

SUMMARY

3,3-Bis-chloromethyl-oxetane and 3-ethyl-3-chloromethyl-oxetane form a solid solution and copolymerize in the solid state with BF_3 gas. It has been shown that the composition of the copolymers obtained is the same as that of the initial comonomers. Similar results had already been obtained by γ -irradiation. The conversion is remarkably influenced by the size of the comonomer crystals.

Department of Polymer Chemistry
Kyoto University, Kyoto (Japan)

Institut für allgemeine
und spezielle organische Chemie
der Universität Bern

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. OKAMURA, K. HAYASHI & Y. KITANISHI, *J. Polymer Sci.* 58, 925 (1962).
 [2] K. HAYASHI & S. OKAMURA, *Makromol. Chem.* 47, 230 (1961).
 [3] K. HAYASHI, H. WATANABE & S. OKAMURA, *Polymer Letters* 1, 397 (1963).
 [4] T. W. CAMPBELL, *J. org. Chemistry* 22, 1029 (1957); A. C. FARTHING, *J. chem. Soc.* 1955, 3648; S. F. MARRIAN, *Chem. Reviews* 43, 149 (1948).

3. Das Fehlen der «pairing»-Eigenschaften in den MOs nicht-alternierender Systeme und seine Auswirkung auf die ESR.-Spektren ihrer Radikal-Ionen [17]

von F. Gerson und J. Heinzer

(4. IX. 65)

Für die Radikal-Anionen und die Radikal-Kationen, welche durch Aufnahme bzw. Entzug eines π -Elektrons aus alternierenden Kohlenwasserstoffen gebildet werden, sagt das HÜCKEL'sche MO-Modell (HMO) gleiche Spinpopulationen voraus¹⁾. Es ist dies eine Folge der «pairing»-Eigenschaften der HMOs solcher alternierender Systeme [2]: Die Quadrate der LCAO-Koeffizienten $c_{J\mu}$ und $c_{-J\mu}$ zweier HMOs Ψ_J und Ψ_{-J} , deren Eigenwerte ϵ_J und ϵ_{-J} symmetrisch zum Niveau α liegen ($\epsilon_J = \alpha + w_J\beta$; $\epsilon_{-J} = \alpha - w_J\beta$), sind gleich. Insbesondere gilt diese Relation für die Quadrate $c_{a\mu}^2$ und $c_{b\mu}^2$ des untersten antibindenden HMOs Ψ_a bzw. des obersten bindenden HMOs Ψ_b , welche in der HÜCKEL'schen Näherung den Spinpopulationen ρ_μ^\ominus (Radikal-Anion) bzw. ρ_μ^\oplus (Radikal-Kation) entsprechen.

In den HMOs nicht-alternierender Systeme fehlen hingegen die «pairing»-Eigenschaften, so dass die Quadrate $c_{a\mu}^2$ und $c_{b\mu}^2$ der beiden interessierenden HMOs Ψ_a und Ψ_b verschieden sind. Auf Grund des HMO-Modells werden deshalb für das Radikal-

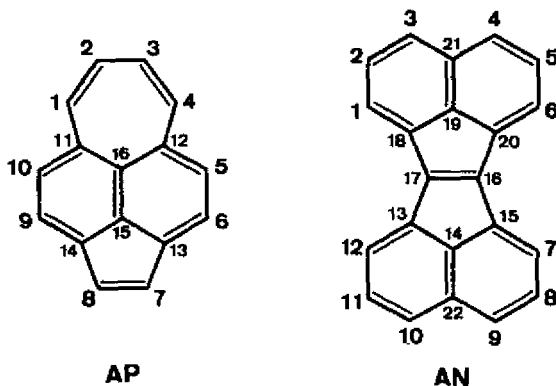
¹⁾ Die HMO-Aussage behält ihre volle Gültigkeit auch für verfeinerte MO-Verfahren, welche die Elektronenwechselwirkung explizit einführen, jedoch die ZDO-Näherung («zerodifferential overlap») nicht aufgeben [1].

Anion und das Radikal-Kation eines nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffs verschiedene Spinpopulationen ρ_{μ}^{\ominus} bzw. ρ_{μ}^{\oplus} erwartet.

