESR-Spektrum einer von +60 °C abgeschreckten, glasartig erstarrten Lösung von **3a** in Toluol bei -150 °C. Pfeil: H₀ = 3260 G.

sität allerdings nicht genau reproduzierbar sind. Die auf die beschriebene Weise erhaltenen Triplett-Spektren sind bei einer Temperatur unterhalb von -140°C im Zeitraum von mehreren Stunden keiner Änderung unterworfen. Beim Erwärmen auf etwa -110°C beobachtet man demgegenüber bei einem Teil der Signale eine starke Intensitätszunahme, während die übrigen schwächer werden und nach ca. 15 Minuten verschwunden sind. Das resultierende, aus nur noch sechs Signalen bestehende Triplett-Spektrum bleibt auch bei erneutem Abkühlen auf -150°C erhalten. Die Intensität dieser Signale nimmt im Temperaturbereich zwischen -150°C und -110°C mit steigender Temperatur zu; aus der Temperaturabhängigkeit der Signalamplituden berechnet sich nach der bekannten Beziehung⁴ eine Triplett-Singulett-Aufspaltung ΔE von $1,1 \pm 0,3$ kcal/Mol.

Der Nachweis von zwölf Triplett-Signalen läßt auf die Existenz von zwei Molekülformen des 2.2'-Difluor-Derivates (**3a**) im Triplettzustand mit unterschiedlichen Nullfeldspaltungsparametern schließen. Da die freie Drehbarkeit um die zentrale 1.1'-Bindung behindert ist, ist die Ausbildung einer *cis*- und einer *trans*-Form zu erwarten. Das bei -110°C beobachtete Verschwinden von sechs Triplett-Signalen zeigt, daß bei dieser Temperatur eine Isomerisierung erfolgt.

Aus den bei -150°C aufgenommenen ESR-Spektren wurden folgende Nullfeldaufspaltungsparameter für die beiden Molekülformen ermittelt:

Molekülform I : $|D| = 177$ MHz, $|E| = 17$ MHz.
Molekülform II : $|D| = 227$ MHz, $|E| = 19$ MHz.

Die Theorie fordert für die *cis*-Form auf Grund der stärkeren Verdrillung kleinere D- und E-Werte als für die *trans*-Form⁵. Aus der Tatsache, daß das Spektrum mit den größeren D- und E-Werten bei

-110°C verschwindet, ist zu folgern, daß die *cis*-Form die stabilere Form darstellt. Dies steht im Einklang mit Untersuchungsergebnissen an 2.2'-disubstituierten Biphenylderivaten^{6,7}.

In Übereinstimmung mit den theoretischen Vorstellungen⁵ nimmt die Größe des Nullfeldaufspaltungsparameters E innerhalb der Reihe **1a**, **3a** und **2** mit wachsender Verdrillung um die 1.1'-Bindung von 36 MHz über 19 bzw. 17 MHz bis unter 3 MHz ab. Eine Abstufung in die gleiche Richtung ist auch für die D-Werte zu erwarten^{5,8}; experimentell zeigt sich jedoch, daß der Verdrillungsgrad nicht allein ausschlaggebend für die Größe des D-Wertes ist. Zwar tritt beim Übergang von **1a** mit $|D| = 400$ MHz zu **3a** mit $|D| = 227$ MHz (*trans*-Form) bzw. $|D| = 177$ MHz (*cis*-Form) eine deutliche Verringerung des D-Wertes ein; dagegen besitzt aber die *cis*-Form von **3a** trotz geringerer Verdrillung einen kleineren D-Wert als **2** mit $|D| = 219$ MHz. Die Größe des D-Wertes hängt also auch von der Natur und Zahl der eingeführten Substituenten ab, weil die Spindichten, die für die magnetische Dipolwechselwirkung zwischen den ungepaarten Elektronen verantwortlich sind, natürlich auch von diesen Faktoren beeinflusst werden. Daß mit der Einführung von Halogenatomen in das System **1** eine merkliche Änderung der Spindichten verbunden ist, läßt sich aus dem Vergleich der Spindichten von 3.5-Dichlorphenyldiphenylmethyl mit denen von Triphenylmethyl ableiten; hierbei zeigt sich, daß die Spindichte im chloresubstituierten Phenylkern um etwa 10% gegenüber einem unsubstituierten Phenylkern erhöht ist².

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

¹ H.-D. BRAUER, H. STIEGER u. H. HARTMANN, Z. physik. Chem. N. F. **63**, 50 [1972].

² R. SARTORIUS u. H.-D. BRAUER, Angew. Chem. **84**, 546 [1972], Angew. Chem. internat. Edit. **11**, 531 [1972].

³ U. BAUMGARTE, Dissertation, Hannover 1956. Zur Darstellung von **3a** wurde die Grignard-Reaktion mit Perdeuterophenylmagnesiumbromid durchgeführt.

⁴ R. BRESLOW, R. HILL u. E. WASSERMAN, J. Amer. chem. Soc. **86**, 5349 [1964].

⁵ G. R. LUCKHURST, G. F. PEDULLI u. M. TIECCO, J. chem. Soc. [London], Ser. B, 329 [1971].

⁶ O. BASTIANSEN, Acta chem. scand. **4**, 926 [1950].

⁷ H. SUZUKI, Bull. chem. Soc. [Japan] **32**, 1350 [1959].

⁸ H.-D. BRAUER u. E.-A. REINSCH, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **77**, 348 [1973].