

SUMMARY

Trisdehydro-emetinium salts of type IVa were prepared from rac. 2-Dehydroisometine (IIa) by oxidation with mercury(II)-acetate. IVa was reduced with sodium borohydride to a mixture of rac. 2-dehydro-emetine (IIIa) and IIa. The same sequence of reactions was carried out with the N-acetyl derivatives IIc, IVc and IIIc. Under basic conditions or on heating, IVa breaks down to V and VI.

Chemische Forschungsabteilung der
F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. A.G., Basel

LITERATURVERZEICHNIS

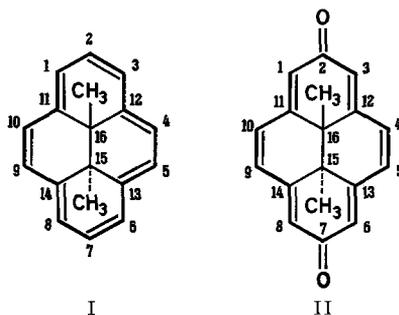
- [1] 9. Mitteilung dieser Reihe: A. BROSSI, M. BAUMANN, F. BURKHARDT, R. RICHLÉ & J. R. FREY, *Helv.* **45**, 2219 (1962).
 [2] A. BROSSI, M. BAUMANN, L. H. CHOPARD-DIT-JEAN, J. WÜRSCH, F. SCHNEIDER & O. SCHNIDER, *Helv.* **42**, 772 (1959).
 [3] THE WELLCOME FOUNDATION LTD., Belg. Pat. 601459 (17. 3. 1961).
 [4] H. T. OPENSHAW & N. WHITTAKER, *J. chem. Soc.* **1963**, 1461.
 [5] H. AUTERHOFF & W. JACOBI, *Arch. Pharmaz.* **294**, 591 (1961).
 [6] H. E. DUBB, M. SAUNDERS & J. H. WANY, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 1767 (1958).
 [7] E. SPÄTH, *Mh. Chem.* **57**, 190 (1929).
 [8] A. BROSSI, H. LINDLAR, M. WALTER & O. SCHNIDER, *Helv.* **41**, 119 (1958).
 [9] H. BRUDERER, A. PLETSCHER & A. BROSSI, *Arzneimittel-Forsch.* (in Vorbereitung).
 [10] J. KNABE, *Arch. Pharmaz.* **292**, 416 (1959), und folgende Mitteilungen.

122. Die ESR.-Spektren der Radikal-Ionen des *trans*-15,16-Dimethyl-dihydropyrens und seines Semichinons

von F. Gerson¹⁾, E. Heilbronner¹⁾ und V. Boekelheide²⁾

(10. IV. 64)

Im *trans*-15,16-Dimethyl-dihydropyren (I), dessen Darstellung kürzlich beschrieben wurde [1]³⁾, liegt ein Kohlenwasserstoff mit einem völlig neuartigen π -Elektronensystem vor. Es besteht aus einem, der HÜCKEL'schen (2 + 4 π)-Regel genügenden



¹⁾ Laboratorium für Organische Chemie, Eidg. Technische Hochschule, Zürich.

²⁾ Department of Chemistry, University of Oregon, Eugene, Oregon.

³⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1137.

Perimeter von 14 $2p_z$ -AO's, der durch die beiden in den Stellungen 15 und 16 liegenden, miteinander verknüpften sp^3 -Zentren überbrückt ist. Das dem Kohlenwasserstoff I entsprechende 2,7-Chinon II wurde bereits früher dargestellt [2].

Die Struktur von I und II, insbesondere die *trans*-Stellung der beiden Methylgruppen, ergibt sich zwingend aus dem Syntheseweg [1] [2]. Sie konnte für I – und somit auch für II – durch eine RÖNTGEN-Strukturanalyse des 2,7-Diacetoxy-Derivates von I bewiesen werden [3]. Sowohl von I als auch von II lassen sich völlig spannungsfreie Kalottenmodelle (vgl. Fig. 1) oder DREIDING-Modelle aufbauen. Diese zeigen – und die Strukturanalyse bestätigt dies – dass das π -Elektronensystem praktisch eben ist, und somit die Voraussetzung für eine ungehinderte Delokalisation der 14 π -Elektronen erfüllt wird. Ausserdem hat die Zahl der AO's im Perimeter noch nicht jene Grösse erreicht, für die das durchkonjugierte System relativ zu dem mit alternierenden Doppel- und Einfach-Bindungen instabil wird [4]. Man darf deshalb erwarten, dass die Eigenschaften von I denjenigen entsprechen, die man auf Grund von MO-Modellen berechnet, welche auf der Annahme gleichmässiger Bindungsabstände, entlang dem peripheren π -Elektronensystem beruhen. Für II ist, bedingt durch die beiden Carbonylgruppen in Stellung 2 und 7, ein deutliches Alternieren langer und kurzer Bindungen zu erwarten (vgl. weiter unten).

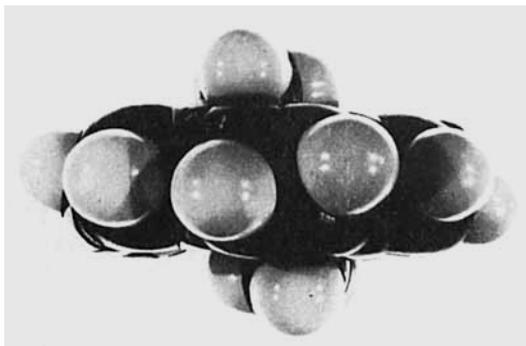


Fig. 1. Kalotten-Modell des *trans*-15,16-Dimethyl-dihydropyrens (I)

Die Strukturanalyse [3] und die übrigen bekannten physikalischen und chemischen Daten bestätigen diese Folgerungen: Das Elektronenspektrum entspricht den Voraussetzungen, die mittels eines Konfigurationswechselwirkungs-Verfahrens vom Typus PARISER-PARR-POPLE [5] erhalten werden [6]. Als Beispiel seien hier die Ergebnisse angeführt, die man, ohne Berücksichtigung der induktiven Störungen durch die zentrale «Butan»-Einheit, nach einem vereinfachten Verfahren dieser Art [7] erhält:

Bande		1	2	3	4
Zuordnung [8]		1L_b	1L_a	1B_a	1B_b
Energie in eV	Exp. [1]	1,93	2,67	3,35	3,69
	Theorie [9]	2,2	2,7	3,4	3,4

Die induktiven Störungen in den Stellungen 11, 12, 13 und 14 würden die theoretischen Voraussagen für die Lagen der 1L_a und 1B_a Banden unverändert lassen, die-

jenigen für die 1L_b Bande nach kleineren, für die 1B_b Bande nach grösseren Energien verschieben, wodurch die Übereinstimmung mit dem Experiment verbessert wird. (Die relative Zuordnung der beiden Banden bei 3,35 und 3,69 eV zu ${}^1A \rightarrow {}^1B_u$ und ${}^1A \rightarrow {}^1L_b$ ist unbestimmt.) Die Schärfe und die Feinstruktur der Banden, insbesondere der ${}^1A \rightarrow {}^1L_b$ Bande, weist darauf hin, dass im Grundzustand keine Alternanz in den Bindungslängen vorliegt, und dass die ganze Molekel ziemlich steif ist. Den besten Beweis für die freie Beweglichkeit der π -Elektronen und somit für die Richtigkeit der dem MO-Modell zugrunde liegenden Annahmen liefert das Protonenresonanzspektrum, in dem neben den Signalen der 10 peripheren Wasserstoffatome zwischen $\delta = 7,98$ und 8,66 ppm (gegenüber Tetramethylsilan) die Signale der beiden Methylgruppen bei $\delta = -4,25$ ppm, d. h. bei höherem Feld als Tetramethylsilan, beobachtet werden [1].