Die theoretische Voraussage wurde für die alternierenden Systeme durch ESR.-Untersuchungen glänzend bestätigt: Die Spektren der Radikal-Kationen, welche sich von Anthracen [3], Tetracen [3], Perylen [3], Coronen [4] und Biphenylen [5] ableiten, sind jenen der entsprechenden Radikal-Anionen sehr ähnlich. Die Tatsache, dass die Kopplungskonstanten a_{μ}^{\oplus} der Ringprotonen in den Kationen häufig etwas grösser sind als die zugehörigen Konstanten a_{μ}^{\ominus} in den Anionen, kann auf den Einfluss der entgegengesetzten Ladung zurückgeführt werden [6] [7].

Im Gegensatz dazu ist die komplementäre Aussage der Theorie, dass nämlich die ESR.-Spektren der Radikal-Anionen und der Radikal-Kationen nicht-alternierender Kohlenwasserstoffe voneinander abweichen sollen, noch nicht durch eine detaillierte Untersuchung bestätigt worden. Den einzigen Hinweis in dieser Richtung liefert eine Arbeit von DE BOER & WEISSMAN [8], in welcher berichtet wurde, dass die Radikal-Anionen des Acepleiadens und des Acepleiadylens beträchtlich kleinere Gesamtbreiten der ESR.-Spektren aufweisen als die entsprechenden Radikal-Kationen.

In der vorliegenden Arbeit werden die ESR.-Spektren der Radikal-Anionen und der Radikal-Kationen des Acepleiadylens (AP) sowie des Acenapht[1,2-a]acenaphtylens (AN) beschrieben. Diese Verbindungen wurden von BOEKELHEIDE & VICK (AP) [9] bzw. von LETSINGER & GILPIN (AN) [10] dargestellt.



Experimentelles. – Die Radikal-Anionen AP^{\ominus} und AN^{\ominus} wurden durch Reduktion des Acepleiadylens (AP) bzw. des Acenapht[1,2-a]acenaphtylens (AN) mit Natrium in 1,2-Dimethoxyäthan erzeugt. Die Darstellung der entsprechenden Radikal-Kationen AP^{\oplus} und AN^{\oplus} erfolgte durch Auflösen der Verbindungen AP bzw. AN in konz. Schwefelsäure. Dabei erwies es sich im Falle von AP^{\oplus} als notwendig, die Lösung auf ca. $+80^{\circ}$ zu erwärmen und bei dieser Temperatur während 5–10 Minuten stehen zu lassen (siehe weiter unten).

Die ESR.-Spektren wurden mittels eines VARIAN-4502-Spektrometers aufgenommen. Die tiefen oder hohen Aufnahmetemperaturen (-70° für AP^{\ominus} und AN^{\ominus} ; $+65^{\circ}$ für AP^{\oplus} und AN^{\oplus}) gewährleisteten eine optimale Auflösung der Hyperfeinstruktur.

Die Radikal-Ionen des Acepleiadylens (AP) sind weniger stabil als jene des Acenapht[1,2-a]acenaphtylens (AN). Während die Halbwertszeiten von AP^{\ominus} und AP^{\oplus} bei Zimmertemperatur einige Tage betragen, nimmt die AN^{\ominus} - oder AN^{\oplus} -Konzentration der Lösungen erst nach mehreren Wochen merklich ab.

