

- [4] J. CONCHIE, G. A. LEVY & C. A. MARSH, *Advances Carbohydrate Chemistry* 12, 180 (1957); J. T. EDWARD & I. PUSKAS, *Canad. J. Chemistry* 40, 711 (1962).
- [5] H. B. MACPHILLAMY & R. C. ELDERFIELD, *J. org. Chemistry* 4, 150 (1939).
- [6] H. H. SCHLUBACH & E. WAGENITZ, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 65, 304 (1932).
- [7] J. MINSAAAS, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 56, 623 (1937).
- [8] C. ENDERS, *Biochem. Z.* 372, 349 (1942).
- [9] G. F. SPRINGER, P. WILLIAMSON & H. W. RUELIUS, *Proc. 7th Congr. europ. Soc. Haemat.*, London 1959, II. Teil, S. 1235 (1960).
- [10] G. F. SPRINGER & B. L. READLER, *Amer. chem. Soc. Meeting* 141, 9D (1962); G. F. SPRINGER & P. WILLIAMSON, *Biochem. J.* 85, 282 (1962).
- [11] W. N. HAWORTH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 65A, 43 (1932); M. L. WOLFROM & A. THOMPSON, *The Carbohydrates*, New York 1957, S. 8, 208 ff.
- [12] CH. TAMM, *Helv.* 32, 163 (1949).
- [13] W. KLYNE in «*Determination of Organic Structures by Physical Methods*», New York 1955, S. 99.
- [14] R. U. LEMIEUX, R. K. KULLNIG, H. J. BERNSTEIN & W. G. SCHNEIDER, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 6098 (1958).
- [15] F. DESAI & G. F. SPRINGER, *Amer. chem. Soc. Meeting* 141, 9D (1962).
- [16] L. L. RAMSAY & W. I. PATTERSON, *J. Assoc. off. agric. Chemists* 37, 139 (1948).
- [17] P. FLEURY & J. LANGE, *J. Pharmac. Chim.* 77, 107, 196 (1933).
- [18] O. A. STAMM & H. ZOLLINGER, *Helv.* 40, 1105 (1957).
- [19] E. CHARGAFF, C. LEVINE & CH. GREEN, *J. biol. Chemistry* 175, 67 (1948).
- [20] S. M. PARTRIDGE, *Nature* 164, 443 (1949).

160. Die ESR.-Spektren der Radikal-Ionen des 1,3,6,8-Tetraazapyrens

von F. Gerson

(6. VI. 64)

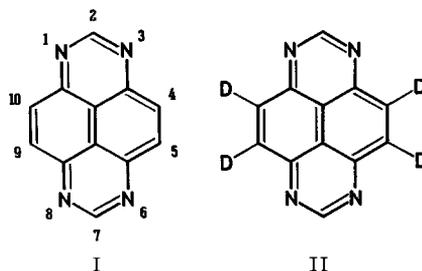
In den letzten Jahren wurden die ESR.-Spektren einer grossen Anzahl von Radikal-Anionen beobachtet, die aus benzenoiden Kohlenwasserstoffen oder ihren Aza-Derivaten durch Aufnahme eines Elektrons entstehen [1]¹⁾. Auch von Radikal-Kationen, die sich aus gewissen benzenoiden Kohlenwasserstoffen durch Entzug eines Elektrons darstellen lassen, sind die ESR.-Spektren bekannt [2]. Hingegen wurde über kein ESR.-Spektrum eines Radikal-Kations einer aza-aromatischen Verbindung berichtet. Die Zink-Reduktion des Pyrazins in 50-proz. Schwefelsäure und des Phenazins in Eisessig liefert zwar Radikal-Kationen [3], die jedoch zwei Protonen mehr als die entsprechenden Radikal-Anionen aufweisen und somit die Radikal-Kationen des Dihydropyrazins bzw. Dihydrophenazins sind.

Die ESR.-Hyperfeinstrukturen eines Radikal-Anions bzw. eines Radikal-Kations, die sich aus demselben benzenoiden Kohlenwasserstoff ableiten, sind einander sehr ähnlich [2]. Dies wird von der MO-Theorie für alternierende π -Elektronensysteme mit gerader Anzahl Zentren vorausgesagt [4]. Ersetzt man aber in einem solchen System ein $2p_z$ -Kohlenstoff-AO durch ein sp^2 -hybridisiertes Stickstoff-AO, so wird die Alternanz aufgehoben. Insbesondere liefert dann ein Elektron im unter-

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1496.

sten antibindenden MO nicht mehr den gleichen Beitrag zur Ladungsverteilung und somit in erster Näherung zur Spindichte wie ein Elektron im obersten bindenden MO. Es war deshalb interessant, anhand von ESR.-Spektren des Radikal-Anions und des Radikal-Kations einer aza-aromatischen Verbindung den Umfang der Abweichung von der Alternanz abzuschätzen.

In der vorliegenden Arbeit werden die ESR.-Spektren der Radikal-Anionen und der Radikal-Kationen des 1,3,6,8-Tetraazapyrens (I) und seines 4,5,9,10-Tetra-deutero-Derivats II beschrieben.



Experimentelles (mitbearbeitet von Herrn **B. Weidmann**)

1. Darstellung von Verbindungen. - 1,3,6,8-Tetraazapyren (I). I wurde nach folgendem Schema in Anlehnung an die Verfahren von WHITEHURST [5] sowie von DIMROTH & ROOS [6] dargestellt:

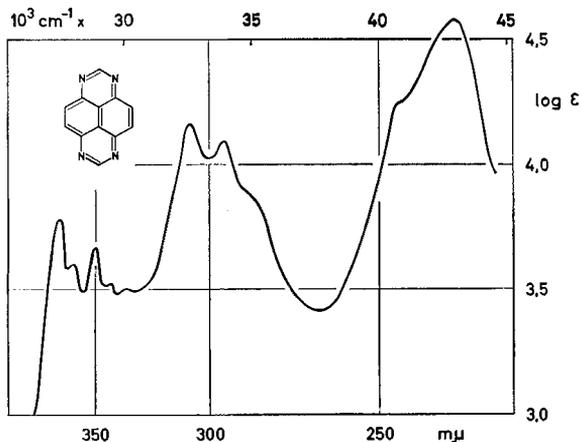
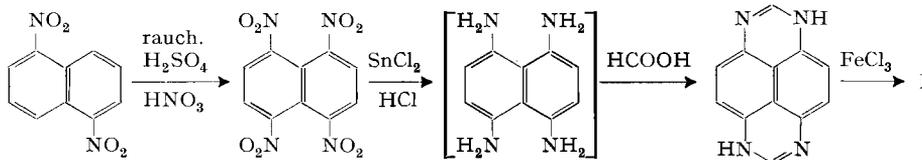


Fig. 1. UV.-Absorptionsspektrum des 1,3,6,8-Tetraazapyrens
Lösungsmittel: Feinsprit

Das Rohprodukt I wurde durch je eine Umkristallisation aus Nitrobenzol und Eisessig gereinigt und anschliessend bei 180°/0,01 Torr sublimiert. Smp. des Reinproduktes I: 325–327° (unkorr.).

