

Diin-Reaktion, XXXIII¹⁾

ESR-Untersuchungen von 2H-Benz[f]isoindol-4,9-chinonen

Eugen Müller* und Willy Dilger

Chemisches Institut der Universität Tübingen,
D-7400 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle 18

Eingegangen am 7. Juni 1974

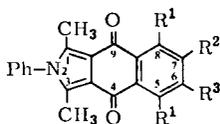
2H-Benz[f]isoindol-4,9-chinone werden innerhalb des Hohlraumresonators durch Elektrolyse an einer Quecksilberelektrode zu Semichinon-Anionradikalen reduziert und ESR-Spektren aufgenommen. Der Einfluß der Substituenten auf die Hyperfeinstruktur wird diskutiert. Die Kopplungskonstanten der Methylprotonen in 1,3-Stellung und des Pyrrolstickstoffs sind mit großer Annäherung der Summe der Hammettschen Substituentenkonstanten proportional.

Diene Reaction, XXXIII¹⁾

E.S.R. Examinations of 2H-Benzo[f]isoindole-4,9-quinones

2H-Benzo[f]isoindole-4,9-quinones are reduced to semiquinone radical anions by electrolysis on a mercury electrode within the cavity of a resonator and the e.s.r. spectra are measured. The influence of the substituents on the hyperfine structure is discussed. The coupling constants of the methyl protons in 1,3-position and of the pyrrole nitrogen are with a great approximation proportional to the sum of the Hammett's constants of the substituents.

Im Rahmen unserer Untersuchungen^{1,2)} der durch Diin-Reaktion³⁾ hergestellten Acenchinone und Heteroacenchinone berichten wir im folgenden über den Einfluß der Substituenten auf die Hyperfeinstruktur der ESR-Spektren der durch Reduktion der Benz-isoindolchinone 1–13 entstehenden Semichinon-Anionradikale.



R¹, R² und R³ siehe Tab.

1–13

Zur Bestimmung des Substituenteneinflusses auf die Kopplungskonstanten ist die CO-Gruppe der Chinone nicht geeignet. Analog wie bei Strom⁴⁾, der den Substituenteneinfluß bei Phenylpropansemidionen über die Kopplungskonstanten der Methylprotonen studierte, sollte auch bei den Benz-isoindolchinonen über die Methylprotonen in 1,3-Stellung eine Bestimmung des Substituenteneinflusses möglich sein. Außerdem sollte sich die Kopplungskonstante des Stickstoffs des Pyrrolrings mit der Art und der Anzahl der Substituenten verändern. Deshalb wurde an dem heterocyclischen Fünfringteil die Aufspaltung der Methylprotonen in 1,3-Stellung untersucht.

¹⁾ XXXII. Mittell.: E. Müller und W. Dilger, Chem. Ber. 107, 3946 (1974), vorstehend.

²⁾ E. Müller und W. Dilger, Chem. Ber. 106, 1643 (1973).

³⁾ E. Müller, Synthesis, im Druck.

⁴⁾ E. T. Strom, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2065 (1966).

Meßergebnisse

Die Radikale wurden in wasserfreiem Acetonitril durch Elektrolyse an einer Quecksilber-Kathode hergestellt. Die aus den ESR-Spektren ermittelten Linienbreiten, Kopplungskonstanten und g -Faktoren sind der Tab. zu entnehmen⁵⁾.