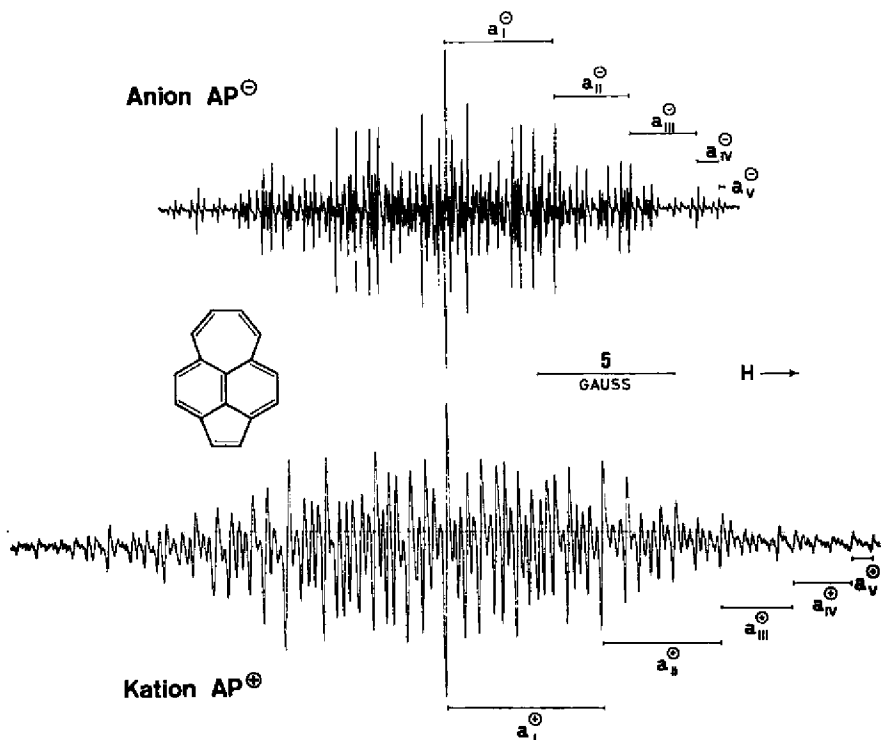


Fig. 1. ESR.-Spektren der Radikal-Ionen des Acepleiadylens (AP)

oben: Radikal-Anion AP^{\ominus} ; Lösungsmittel: 1,2-Dimethoxyäthan; Aufnahmetemperatur: -70° ;
Gegenion: Na^{\oplus} .

unten: Radikal-Kation AP^{\oplus} ; Lösungsmittel: konz. Schwefelsäure; Aufnahmetemperatur: $+65^{\circ}$.
Die Lösung wurde vor der Aufnahme auf $+80^{\circ}$ erwärmt; vgl. Text.

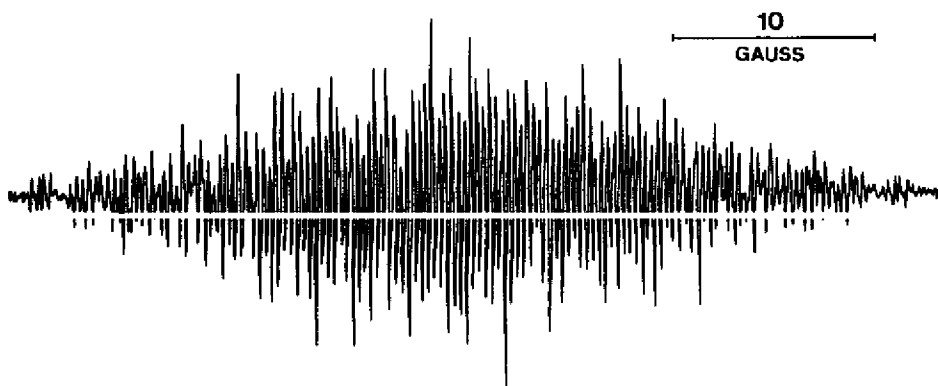


Fig. 2. ESR.-Spektrum paramagnetischer Primärprodukte aus Acepleiadylen (AP)
in konz. Schwefelsäure.

Aufnahme bei Zimmertemperatur, ohne vorherige Erwärmung; vgl. Text.

Analyse der ESR.-Spektren. – *Acepleiadylen* (*AP*): Fig. 1 zeigt die Spektren der Radikal-Ionen AP^{\ominus} und AP^{\oplus} des Acepleiadylens, die im gleichen Abszissen-Maßstab aufgetragen sind. Die Gesamtbreite des Spektrums beträgt $20,5 \pm 0,2$ für AP^{\ominus} und $32,0 \pm 0,4$ Gauss für AP^{\oplus} . Beide Werte sind erheblich kleiner als die entsprechenden Messergebnisse, die von DE BOER & WEISSMAN [8] angegeben wurden (AP^{\ominus} : 22,4 bis 25,5; AP^{\oplus} : 43,1 bis 45,9 Gauss).

Es ist anzunehmen, dass im Falle des Kations unseren Messungen und denen der genannten Autoren [8] verschiedene Radikale zugrunde liegen. Das Spektrum von AP^{\oplus} , welches in Fig. 1 gezeigt wird, lässt sich nämlich nicht ohne vorherige Erwärmung der Schwefelsäure-Lösung erhalten. Wenn die Temperatur der Lösung weder vor noch während der ESR.-Aufnahme auf wenigstens $+60^{\circ}$ erhöht wird, beobachtet man jenes Spektrum, das in Fig. 2 abgebildet ist und welches eine Gesamtbreite von $42,9 \pm 0,5$ Gauss aufweist. Erwärmt man hingegen die Messprobe auf $+80^{\circ}$, so findet eine irreversible Änderung der Hyperfeinstruktur statt, indem nun anstelle des breiteren (42,9 Gauss; Fig. 2) das schmalere Spektrum (32,0 Gauss; Fig. 1 unten) auf-

