

Malvina Fărcașiu und Dan Fărcașiu

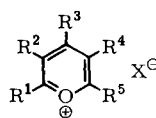
Untersuchung des Elektronentransfers von Pyridin auf arylsubstituierte Pyryliumsalze durch ESR-Spektroskopie

Aus dem Institut für Atomphysik, Bukarest, Rumänien

(Eingegangen am 28. Dezember 1968)

Arylsubstituierte Pyryliumperchlorate **1a** lösen sich in wasserfreiem Pyridin unter Bildung freier Radikale im Gleichgewicht mit einem Donator-Akzeptor-Komplex. Die Radikale sind identisch mit denen, die durch Reduktion der entsprechenden Pyryliumsalze (Perchlorate oder Hexachloroantimonate) mit Zink in Lösung entstehen. Pyryliumhexachloroantimonate **1b** werden von Pyridin irreversibel umgesetzt; die zunächst entstehenden freien Radikale sind lediglich Zwischenprodukte dieser Reaktion; Endprodukt ist Pyridiniumhexachloroantimonat. Eine unmittelbare Beteiligung des Hexachloroantimonat-Anions in dieser Reaktion wird vermutet. Die Stabilität der Pyranil-Radikale wird sowohl von sterischen als auch von elektronischen Faktoren bestimmt.

In einer Kurzmittteilung¹⁾ haben wir über die Bildung einer paramagnetischen Verbindung bei der Auflösung des 2,4,6-Triphenyl-pyryliumperchlorates in wasserfreiem Pyridin berichtet. In der vorliegenden Arbeit werden Natur und Eigenschaften der aus arylsubstituierten Pyryliumsalzen (**1**) hergestellten paramagnetischen Spezies beschrieben. Dazu nahmen wir von Pyridin-Lösungen der Pyryliumperchlorate **2a–6a** und der Pyryliumhexachloroantimonate **2b, 3b** sowie **5b–8b** die ESR-Spektren auf. In parallelen Versuchen reduzierten wir einige Verbindungen **1** mit Zink²⁾ in einem Lösungsmittel zu den entsprechenden Pyranil-Radikalen **12**^{3,4)} und verglichen deren ESR-Signale mit denen der Pyridin-Lösungen.

| | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | |
|---|----------------|--|----------------|---|----------------|--|
|  | 2 | Ph | H | H | H | Ph |
| | 3 | Ph | H | Ph | H | Ph |
| | 4 | Ph | Ph | Ph | H | Ph |
| | 5 | Ph | Ph | Ph | Ph | Ph |
| 1a: X = ClO ₄ | 6 | <i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄ | Ph | Ph | Ph | <i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄ |
| b: X = SbCl ₆ | 7 | Ph | Ph | <i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄ | Ph | Ph |
| | 8 | Ph | Ph | <i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄ | Ph | Ph |

¹⁾ M. Fărcașiu und D. Fărcașiu, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 4833.

²⁾ A. T. Balaban, C. Bratu und C. N. Rențea, Tetrahedron [London] **20**, 265 (1964).

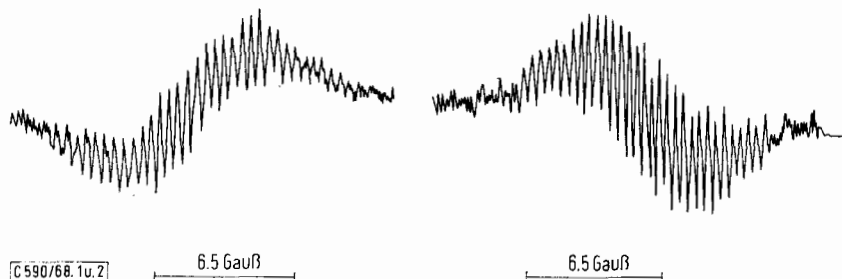
³⁾ V. A. Palchkov, Yu. A. Zhdanov und G. N. Dorofeenko, Zhur. Organ. Khim. **1**, 1171 (1965), C. A. **63**, 11276 (1965).