ESR-Daten von Benz-isoindolchinonen

Chin.	$\Delta H^a)$ (G)	$a_N^{b)}$ (G)	$a_{CH_3}^{c)}$ (G)	R ¹ $a(G)$	R ² $a(G)$	R ³ $a(G)$	g -Faktor	$\Sigma(\sigma_p$ und/ oder $\sigma^-)^e)$
1	0.14	0.80	1.76	C ₆ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	2.00411	0.88
2	0.15	0.92	2.14 ^{d)} 1.93 ^{d)}	C ₆ H ₅	CH ₃ 1.78 ^{d)}	CO ₂ C ₂ H ₅	2.00409	0.26
3	0.27	0.895	1.96	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	2.00407	0.42
4	0.50	0.95	1.95	CH ₃	C ₆ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	2.00403	0.10
5	0.25	0.615	1.23	C ₆ H ₅	CN 0.615	CN 0.615	2.00386	1.98
6	0.28	0.67	1.34	CH ₃	CN 0.67	CN 0.67	2.00385	1.66
7	0.35	0.90	1.98	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH(OC ₂ H ₅) ₂	2.00405	-0.04
8	0.20	0.95	2.08	C ₆ H ₅	CH ₃ 1.65	C ₆ H ₅	2.00403	-0.20
9	0.60	1.00	2.07	C ₆ H ₅	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	2.00404	-0.30
10	0.15	1.00	2.24	CH ₃ 0.50	H 2.24	H 2.24	2.00405	-0.34
11	0.20	0.93	2.07	C ₆ H ₅	H 1.58	H 1.58	2.00402	-0.02
12	0.12	0.96	2.16	C ₆ H ₅	CH ₃ 1.65	CH ₃ 1.65	2.00411	-0.36
13	0.35	0.93	2.04	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2.00406	-0.04

a) ΔH = Linienbreite

b) a_N = Kopplungskonstante des Stickstoffs des Pyrrol-Ringes.

c) a_{CH_3} = Kopplungskonstante der Methylprotonen in 1,3-Stellung.

d) Zuordnung mit Vorbehalt.

e) $\Sigma(\sigma_p$ und/oder $\sigma^-)$ siehe Lit.¹⁾ und dort angegebene Lit.

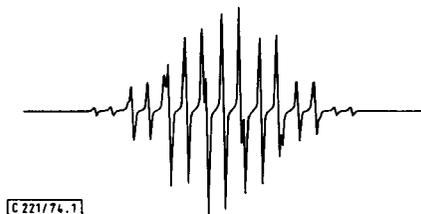
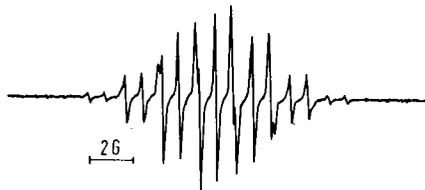
Diskussion der Meßergebnisse

Es wurden 39 Benz-isoindolchinone¹⁾ vermessen. In allen Fällen erhält man ein ESR-Signal. Allerdings konnten nur 13 ESR-Spektren interpretiert werden. Obwohl versucht wurde, die optimalen Elektrolyse-Bedingungen zu finden, war eine Interpretation der übrigen Spektren wegen ihres Linienreichtums und der zum Teil nicht ausreichenden Auflösung nicht möglich.

Wird bei der Elektrolyse eine sehr kleine Konzentration gewählt, so ist eine bessere Auflösung zu erreichen. Die Intensitäten der Linien an den Spektrenrändern sind dann aber so gering, daß sie nicht vom Rausch-Untergrund zu unterscheiden sind.

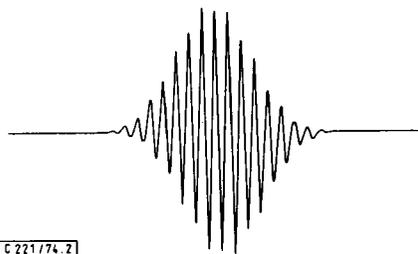
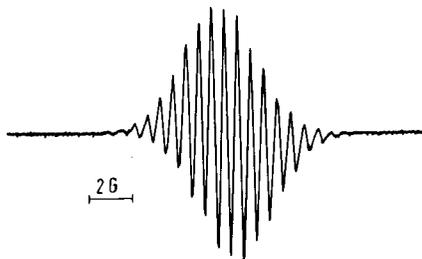
⁵⁾ Herrn Doz. Dr. K. Scheffler danken wir für seine Hilfe bei der Interpretation und für die Simulation der ESR-Spektren.

Die Hoch- und Tieffeld-Komponenten sind aber wegen ihrer geringen Überlappung zur Interpretation der Spektren besonders wichtig. Bei Erhöhung der Chinon-Konzentration erhielten wir zwar eine insgesamt größere Intensität der ESR-Signale, aber dafür eine wesentlich schlechtere Auflösung.