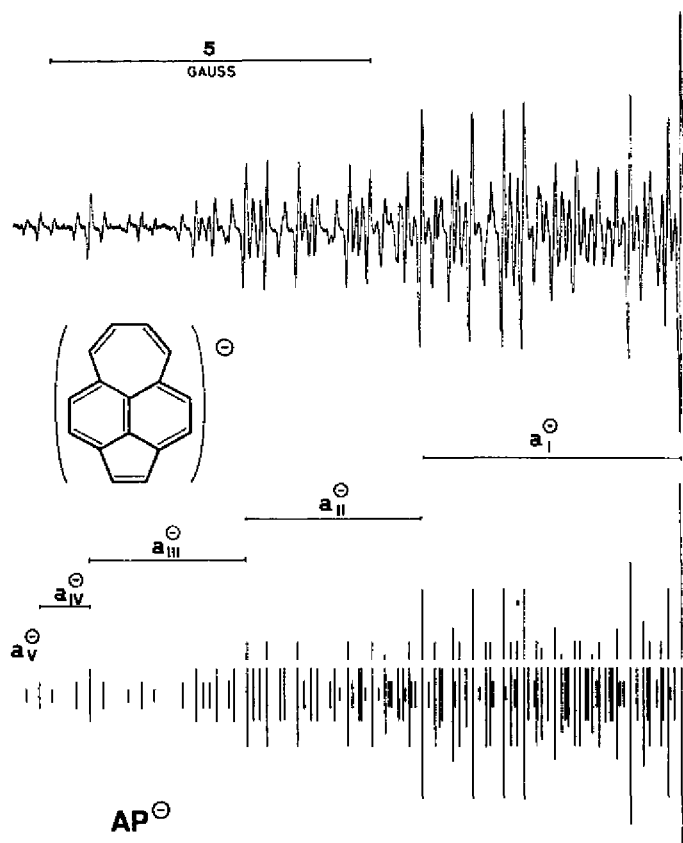


Fig. 3. ESR.-Spektrum des Radikal-Anions AP^{\ominus} des Acepleiadylens (Tiefeldhälfte) und die rekonstruierte Hyperfeinstruktur

$$(a_I^{\ominus} = 4,04; a_{II}^{\ominus} = 2,76; a_{III}^{\ominus} = 2,44; a_{IV}^{\ominus} = 0,80 \text{ und } a_V^{\ominus} = 0,205 \text{ Gauss})$$

tritt. Während sich das schmälere Spektrum auf Grund seiner relativ einfachen Hyperfeinstruktur eindeutig dem Radikal-Kation AP^{\oplus} des Acepleiadylens zuschreiben lässt, ist die Deutung des komplizierten und schwer analysierbaren, breiteren Spektrums sehr schwierig. Zu einem solchen Spektrum könnte neben AP^{\oplus} ein Radikal mit praktisch gleichem g -Faktor Anlass geben. Die je vier Linien gleicher Intensität

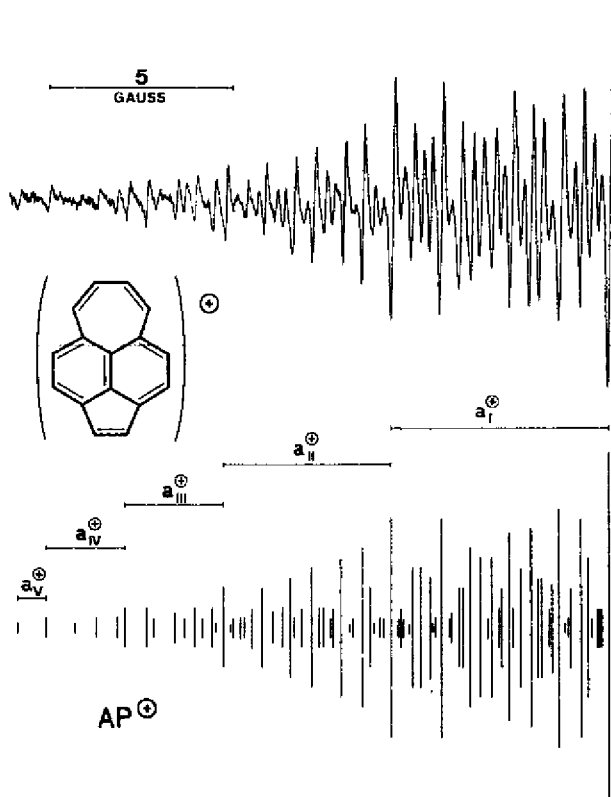


Fig. 4. ESR.-Spektrum des Radikal-Kations AP^{\oplus} des Acepleiadylens (Tiefelnhälfte) und die rekonstruierte Hyperfeinstruktur ($a_I^{\oplus} = 5,88$; $a_{II}^{\oplus} = 4,53$; $a_{III}^{\oplus} = 2,70$; $a_{IV}^{\oplus} = 2,13$ und $a_V^{\oplus} = 0,78$ Gauss)

