

Untersuchungen an Indenen und 1,1'-Spirobiindenem, I

Radikalanionen aus der Indenreihe*Herbert Kiesele*

Fachbereich Chemie der Universität Konstanz,
Postfach 7733, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 5. September 1977

Bei der Umsetzung von Indenen **1** mit Alkalimetallen in aprotischen Lösungsmitteln bilden sich im ersten Reaktionsschritt die sehr instabilen Inden-Radikalanionen. Sie konnten erstmals bei tiefen Temperaturen ESR-spektroskopisch nachgewiesen und charakterisiert werden. Die experimentell ermittelten Kopplungskonstanten, deren Zuordnung aus den Spektren deuterierter Derivate hervorgeht, stimmen mit berechneten Werten (HMO, McLachlan) überein.

Investigations on Indenes and 1,1'-Spirobiindenes, I**Radical Anions of the Indene Series**

Treatment of indenes **1** with alkali metal in aprotic solvents yields the highly reactive indene radical anions as primary products. They were observed and characterized by EPR spectroscopy at low temperatures for the first time. Hfs constants, assigned by deuteration, agree well with calculated values (HMO, McLachlan).

Um den Effekt von Hyper-, Homo- und Spirokonjugation in open-shell-Systemen zu untersuchen, haben wir eine Reihe von Indenen **1** und Spirobiindenem **3** synthetisiert. Sie wurden mit Alkalimetallen in aprotischen Lösungsmitteln umgesetzt und die dabei resultierenden Radikalanionen ESR-spektroskopisch analysiert.

Die Primärradikale **2** und **4** gehen je nach Substitutionstyp unterschiedliche Folgereaktionen ein. Die reduktiven Umwandlungen entsprechen – außer bei Inden (**1a**) und 1,1-Dimethylinden (**1b**) – photochemischen Reaktionsmustern.

In der vorliegenden Mitteilung wird auf die Darstellung und ESR-spektroskopische Charakterisierung der Radikale eingegangen. Ihre chemischen Folgereaktionen und deren photochemische Analoga sowie die konjugativen Effekte selbst werden Gegenstand einer weiteren Arbeit sein.

Darstellung der Radikalanionen

Die Ausgangsverbindungen **1** bzw. **3** sind größtenteils nach Literaturvorschrift erhältlich¹⁻⁵). Die Synthesen der bisher unbekanntenen Verbindungen **1c**, **d** und **3b**, **c** werden im experimentellen Teil beschrieben.

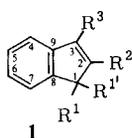
¹) W. H. Perkin und G. Révay, J. Chem. Soc. **65**, 228 (1894).

²) L. L. Miller und R. F. Boyer, J. Am. Chem. Soc. **93**, 646 (1971).

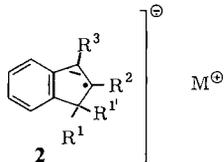
³) L. L. Miller und R. F. Boyer, J. Am. Chem. Soc. **93**, 650 (1971).

⁴) J. H. Brewster und R. T. Prudence, J. Am. Chem. Soc. **95**, 1217 (1973).

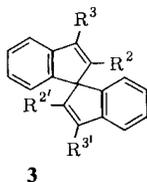
⁵) R. K. Hill und D. A. Cullison, J. Am. Chem. Soc. **95**, 1229 (1973).



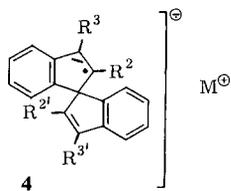
+ M



M = Li, Na, K

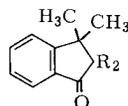


+ M



	R ¹	R ^{1'}	R ²	R ³	Lit.
1a	H	H	H	H	1)
b	CH ₃	CH ₃	H	H	2)
c	CH ₃	CH ₃	D	H	-
d	CH ₃	CH ₃	H	D	-
e	CH ₃	C ₆ H ₅	H	H	3)
f	-CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₄ (<i>o</i>)-		H	H	4)
g	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	H	2)
h	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	D	H	2)
i	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	D	2)

	R ² -R ^{2'}	R ³ -R ^{3'}	Lit.
3a	H	H	5)
b	D	H	-
c	H	D	-

**5**: R = D**6**: R = H

Die Bildung von Radikalanionen bei der Umsetzung von Indenen mit Alkalimetall wurde bereits von anderen Autoren anhand der isolierten Folgeprodukte postuliert^{2, 6)}. Ihre Existenz konnte jedoch nur indirekt durch kinetische Messungen am Beispiel des Indens (**1a**)⁷⁾ nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu den Indenen lassen sich Fluorene zu beständigen Radikalanionen reduzieren, die schon mehrfach spektroskopisch untersucht wurden⁸⁾.