$C_{12}H_6N_4$ Ber. C 69,84 H 2,93 N 27,17 Gef. C 69,58 H 3,14 N 27,17

Absorptionsmaxima im sichtbaren und ultravioletten Bereich (Feinsprit; Wellenlänge λ in $m\mu$; S = Schulter):

λ	481	452	364	356	346	339	330	307	295	284 S	246 S	233
ϵ	65	50	6050	4020	4750	3330	3150	14400	12300	7170	17200	38200

Die UV.-Absorptionskurve ist in Fig. 1 abgebildet.

4,5,9,10-Tetradeutero-1,3,6,8-tetraazapyren (II). 60 mg Tetraazapyren (I), gelöst in 3 g konz. Dideutero-schwefelsäure (Firma FLUKA, Buchs), wurden im verschlossenen Rohr ca. 12 Std. auf einer Temperatur von 100–110° gehalten. Anschliessend verdünnte man die Lösung mit schwerem Wasser und neutralisierte mit fester Pottasche, wobei das rohe Deuterierungsprodukt ausfiel. Dieses wurde abfiltriert und einer Sublimation (180°/0,01 Torr) unterworfen.

Dem Massenspektrum²⁾ zufolge bestand das Reinprodukt aus 76% Tetradeutero- und 14% Trideutero-Verbindung. Die restlichen 10% verteilten sich auf Derivate von I, die einen geringeren Deuterierungsgrad besaßen und deren Anteile kleiner als 4% waren. Die beiden Hauptprodukte wurden anhand des ESR.-Spektrums ihrer Radikal-Anionen als 4,5,9,10-Tetradeutero-1,3,6,8-tetraazapyren (II) (76%) bzw. 4,5,9-Trideutero-1,3,6,8-tetraazapyren (14%) identifiziert (siehe weiter unten).

2. Aufnahme der ESR.-Spektren. – Die Spektren wurden mittels eines VARIAN-Spektrometers V-4502 aufgenommen.

Radikal-Anionen: Reduktion von I und II mit Natrium oder Kalium in 1,2-Dimethoxyäthan ergab als erstes Produkt grüne Radikale, deren Lösungen in der Kälte (–80°) mehrere Monate unverändert aufbewahrt werden konnten. Weitere Reduktion mit Alkali-Metall hatte eine rasche Schwächung der Signale und einen Umschlag der Farbe der Lösungen von Grün nach Rot zur Folge, wobei wahrscheinlich die Radikal-Anionen von I und II zu zweifach geladenen diamagnetischen Anionen reduziert wurden.

Die ESR.-Hyperfeinstruktur der Radikal-Anionen von I und II war nicht von der Art des verwendeten Alkali-Metalls abhängig. Durch Abkühlung der Lösungen liess sich keine Verbesserung der Auflösung erzielen, so dass die meisten Aufnahmen bei Zimmertemperatur ausgeführt wurden.

Radikal-Kationen: Lösungen von I in konz. Schwefelsäure wiesen eine starke ESR.-Absorption auf, deren Intensität erst nach mehreren Tagen zurückging. Allmähliches Verdünnen der sauren Lösungen mit Wasser oder Zugabe von Reduktionsmitteln wie Zink führten zum raschen Verschwinden der Signale. Auf Grund dieser Versuche und vor allem in Anbetracht der ESR.-Hyperfeinstruktur wurden die Signale dem Radikal-Kation von I zugeordnet.

Analog lässt sich das Radikal-Kation von II durch Auflösen des Deuterierungsproduktes in konz. Dideuteroschwefelsäure darstellen, da in dieser Lösung bei Temperaturen unterhalb 100° keine weitere Deuterierung stattfindet (siehe oben).

Die Spektren der beiden Radikal-Kationen waren bei Zimmertemperatur ungenügend aufgelöst. Erwärmung der Lösungen bewirkte eine beträchtliche Verbesserung der Auflösung, wie dies von HYDE & BROWN [7] für Spektren des Tetracen-Radikal-Kations beobachtet worden war. Während sich im Falle des Radikal-Kations von I bei +80° eine befriedigende Auflösung erzielen liess, wurde das Spektrum des entsprechenden Kations von II bei dieser Temperatur nur teilweise aufgelöst. Die Radikal-Kationen waren so stabil, dass ihre Lösungen selbst bei +80° nach mehreren Stunden noch keine messbare Konzentrationsabnahme zeigten.

Ein Phänomen, das für die Radikal-Anionen und im vermehrten Masse für die Radikal-Kationen von I und II beobachtet wurde, ist eine schlechtere Auflösung und somit geringere Höhe der Hyperfein-Linien in der Hochfeld-Hälfte des Spektrums, verglichen mit der Auflösung und Länge der Komponenten in der Tieffeld-Hälfte. Dieser Unterschied nimmt im Falle der Radikal-Kationen mit steigender Temperatur ab.

²⁾ Ich danke Herrn Dr. J. SEIBL für die Aufnahme dieses Massenspektrums.

Deutung der ESR.-Spektren

1. *Radikal-Ionen des 1,3,6,8-Tetraazapyrens*. In Fig. 2 sind die Spektren des Radikal-Anions und des Radikal-Kations von I im gleichen Maßstab übereinander abgebildet, so dass die Ähnlichkeit ihrer Hyperfeinstruktur deutlich zum Ausdruck kommt. Beide Spektren weisen 13 beinahe äquidistante Liniengruppen (+ 6...0...-6) mit fast gleicher Intensitätsverteilung zwischen den Gruppen auf.