am Ende des Spektrums deuten darauf hin, dass dieses Radikal mindestens zwei nicht-äquivalente Protonen aufweist. Es liegt somit die Vermutung nahe, dass aus Acepleiadylen in konz. Schwefelsäure zunächst neben AP^{\oplus} ein zweites Radikal entsteht, das sich dann durch Erwärmen in AP^{\oplus} oder in eine diamagnetische Verbindung umwandelt.

Für die Bildung des Radikal-Kations aus einem aromatischen Kohlenwasserstoff in konz. Schwefelsäure hat SYMONS [11] ein Schema vorgeschlagen, das drei Teilreaktionen umfasst. Im Falle des Acepleiadylens (AP) werden diese Reaktionen wie folgt formuliert:

- | | |
|---|--------------------|
| 1) $AP + H^{\oplus} \rightarrow APH^{\oplus}$ | Protonierung |
| 2) $APH^{\oplus} + AP \rightarrow APH^{\cdot} + AP^{\oplus}$ | Elektronentransfer |
| 3) $APH^{\cdot} + 2H^{\oplus} + HSO_4^{\ominus} \rightarrow AP^{\oplus} + 2H_2O + SO_2$ | Oxydation |

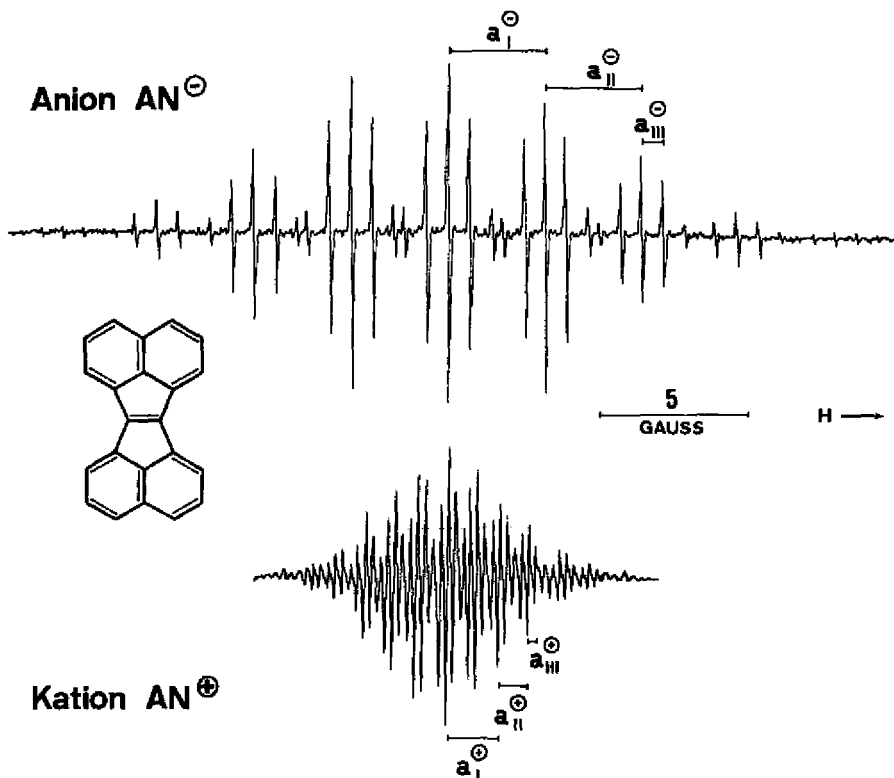


Fig. 5. ESR.-Spektren der Radikal-Ionen des Acenaphth[1,2-a]acenaphthylens

oben: Radikal-Anion AN^{\ominus} ; Lösungsmittel 1,2-Dimethoxyäthan; Aufnahmetemperatur: -70° ; Gegenion: Na^{\oplus} .

unten: Radikal-Kation AN^{\oplus} ; Lösungsmittel: konz. Schwefelsäure; Aufnahmetemperatur: $+65^{\circ}$.