In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, anhand der Elektronenspinresonanz-Spektren (ESR.-Spektren) der Radikal-Ionen von I und des sich aus II ableitenden Semichinons zusätzliche Information über das periphere π -Elektronensystem und über den Einfluss, den die zentrale gesättigte Gruppierung darauf ausübt, zu erhalten.

ESR.-Spektren. – Sämtliche Spektren dieser Arbeit wurden auf einem VARIAN-ESR.-Spektrometer (V-4502) aufgenommen.

Radikal-Anion von I. In 1,2-Dimethoxyäthan-Lösung wird I durch Natrium oder Kalium zu einem Radikal-Anion reduziert, dessen ESR.-Spektrum in Fig. 2 dargestellt ist. Das grüne Radikal-Anion ist bei tieferen Temperaturen (ca. -60 bis -80°) mehrere Tage haltbar, hingegen verschwindet sein ESR.-Signal bei Zimmertemperatur schon nach wenigen Stunden.

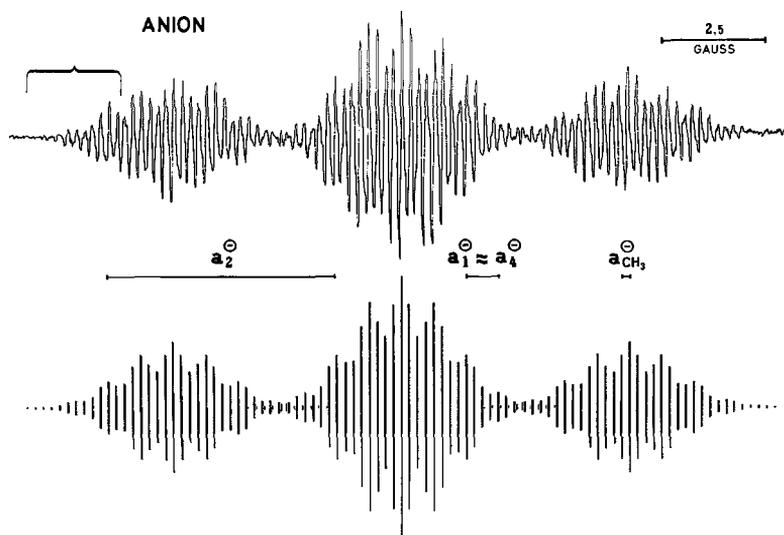


Fig. 2. ESR.-Spektrum des Radikal-Anions von I

Lösungsmittel: 1,2-Dimethoxyäthan. Gegenion: Na^{\oplus} ; Aufnahmetemperatur: -60° . Der eingeklammerte Bereich des Spektrums bei tiefem Feld ist in Fig. 3 reproduziert. Unter dem aufgenommenen Spektrum die rekonstruierte Hyperfeinstruktur ($a_2^{\ominus} = 5,46$; $a_1^{\ominus} \approx a_4^{\ominus} = 0,78$; $a_{\text{CH}_3}^{\ominus} = 0,195$ Gauss).

Nach dem Verschwinden des Spektrums des Radikal-Anions von I kann ein relativ viel intensitätsärmeres Spektrum beobachtet werden, dessen Hyperfeinstruktur mit jener des Pyrenradikal-Anions identisch ist [10]. Es wurde nicht untersucht, ob bereits in der von uns verwendeten Probe von I Spuren von Pyren als Verunreinigung vorhanden waren, oder ob sich letzteres erst im Laufe der Reaktion von I mit Alkali-metallen bildet.

Erhitzt man I im Vakuum auf ca. 225°, so verliert sich die grüne Farbe und die Verbindung geht in ein Produkt über, dessen UV.-Spektrum mit demjenigen des Pyrens oder alkylsubstituierter Pyrene übereinstimmt. Da elektronenanziehende Substituenten I bezüglich solcher thermischer Umlagerungen zu stabilisieren scheinen, ist es umgekehrt durchaus möglich, dass sich das Radikal-Anion von I bereits bei niedrigen Temperaturen langsam in ein Pyrenradikal-Anion umwandelt.

Die deutliche Gliederung der Hyperfeinstruktur in drei Liniengruppen wird durch die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den Protonen in Stellung 2 und 7 hervorgerufen. Aus dem Gruppenabstand berechnet sich die Kopplungskonstante $a_2^\ominus = 5,46 \pm 0,05$ Gauss. Jede der drei Gruppen ist des weiteren in ca. 30 äquidistante Komponenten aufgespalten. Die beobachtete Zahl der Linien pro Gruppe ist um ein Vielfaches kleiner als jene, die man zunächst auf Grund der Struktur von I erwarten würde: nämlich $5 \times 5 \times 7 = 175$ Linien pro Gruppe. Um dieser Diskrepanz zwischen erwarteter und beobachteter Komponentenzahl Rechnung zu tragen, müssen innerhalb der Grenzen, die durch die erzielbare Auflösung gesteckt sind, scheinbare Entartungen in den einzelnen Kopplungskonstanten angenommen werden. Die Beziehungen:

$$a_1^\ominus \approx a_4^\ominus = 0,78 \pm 0,04 \text{ Gauss} \approx 4 a_{\text{CH}_3}^\ominus$$

$$a_{\text{CH}_3}^\ominus = 0,195 \pm 0,01 \text{ Gauss}$$

einerseits zwischen den Kopplungskonstanten a_1^\ominus und a_4^\ominus der beiden Sätze von je vier äquivalenten Ringprotonen in Stellungen 1, 3, 6, 8 bzw. 4, 5, 9, 10 und andererseits der Kopplungskonstante $a_{\text{CH}_3}^\ominus$ der Methylprotonen lassen 37 Linien pro Gruppe erwarten. Wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, reproduziert diese Annahme die experimentell beobachtete Intensitätsverteilung mit befriedigender Genauigkeit. Die durch diese

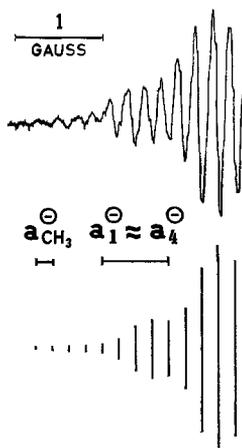


Fig. 3. Endbereich des ESR.-Spektrums des Radikal-Anions von I (in Fig. 2 eingeklammert)

Aufnahme bei erhöhter Konzentration des Radikals, verglichen mit jener, die für die Aufnahme in der Fig. 2 verwendet wurde. Sonst gleiche Bedingungen.

Beziehung vorausgesagten vier äussersten Komponenten, die um mehrere Zehnerpotenzen schwächer sind als die mittleren, in Fig. 2 abgebildeten Linien und sich deshalb in diesem Spektrum nicht mehr erkennen lassen, konnten, wie Fig. 3 zeigt, anhand einer konzentrierteren Lösung des Radikal-Anions von I nachgewiesen werden.