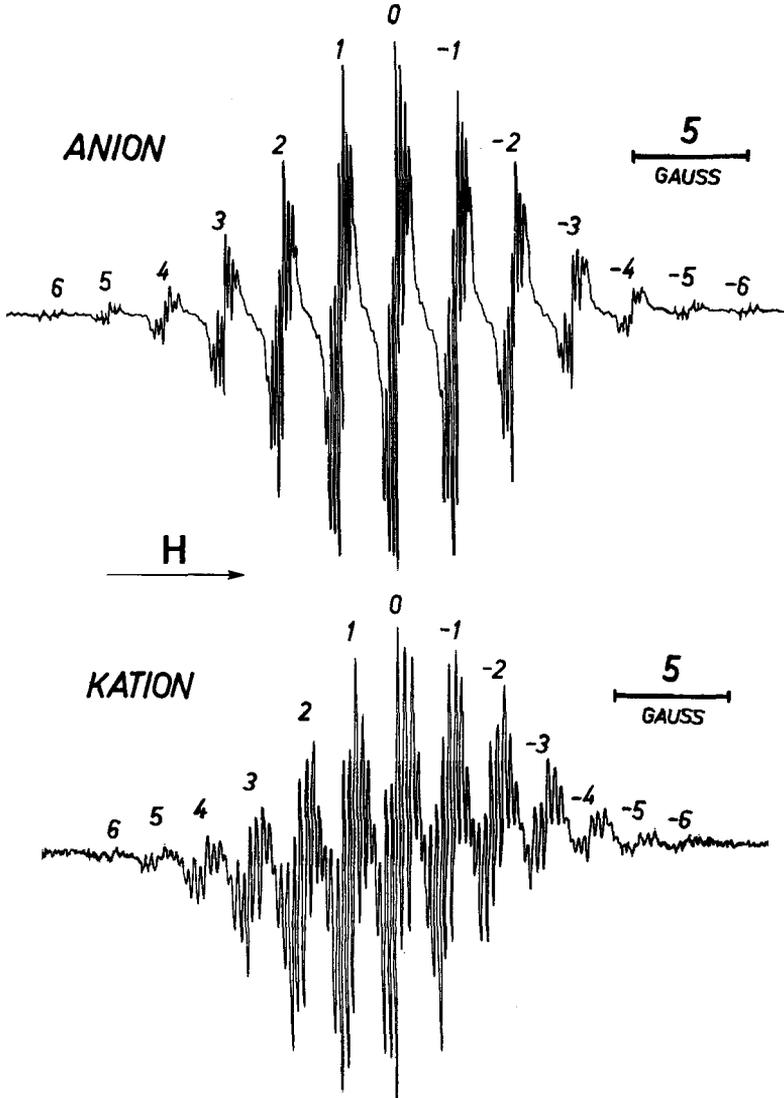


Fig. 2. ESR.-Spektren der Radikal-Ionen des 1,3,6,8-Tetraazapyrens

Die Spektren unterscheiden sich in den Aufnahmebedingungen von den entsprechenden Spektren in den folgenden Fig. 3 und 4 nur durch die Verwendung von höheren Radikalkonzentrationen und grösseren Modulationsamplituden (vgl. Text und die Legenden der Fig. 3 und 4).

Um alle Liniengruppen identifizieren zu können, wurden die in Fig. 2 reproduzierten Aufnahmen an nur mässig verdünnten Lösungen und bei Modulationsamplituden von ca. 0,2 Gauss ausgeführt, wodurch die Auflösung beeinträchtigt war. Besser aufgelöst sind die in Fig. 3 und 4 wiedergegebenen Spektren, die unter optimalen Bedingungen (hohe Verdünnung, kleine Amplituden) aufgenommen wurden. In diesen Aufnahmen entziehen sich jedoch die äussersten Liniengruppen (± 6) vollständig der Beobachtung, während die zweitäussersten (± 5) nur undeutlich zu erkennen sind.

Zur Gliederung der Spektren in die 13 beinahe äquidistanten Liniengruppen geben die vier äquivalenten Stickstoffkerne (Stellungen 1,3,6,8) und die vier äquivalenten Protonen (Stellungen 4,5,9,10) Anlass, deren Kopplungskonstanten a_N^\ominus und a_4^\ominus bzw. a_N^\oplus und a_4^\oplus (\ominus = Radikal-Anion, \oplus = Radikal-Kation) folgende Beträge aufweisen: $a_N^\ominus = 2,57 \pm 0,04$; $a_4^\ominus = 2,39 \pm 0,04$; $a_N^\oplus = 2,14 \pm 0,08$ und $a_4^\oplus = 1,87 \pm 0,08$ Gauss. Die Aufspaltung innerhalb einer Gruppe rührt von der Differenz $a_N^\ominus - a_4^\ominus$ bzw. $a_N^\oplus - a_4^\oplus$ sowie von der Kopplung a_2^\ominus bzw. a_2^\oplus mit den restlichen zwei äquivalenten Protonen (Stellungen 2,7) her. Da die Anzahl beobachteter Linien pro Gruppe kleiner ist als jene, die man auf Grund der Struktur I des Tetraazapyrens erwarten würde, mussten innerhalb der Grenzen der erzielten Auflösung scheinbare

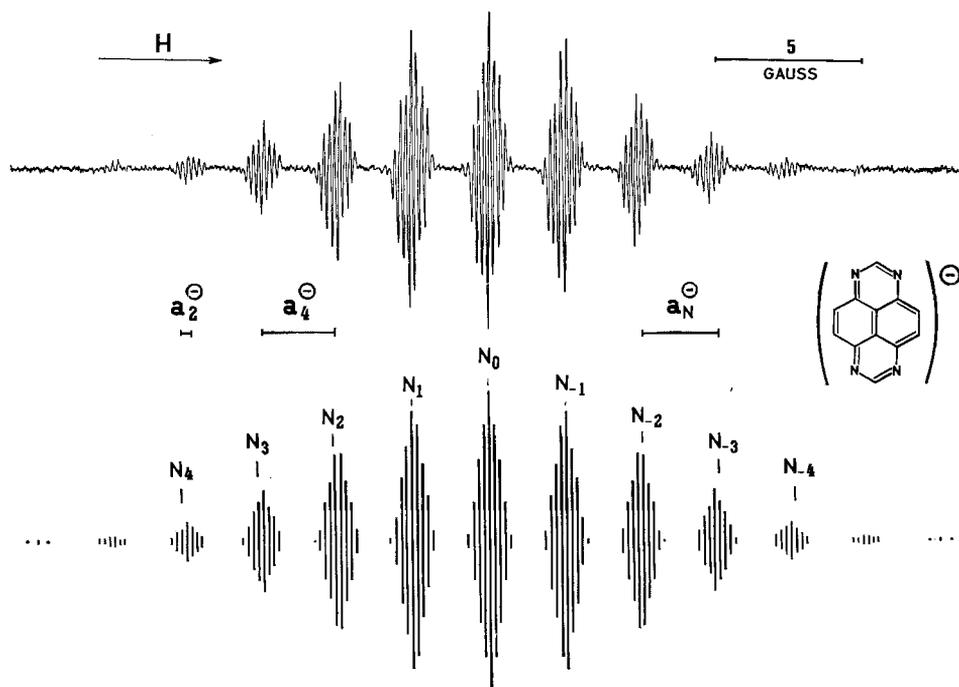


Fig. 3. ESR-Spektrum des Radikal-Anions des 1,3,6,8-Tetraazapyrens

Lösungsmittel: 1,2-Dimethoxyäthan. Gegenion: K^\oplus . Aufnahme bei Zimmertemperatur. Unter dem aufgenommenen Spektrum die rekonstruierte Hyperfeinstruktur ($a_N^\ominus = 2,57$; $a_4^\ominus = 2,39$; $a_2^\ominus = 0,36$ Gauss).