Durch sorgfältigen Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit und durch Einhaltung tiefer Temperaturen (-60 bis -80°C) gelang es uns erstmals, Radikalanionen aus der Indenreihe ESR-spektroskopisch nachzuweisen und zu analysieren. Davon ausgenommen blieben Inden (**1a**) sowie die Spirobiindene **3a-c**, deren Primärradikale auch bei diesen Temperaturen sehr schnelle Folgereaktionen eingehen. Die Umsetzung der Indene erfolgte in abgeschmolzenen Glasapparaturen mit gereinigten bzw. frisch destillierten Alkalimetallen (Lithium, Natrium, Kalium, Natrium-Kalium-Legierung); als Lösungs-

⁶⁾ A. Bosch und R. K. Brown, Can. J. Chem. **42**, 1718 (1964).

⁷⁾ G. L. Bitman, I. I. Skorokhodov und E. G. Perevalova, Teor. Eksp. Khim. **6**, 418 (1970) [Chem. Abstr. **73**, 119 892q (1970)].

⁸⁾ F. Gerson, B. Kowert und B. M. Peake, J. Am. Chem. Soc. **96**, 118 (1974), und dort zit. Lit.

mittel verwendeten wir 1,2-Dimethoxyethan (DME) und Tetrahydrofuran (THF). Die chemische Struktur der Radikalanionen konnte anhand der ESR-Spektren deuterierter bzw. verschieden substituierter Derivate gesichert werden.

ESR-Spektren der Radikalanionen

Das ESR-Kopplungsmuster der Primärradikale soll am Beispiel der Dimethylverbindungen **2b–d** diskutiert werden. Das experimentelle Spektrum des Natriumsalzes **2b** ist in Abb. 1a dargestellt. Es kann unter der Annahme von vier Dublett- und einer Nonett-aufspaltung simuliert werden (Abb. 1b und Tab. 1).

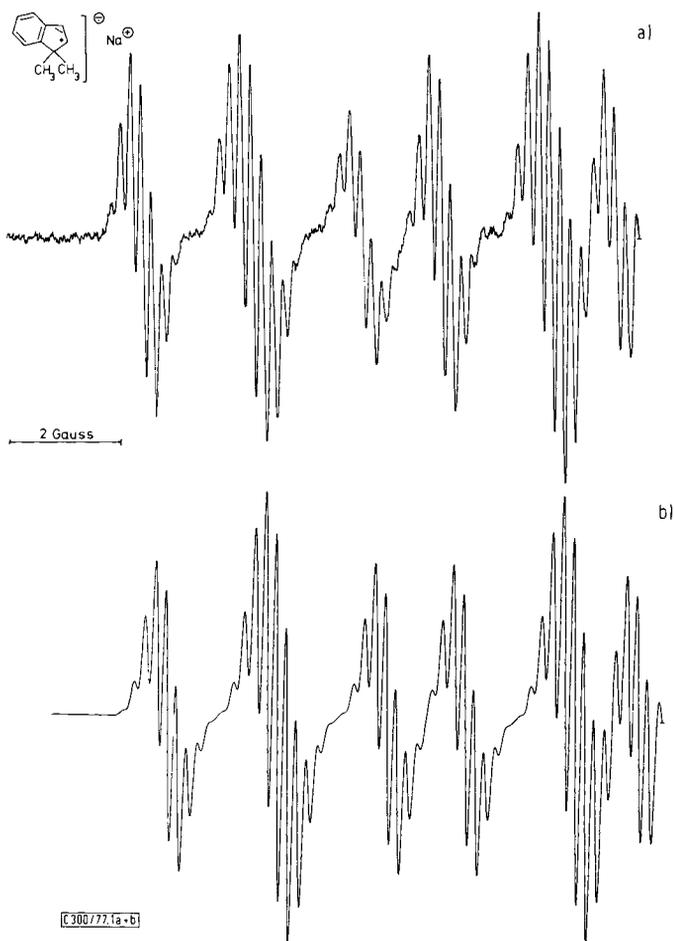


Abb. 1. ESR-Spektren (Tiefeld-Hälfte) des Natriumsalzes **2b** in DME bei -70°C

a) Experimentell. b) Simuliert.