⁴⁾ ^{4a)} I. Degani und C. Vincenzi, Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna **25**, 77 (1967).

Diskussion der Ergebnisse

a) Natur der paramagnetischen Spezies

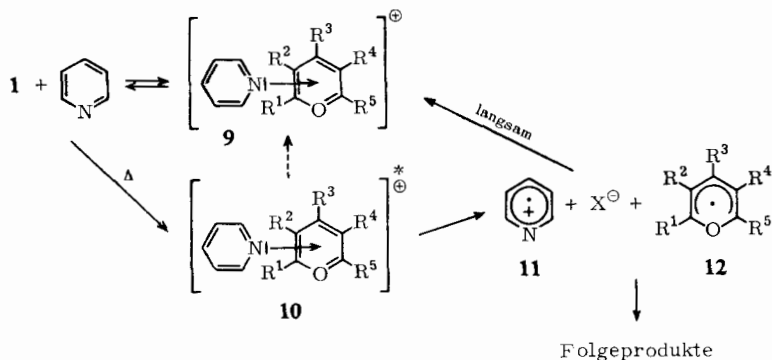
Ein Vergleich des in Pyridin erhaltenen ESR-Signals von 2.4.6-Triphenyl-pyrylium-perchlorat (**3a**) (Abbild. 1) mit dem des entsprechenden Pyryl-Radikals, hergestellt durch Reduktion von **3a** (oder **3b**) mit Zink in Acetonitril (Abbild. 2), zeigt die Identität beider Radikale. Diese Spektren und der von uns¹⁾ gefundene *g*-Wert stimmen voll mit den Ergebnissen von *Degani* und Mitarbb.^{4b)} überein.



Abbild. 1 (links). ESR-Spektrum der Pyridin-Lösung des 2.4.6-Triphenyl-pyryliumperchlorats (**3a**)

Abbild. 2 (rechts). ESR-Spektrum des 2.4.6-Triphenyl-pyryl-Radikals (**14**), hergestellt durch Reduktion des Triphenyl-pyryliumhexachloroantimonats (**3b**) mit Zink in Acetonitril

Die Pyryl-Radikale **12** werden in Pyridin-Lösungen der Polyaryl-pyryliumsalze **1**⁵⁾ wahrscheinlich nach folgendem Mechanismus gebildet⁶⁾:



9 ist der Donor-Akzeptor-Komplex¹⁾, **10** der thermisch zum Triplett-Zustand (von niedrigem Energiegehalt)⁶⁾ angeregte Komplex. **10** zersetzt sich unter Bildung des

4b) I. Degani, L. Lunazzi und G. F. Predulli, *Molecular Physics* **14**, 217 (1968).

5) Aliphatisch substituierte Pyryliumsalze, die in 2-, 4- und 6-Stellung α -C-H-Bindungen enthalten, werden von Pyridin durch Abspaltung eines Protons zu Methylen-pyranen umgesetzt: D. Fărcașiu und E. Gărd, *Tetrahedron [London]* **24**, 4741 (1968).

6) F. E. Stewart, Thesis, Texas A and M University (1966).

Pyranyl-Radikals **12** und des Pyridinium-Radikal-Ions **11**. Wie bereits bekannt⁷⁾, ist das Signal von **11** in Anwesenheit eines großen Überschusses von Donor (Pyridin) nicht nachweisbar.

b) Verhalten der Pyryliumperchlorate **1a** in Pyridin-Lösung

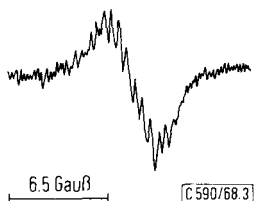
Pyridin-Lösungen aller Pyryliumperchlorate **2a**–**6a** liefern ein stabiles ESR-Signal, dessen Intensität im Laufe der Zeit (Versuche bis einige Wochen) langsam zunimmt. Beim Rühren der Lösung an der Luft (für **3a**) verschwindet das Signal, erscheint aber bis zum nächsten Tag wieder. Die maximalen Intensitäten der Signale nehmen in der Reihe **2a** < **4a** < **5a** \approx **6a** < **3a** zu.