Entartungen angenommen werden. Die Beziehungen $a_2^\ominus = 2(a_N^\ominus - a_4^\ominus) = 0,36 \pm 0,01$ Gauss und $a_2^\oplus = 2(a_N^\oplus - a_4^\oplus) = 0,54 \pm 0,03$ Gauss ergeben im Falle des Radikal-Anions eine ausgezeichnete, in jenem des Radikal-Kations eine befriedigende Übereinstimmung mit den aufgenommenen Spektren. Dies ist aus den Fig. 3 und 4 ersichtlich, in denen die mittels der obigen Kopplungskonstanten a_N^\ominus , a_4^\ominus und a_2^\ominus bzw. a_N^\oplus , a_4^\oplus und a_2^\oplus rekonstruierten Hyperfeinstrukturen eingezeichnet sind. Im Spektrum des Radikal-Kations sind die beobachteten Abweichungen der Linienhöhen einzelner Komponenten von der theoretischen Intensitätsverteilung auf die ungleiche Linienbreite der Komponenten zurückzuführen.

2. Radikal-Ionen des 4,5,9,10-Tetradetero-1,3,6,8-tetraazapyrens (II). Wie aus dem Massenspektrum des Deuterierungsproduktes von Tetraazapyren I zu ent-

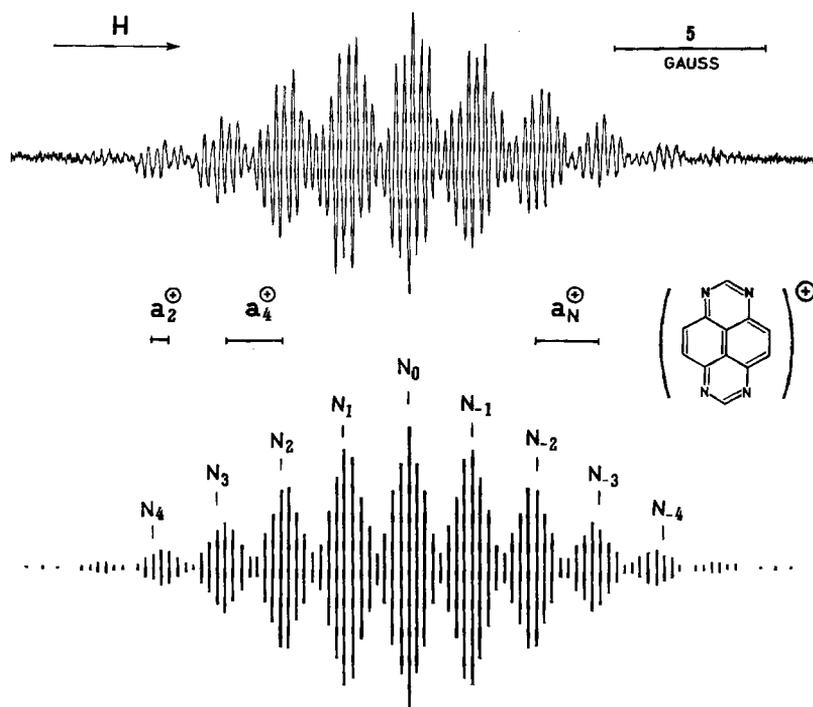


Fig. 4. ESR.-Spektrum des Radikal-Kations des 1,3,6,8-Tetraazapyrens

Lösungsmittel: konz. Schwefelsäure. Aufnahmetemperatur: $+80^\circ$. Unter dem aufgenommenen Spektrum die rekonstruierte Hyperfeinstruktur ($a_N^\oplus = 2,14$; $a_4^\oplus = 1,87$; $a_2^\oplus = 0,54$ Gauss).

nehmen ist (vgl. exper. Teil), gehen in schwerer Schwefelsäure vorwiegend vier Protonen von I einen Austausch mit Deuteronen ein. Im Einklang mit der theoretischen Aussage (vgl. Anhang zur Diskussion) zeigt das in Fig. 5 reproduzierte Spektrum des Radikal-Anions des Deuterierungsproduktes, dass es vor allem die vier äquivalenten Protonen in den Stellungen 4,5,9 und 10 sind, welche durch Deuteronen ersetzt werden.

Die Gliederung der Hyperfeinstruktur in neun Liniengruppen wird durch die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den vier äquivalenten Stickstoffkernen (Stellungen 1,3,6,8) hervorgerufen, deren Kopplungskonstante a_N^\ominus , wie jene des Radikal-Anions von I, $2,57 \pm 0,04$ Gauss beträgt. Die Aufspaltung von $0,37 \pm 0,01$ Gauss innerhalb einer Gruppe ist durch zwei äquivalente Protonen und vier äquivalente Deuteronen bedingt, deren Kopplungskonstanten, in den Grenzen der erzielten Auflösung, gleich sind. Diese scheinbare Entartung, der das Spektrum seine relativ einfache Struktur verdankt, stimmt mit der Annahme überein, dass

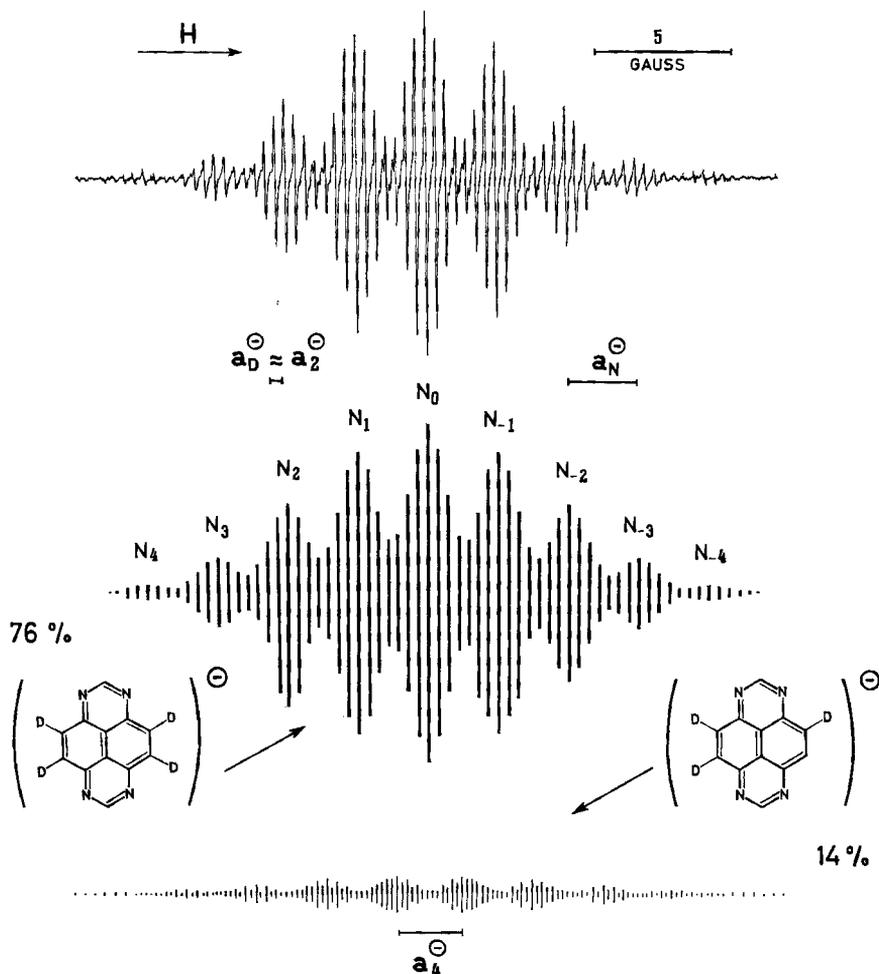


Fig. 5. ESR-Spektrum des Radikal-Anions des 4,5,9,10-Tetradeutero-1,3,6,8-tetraazapyrens (mit einem kleinen Anteil des Radikal-Anions der 4,5,9-Trideutero-Verbindung; vgl. Text)