Das Spektrum des Radikal-Anions des 2,7-Dideutero-15,16-dimethyl-dihydro-pyrens [1], das unter den gleichen Bedingungen wie jenes von I erhalten und spektroskopiert wurde, bestätigt die oben genannte Zuordnung. Seine ESR.-Hyperfeinstruktur ist mit den folgenden Kopplungskonstanten im Einklang: $a_1^\ominus \approx a_4^\ominus \approx 0,78$ Gauss, $a_{\text{CH}_3}^\ominus = 0,195$ Gauss und a_D^\ominus (d.h. der Deuteroatome in Stellung 2 und 7) = $a_2^\ominus \times 0,1535 = 0,84$ Gauss.

Radikal-Kation von I. Fig. 4 zeigt das ESR.-Spektrum einer Lösung von I in konz. Schwefelsäure. In diesem Lösungsmittel liegt I einestils in Form seiner konjugaten Säure (Protonierung in Stellung 2 bzw. 7) [1] andererseits als Radikal-Kation vor. Die mittlere Lebensdauer des Radikal-Kations beträgt bei Zimmertemperatur einige Stunden.

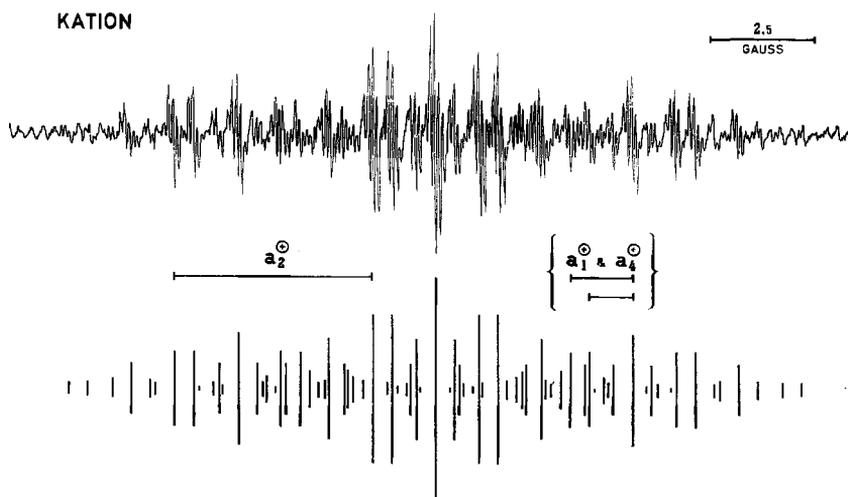


Fig. 4. ESR.-Spektrum des Radikal-Kations von I

Lösungsmittel: konz. Schwefelsäure. Aufnahme bei Zimmertemperatur. Unter dem aufgenommenen Spektrum die mittels der Kopplungskonstanten der Ringprotonen ($a_2^\oplus = 4,78$; a_1^\oplus , $a_4^\oplus = 1,50$, $1,03$ Gauss) rekonstruierte Hyperfeinstruktur. Um eine Überlastung des Schemas zu vermeiden, ist für diese Rekonstruktion die Konstante $a_{\text{CH}_3}^\oplus = 0,092$ Gauss nicht berücksichtigt worden.

Das Spektrum weist ca. 50 Liniengruppen auf, von denen jede aus mehreren, eng benachbarten Komponenten besteht. Die kleine Aufspaltung innerhalb einer jeden Gruppe kann der Wechselwirkung mit den Protonen der beiden Methylgruppen zugeschrieben werden. Die Kopplungskonstante beträgt $a_{\text{CH}_3}^\oplus = 0,092 \pm 0,005$ Gauss. Die Kopplungskonstanten der peripheren Ringprotonen lassen sich aus den Abständen und den relativen Intensitäten der Liniengruppen bestimmen. Die Zuordnung der grössten Konstante zum Paar äquivalenter Protonen in den Stellungen 2 und 7 ist

eindeutig: $a_2^{\oplus} = 4,78 \pm 0,05$ Gauss. Die beiden kleineren Kopplungskonstanten betragen $1,50 \pm 0,02$ und $1,03 \pm 0,02$ Gauss. Welche von ihnen dem Satz von vier Protonen in den Stellungen 1, 3, 6, 8 (Konstante a_1^{\oplus}) und welche dem Satz in den Stellungen 4, 5, 9, 10 (Konstante a_4^{\oplus}) zuzuordnen ist, lässt sich auf Grund des Spektrums nicht entscheiden. Auch die Theorie vermag auf diese Frage keine eindeutige Antwort zu geben (siehe unten).

Wie aus Fig. 4 hervorgeht, stimmt die rekonstruierte Hyperfeinstruktur gut mit der experimentell gefundenen überein. Lediglich am Rande des Spektrums werden einige wenige unaufgelöste Signale niedriger Intensität beobachtet, die im rekonstruierten Spektrum fehlen. Ob diese Signale von einer in geringer Menge in der Probe vorhandenen Verunreinigung herrühren (vgl. weiter oben) oder von einem paramagnetischen Nebenprodukt stammen, welches sich in konz. Schwefelsäure aus I bildet, wurde nicht untersucht.

Semichinon von II. Fügt man zu einer alkoholischen Lösung des Chinons II einige Tropfen einer wässrigen, alkalischen Glucose-Lösung, so wird II über ein paramagnetisches Semichinon zum Hydrochinon reduziert:



Lösungen von II oder des Hydrochinons sind gelblich, und die das Semichinon enthaltenden intensiv violett. Die Reaktion ist reversibel. Durch Oxydation mit Luft-Sauerstoff wird aus dem Hydrochinon das Semichinon zurückgebildet, wie am Auftreten der charakteristischen Farbe beobachtet werden kann. Unter Luftabschluss