Die experimentellen Tatsachen sind mit der Annahme vereinbar, dass bei Zimmertemperatur nur die beiden ersten Teilreaktionen (Protonierung und Elektronentransfer) stattfinden, die Oxydation hingegen erst bei erhöhter Temperatur erfolgt. Das neben AP^{\oplus} beobachtete Radikal wäre dann, im Einklang mit einigen Einzelheiten seiner Hyperfeinstruktur (siehe oben), mit APH^{\bullet} identisch, wobei als Ort der Wasserstoff-Addition die Stellung 7 bevorzugt sein dürfte. Für eine solche Annahme spricht auch die Beobachtung, dass sich nach der Zugabe einer äquivalenten Menge Oxydationsmittel (Kaliumpersulfat) beinahe die gleiche Änderung des ESR-Spektrums vollzieht wie durch Erwärmen der Lösung auf $+80^{\circ}$. Dabei kann die dritte Teilreaktion (Oxydation) als $3) APH^{\bullet} + HS_2O_8^{\ominus} \rightarrow AP^{\oplus} + 2HSO_4^{\ominus}$ betrachtet werden.

Die Analyse der ESR.-Hyperfeinstruktur der Radikal-Ionen AP^{\ominus} und AP^{\oplus} des Acepleiadylens (vgl. Fig. 1) liefert für die fünf Paare äquivalenter Ringprotonen die folgenden Kopplungskonstanten (Werte in Gauss; Messgenauigkeit $\pm 1\%$):

$$AP^{\ominus}: a_I^{\ominus} = 4,04; a_{II}^{\ominus} = 2,76; a_{III}^{\ominus} = 2,44; a_{IV}^{\ominus} = 0,80 \text{ und } a_V^{\ominus} = 0,205;$$

$$AP^{\oplus}: a_I^{\oplus} = 5,88; a_{II}^{\oplus} = 4,53; a_{III}^{\oplus} = 2,70; a_{IV}^{\oplus} = 2,13 \text{ und } a_V^{\oplus} = 0,78.$$

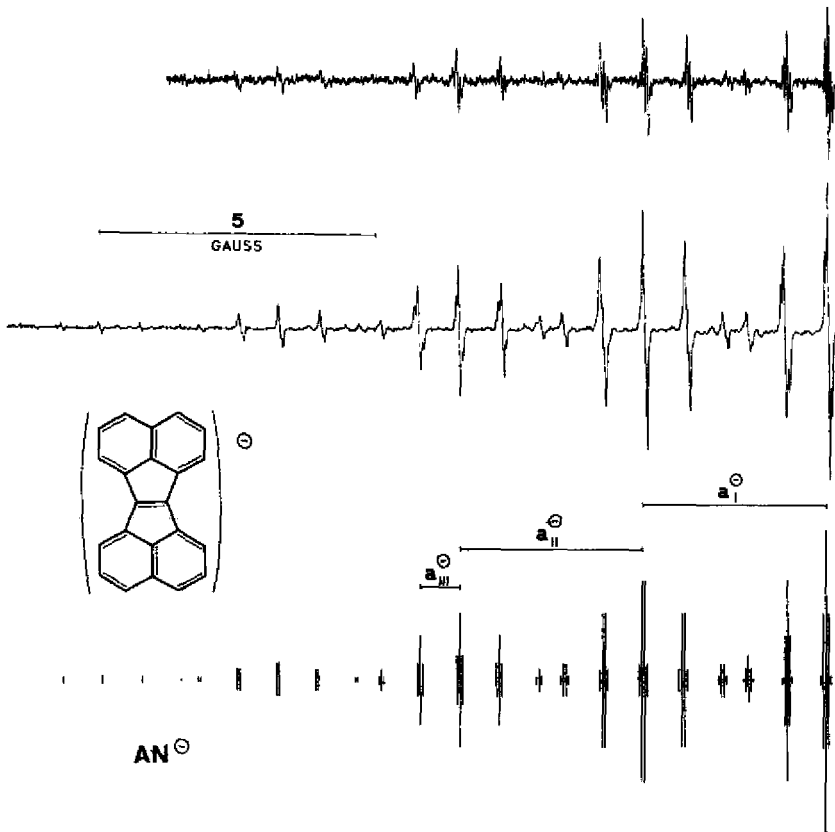


Fig. 6. ESR.-Spektrum des Radikal-Anions AN^{\ominus} des Acenaphth[1,2-a]acenaphthylens (Tiefeldhälfte) und die rekonstruierte Hyperfeinstruktur. ($a_I^{\ominus} = 3,35$; $a_{II}^{\ominus} = 3,30$ und $a_{III}^{\ominus} = 0,71$ Gauss.)