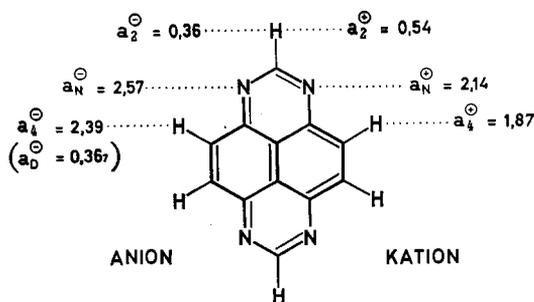
Lösungsmittel: 1,2-Dimethoxyäthan. Gegenion: K^\oplus . Aufnahme bei Zimmertemperatur. Unter dem aufgenommenen Spektrum die rekonstruierten Hyperfeinstrukturen ($a_N^\ominus = 2,57$; $a_4^\ominus = 2,39$; $a_D^\ominus \approx a_2^\ominus = 0,37$ Gauss).

sich die beiden äquivalenten Protonen in Stellungen 2 und 7 und die vier äquivalenten Deuteronen in Stellungen 4, 5, 9 und 10 befinden. In diesem Fall beträgt nämlich die Protonen-Kopplungskonstante a_2^\ominus , wie jene des Radikal-Anions von I, $0,36 \pm 0,01$ Gauss, während sich die Deuteronen-Kopplungskonstante $a_D^\ominus = 0,37 \pm 0,01$ Gauss aus der Multiplikation der Konstante $a_4^\ominus = 2,39 \pm 0,04$ Gauss des Radikal-Anions von I mit dem Faktor 0,1535 ergibt ($a_D^\ominus = 2,39 \cdot 0,1535 = 0,367$ Gauss).

Mittels der obigen Werte von a_N^\ominus und $a_2^\ominus \approx a_D^\ominus$ lässt sich jene Hyperfeinstruktur des Radikal-Anions des 4,5,9,10-Tetradeutero-1,3,6,8-tetraazapyrens (II) rekonstruieren, welche in Fig. 5 unter dem aufgenommenen Spektrum eingezeichnet ist und die, von einigen schwachen Komponenten abgesehen, das Spektrum gut reproduziert. Um auch diese Komponenten interpretieren zu können, muss dem Massenspektrum zufolge auch der Anteil des Trideutero-Radikal-Anions am beobachteten Spektrum berücksichtigt werden, während die geringen Anteile der übrigen Spezies vernachlässigbar sind (vgl. exper. Teil). Die für ein Radikal-Anion des 4,5,9-Trideutero-1,3,6,9-Tetraazapyrens zu erwartende Hyperfeinstruktur ist unter der analogen Struktur der tetradeutierten Spezies in Fig. 5 ebenfalls graphisch dargestellt. Die relative Intensität der beiden rekonstruierten Strukturen entspricht dem im Massenspektrum gemessenen Mengenverhältnis 76:14, und ihre Überlagerung führt zu einer perfekten Übereinstimmung mit dem aufgenommenen ESR.-Spektrum bezüglich aller beobachteten Komponenten.

Die Auflösung des ESR.-Spektrums des Radikal-Kations von II genügt leider nicht, um eine einwandfreie Rekonstruktion der Hyperfeinstruktur durchzuführen (vgl. exper. Teil). Die Gesamtlänge des Spektrums (ca. 19 Gauss) ist jedoch mit der Annahme im Einklang, dass es sich bei der beobachteten paramagnetischen Spezies tatsächlich um ein Radikal-Kation von II handelt.

Die experimentellen Resultate sind im folgenden Schema zusammengefasst:



Kopplungskonstanten in Gauss

Diskussion der Resultate

Es ist überraschend, dass sich aus 1,3,6,8-Tetraazapyren (I) in konz. Schwefelsäure-Lösung ein Radikal-Kation bildet und dass dessen ESR.-Hyperfeinstruktur mit einer Protonierung unvereinbar ist. Das Fehlen einer zusätzlichen Protonen-Kopplung im ESR.-Spektrum lässt entweder auf das Vorliegen einer unprotonierten

Spezies oder auf einen schnellen Austausch schliessen. Dies setzt eine relativ geringe Basizität von I voraus. Die spektrophotometrische Messung (anhand von Schwefelsäure-Lösung) ergab einen pK-Wert von + 0,3 [8]. (Zum Vergleich seien die folgenden pK-Werte erwähnt: Pyridin: 5,2; Pyrimidin: 1,3 [9].)

Ebenso überraschend ist die grosse Ähnlichkeit der ESR.-Hyperfeinstrukturen des Radikal-Anions und des Radikal-Kations von I.

Wie bereits erwähnt, sagt die «zero-differential overlap»-MO-Theorie für das Radikal-Anion und das Radikal-Kation der alternierenden π -Elektronensysteme gleiche Spindichten voraus. Dies ist eine Folge der «pairing»-Eigenschaften des untersten antibindenden und des obersten bindenden MO's alternierender Systeme, die in erster Näherung die Spindichten des Radikal-Anions bzw. des Radikal-Kations liefern. Diese Aussage, die zunächst auf Grund des HÜCKEL'schen Modells (HMO) [4] formuliert worden ist, behält ihre Gültigkeit auch in einem SCF-Verfahren, das die Elektronenwechselwirkung berücksichtigt [10]. Sie wurde in glänzender Weise durch das Experiment bestätigt [1] [2].

Da der Ersatz eines $2p_z$ -Kohlenstoff-AO's des alternierenden Systems durch ein sp^2 -hybridisiertes Stickstoff-AO die Alternanz aufhebt, gehen die «pairing»-Eigenschaften verloren. Man würde deshalb zunächst für das Radikal-Anion und das Radikal-Kation einer aza-aromatischen Verbindung deutlich unterschiedliche Spindichten erwarten. Im folgenden wird aber gezeigt, dass die grosse Ähnlichkeit in den ESR.-Hyperfeinstrukturen des Radikal-Anions und des Radikal-Kations von I trotzdem plausibel gemacht werden kann.