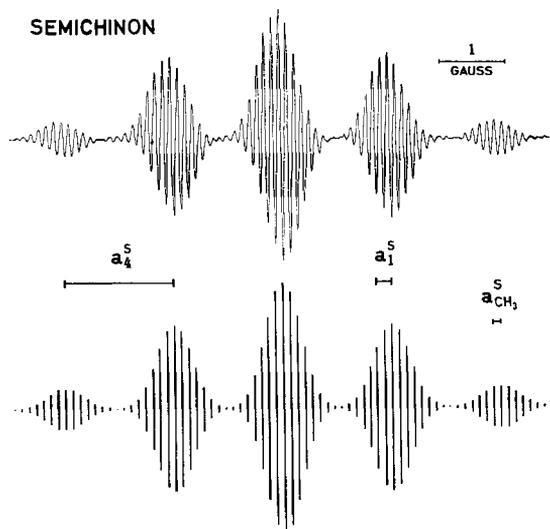


Fig. 5. ESR.-Spektrum des Semichinon-Anions von II

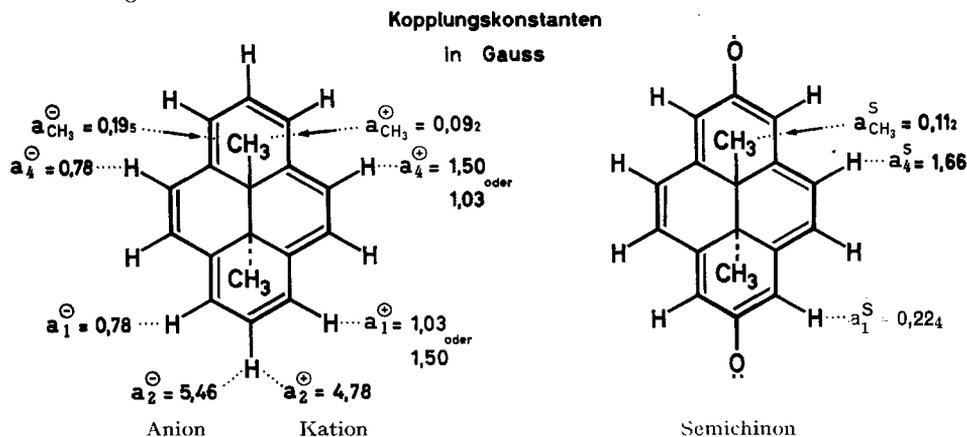
Lösungsmittel: Äthanol (ca. 80-proz.) Gegenion: Na^{\oplus} . Aufnahme bei Zimmertemperatur. Unter dem aufgenommenen Spektrum die rekonstruierte Hyperfeinstruktur ($a_1^S = 0,224$; $a_4^S = 1,66$; $a_{\text{CH}_3}^S = 0,112$ Gauss).

lässt sich durch geschickte Dosierung des Reduktionsmittels die Geschwindigkeit der einzelnen Reaktionsschritte so verlangsamen, dass eine für die ESR.-Spektroskopie günstige Konzentration des Semichinons nach ca. 1 Stunde erreicht wird und dann während $\frac{1}{2}$ Stunde praktisch konstant bleibt (ESR.-Spektrum des Semichinons s. Fig. 5).

Der Abstand zwischen den deutlich voneinander getrennten fünf Gruppen ist auf eine Kopplung von $1,66 \pm 0,03$ Gauss mit einem der beiden Sätze von vier äquivalenten Ringprotonen zurückzuführen. Die kleinste Aufspaltung innerhalb einer jeden Gruppe wird der Wechselwirkung mit den sechs Methylprotonen zugeschrieben: $a_{\text{CH}_3}^S = 0,112 \pm 0,005$ Gauss. Die beobachtete Zahl von Komponenten, nämlich 15 in jeder Gruppe, ist geringer als für das Semichinon von II zu erwarten wäre: $7 \times 5 = 35$ Linien. Dies zwingt zur Annahme, dass wir es hier wiederum mit einer innerhalb der erzielten Auflösung zufälligen Entartung zu tun haben und dass demzufolge der zweite Satz von vier äquivalenten Ringprotonen eine Kopplungskonstante besitzt, die doppelt so gross ist als die der Methylprotonen, d. h. 0,224 Gauss beträgt. Wie das rekonstruierte Spektrum der Fig. 5 zeigt, führt diese Annahme zu einer vollkommenen Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten.

Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, machen es theoretische Berechnungen wahrscheinlich, dass die grössere der beiden Kopplungskonstanten dem Satz von Protonen in den Stellungen 4, 5, 9, 10 (a_4^S), die kleinere dem Satz in Stellungen 1, 3, 6, 8 (a_1^S) zugeordnet werden darf.

Die experimentellen Resultate sind in den beiden nachstehenden Diagrammen zusammengefasst.



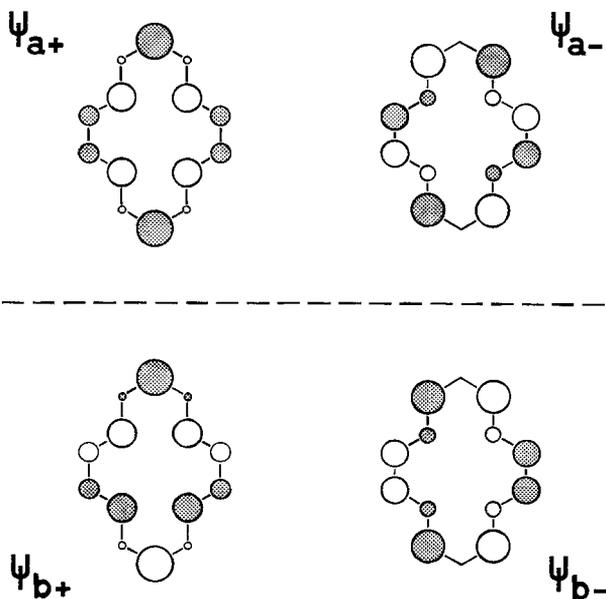
Diskussion der Resultate. – Ausgehend vom HMO-Modell des π -Elektronensystems einer neutralen, ungesättigten Verbindung mit abgeschlossener Schale erhält man das Modell des entsprechenden Radikal-Anions, indem man ein zusätzliches Elektron in das unterste, antibindende HMO $\psi_a = \sum_{\mu} c_{a\mu} \phi_{\mu}$ einlagert. Analog bekommt man ein Modell des Radikal-Kations dadurch, dass man eines der beiden Elektronen aus dem obersten bindenden HMO $\psi_b = \sum_{\mu} c_{b\mu} \phi_{\mu}$ entfernt. Da sich das ungepaarte Elektron in diesen Modellen entsprechend ψ_a^2 bzw. ψ_b^2 über das π -Elektronensystem

verteilt, ist die naive Erwartung, dass die Grössen $c_{a\mu}^2$ bzw. $c_{b\mu}^2$ (die in alternierenden Systemen identisch sind) direkt der Spindichte ρ_μ an den betreffenden Zentren μ entsprechen. Dies ist nur in grober Näherung der Fall. Für die Berechnung der ρ_μ -Werte ist es notwendig von Mehrelektronen-Funktionen auszugehen und die Wechselwirkung zwischen den Elektronen zu berücksichtigen. Dies kann z. B. nach einem von McLACHLAN beschriebenen Verfahren erfolgen [11]. Ein solches Verfahren erlaubt dann auch, das Auftreten negativer Spindichten zu erklären.

Die Perimeter-HMO's eines $(4r+2)$ -gliedrigen Ringes der Symmetrie $D_{(4r+2)h}$ sind, abgesehen von den HMO's ψ_0 und ψ_{2r+1} , paarweise entartet. Die beiden obersten bindenden HMO's der Energie E_b und die beiden untersten antibindenden HMO's der Energie E_a seien mit ψ_{b+} und ψ_{b-} , bzw. mit ψ_{a+} und ψ_{a-} bezeichnet. ψ_{b+} und ψ_{a+} sind symmetrisch, ψ_{a-} und ψ_{b-} antisymmetrisch bezüglich einer auf der Ringebene senkrecht stehenden Spiegelebene, die durch die A'Os ϕ_0 und ϕ_{2r+1} geht. Im folgenden Schema sind die vier HMO's ψ_{a+} , ψ_{a-} , ψ_{b+} , ψ_{b-} für den uns interessierenden Fall $r=3$ dargestellt. (Der Perimeter ist in der Form gezeichnet, wie er in I vorliegt. Da die HMO-Modelle gegen solche topologische Deformationen unempfindlich sind bei