Tab. 1. ESR-spektroskopische Daten von **2b-d**

	a_{CH_3} ^{a)}	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7 ^{b)}	ΔH ^{c)}
2b ^{e)}	0.18	8.43	1.78	2.15	0.18	5.33	0.18	0.15
2c ^{e)}	d)	1.3	1.78	2.15	d)	5.33	d)	0.20
2d ^{e)}	d)	8.43	d)	2.15	d)	5.33	d)	0.20

a) a_{CH_3} = Betrag der Kopplungskonstante der Methylprotonen in Gauß.

b) $a_2 - a_7$ = Beträge der Kopplungskonstanten (in Gauß) der H- bzw. D-Kerne in den Positionen 2 bis 7.

c) ΔH = Halbwertsbreite der simulierten Absorptionskurve in Gauß. Der Simulation wurden Gaußkurven zugrunde gelegt.

d) Die Hyperfeinstrukturaufspaltung konnte nicht aufgelöst werden.

e) Natriumsalze in 1,2-Dimethoxyethan bei -70°C .

Die Nonettaufspaltung läßt aus Intensitätsgründen auf acht nahezu äquivalente Protonen schließen, während die Dublettaufspaltungen von vier unterschiedlichen Protonen herühren. Um sicherzugehen, daß das Multiplett nicht durch Beteiligung von Gegenionen zustande kommt, haben wir neben dem Natriumsalz auch die Lithium- und Kaliumsalze untersucht. Das Lithiumsalz liefert ein übereinstimmendes ESR-Spektrum, das Kaliumsalz wegen der schneller ablaufenden Folgereaktion nur ein intensitätsschwaches, schlecht aufgelöstes Signal. Diese Befunde zeigen, daß die Gegenionen nicht zur Hyperfeinstrukturaufspaltung beitragen, obwohl die Radikalanionen in Form von Ionenpaaren vorliegen. Das gleiche Ergebnis ließ sich auch bei den Radikalsalzen des 1,1-Diphenylindens (**1g**) beobachten. Geht man von der Annahme aus, daß das Indengerüst bei der Reduktion erhalten bleibt, so lassen sich sechs der acht äquivalenten Protonen den beiden Methylgruppen zuordnen. Aus den ESR-Spektren der deuterierten Derivate **2c** und **d** geht weiterhin hervor, daß $a = 8.43$ [G] auf Position 2, $a = 1.78$ [G] auf Position 3 zurückzuführen ist. Diese beiden Werte lassen sich aus den unterschiedlichen Gesamtspektrenbreiten ermitteln und durch Simulation belegen.

Aus den unten aufgeführten Spindichte Berechnungen folgt schließlich, daß $a = 5.33$ [G] der *para*-Position 6, $a = 2.15$ [G] der *ortho*-Position 4 und die zwei restlichen Protonen mit $a = 0.18$ [G] den *meta*-Positionen 5 und 7 zuzuordnen sind. Die berechnete Abfolge der Kopplungskonstanten für die *ortho*-, *meta*- und *para*-ständigen Phenylprotonen steht in Einklang mit zahlreichen Literaturbeispielen⁹⁾.

Für die Richtigkeit der oben zugrunde gelegten Indenstruktur spricht einmal die Tatsache, daß sich alle zwölf Protonen des 1,1-Dimethylindens im ESR-Spektrum manifestieren. Weiterhin weisen die ESR-Spektren aller untersuchten Radikale (**2b, e, f** und **g**) ein gleichartiges Grundmuster auf. Wesentliche Unterschiede sind erwartungsgemäß nur in den kleinen Multiplettaufspaltungen zu finden, die auf substituentenspezifische long-range-Kopplungen zurückzuführen sind. Aus einem Vergleich der ESR-Spektren von **2b, c** und **d** mit **2g, h** und **i** ergibt sich, daß auch die Spindichteverteilungen in unterschiedlichen Derivaten übereinstimmen. Die experimentellen Daten entsprechen wiederum in sehr guter Näherung den berechneten Werten, so daß die Konstitution als gesichert betrachtet werden kann.

⁹⁾ K. Scheffler und H. B. Stegmann, Elektronenspinresonanz, S. 373, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1970.

Eigenfunktion und Spindichte Verteilung

Zur Bestimmung der Eigenfunktion und Spindichte Verteilung wurden Modellrechnungen nach dem HMO- bzw. McLachlan-Verfahren¹⁰⁾ durchgeführt.

In π -Elektronennäherung kann Inden durch Styrol ersetzt und der Einfluß der Methylenbrücke durch Variation der entsprechenden α -Werte (Position 2 und 8) berücksichtigt werden. Der Verdrehung um die C_3-C_9 -Bindung wurde durch einen leicht modifizierten β -Wert Rechnung getragen (Tab. 2).