Im HMO-Modell wird die Störung des π -Elektronensystems, die vom Ersatz eines Kohlenstoff-AO's durch ein Stickstoff-AO herrührt, durch zwei Parameter h_N und k_{CN} ausgedrückt, welche die üblichen COULOMB- und Resonanz-Integrale α_N und β_{CN} definieren: $\alpha_N = \alpha + h_N\beta$ und $\beta_{CN} = k_{CN}\beta$.

Die in der Literatur verwendeten h_N - und k_{CN} -Werte variieren je nach Problem und Autor [11 a]. Für neutrale aza-aromatische Verbindungen, die sich von benzenoiden Kohlenwasserstoffen ableiten, hat STREITWIESER die Parameter $h_N = 0,5$ und $k_{CN} = 1$ vorgeschlagen [11 a]. Da aber der Umfang und sogar die Richtung [12] der Störung von der Ladung des π -Elektronensystems beeinflusst werden kann, ist es gut möglich, dass für die Radikal-Ionen aza-aromatischer Systeme andere h_N - und k_{CN} -Werte angebracht sind. Vor allem dürfte der Parameter h_N von der Ladung des Systems abhängig sein, und die Sequenz $h_N^{\ominus} > h_N^{\circ} > h_N^{\oplus}$ (\ominus = Anion, \circ = neutral, \oplus = Kation) würde diese Abhängigkeit qualitativ zum Ausdruck bringen.

CARRINGTON & VEIGA [13], die Radikal-Anionen aza-aromatischer Verbindungen untersuchten, erhielten die beste Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den in der HMO-Näherung berechneten Spindichten, wenn sie h_N gleich 0,75 setzten. Auch positivere h_N -Werte wurden vorgeschlagen [14]. Entsprechende Radikal-Kationen sind unbekannt, so dass analoge Vergleiche zwischen gemessenen und berechneten Spindichten nicht vorgenommen wurden.

Fig. 6a zeigt die Eigenwerte der drei untersten antibindenden HMO's ψ_{-1} , ψ_{-2} und ψ_{-3} sowie der drei obersten bindenden HMO's ψ_1 , ψ_2 und ψ_3 des Systems I in Funktion des Parameters h_N für einen konstant gehaltenen Wert $k_{CN} = 1$. ψ_{-2} , ψ_{-3} , ψ_2 und ψ_3 sind symmetrisch, ψ_{-1} und ψ_1 antisymmetrisch in bezug auf eine Spiegel-

ebene, die senkrecht auf der Ringebene steht und durch die AO's 2 und 7 geht. Im betrachteten Intervall $1 > h_N \geq 0$ liegt ψ_{-1} energetisch tiefer als ψ_{-2} und ψ_{-3} , während ψ_1 höhere Energie aufweist als ψ_2 und ψ_3 .

Falls sich also die Störung auf jenen Umfang beschränkt, der in der Theorie durch die verwendeten h_N -Werte beschrieben wird, gehören bezüglich der erwähnten Spiegelebene das unterste antibindende und das oberste bindende HMO von I zur gleichen antisymmetrischen Spezies wie die entsprechenden HMO's ψ_{-1} und ψ_1 des ungestörten alternierenden Pyrens ($h_N = 0$). Die Ladungsverteilung in den beiden interessierenden HMO's wird somit in I gleich wie im Pyren durch ψ_{-1}^2 und ψ_1^2 beschrieben. Diese Beziehung müsste in den ESR.-Spektren der Radikal-Ionen des Pyrens und seines Tetraaza-Derivats I zum Ausdruck kommen, wenn sich das un-

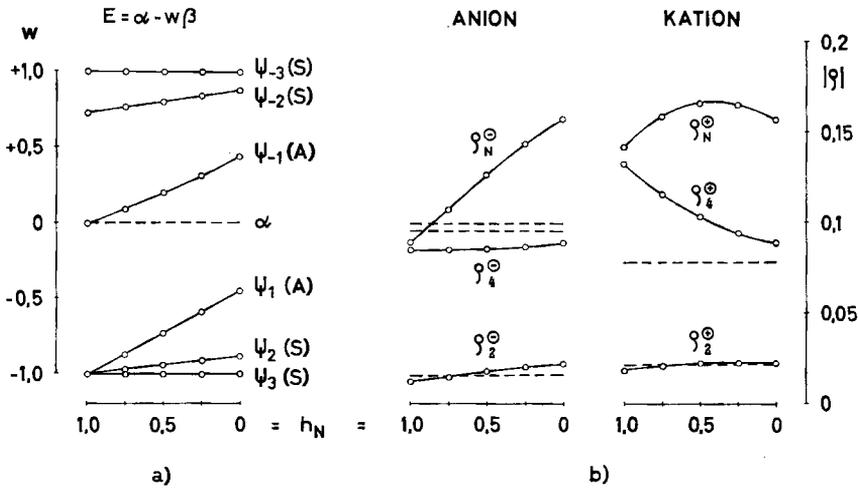


Fig. 6. Eigenwerte der drei untersten antibindenden und drei obersten bindenden HMO's des 1,3,6,8-Tetraazapyrens (a) sowie die Spindichten seiner Radikal-Ionen (b) in Funktion des Parameters h_N

- zu a) $\left\{ \begin{array}{l} (S) = \text{symmetrisch} \\ (A) = \text{antisymmetrisch} \end{array} \right\}$ bezüglich der Ebene durch die AO's 2 und 7
- zu b) $\left\{ \begin{array}{l} \text{—} \text{ berechnete} \\ \text{- - -} \text{ gemessene} \end{array} \right\}$ Spindichten (Werte in Tab. 1).

gepaarte Elektron in den Anionen annähernd nach ψ_{-1}^2 und in den Kationen nach ψ_1^2 delokalisiert.

Das Radikal-Anion des Pyrens war das erste paramagnetische Ion eines alternierenden Systems mit gerader Anzahl Zentren, dessen Hyperfeinstruktur zur Postulierung negativer Spindichten Anlass gab [15]. Das ESR.-Spektrum des Pyren-Radikal-Anions wurde mittels folgender Kopplungskonstanten interpretiert: $a_1^{\ominus} = 4,75$ und $a_4^{\ominus} = 2,08$ Gauss für die beiden Sätze von je vier äquivalenten Protonen (Stellungen 1, 3, 6, 8 und 4, 5, 9, 10) sowie $a_2^{\ominus} = 1,09$ Gauss für die zwei äquivalenten Protonen (Stellungen 2, 7). Diese Hyperfeinstruktur ist nur dann mit der Dichteverteilung ψ_{-1}^2 ($h_N = 0$) im Einklang, wenn die HMO-Werte unter Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung korrigiert werden. Methoden wie die der Konfigurationswechselwirkung [15] oder das Verfahren nach McLACHLAN [16] ergeben negative Spindichten an den AO's 2 und 7, während die reine HMO-Funktion ψ_{-1}^2 an diesen AO's verschwindet. Das negative Vorzeichen der Spindichte

an Zentren 2 und 7 des Pyren-Radikal-Anions wurde mittels Protonenresonanz experimentell bestätigt [17].