$$\begin{aligned}\psi_{a+} &= -0,084 (\phi_1 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_8) + 0,378 (\phi_2 + \phi_7) \\ &\quad + 0,236 (\phi_4 + \phi_5 + \phi_9 + \phi_{10}) - 0,340 (\phi_{11} + \phi_{12} + \phi_{13} + \phi_{14}) \\ \psi_{a-} &= -0,368 (\phi_1 - \phi_3 + \phi_6 - \phi_8) - 0,296 (\phi_4 - \phi_5 + \phi_9 - \phi_{10}) \\ &\quad + 0,164 (\phi_{11} - \phi_{12} + \phi_{13} - \phi_{14}) \\ \psi_{b-} &= 0,368 (\phi_1 - \phi_3 - \phi_6 + \phi_8) + 0,296 (\phi_4 + \phi_5 - \phi_9 - \phi_{10}) \\ &\quad + 0,164 (\phi_{11} - \phi_{12} - \phi_{13} + \phi_{14}) \\ \psi_{b+} &= 0,084 (\phi_1 + \phi_3 - \phi_6 - \phi_8) + 0,378 (\phi_2 - \phi_7) \\ &\quad - 0,236 (\phi_4 - \phi_5 - \phi_9 + \phi_{10}) - 0,340 (\phi_{11} + \phi_{12} - \phi_{13} - \phi_{14})\end{aligned}$$

Schemata der HMO's



denen alle Zentren in einer Ebene bleiben, wird dadurch die oben für das hochsymmetrische System symmetriebedingte Entartung nicht aufgehoben.)

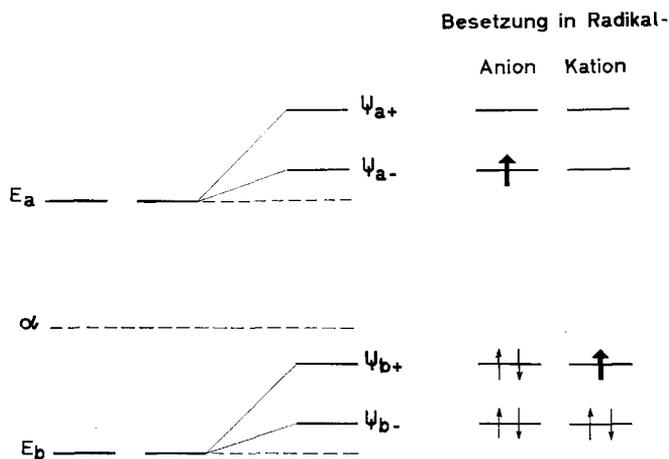
Der Grundzustand des Radikal-Anions oder des Radikal-Kations, das man ausgehend vom reinen Perimeter erhalten würde, ist nicht nur spin-entartet, sondern auch orbital-entartet. Aus Symmetriegründen ist die Spindichte an allen Zentren μ gleich gross und beträgt demzufolge $\rho_\mu = 1/(4r + 2)$, d.h. in unserem Fall $1/14$. In den Radikal-Ionen von I wird nun die Entartung von ψ_{a+} und ψ_{a-} einerseits und von ψ_{b+} und ψ_{b-} andererseits durch den Einfluss der zentralen, gesättigten «Butan»-Einheit aufgehoben. Wir wollen annehmen, dass es vor allem der induktive Effekt ist, der auf die Zentren 11, 12, 13, 14 des Perimeters ausgeübt wird. (Betreffend die Frage eines hyperkonjugativen Beitrages, siehe unten.) In erster Näherung ändert sich die Energie E_J eines HMO's ψ_J um den Betrag

$$E_J = \sum_{\rho} c_{J\rho}^2 \delta \alpha_{\rho}$$

wobei die Summation über alle substituierten, d.h. gestörten Zentren ρ auszuführen ist (hier über 11, 12, 13, 14). Die Grösse $\delta \alpha_{\rho}$ stellt die induzierte Änderung des COULOMB-Integrals des Zentrums ρ dar, und wird in der Folge als eine für alle ρ gleiche Grösse $\delta \alpha_{\rho} = \delta \alpha$ betrachtet.

Es wird im allgemeinen angenommen – was auch mit den Vorstellungen des organischen Chemikers übereinstimmt – dass der Ersatz des Protons einer an einem π -Elektronensystem beteiligten Methingruppe durch eine Alkylgruppe eine positive Störung $\delta \alpha$ am substituierten Zentrum zur Folge hat. So lassen sich beispielsweise die an alkylsubstituierten Benzolradikal-Anionen beobachteten Spindichten zwanglos unter dieser Annahme erklären [12].

Für ein positives $\delta \alpha$ wird die mit der Beobachtung übereinstimmende Aufspaltung der im Benzolmodell entarteten HMO's vorausgesagt. (Vgl. dazu das weiter unten beschriebene Beispiel des 14-gliedrigen Perimeters.) Die Radikal-Anionen alkylsubstituierter Benzole sind übrigens das einzige Beispiel, an dem der Einfluss von Alkylsubstituenten auf die ESR.-Spektren eines rein cyclischen π -Elektronensystems untersucht worden ist. Die entsprechenden Radikal-Kationen konnten bisher nicht beobachtet werden.



Ein Blick auf die weiter oben angegebenen HMO's ψ_{a+} , ψ_{a-} , ψ_{b+} und ψ_{b-} zeigt, dass unter dem Einfluss einer positiven Störung $\delta\alpha$ in den Stellungen 11, 12, 13, 14 die Entartung der Niveaus E_b und E_a aufgehoben wird. Die entsprechend der Formel für die Störungen δE_j berechneten Beträge $\delta E_{b+} = \delta E_{a+} = 0,465 \delta\alpha$ und $\delta E_{b-} = \delta E_{a-} = 0,108 \delta\alpha$ sind, wegen der Alternanz der HMO's, paarweise gleich (s. Schema).

Das ungepaarte Elektron des Radikal-Anions sollte demzufolge – positive Störung $\delta\alpha$ vorausgesetzt – in erster, grober Näherung entsprechend ψ_{a-}^2 über das π -Elektronensystem verteilt sein, dasjenige des Radikal-Kations entsprechend ψ_{b+}^2 . In anderen Worten: die Erwartungswerte der Spindichten im Radikal-Anion sind $\varrho_{\mu}^{\ominus} \approx c_{a-, \mu}^2$ im Radikal-Kation $\varrho_{\mu}^{\oplus} \approx c_{b+, \mu}^2$. Während die Voraussage im letztgenannten Fall mit der experimentellen Beobachtung bestens übereinstimmt, zeigt sich, dass das ungepaarte Elektron im Radikal-Anion nicht nach ψ_{a-}^2 , sondern vielmehr nach ψ_{a+}^2 verteilt ist. Die Werte $c_{a+, \mu}^2$ liefern gute Näherungen für die Spindichten ϱ_{μ}^{\ominus} (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1. Experimentell bestimmte und theoretisch berechnete Spindichten der Radikal-Ionen des 15,16-Dimethyl-trans-dihydropyrens

Stellung ^{a)}	Kopplungskonstanten ^{b)} (in Gauss)		Spindichten			
			beobachtet		berechnet ^{f)}	
μ	a_{μ}^{\ominus}	a_{μ}^{\oplus}	ϱ_{μ}^{\ominus}	ϱ_{μ}^{\oplus}	$(\varrho_{\mu})_+$	$(\varrho_{\mu})_-$
1	0,78	(1,50)	0,033 ^{d)}	(0,062 ^{d)}	-0,045	+0,188
4	0,78	(1,03)	0,033 ^{d)}	(0,043 ^{d)}	+0,043	+0,100
2	5,46	4,78	0,228 ^{d)}	0,199 ^{d)}	+0,201	-0,058
11	0,195 ^{c)}	0,092 ^{c)}	0,136 ^{e)}	0,170/0,132 ^{e)}	+0,152	-0,009

a) Vgl. Formelschema I.

b) \ominus = Radikal-Anion; \oplus = Radikal-Kation.

c) Kopplungskonstante a_{CH_3} der Methylprotonen.

d) Bestimmt aus a_{μ} mit $Q_{\text{H}} = 24$ Gauss.

e) Ergibt sich aus der Bedingung $\sum_{\mu} \varrho_{\mu} = 1$, wobei ϱ_1 als negative Spindichte betrachtet wird.