Tab. 2. Parameter für die Modellrechnungen

HMO	McLachlan
$\alpha_2 = \alpha_8 = \alpha_c - 0.1\beta_0$	α - und β -Werte wie bei der HMO-Rechnung
$\alpha = \alpha_c$ für alle übrigen α -Werte	$\lambda = 1.2$
$\beta_{3-9} = 0.7\beta_0$	$Q_{CH} = -22.5 [G]$
$\beta = \beta_0$ für alle übrigen β -Werte	

Tab. 3. Spindichte Verteilung und berechnete Kopplungskonstanten nach McLachlan

Position ^{a)}	Spindichte	a_{ber} ^{b)}	a_{exp} ^{c)}
2	0.4394	-9.88	8.43
3	0.0602	-1.35	1.78
4	0.1026	-2.31	2.15
5	-0.0312	0.70	0.18
6	0.2156	-4.85	5.33
7	0.0026	-0.06	0.18
8	0.0551	-	-
9	0.1558	-	-

a) Numerierung in Formel 1.

b) Berechnete Kopplungskonstanten in Gauß.

c) Experimentelle Kopplungskonstanten (Beträge) von **2b** in Gauß.

Die HMO-Eigenfunktion des Radikalelektrons ist in Abb. 2 graphisch dargestellt, um ein anschauliches Bild der Elektronenverteilung im halbbesetzten Molekülorbital zu vermitteln.

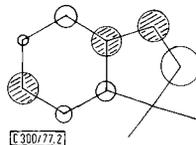


Abb. 2. Eigenfunktion des Radikalelektrons in HMO-Näherung für das Radikalanion **2**. Radius der Kreise und Schraffur charakterisieren Betrag und Vorzeichen der Koeffizienten in der Linearkombination

¹⁰⁾ A. D. McLachlan, Mol. Phys. 3, 233 (1960).

Für einen quantitativen Vergleich mit den experimentellen Daten sind die McLachlan-Spindichten vorzuziehen. Die Spindichte ρ_i am π -Zentrum C_i ist mit der entsprechenden Protonenkopplungskonstanten a_i über die semiempirische McConnell-Beziehung¹¹⁾

$$a_i = Q_{CH}\rho_i$$

verknüpft.

Die berechneten Spindichten und Kopplungskonstanten sind zusammen mit den experimentellen Werten in Tab. 3 aufgeführt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Finanzierung dieser Arbeit, dem Rechenzentrum der Universität für die Gewährung von Rechenzeit, Herrn Dr. G. Kollmannsberger-von Nell für die Überlassung der Rechenprogramme, Herrn P. Schneckenburger für seine Hilfe bei präparativen Arbeiten. Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. E. Daltrizzo für seine wertvolle Unterstützung.

Experimenteller Teil

a) Spektren: Die ESR-Spektren wurden mit einem Bruker-Spektrometer (B-ER 420, X-Band, NMR-Feldmessung) aufgenommen. Die Temperierung erfolgte mit einer selbstgebauten Tief-temperatureinheit. Die NMR-Spektren wurden mit dem Gerät JNM-MH-100 von Jeol registriert.

b) *Simulation der ESR-Spektren, MO-Rechnungen*: Die Rechnungen wurden mit Programmen von Herrn Dr. G. Kollmannsberger-von Nell auf einem Telefunken TR 440-Rechner durchgeführt.

c) *Reinigung von Schutzgas und Lösungsmitteln*: Zur Entfernung von Restsauerstoff haben wir Argon über einen BTS-Katalysator (BASF) geleitet und anschließend mit Kaliumhydroxid, Blaugel und Molekularsieb (5 Å) getrocknet.

1,2-Dimethoxyethan (DME) und THF wurden über eine Säule mit basischem Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe I (100 g/l Lösungsmittel) filtriert, die Mittelfraktion unter Argon mit Kalium und Benzophenon unter Rückfluß gekocht. Nach der Destillation wurden die Lösungsmittel über $LiAlH_4$ und unter Argon aufbewahrt.

d) *Synthese und Reinigung der Ausgangsmaterialien*

1a wurde vom Handel (Fluka) bezogen. **1b**²⁾, **e**³⁾, **f**⁴⁾, **g**²⁾, **h**²⁾, **i**²⁾, und **3a**⁵⁾ sind nach Literaturvorschriften erhältlich.