Das dem Radikal-Anion des Pyrens entsprechende Radikal-Kation ist nicht bekannt. An einer Lösung des Pyrens in konz. Schwefelsäure lässt sich kein ESR.-Signal beobachten. (Um so bemerkenswerter erscheint die Tatsache, dass das Tetraaza-Derivat I in dieser Lösung das Radikal-Kation bildet.)

Bereits eine kurze Betrachtung der Kopplungskonstanten des Radikal-Anions und des Radikal-Kations von I (vgl. Schema S. 1491) lässt erkennen, dass in den beiden Radikal-Ionen das ungepaarte Elektron solche MO's besetzt, die wie jenes im Pyren-Radikal-Anion antisymmetrisch in bezug auf die Spiegelebene durch die AO's 2 und 7 sind. Somit darf auch für das Radikal-Anion von I die HMO-Ladungsverteilung ψ_{-1}^2 und für das entsprechende Radikal-Kation die Ladungsverteilung ψ_1^2 als Basis für die Berechnung von Spindichten dienen.

In Tab. 1 sind die Spindichten ϱ_{μ}^{\ominus} (Radikal-Anion) und ϱ_{μ}^{\oplus} (Radikal-Kation) angegeben, die ausgehend von ψ_{-1}^2 und ψ_1^2 mit $0 \leq h_N \leq 1$ nach der Methode von McLACHLAN [16] berechnet wurden. Der McLACHLAN'sche Parameter λ war so gewählt worden, dass die Spindichten ϱ_{μ}^{\ominus} und ϱ_{μ}^{\oplus} , für welche die Theorie ein negatives Vorzeichen fordert, an die beobachteten Werte angepasst wurden. Dieser Wert $\lambda = 0,5$ ist nur etwa halb so gross wie die λ -Werte, welche für die Berechnung der Spindichten von Radikal-Ionen alternierender Kohlenwasserstoffe Verwendung fanden [16]. Da das Auftreten negativer Spindichte an einem AO durch einen Polarisierungseffekt bedingt ist, der von den positiven Spindichten an benachbarten AO's ausgeht, hängt der Umfang eines solchen Effekts stark von der Art dieser benachbarten AO's ab. In 1,3,6,8-Tetraazapyren (I) sind dies gerade die vier Stickstoff-AO's. Der Umstand, dass in I ein relativ zum Pyren kleinerer λ -Wert verwendet werden musste, könnte also bedeuten, dass der erwähnte Polarisierungseffekt für eine C-N-Bindung geringer ist als für eine C-C-Bindung.

Tabelle 1. Gemessene und berechnete Spindichten der Radikal-Ionen des 1,3,6,8-Tetraazapyrens

Stellung a)	Kopplungs- konstante ^{b)} in Gauss	gemessen	Spindichten berechnete				
			$h_N = 0$	0,25	0,50	0,75	1,00
	a_{μ}^{\ominus}	ϱ_{μ}^{\ominus}			ϱ_{μ}^{\ominus}		
1 = N	2,57	0,095 ^{c)}	0,158	0,144	0,126	0,107	0,089
2	0,36	0,015 ^{d)}	-0,023	-0,021	-0,018	-0,015	-0,013
4	2,39	0,099 ^{d)}	0,090	0,087	0,086	0,086	0,085
	a_{μ}^{\oplus}	ϱ_{μ}^{\oplus}			ϱ_{μ}^{\oplus}		
1 = N	2,14	?	0,158	0,166	0,167	0,159	0,143
2	0,54	0,023 ^{d)}	-0,023	-0,023	-0,023	-0,021	-0,018
4	1,87	0,078 ^{d)}	0,090	0,095	0,103	0,116	0,132

a) Vgl. Schema, S. 1485.

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

c) Bestimmt aus a_N^{\ominus} mit $Q_N^{\ominus} = 27$ Gauss (vgl. Text).

d) Bestimmt aus a_{μ}^{\ominus} und a_{μ}^{\oplus} mit $Q_H^{\ominus} \approx Q_H^{\oplus} = 24$ Gauss.

e) Berechnet ausgehend von HMO's mit $\alpha_N = \alpha + h_N \beta$ nach der Methode von McLACHLAN [16] unter Verwendung von $\lambda = 0,5$.

Die in Tab. 1 als «gemessen» angeführten Spindichten ρ_{μ}^{\ominus} und ρ_{μ}^{\oplus} wurden für die protonentragenden Kohlenstoff-AO's aus den Protonen-Kopplungskonstanten a_{μ}^{\ominus} und a_{μ}^{\oplus} nach den Beziehungen $a_{\mu}^{\ominus} = Q_{\text{H}}^{\ominus} \cdot \rho_{\mu}^{\ominus}$ und $a_{\mu}^{\oplus} = Q_{\text{H}}^{\oplus} \cdot \rho_{\mu}^{\oplus}$ mittels $Q_{\text{H}}^{\ominus} \approx Q_{\text{H}}^{\oplus} = 24$ Gauss berechnet.

Eine analoge Berechnung der Spindichten $\rho_{\text{N}}^{\ominus}$ und ρ_{N}^{\oplus} an den Stickstoff-AO's ist komplizierter, da die Stickstoff-Kopplungskonstanten a_{N}^{\ominus} und a_{N}^{\oplus} nicht nur von $\rho_{\text{N}}^{\ominus}$ bzw. ρ_{N}^{\oplus} , sondern auch von den Spindichten an den benachbarten Kohlenstoff-AO's abhängen [18]. Aus ESR.-Untersuchungen der aza-aromatischen Radikal-Anionen ist jedoch geschlossen worden, dass der Beitrag der Spindichten an den benachbarten AO's relativ zu jenem von $\rho_{\text{N}}^{\ominus}$ klein sein müsse [14] [19] und in der ersten Näherung vernachlässigt werden dürfte [13]. Diese Näherung führte zu der Relation $a_{\text{N}}^{\ominus} \approx Q_{\text{N}}^{\ominus} \cdot \rho_{\text{N}}^{\ominus}$, wobei für Q_{N}^{\ominus} Werte zwischen 25,3 [13] und 28,6 Gauss [14] [19] vorgeschlagen wurden. Im Falle des Radikal-Anions I liefert die obige Näherungsformel unter der Verwendung eines Mittelwertes $Q_{\text{N}}^{\ominus} = 27$ Gauss eine grobe Schätzung für $\rho_{\text{N}}^{\ominus}$ «gemessen» (vgl. Tab. 1).

Ob für entsprechende aza-aromatische Radikal-Kationen ein solches Verfahren anwendbar ist, lässt sich nicht sagen, solange nicht experimentelle Daten für eine grössere Anzahl solcher Kationen bekannt sind. Es ist auch möglich, dass angesichts der positiven Ladung des Systems und der extrem hohen Acidität des als Lösungsmittel verwendeten Mediums Q_{N}^{\oplus} stark von Q_{N}^{\ominus} abweicht. Unter diesen Umständen ist vorläufig keine vernünftige Schätzung von ρ_{N}^{\oplus} möglich.