Im Falle des Kations erhält man dadurch für ϱ_{11}^{\oplus} , je nachdem ob in $\sum_{\mu} \varrho_{\mu}^{\oplus} = 1$ entweder $\varrho_1^{\oplus} = -0,062$ und $\varrho_4^{\oplus} = +0,043$ oder $\varrho_1^{\oplus} = -0,043$ und $\varrho_4^{\oplus} = +0,062$ eingesetzt werden, zwei verschiedene Werte.

f) Berechnet nach der Methode von McLACHLAN [13], ausgehend von HMO's der Seite 1130. $(\varrho_{\mu})_+$ leiten sich von der Dichteverteilung ψ_{b+}^2 und ψ_{a+}^2 der symmetrischen HMO's, $(\varrho_{\mu})_-$ von jener ψ_{b-}^2 und ψ_{a-}^2 der antisymmetrischen HMO's ab.

Würde das ungepaarte Elektron im Radikal-Anion von I das antisymmetrische HMO ψ_{a-} besetzen, so hätte man ein Spektrum erhalten, wie es für das Pyrenradikal-Anion beobachtet worden ist [10].

Um zu einer theoretischen Deutung der Spindichten des Semichinons von II zu gelangen, wurde dessen π -Elektronensystem zunächst durch jenes des isokonjugierten Chinodimethans III angenähert:



Sodann wurde der Einfluss auf die Eigenwerte und auf die Voraussagen der Spindichten ρ_μ^S untersucht, wenn man das COULOMB-Integral α_o der beiden exocyclischen Zentren zusehends nach negativeren Werten verlagert, wobei der Ansatz $\alpha_o = \alpha + h_o \beta$ verwendet wurde. Im Bereich $h_o = 1$ bis 2 erweist sich stets das gleiche, symmetrische HMO ψ_{a+} als das niedrigste in III unbesetzte Orbital, so dass hier die Zuordnung eindeutig ist und nicht von den kleinen zusätzlichen Störungen, die durch die zentrale, gesättigte Brücke an den Zentren 11, 12, 13, 14 hervorgerufen werden, abhängt. Tab. 2 zeigt die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie. Es sei bemerkt, dass der übliche h -Wert für die Sauerstofforbitale einer Carbonylgruppe als $h_o = 1$ angesetzt wird [13]. Im Falle der Semichinon- und der Ketyl-Radikale sind aber wegen der negativen Ladung des Systems auch höhere h_o -Werte verwendet worden [14].

Tabelle 2. Experimentell bestimmte und theoretisch berechnete Spindichten des 15,16-Dimethyl-trans-dihydropyren-2,7-semichinons

Stellung ^{a)} μ	Kopplungs- konstanten (in Gauss) a_μ^S	beobachtet	Spindichten berechnet ^{g)} ρ_μ^S		
			$h_o = 1,0$	1,5	2,0
1	0,224	0,009 ^{c)}	+0,021	+0,002	-0,010
4	1,66	0,069 ^{c)}	+0,048	+0,054	+0,055
11	0,112 ^{b)}	0,080 ^{d)}	+0,075	+0,102	+0,117
2 und Sauerstoff	—	0,184/0,220 ^{e)}	+0,216 ^{e)}	+0,192 ^{e)}	+0,182 ^{e)}

a) Vgl. Formelschema II.

b) Kopplungskonstante $a_{\text{CH}_3}^S$ der Methylprotonen.

c) Bestimmt aus a_μ^S mit $Q_H = 24$ Gauss.

d) Bestimmt aus $\rho_{11}^S/\rho_{11}^\ominus = a_{\text{CH}_3}^S/a_{\text{CH}_3}^\ominus$ (für ρ_{11}^\ominus und $a_{\text{CH}_3}^\ominus$ vgl. Tabelle 1).

e) Summe der Spindichten ρ_2^S und $\rho_{\text{Sauerstoff}}^S$ (Carbonylgruppe).

f) Ergibt sich aus der Bedingung $\sum \rho_\mu^S = 1$, wobei sich durch die Unsicherheit des Vorzeichens von ρ_1^S für die Summe ($\rho_2^S + \rho_{\text{Sauerstoff}}^S$) zwei mögliche Werte ergeben.

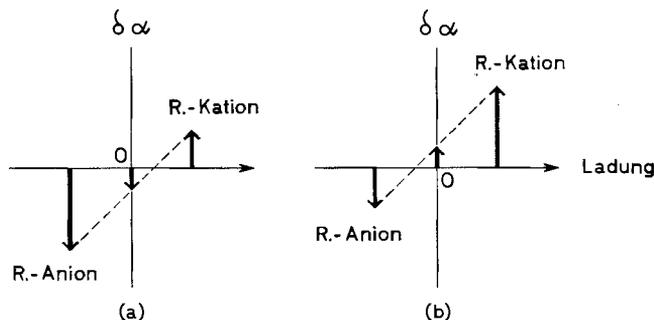
g) Berechnet nach der Methode von McLACHLAN [13], ausgehend von HMO-Modellen mit den COULOMB-Integralen des Sauerstoffs $\alpha_o = \alpha + h_o \beta$.

Die Übereinstimmung der beobachteten mit der berechneten Spindichte ist für den ganzen Bereich von $1 \leq h_o \leq 2$ im gleichen Masse befriedigend, so dass auf Grund der ESR.-Hyperfeinstruktur nichts über die optimale Grösse des Modellparameters h_o ausgesagt werden kann. Dies ist umsomehr der Fall, als die Summe ($\rho_{\text{Sauerstoff}} + \rho_2$) nicht direkt gemessen, sondern nur über eine Differenzbildung bestimmt wurde. Unsicher bleibt auch das Vorzeichen von ρ_1^S , das im Modell für $h_o < 1,6$ positiv und für $h_o > 1,6$ hingegen negativ wird. Die absoluten Beträge von ρ_1^S sind jedoch im betrachteten h_o -Bereich durchwegs viel kleiner als jene von ρ_4^S , womit die im Diagramm der Seite 1129 und in der Tab. 2 getroffene Zuordnung der Kopplungskonstanten a_1^S und a_4^S zu den Sätzen von je vier äquivalenten Protonen (in Stellung 1, 3, 6, 8 und 4, 5, 9, 10) wahrscheinlich gemacht wird.