Um die durch die Differenz $a_I^{\ominus} - a_{II}^{\ominus} = 0,05$ Gauss bedingte Aufspaltung vollständig aufzulösen, war eine extreme Verdünnung der Lösung unumgänglich. Die obere Aufnahme wurde anhand einer Messprobe gemacht, die um ca. eine Zehnerpotenz weniger konzentriert war als die Probe, welche für die untere Aufnahme Verwendung fand.

Innerhalb der Grenzen der erzielten Auflösung sind diese Kopplungskonstanten durch die Beziehungen

$$a_I^{\ominus} - a_{III}^{\ominus} \approx 2 a_{IV}^{\ominus}$$

und

$$a_I^{\oplus} + a_V^{\oplus} \approx a_{II}^{\oplus} + a_{IV}^{\oplus}; 2(a_I^{\oplus} - a_{II}^{\oplus}) \approx a_{III}^{\oplus}$$

verknüpft. Wie aus den Fig. 3 und 4 ersichtlich ist, stimmen die Hyperfeinstrukturen, welche sich unter Verwendung der obigen Werte rekonstruieren lassen, gut mit den experimentell gefundenen Spektren überein.

Acenaphth[1,2-a]acenaphthylens (AN): In der Fig. 5, in welcher die ESR.-Spektren der Radikal-Ionen AN^{\ominus} und AN^{\oplus} des Acenaphth[1,2-a]acenaphthylens im gleichen Abszissen-Maßstab dargestellt sind, ist der Unterschied in der Gesamtbreite leicht zu erkennen: AN^{\ominus} : $29,4 \pm 0,3$ und AN^{\oplus} : $12,0 \pm 0,2$ Gauss. Die Kopplungskonstanten

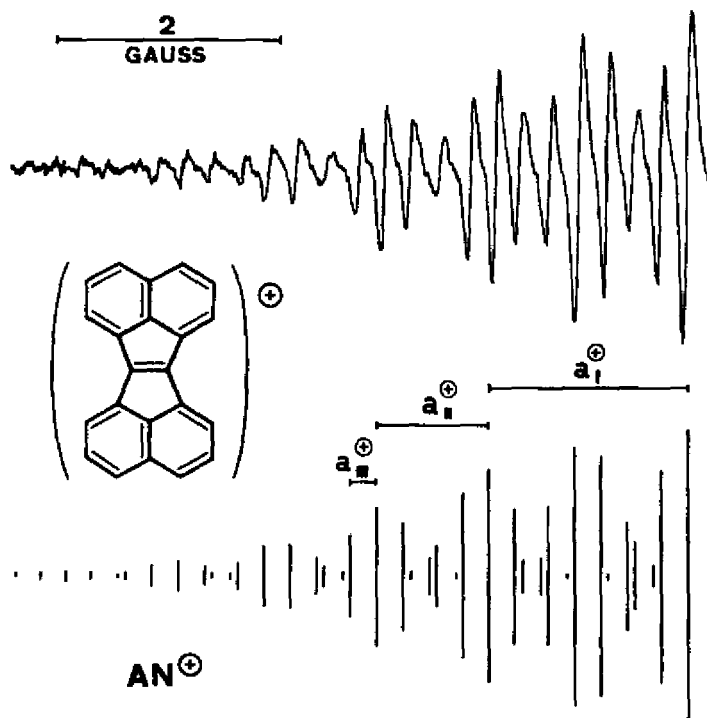


Fig. 7. ESR.-Spektrum des Radikal-Kations AN[⊕] des Acenaphth[1,2-a]acenaphthylens (Tiefeldhälfte) und die rekonstruierte Hyperfeinstruktur. ($a_{\text{I}}^{\oplus} = 1,76$; $a_{\text{II}}^{\oplus} = 1,00$ und $a_{\text{III}}^{\oplus} = 0,24$ Gauss.)