In Fig. 6b sind die in Tab. 1 angegebenen, berechneten Spindichten als Funktion des HMO-Parameters h_{N} dargestellt. Ein Vergleich der theoretischen ρ_{μ}^{\ominus} - und ρ_{μ}^{\oplus} -Werte mit den experimentell gefundenen – soweit sich die letzteren abschätzen liessen – macht die bereits erwähnte Sequenz $h_{\text{N}}^{\ominus} > h_{\text{N}}^{\text{n}} > h_{\text{N}}^{\oplus}$ wahrscheinlich. Wie aus der Fig. 6b hervorgeht, fordern die gemessenen Spindichten des Radikal-Anions von I in Übereinstimmung mit den bisherigen Untersuchungen [13] [14] die Verwendung von h_{N} -Werten, die grösser sind als $h_{\text{N}} = 0,5$, während im Falle des entsprechenden Radikal-Kations h_{N} -Werte kleiner als 0,5 angebracht zu sein scheinen.

Anhang. – Als der bevorzugte Ort der Deuterierung eines π -Elektronensystems lässt sich im HMO-Modell jenes AO μ des Systems angeben, dem die kleinste Lokalisierungsenergie A_{μ}^{\ominus}) zukommt [20]. Im Falle des 1, 3, 6, 8-Tetraazapyrens (I) stehen für die Deuterierung die beiden AO's 2 (äquiv. 7) und 4 (äquiv. 5, 9, 10) zur Diskussion. Wie aus Tab. 2 ersichtlich, ist für $0 \leq h_{\text{N}} \leq 1,0$ die Atomlokalisierungsenergie A_4^{\ominus} kleiner als A_2^{\ominus} , was auf eine Bevorzugung des AO's 4 relativ zum AO 2 bei einer elektrophilen Substitution hinweist.

Eine andere theoretische Grösse, die auch als Hinweis auf die relative Reaktivität eines AO's μ in einem nicht-alternierenden System herangezogen wird, ist die π -Elektronendichte q_{μ} [11b]. Für $h_{\text{N}} > 0$ ist in I q_2 kleiner als q_4 (vgl. Tab. 2), was sich ebenfalls als grössere Bereitschaft zur elektrophilen Substitution der Stellung 4 relativ zu 2 deuten lässt.

Die HMO-Aussagen stimmen also mit dem experimentellen Befund überein, dass die Protonen in den Stellungen 4, 5, 9 und 10 wesentlich schneller gegen Deuteronen ausgetauscht werden als jene in den Stellungen 2 und 7.

3) \ominus bezieht sich hier auf die Lokalisierung eines Elektronenpaares am AO μ . STREITWIESER verwendet dafür, der Bezeichnung «Kation-Lokalisierungsenergie» entsprechend, das \oplus -Zeichen [11b].

Tabelle 2. Atomlokalisierungsenergien A_{μ}^{\ominus} und π -Elektronendichten q_{μ} des 1,3,6,8-Tetraazapyrens

$\mu = 2$			$\mu = 4$				
$h_N =$	0	0,5	1,0	$h_N =$	0	0,5	1,0
$A_2^{\ominus}/\beta =$	2,55	2,87	3,13	$A_4^{\ominus}/\beta =$	2,27	2,43	2,52
$q_2 =$	1,000	0,844	0,698	$q_4 =$	1,000	0,968	0,941

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

SUMMARY

1,3,6,8-tetraazapyrene (I) forms a radical anion by alkali metal reduction in 1,2-dimethoxyethane as well as a radical cation in conc. sulphuric acid. The ESR hyperfine structures of the radical ions are very similar, and this similarity is discussed in terms of simple MO-theory.

In conc. dideutero-sulphuric acid I yields a tetradeutero derivative, to which the constitution of 4,5,9,10-tetradeutero-1,3,6,8-tetraazapyrene (II) has been assigned from the ESR spectrum of its radical anion.

Laboratorium für organische Chemie der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Siehe z. B. die Zusammenfassung von A. CARRINGTON, *Quart. Revs.* **17**, 67 (1963).
- [2] S. I. WEISSMAN, E. DE BOER & J. J. CONRADI, *J. chem. Physics* **26**, 963 (1957); A. CARRINGTON, F. DRAVNIKES & M. C. R. SYMONS, *J. chem. Soc.* **1959**, 947; J. R. BOLTON & A. CARRINGTON, *Molecular Physics* **4**, 271 (1961); A. CARRINGTON & J. DOS SANTOS-VEIGA, *ibid.* **5**, 285 (1962).
- [3] J. R. BOLTON, A. CARRINGTON & J. DOS SANTOS-VEIGA, *Molecular Physics* **5**, 465 (1962); vgl. auch K. H. HAUSSER, A. HÄBICH & V. FRANZEN, *Z. Naturforsch.* **16a**, 836 (1961).
- [4] C. A. COULSON & H. C. LONGUET-HIGGINS, *Proc. Roy. Soc. A* **192**, 16 (1947).
- [5] J. S. WHITEHURST, *J. chem. Soc.* **1951**, 215.
- [6] O. DIMROTH & H. ROOS, *Liebigs Ann. Chem.* **456**, 177 (1927).
- [7] J. S. HYDE & H. W. BROWN, *J. chem. Physics* **37**, 368 (1962).
- [8] Private Mitteilung von Dr. W. L. F. ARMAREGO.
- [9] A. ALBERT, *Heterocyclic Chemistry*, The Athlone Press, 1959.
- [10] A. D. McLACHLAN, *Molecular Physics* **2**, 271 (1959).
- [11] A. STREITWIESER, *Molecular Orbital Theory*, Wiley & Sons Inc., New York 1961: a) Kap. 5; b) Kap. 11.
- [12] F. GERSON, E. HEILBRONNER & V. BOEKELHEIDE, *Helv.* **47**, 1123 (1964).
- [13] A. CARRINGTON & J. DOS SANTOS-VEIGA, *Molecular Physics* **5**, 21 (1962).
- [14] E. W. STONE & A. H. MAKI, *J. chem. Physics* **39**, 1635 (1963).
- [15] G. J. HOIJTINK, J. TOWNSEND & S. I. WEISSMAN, *J. chem. Physics* **34**, 507 (1961).
- [16] A. D. McLACHLAN, *Molecular Physics* **3**, 233 (1960).
- [17] M. E. ANDERSON, P. J. ZANDSTRA & T. R. TUTTLE, *J. chem. Physics* **33**, 1591 (1960).
- [18] M. KARPLUS & G. K. FRAENKEL, *J. chem. Physics* **35**, 1312 (1961).
- [19] N. M. ATHERTHON, F. GERSON & J. N. MURRELL, *Molecular Physics* **5**, 509 (1962).
- [20] G. W. WHELAND, *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 900 (1942).