C 221/74.1

Abb. 1. ESR-Spektrum von 1, darunter simuliert



C 221/74.2

Abb. 2. ESR-Spektrum von 5, darunter simuliert

In Abb. 1 ist das ESR-Spektrum von 1 wiedergegeben. Es läßt sich durch Wechselwirkung des freien Elektrons mit den 6 Methylprotonen in 1,3-Stellung ($a_H = 1.76$ G) und dem Stickstoffkern des Pyrrolringes ($a_N = 0.80$ G) interpretieren. Am Rande ist die vom Stickstoff herrührende Aufspaltung (Triplet 1:1:1) teilweise zu erkennen.

Die Protonen der Phenylgruppe in 2-Stellung von **1** und auch von allen anderen Chinonen, deren Spektren interpretiert werden konnten, haben keinen erkennbaren Einfluß auf die HFS. Es wird also keine wesentliche Spindichte über den Stickstoff in den aromatischen Substituenten übertragen. Auch wird die Spinverteilung innerhalb des Moleküls durch die Protonen der Phenylgruppen in 5,8-Stellung nicht meßbar beeinflusst. Dafür wird zum einen die geringe Spindichte, die bei Anthrachinonen ganz allgemein in 1,4-Stellung auftritt, verantwortlich sein. Zum anderen können sterische Faktoren, z. B. Verdrillung der Benzolringe, eine Konjugation erschweren. Ester-, Acetal-, Diäthylamino- und Phenylgruppen in 6- und 7-Stellung tragen ebenfalls nichts zur HFS bei, während direkt am Aromaten gebundene Protonen, Methylprotonen und die Stickstoffkerne der CN-Gruppen (Abb. 2) zusätzliche Komponenten im ESR-Spektrum ergeben.

Aus den Spektren folgt weiter, daß die Methylprotonen in 1- und 3-Stellung bei den symmetrischen und auch bei einigen unsymmetrischen Chinonen die gleichen Kopplungskonstanten haben. Das ESR-Spektrum von **2** kann allerdings nur mit verschiedenen Kopplungskonstanten für die Protonen der beiden Methylgruppen interpretiert werden. Dies dürfte mit ein Grund dafür sein, daß bei den linienreichen Spektren der mehrfach mit Methylgruppen substituierten Chinone eine Interpretation nicht gelungen ist.

Die Protonen innerhalb einer Methylgruppe sind magnetisch äquivalent, wie es auch von *Schlossel* und *Geske*⁶⁾ an 1,4,5,8-Tetramethylanthrachinon festgestellt wurde. Andere Autoren (s. z. B. ⁷⁾) dagegen finden für die Protonen der Methylgruppen in α -Stellung verschiedene Kopplungskonstanten, wofür die behinderte Rotation der Methylgruppen verantwortlich sein muß.

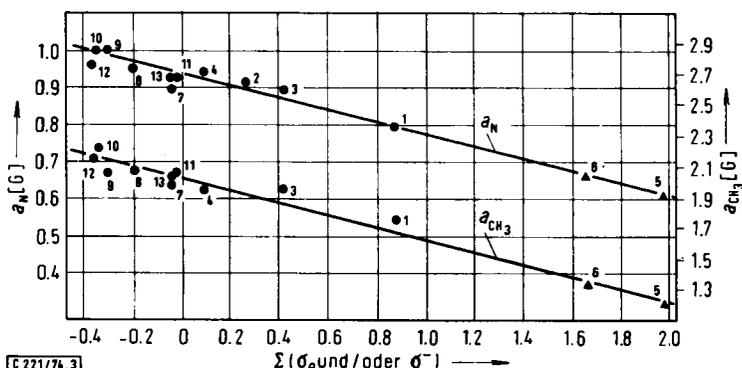


Abb. 3. Substituenteneinfluß auf die Kopplungskonstanten. Linke Ordinate: Stickstoffkopplungskonstante; rechte Ordinate: Kopplungskonstante der Methylprotonen, jeweils in Abhängigkeit von der Summe der Substituentenkonstanten (Korrelationskoeffizient $r = 0,98$)

Der Einfluß der Substituenten auf der „rechten“ Seite des Benz-isoindolchinon-Systems auf die Spinverteilung im Molekül und somit auf die Kopplungskonstanten des Pyrrolstickstoffs und der Methylprotonen in 1,3-Stellung ist aus Abb. 3 ersichtlich. Substituenten mit einem Elektronensog erniedrigen die Kopplungskonstanten,

⁶⁾ R. H. *Schlossel* und D. H. *Geske*, J. Chem. Phys. **73**, 71 (1969).