Als bemerkenswertes Resultat unserer Messungen bleibt, dass im Radikal-Anion das ungepaarte Elektron das HMO ψ_{a+} und nicht, wie die Störungstheorie für $\delta \alpha > 0$

fordert, das HMO ψ_{a-} besetzt. Ferner ist auch von Interesse, dass bei ungefähr gleichem Erwartungswert für die Spindichten $\rho_{1,1}^{\oplus}$ und $\rho_{1,1}^{\ominus}$ die Kopplungskonstante $a_{\text{CH}_3}^{\ominus}$ des Radikal-Anions von I mehr als doppelt so gross ist als die entsprechende Konstante $a_{\text{CH}_3}^{\oplus}$ im Radikal-Kation (vgl. Tab. 1). Auch diese Tatsache widerspricht den bisherigen Erfahrungen, wonach in Radikal-Ionen eines aromatischen alkylsubstituierten Systems solche Kopplungskonstanten im Kation etwa doppelt so gross sind als im entsprechenden Anion [15].

Die naheliegendste Rationalisierung bestünde in der Annahme, dass $\delta\alpha$ im Radikal-Anion von I negativ, im Radikal-Kation aber positiv zu wählen ist. (Von einem hyperkonjugativen Beitrag soll vorläufig abgesehen werden.) Dies würde bedeuten, dass im hier untersuchten System das Vorzeichen der Störung, welche die zentrale «Butan»-Einheit ausübt, von der absoluten Ladung des substituierten Zentrums abhängt. Wie die beiden folgenden Diagramme veranschaulichen, wird durch eine solche Annahme zunächst nichts über das Vorzeichen des induktiven Einflusses der zentralen Alkyl-Einheit auf das neutrale π -Elektronensystem in I ausgesagt. Je nach der absoluten Grösse von $\delta\alpha$ im Radikal-Anion und im Radikal-Kation wird $\delta\alpha$ im neutralen System leicht positiv oder negativ sein.



Wie bereits weiter oben bemerkt wurde, wird üblicherweise der induktive Einfluss einer Alkylgruppe in einem HMO-Modell durch ein positives $\delta\alpha$ simuliert. Die Erklärung dafür ist, dass das sp^2 -Zentrum entlang der σ -Bindung, die es mit der Alkylgruppe verbindet, eine grössere Elektronenzufuhr erhält als dies im unsubstituierten System durch die C-H-Bindung der Fall war. Die dadurch bedingte Abnahme der auf die π -Elektronen wirksamen effektiven Kernladungszahl führt zum positiven Vorzeichen von $\delta\alpha$. Ist $\delta\alpha$ betragsmässig gross, so wird die absolute Ladung des substituierten Zentrums zwar zu einer Änderung im Betrag, aber kaum zu einer Umkehr des Vorzeichens von $\delta\alpha$ führen. Eine solche Umkehr ist nur dann zu erwarten, wenn die Polarität der σ -Bindung zwischen der Alkylgruppe und dem substituierten Zentrum geringer als in einer reinen sp^2 - sp^3 - σ -Bindung ist und nahe an jener der C-H-Bindung liegt. Das heisst aber, dass das hybride AO, mit dem sich die Alkylgruppe an dieser σ -Bindung beteiligt, mehr p -Charakter besitzt als dies normalerweise der Fall ist.

Eine solche Annahme wäre mit den Ergebnissen der RÖNTGEN-Strukturanalyse nicht unvereinbar, da die Geometrie der Zentren 15 und 16 in derjenigen Richtung von der reinen Tetraedergeometrie abweicht, welche man für ein Kohlenstoffatom erwarten würde, dessen Bindungen einer Hybridisierung entsprechen, die zwischen sp^3

und p , sp^2 liegt. (Im 2,7-Diacetoxy-Derivat von I, das zentrosymmetrisch ist: Winkel $\widehat{13, 15, 16} = 110,4^\circ$, $\widehat{13, 15, 14} = 114,4^\circ$, $\widehat{13, 15, CH_3} = 105,0^\circ$, $\widehat{16, 15, CH_3} = 100,4^\circ$. Bindungslänge $C_{15}-C_{CH_3} = 1,564 \text{ \AA}$.) Ausserdem betragen die Innenwinkel an den Kohlenstoffatomen 11, 12, 13, 14 im Mittel $117,8^\circ$ so dass die AO's, mit denen diese Atome an den Bindungen zu der zentralen Einheit beteiligt sind, eher weniger s -Charakter haben als normale sp^2 Hybride. Bezüglich der Zentren 11, 12, 13, 14 ist somit die Elektronegativität der Kohlenstoffatome 15 und 16 grösser als üblich, was dazu führt, dass im Radikal-Kation zwar immer noch der normale induktive Effekt, wenn auch in vermindertem Masse, beobachtet wird, während sich die Richtung des Effekts in dem negativ geladenen Radikal-Anion umkehrt.

In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, dass die Lage der Signale der peripheren Protonen im Protonenresonanzspektrum darauf hindeutet, dass bereits in der neutralen Verbindung eine Umkehr des normalen induktiven Effekts vorliegt. Die Signale der Protonen in den Stellungen 2 und 7 liegen für I bei $\delta = 7,98$ bis $8,23$ ppm relativ zu Tetramethylsilan, d. h. bei höherem Feld als die der restlichen Protonen, die sozusagen die *ortho*-Stellungen zu den gestörten Zentren 11, 12, 13, 14 besetzen: Protonen in Stellungen 4, 5, 9, 10 mit $\delta = 8,67$ ppm und Protonen in Stellungen 1, 3, 6, 8 mit $\delta = 8,57$ ppm [1]. Daraus könnte man den Schluss ziehen, dass die Abhängigkeit des induktiven Effekts der zentralen Einheit von der absoluten Ladung des Perimeters eher dem Diagramm a entspricht.

Wieweit die Ergebnisse der polarographischen Reduktion im genannten Sinne gedeutet werden dürfen, lässt sich schwer sagen. Die Verbindung I ist sehr leicht reduzierbar und das Halbstenpotential liegt bei wesentlich positiveren Werten als man anhand der Theorie voraussagen würde: Das Halbstenpotential der ersten, zwei Elektronen verbrauchenden Stufe beträgt $-1,83 \text{ V}$ (gegen eine gesättigte Kalomel-Elektrode gemessen, Lösungsmittel Dioxan/Wasser 3:1 mit $0,1M$ Tetrabutylammoniumjodid als Leitelektrolyt) [16]. Der Erwartungswert für dieses Lösungsmittelsystem ist ca. $-2,1$ bis $-2,3 \text{ V}$. Wieweit aber die bekannten Korrelationen zwischen theoretischen Grössen und experimentell bestimmten Halbstenpotentialen für ein System wie I noch Gültigkeit haben, ist fraglich.

Die Analyse des UV.-Spektrums erlaubt keine Aussage bezüglich der Richtung des induktiven Effekts, da die Störungen erster Ordnung in alternierenden Systemen verschwinden und die sehr kleinen Effekte zweiter Ordnung von $(\delta \alpha)^2$ abhängen.

Anschliessend soll noch kurz erörtert werden, ob im Falle des Radikal-Kations die beobachtete Umkehrung des Effektes der zentralen Butan-Einheit nicht bei gleichbleibender Richtung des induktiven Effektes, d. h. mit $\delta \alpha < 0$, durch hyperkonjugative Beiträge hervorgerufen werden könnte.