Wie bereits erwähnt¹⁾, führt die Auflösung von **3a** in Pyridin zu einer tiefgreifenden Veränderung seines Elektronenspektrums. Nachdem das ESR-Signal seine maximale Intensität erreicht hat, ist kein Absorptionsmaximum des Kations **3a** mehr zu beobachten. Andererseits ist **3a** aus solchen Lösungen mit überschüssigem absolutem Äther wieder ausfällbar¹⁾. Ebenso kann man **5a** aus Pyridin-Lösung noch nach vier Tagen mit Äther zurückerhalten.

Wir ziehen daraus den Schluß¹⁾, daß die Pyryliumperchlorate **1a** in Pyridin-Lösung überwiegend als Donor-Akzeptor-Komplexe **9** vorliegen. Die Umsetzung des Radikal-Paares **11/12** zu „Folgeprodukten“ (siehe Schema oben) ist in diesem Falle offenbar thermodynamisch oder kinetisch benachteiligt.

c) Herstellung der Pyranyl-Radikale durch Reduktion mit Zink

Die folgenden Pyryliumsalze wurden mit Zink in Acetonitril umgesetzt: **2a,b**, **3a,b**, **5a,b** und **6a,b**. Die in einigen Fällen versuchte Reduktion in Chloroform-Lösung verläuft in gleicher Weise. In allen Reduktionsversuchen entstanden freie Radikale. Zwischen Perchloraten und Hexachloroantimonaten konnten keine Unterschiede festgestellt werden. Die erhältlichen ESR-Signale sind viel stärker als die der entsprechenden Pyryliumperchlorate in Pyridin-Lösung. Die durch Reduktion der 2,6-Diphenyl-pyryliumsalze entstandenen Resonanzen verschwinden in etwa 30 Min.; in allen anderen Fällen bleiben sie dagegen bestehen. Die Hyperfeinstruktur des Spektrums des Pentaphenyl-pyranyl-Radikals (**16**) wird in Abbild. 3 gezeigt.



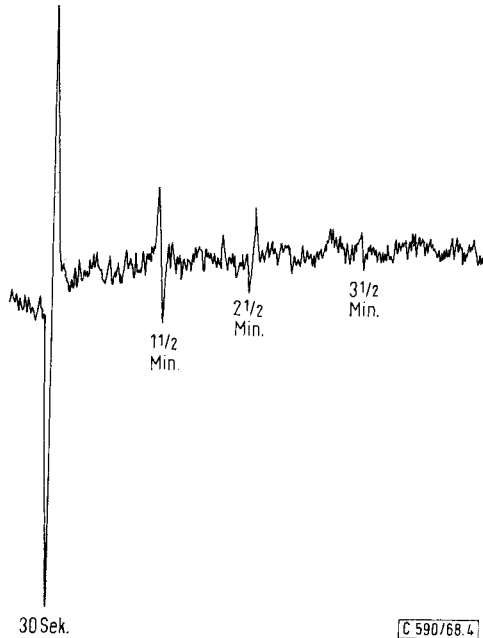
Abbild. 3. ESR-Spektrum des Pentaphenyl-pyranyl-Radikals (**16**), durch Reduktion des Pentaphenyl-pyryliumhexachloroantimonats (**5b**) mit Zink in Acetonitril hergestellt

d) Verhalten der Pyryliumhexachloroantimonate **1b** in Pyridin-Lösung

Zum Unterschied von dem entsprechenden Perchlorat wird beim Auflösen des Pentaphenyl-pyryliumhexachloroantimonats (**5b**) in Pyridin sofort ein sehr inten-