1,1-Dimethyl-[2-D]inden (1c) wurde aus 3,3-Dimethyl-[2,2-D₂]-1-indanon (**5**) durch Reduktion mit $LiAlH_4$ in wasserfreiem Ether und anschließende Dehydratisierung des Carbinols in Analogie zu **1b** hergestellt. Ausb. 54%; Deuterierungsgrad > 95% (NMR-spektroskopisch bestimmt). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.12 (m, 4H), 6.56 (s, 1H), 1.29 (s, 6H).

3,3-Dimethyl-[2,2-D₂]-1-indanon (5) erhielten wir aus 3,3-Dimethyl-1-indanon (**6**) durch H-D-Austausch mit LiOD in THF nach der Literaturvorschrift²⁾ für 3,3-Diphenyl-[2,2-D₂]-1-indanon. Ausb. 91%; Deuterierungsgrad > 95%. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.50 (m, 4H), 1.44 (s, 6H).

1,1-Dimethyl-[3-D]inden (1d) entsteht durch Reduktion von **6** mit $LiAlD_4$ in wasserfreiem Ether und Dehydratisierung des Carbinols (vgl. **1c**). Ausb. 54%; Deuterierungsgrad > 95%. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.12 (m, 4H), 6.30 (s, 1H), 1.29 (s, 6H).

[2,2'-D₂]-1,1'-Spirobiinden (3b) ist auf dem gleichen Weg synthetisierbar wie **1c**. Ausb. 60% (bezogen auf 1,1'-Spirobiindan-3,3'-dion); Deuterierungsgrad > 95%. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.56–6.80 (m, 8H), 7.12 (s, 2H).

¹¹⁾ H. M. McConnell, J. Chem. Phys. **24**, 632 (1956).

[3,3'-D₂]-1,1'-Spirobiinden (**3c**) erhielten wir in Analogie zu **1d**. Ausb. 71% (bezogen auf 1,1'-Spirobiindan-3,3'-dion); Deuterierungsgrad >95%. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.56–6.80 (m, 8H), 6.14 (s, 2H).

Die Reinigung von **1a–d** erfolgte durch präparative Gaschromatographie (FFAP, 120°C, 1 atü; Perkin-Elmer F 21). – Die übrigen Verbindungen wurden säulenchromatographisch (neutrales Al₂O₃ der Aktivitätsstufe III, Methylcyclohexan) gereinigt. **1e, f** und **3a–c** haben wir zusätzlich i. Vak. destilliert, **1g–i** mehrfach aus Ethanol umkristallisiert.

e) *Darstellung der Radikale*: Die Herstellung und ESR-spektroskopische Untersuchung der Radikalanionen erfolgte in abgeschmolzenen Glasapparaturen unter Argon als Restgas. In der in Abb. 3 dargestellten Apparatur lassen sich Radikallösungen unter Luft- und Feuchtigkeitsschluss erzeugen und für die ESR-Messung auf die geeignete Konzentration bringen. Die Eduktkonzentration betrug ca. 10⁻² mol/l. Zum Verdünnen der Radikallösung wird die Apparatur um 180° gedreht und Lösungsmittel von F nach B destilliert, indem man B mit flüssigem Stickstoff kühlt.

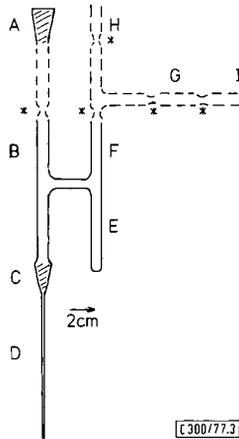


Abb. 3. Apparatur zur Darstellung von Radikalanionen. A Young-O-Ring-Schliff, Verbindung zur Vakuum-Linie und zum Lösungsmittelbehälter; Lösungsmittel wird im Hochvak. nach E kondensiert; B „Destillationsvorlage“ zum Verdünnen der Radikallösung; C Normschliff NS 12.5 zur Zentrierung des Probenröhrchens im ESR-Spektrometer; D Meßkapillare oder Quarzflachzelle (0.4 mm) mit Übergangsstück Quarz-Duran; E Reaktionsraum (Substanz und Lösungsmittel); F Reaktionsraum (Alkalimetallspiegel); G Destillationsarm für Alkalimetall; H Einfüllöffnung für Substanz (in Schmelzpunktröhrchen abgefüllt); I Einfüllöffnung für Alkalimetall (vorgereinigtes Alkalimetall wird in Schmelzpunktröhrchen eingefüllt^{1,2}); * Abschmelzstellen; - - - nach Probenvorbereitung von der Apparatur abgetrennt

^{1,2} R. S. Alger, *Electron Paramagnetic Resonance: Techniques and Applications*, S. 268, Interscience Publishers, New-York-London-Sydney 1968.