Wir greifen die Methylgruppe in Stellung 15 heraus (vgl. Fig. 6). In der in der HMO-Theorie üblichen Weise kann man diese Gruppe als ein im wesentlichen sp -hybridisiertes Kohlenstoffatom auffassen, das mit den aus den Wasserstoff-AO's s_1 , s_2 und s_3 gebildeten MO's φ_1 , φ_2 , φ_3 kombiniert wird [17]:

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= (s_1 + s_2 + s_3)/\sqrt{3}, \\ \varphi_2 &= (s_1 - s_2)/\sqrt{2}, \\ \varphi_3 &= (s_1 + s_2 - 2s_3)/\sqrt{6}.\end{aligned}$$

Aus Symmetriegründen können nur die folgenden AO's und MO's zusätzlich mit den HMO's ψ_{a+} , ψ_{a-} , ψ_{b+} und ψ_{b-} in Wechselwirkung treten:

Mit ψ_{a+} und ψ_{b+} : 1) Das MO σ , welches die Methylgruppe mit dem Atom 15 verknüpft, sowie σ^* .

2) Das AO $2p_y$ des Methyl-Kohlenstoffatoms.

3) Die MO's φ_1 und φ_3 .

Mit ψ_{a-} und ψ_{b-} : 4) Das AO $2p_x$ des Methyl-Kohlenstoffatoms.

5) Das MO φ_2 .

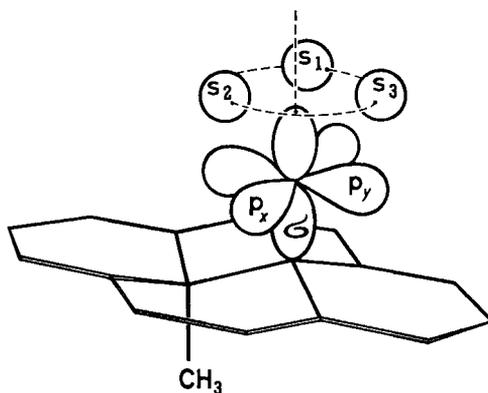
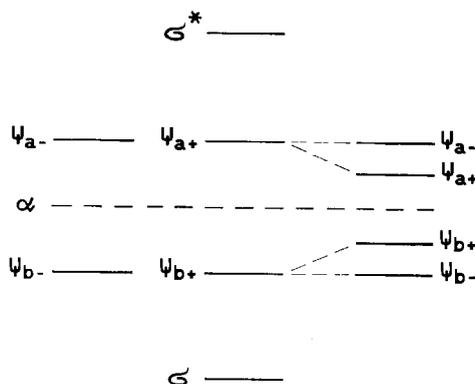


Fig. 6. Schema der Orbitale der 15-CH₃-Gruppe des trans-15,16-Dimethyl-dihydropyrens

Eine Übersichtsrechnung zeigt, dass von all diesen Möglichkeiten nur im Fall 1) ein Overlap-Integral mit den $2p_z$ -AO's in Stellung 11 und 12 erhalten wird, das genügend gross ist um eine Hyperkonjugation zu erlauben [$S(\sigma, 2p_z$ in Stellung 11) $\approx 0,5$ bis $0,75$ des Standard-Overlaps zwischen zwei gebundenen $2p_z$ -AO's im Abstand $1,4 \text{ \AA}$]. In allen anderen Fällen, 2) bis 5), erhält man Werte, die ca. $0,05$ (oder weniger) des Standardwertes ausmachen und demnach vernachlässigbar klein sind.



Dies hat zur Folge, dass nur ψ_{a+} und ψ_{b+} durch Hyperkonjugation beeinflusst werden können. Wenn die relative Lage des MO's σ und des entsprechenden antibindenden MO's σ^* qualitativ wie oben zu ψ_{a+} , ψ_{b+} , ψ_{a-} und ψ_{b-} angenommen werden darf,

so ergibt sich daraus die im Schema rechts angegebene Aufspaltung. Wie ersichtlich, würde eine solche Annahme zusätzlich dazu beitragen, dass sowohl im Radikal-Anion als auch im Radikal-Kation die symmetrischen HMO's ψ_{b+} bzw. ψ_{a+} durch das ungepaarte Elektron besetzt werden, so wie es *de facto* beobachtet wird.

Die vorliegende Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 2766) unterstützt.

SUMMARY

The observed spin densities for the radical cation and anion of *trans*-15,16-dimethyl-dihydropyrene (I) are in good agreement with MO predictions based on unrestrained delocalisation in the peripheral 14-membered π -electron system. The symmetry of the MO's occupied by the unpaired electron in the two cases suggests that the central «butane» unit acts as an electron releasing group in the radical cation and as an electron accepting group in the radical anion.

The ESR. spectrum of the semiquinone of I is in essential agreement with MO-expectation if the correction term h_o of the oxygen COULOMB-integral is assigned a value in the range 1 to 2.

Laboratorium für Organische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich,
Dept. of Chemistry
University of Oregon, Eugene

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] V. BOEKELHEIDE & J. B. PHILLIPS, J. Amer. chem. Soc. *86* (1964), im Druck
- [2] V. BOEKELHEIDE & J. B. PHILLIPS, J. Amer. chem. Soc. *85*, 1545 (1963).
- [3] A. W. HANSON (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, Ottawa, Canada), persönliche Mitteilung.
- [4] H. C. LONGUET-HIGGINS & L. SALEM Proc. Roy. Soc. *A 257*, 172 (1959).
- [5] R. G. PARR, Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, New York/Amsterdam 1963.
- [6] H. E. SIMMONS (DU PONT DE NEMOURS, Wilmington, Delaware), persönliche Mitteilung.
- [7] E. WELTIN, J.-P. WEBER & E. HEILBRONNER, Theoret. chim. Acta *2*, 114 (1964).
- [8] J. R. PLATT, J. chem. Physics *78*, 1168 (1950).
- [9] E. WELTIN & E. HEILBRONNER, in Vorbereitung.
- [10] G. J. HOIJTINK, J. TOWNSEND & S. I. WEISSMAN, J. chem. Physics *34*, 507 (1961).
- [11] A. D. McLACHLAN, Molecular Physics *3*, 233 (1960).
- [12] J. R. BOLTON & A. CARRINGTON, Molecular Physics *4*, 497 (1961); J. R. BOLTON, A. CARRINGTON, A. FORMAN & L. E. ORGEL, *ibid.* *5*, 43 (1962).
- [13] A. STREITWIESER JR., Molecular Orbital Theory, J. Wiley & Sons Inc. 1961, S. 135.
- [14] P. H. RIEGER & G. K. FRAENKEL, J. chem. Physics *37*, 2811 (1962); R. DEHL & G. K. FRAENKEL, *ibid.* *39*, 1793 (1963); N. STEINBERGER & G. K. FRAENKEL, *ibid.* *40*, 723 (1964).
- [15] J. R. BOLTON, A. CARRINGTON & A. D. McLACHLAN, Molecular Physics *5*, 31 (1962); E. DE BOER & E. L. MACKOR, *ibid.* *5*, 493 (1962); Proc. chem. Soc. *1963*, 23.
- [16] H.-R. BLATTMANN, DORIS MEUCHE, E. HEILBRONNER & V. BOEKELHEIDE, unveröffentlichte Resultate.
- [17] R. S. MULLIKEN, J. chem. Physics *7*, 339 (1939); R. S. MULLIKEN, C. A. RIEKE & W. G. BROWN, J. Amer. chem. Soc. *63*, 41 (1941).