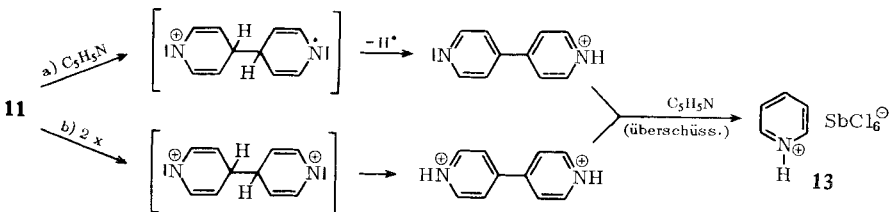
⁷⁾ W. D. Phillips, F. C. Rowell und S. I. Weissman, J. chem. Physics **33**, 626 (1960); F. E. Stewart, M. Eisner und W. R. Carper, ebenda **44**, 2888 (1966).

sives ESR-Signal erhalten, das aber in weniger als 3 Minuten völlig verschwindet (Abbild. 4). Dasselbe Verhalten ist auch für **6b**, **7b** und **8b** charakteristisch, bei denen es bis zum Verschwinden des Signals 3–4 Minuten (**6b**) bzw. 9–10 Min. (**7b** und **8b**) dauert. Daraus folgt, daß im Falle der Hexachloroantimonate die Pyranyl-Radikale **12** sehr schnell gebildet und sofort irreversibel zu „Folgeprodukten“ umgesetzt werden. Kein weiteres ESR-Signal erscheint beim Stehenlassen der Pyridin-Lösungen; Zusatz (nach vier Tagen Stehenlassen) von überschüssigem absol. Äther führt nicht zur Zurückgewinnung von **5b**. Es wird dabei ein weißer Niederschlag



Abbild. 4. ESR-Spektren der Pyridin-Lösung des Pentaphenyl-pyryliumhexachloroantimonats (**5b**) (erster Durchgang 30 Sek. nach der Auflösung)

erhalten, der (oder ein Teil davon) als Pyridiniumhexachloroantimonat (**13**) identifiziert werden konnte. Da Feuchtigkeit überall strengstens ausgeschlossen wurde, ist die Bildung von **13** keineswegs einer Reaktion mit Wasser zuzuschreiben. Vielmehr wird das Auftreten folgender Reaktionen vermutet⁸⁾:



⁸⁾ K. Dimroth, Privatmitteilung durch Prof. A. T. Balaban.

Dabei bleibt weiterhin unklar, was mit dem Pentaphenyl-pyranyl-Radikal (**16**) geschieht. Die oben dargelegten Ergebnisse, wie auch Angaben anderer Autoren^{3,4} beweisen, daß die Radikale **12**, wenn sie mindestens drei Aryl-Reste enthalten, in Lösung unbegrenzt stabil sind (im Gleichgewicht mit ihren Dimeren²). Andererseits sind wir gezwungen, eine unmittelbare Teilnahme des SbCl_6^- -Anions bei der sehr schnellen Bildung und irreversiblen Zersetzung der Pyranyl-Radikale anzunehmen⁹.

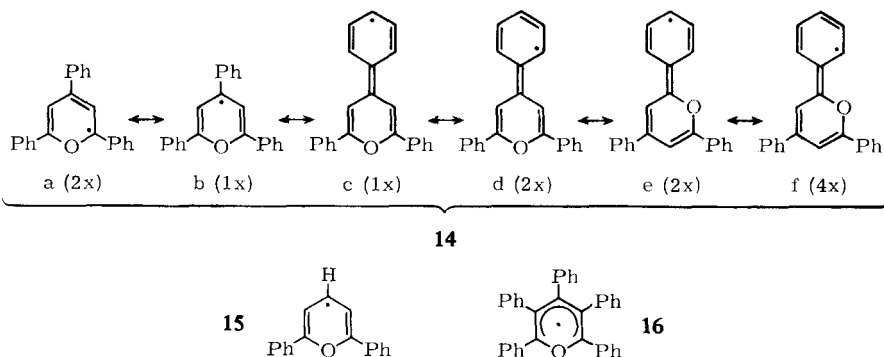
Weitere Untersuchungen zur Festlegung der Produkte dieser Reaktion sind im Gange.