⁷⁾ R. M. *Elofson*, K. F. *Schulz*, B. E. *Galbraith* und R. *Newton*, Can. J. Chem. **43**, 1553 (1965).

während durch elektronenabgebende Substituenten der umgekehrte Effekt auftritt. Die Änderungen der Kopplungsparameter sind beträchtlich; so ändern sich die Beträge von $a_N = 0.615$ G bis $a_N = 1.00$ G, die der Methylprotonen von $a_H = 1.23$ G bis $a_H = 2.24$ G.

Wie Abb. 3 zeigt, besteht zwischen den Kopplungskonstanten und der Summe der Hammettschen Substituentenkonstanten ein annähernd linearer Zusammenhang. Für die CN-Gruppen müssen die σ^- -Werte verwendet werden¹⁾ (diese Punkte sind in Abb. 3 durch \blacktriangle markiert). Dies spricht für eine direkte Konjugationswechselwirkung zwischen den CN-Gruppen und dem Reaktionszentrum. Der Einfluß der Substituenten auf die Kopplungskonstanten läßt sich also mit der modifizierten Hammett-Gleichung¹⁾

$$a = \rho_{\pi} \sum (\sigma_p \text{ und/oder } \sigma^-)$$

ausdrücken.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, der *Stiftung Volkswagenwerk*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, dem *Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg* sowie der *Direktion der BASF AG* für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

Die ESR-Messungen wurden mit einem kommerziellen Varian-Gerät E-12 mit 100 kHz Modulation und 12"-Magneten durchgeführt.

Die elektrolytische Radikalerzeugung wurde an einer Quecksilberelektrode innerhalb des Hohlraumresonators im Maximum des magnetischen Mikrowellenfeldes vorgenommen. Quecksilber dient als Kathode und ist über einen Wolframdraht mit der Spannungsquelle (Potentiostat) verbunden. Als Anode dient eine Kalomelektrode. Eine weitere Kalomelektrode wird als Bezugslektrode zur Messung der Spannung verwendet. Die Verbindung von der Kalomelektrode zur Meßlösung bildet ein Zwei-Brücken-System aus wäßr. gesättigter Kaliumchloridlösung und 0.1 M Tetraäthylammoniumperchlorat in Acetonitril.

Den in der Meßlösung gelösten Sauerstoff entfernt man, indem man 30 min lang hochgereinigten Stickstoff durch die Lösung perlen läßt. Die Einleitungskapillare soll dabei bis kurz (1–2 mm) über die Quecksilberoberfläche reichen.

Die Meßlösungen waren $0.1 - 5 \cdot 10^{-4}$ M an Chinon und 0.1 M an Tetraäthylammoniumperchlorat in wasserfreiem Acetonitril.

Die Elektrolysiserspannung wird so gewählt, daß zwar das Semichinon-Anionradikal, nicht aber das Dianion gebildet wird. Mit Hilfe des Potentiostaten wird eine Spannung eingestellt, die ca. 100 mV größer ist als die beim Auftreten der ersten polarographischen Stufe des betreffenden Chinons angezeigte Spannung¹⁾. Zu Beginn der Elektrolyse fließt ein Strom von ca. 10 μ A, der in einigen Minuten auf Null zurück geht. Die Radikalkonzentration ist unter diesen Bedingungen konstant und das ESR-Spektrum kann dann aufgenommen werden.

Die Interpretation der Spektren wurde durch Simulation unter Verwendung der ermittelten Kopplungsparameter bestätigt. Zur Spektrensimulation diente das Varian-Datensystem S-122.

Die g -Faktoren wurden in einer Messung mit dem Doppelhohlraumresonator an den g -Faktor des 4-*tert*-Butoxy-2,6-di-*tert*-butylphenoxyls ($g = 2.00463$)⁸⁾ angeschlossen.

Die Berechnung der Korrelationskoeffizienten wurde mit einem ALGOL-Programm am Rechenzentrum der Universität Tübingen durchgeführt.

⁸⁾ K. Scheffler und H. B. Stegmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **67**, 864 (1963); K. Scheffler und H. B. Stegmann, Elektronenspinresonanz, S. 361, Springer-Verlag, Berlin 1970.