Es kann jetzt nicht entschieden werden, ob die Donor-Akzeptor-Komplexe **9** und **10** als Zwischenprodukte der Radikalbildung in Pyridin-Lösungen der Pyryliumhexachloroantimonate (**1b**) auftreten; immerhin soll ihre Lebensdauer außerordentlich kurz sein.

In den Pyridin-Lösungen der Hexachloroantimonate **2b** und **3b** konnten wir unmittelbar nach dem Auflösen keine ESR-Signale nachweisen. Bildung und Zersetzung der Radikale erfolgen hier offenbar augenblicklich.

e) Einfluß von strukturellen Faktoren auf die Stabilität der Pyranyl-Radikale

Die Stabilität freier Radikale wird von elektronischen, aber auch von sterischen Faktoren bestimmt¹⁰. In den Pyranyl-Radikalen **12** wird das einsame Elektron vor allem im Pentadienyl-System des Heteroringes delokalisiert. Dazu kommen noch weitere Möglichkeiten für Delokalisierung in den Phenyl-Gruppen der 2-, 4- und 6-Stellung, wie für das Triphenyl-pyranyl-Radikal (**14**) illustriert:



Im Radikal **14** ist der Beitrag des Phenylringes in 4-Stellung zur Delokalisierung weitaus größer als der der Phenylgruppen in 2- und 6-Stellung^{4b}. Demzufolge ist

⁹) Deutliche Unterschiede im Verhalten zwischen Perchloraten und Hexachloroantimonaten wurden auch bei *Bis*(1,3-diketonato)-boroniumsalzen festgestellt: *E. Isfan* und *A. Barabás*, in Vorbereitung.

¹⁰) *A. T. Balaban, P. T. Frangopol, M. Frangopol* und *N. Negoită*, *Tetrahedron* [London] **23**, 4661 (1967), und frühere Mitteilungen; *M. J. Sabacky, C. S. Johnson jr., R. G. Smith, S. Gutowsky* und *J. C. Martin*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 2054 (1967).

für das 2,6-Diphenyl-pyranil-Radikal (**15**) eine verminderte Stabilität zu erwarten; das wurde auch gefunden. Das Radikal **15** hat einen teilweise sekundären Charakter, trotzdem ist es stabil genug, um nachgewiesen werden zu können (siehe oben).

Die gegenseitige sterische Beeinflussung verursacht im Pentaphenyl-pyranil-Radikal **16** eine Verdrehung der Phenylgruppen aus der Ebene des Heteroringes, wodurch die Delokalisierungsmöglichkeiten des einsamen Elektrons beträchtlich verringert werden¹¹⁾. Die Richtigkeit dieser Hypothese wird durch die viel ärmere Hyperfein-Aufspaltung des ESR-Spektrums des Radikals **16** (Abbild. 3) im Vergleich zu jenem des Radikals **14** (Abbild. 2) unterstützt. Daß die Verminderung der Resonanzmöglichkeiten keine Herabsetzung der Stabilität der Pentaaryl-pyranil-Radikale herbeiführt, ist dem starken stabilisierenden Einfluß der sterischen Faktoren zuzuschreiben: durch die fünf Arylringe wird die Dimerisierung der Radikale beträchtlich erschwert.

Unser Dank gilt Herrn Prof. *A. T. Balaban* für die ständige Unterstützung. Ebenso sind wir Herrn Prof. *K. Dimroth* für eine Korrespondenz dankbar, die eine Arbeit aus seinem Laboratorium zum gleichen Thema betrifft.

Wir danken weiter Herrn *A. Barabás* für die deutsche Übersetzung und einige Diskussionen und Herrn *H. Căldăraru* vom Physikalisch-Chemischen Institut Bukarest für die Ermöglichung, das dortige Jeol-Gerät zu benutzen.

Beschreibung der Versuche

a) *Substanzen*: Pyridin wurde nach l. c.⁵⁾ getrocknet. Die Perchlorate **2a**¹²⁾, **3a**¹³⁾ und **5a**¹⁴⁾ wurden nach Literaturangaben hergestellt.

2,3,4,6-Tetraphenyl-pyryliumperchlorat (**4a**)¹⁵⁾: 4,0 g (20,4 mMol) *Desoxybenzoin*¹⁶⁾ und 8,5 g (40,8 mMol) *Chalkon*¹⁷⁾ wurden in 8 ccm *Acetanhydrid*, 3 ccm 70proz. *Perchlorsäure* und 6 ccm Eisessig 3 $\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Wir ließen über Nacht stehen, gaben dann 200 ccm Äther zu und ließen zwecks Auflösung der harzigen Nebenprodukte weitere 2 Stdn. stehen. Dann wurde abfiltriert und das kristalline *Pyryliumsalz* gründlich mit Äther gewaschen. Ausb. 6,3 g (63%). Aus Aceton/Äther und Essigsäure Schmp. 264° (Zers.) (Lit.¹⁸⁾: 271°).

Die Synthesen des Perchlorates **6a** (neue Verbindung) und der Hexachloroantimonate **1b** werden an anderer Stelle beschrieben. Alle untersuchten Pyryliumsalze lieferten korrekte Analysenwerte.

b) *ESR-Spektren*: Die Spektren der Pyridin-Lösungen wurden im Kapillarrohr aufgenommen. Es wurde in Argon-Atmosphäre gearbeitet, obwohl Kontrollversuche ergaben, daß die im Rohr eingeschlossene Luft die Ergebnisse nicht beeinflußt, wenn genug Substanz vorhanden ist.

11) Auch im Radikal **14** sind die Phenylringe aus der Ebene des Heteroringes abgedreht^{4b)}; doch scheinen uns die angegebenen^{4b)} Verdrehungswinkel problematisch; vor allem sehen wir keinen Grund dafür, daß die α -Phenylringe mehr verdreht seien als jene in γ -Stellung.

12) *M. Semiatycki* und *R. Fugnitto*, Bull. Soc. chim. France **1961**, 538.

13) *A. T. Balaban* und *C. Toma*, Tetrahedron [London] Suppl. 7, 1 (1966).

14) *W. Dilthey*, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 1275 (1922).

15) *A. T. Balaban*, C. R. Acad. Sci. Paris **256**, 4239 (1963).

16) *C. F. H. Allen* und *W. E. Barker*, Org. Syntheses, Coll. Vol. 2, 156 (1943).

17) *E. P. Kohler* und *H. M. Chadwell*, Org. Syntheses, 2. Aufl., Coll. Vol. 1, 78 (1941).

18) *M. Simalty-Semiatycki* und *R. Fugnitto*, Bull. Soc. chim. France **1965**, 1944.

Die meisten Spektren wurden mit einem Gerät IFA-06.65 aufgenommen, dessen Modulation mit 140 kHz erfolgte¹⁹⁾; einige Spektren (z. B. das von Abbild. 1) wurden parallel auch mit einem Jeol-Gerät des Typs Jes-3 B (Modulation mit 100 kHz) aufgenommen.

c) *Umsetzung von Pentaphenyl-pyryliumhexachloroantimonat (5b) mit Pyridin*: 0.8 g (1 mMol) **5b** wurde in 10 ccm wasserfreiem Pyridin gelöst. Nach 4 Tagen wurde diese Lösung unter kräftigem Rühren in 70 ccm absol. Äther gegossen. Es wurde rasch abfiltriert und mehrmals mit trockenem Äther gewaschen; Ausb. 0.46 g farblose Kristalle. Schmp. nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton/Äther 213–215°. Die Substanz ist nach dem IR-Spektrum identisch mit aus Pyridin, HCl und SbCl₅ in Äther hergestelltem *Pyridiniumhexachloroantimonat*; auch die anderen Eigenschaften stimmen gut mit den Literaturangaben²⁰⁾ überein.

Bei analoger Behandlung bleiben die Perchlorate **5a** und **3a**¹⁾ unverändert.

¹⁹⁾ I. Pascaru, Nuclear Instruments Methods **26**, 333 (1964).

²⁰⁾ D. Cook, Canad. J. Chem. **39**, 2009 (1961).