für die drei Sätze von je vier äquivalenten Ringprotonen betragen (Werte in Gauss; Messgenauigkeit: ± 1 Proz.):

$$\text{AN}^{\ominus}: a_{\text{I}}^{\ominus} = 3,35; a_{\text{II}}^{\ominus} = 3,30; a_{\text{III}}^{\ominus} = 0,71;$$

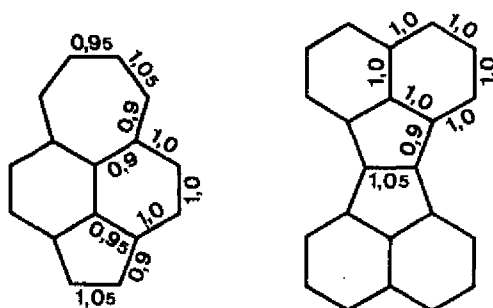
$$\text{AN}^{\oplus}: a_{\text{I}}^{\oplus} = 1,76; a_{\text{II}}^{\oplus} = 1,00; a_{\text{III}}^{\oplus} = 0,24.$$

Dabei gilt für AN[⊕] die Relation:

$$a_{\text{I}}^{\oplus} + a_{\text{III}}^{\oplus} \approx 2 a_{\text{II}}^{\oplus}.$$

Die rekonstruierten Hyperfeinstrukturen werden mit den beobachteten Spektren in Fig. 6 und 7 verglichen.

HMO-Modelle. – Die zweiten Spalten der Tab. 1 bis 4 enthalten die Quadrate $c_{a\mu}^2$ oder $c_{b\mu}^2$ der LCAO-Koeffizienten, welche für die untersten antibindenden HMOs Ψ_a bzw. für die obersten bindenden HMOs Ψ_b von AP und AN berechnet wurden. In diesen einfachsten HMO-Modellen weisen alle COULOMB-Integrale α_{μ} und alle Resonanz-Integrale $\beta_{\mu\nu}$ ($\mu, \nu =$ gebundene Zentren) die gleichen Werte α bzw. β auf. Werden hingegen die Integrale $\beta_{\mu\nu}$ mittels einer von STREITWIESER [12] angegebenen Relation den Bindungslängen $r_{\mu\nu}$ in AP und AN angepasst (vgl. untenstehende Schemata), so erhält man jene modifizierten Werte $c_{a\mu}'^2$ und $c_{b\mu}'^2$, die in den dritten Spalten der Tab. 1 bis 4 aufgeführt sind.

Resonanz-Integrale $\beta_{\mu\nu}$ in β -Einheiten

Die zur Ermittlung der Parameter $\beta_{\mu\nu}$ verwendeten Bindungslängen $r_{\mu\nu}$ beziehen sich auf die neutralen Molekeln AP und AN. Die minimalen Abweichungen der Abstände $r_{\mu\nu}$ in den Radikalanionen von jenen der neutralen Kohlenwasserstoffe – wie sie z. B. durch die zugehörigen Bindungsordnungen angedeutet werden – bleiben nicht berücksichtigt.

Für die Abstände $r_{\mu\nu}$ in AP standen die Resultate einer Strukturanalyse zur Verfügung [13]. Die Parameter $\beta_{\mu\nu} = 1,05; 1,0; 0,95$ und $0,9 \beta$ entsprechen den Bindungslängen $r_{\mu\nu} = 1,360 \pm 0,005; 1,390 \pm 0,010; 1,425 \pm 0,005$ und $1,450 \pm 0,010 \text{ \AA}$ [12]. Im Falle von AN sind keine experimentellen Werte für $r_{\mu\nu}$ bekannt. Im Einklang mit HMO-Bindungsordnungen $p_{\mu\nu}$ und in Analogie zu den Abständen $r_{\mu\nu}$ im Fünfring von AP wurde angenommen, dass die Bindung 16–17 etwas kürzer ist und dass die Bindungen 15–16; 13–17; 17–18 und 16–20 bedeutend länger sind als der Durchschnittswert $1,40 \text{ \AA}$ in aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Wie bereits erwähnt, stellen die Quadrate $c_{a\mu}^2$ und $c_{b\mu}^2$ die HMO-Näherungen für die Spinpopulationen q_{μ}^{\ominus} bzw. q_{μ}^{\oplus} in den Radikal-Anionen AP^{\ominus} und AN^{\ominus} bzw. in den Radikal-Kationen AP^{\oplus} und AN^{\oplus} dar. Korrigiert man die reinen HMO-Größen $c_{a\mu}^2$ und $c_{b\mu}^2$ entsprechend dem von McLACHLAN [14] vorgeschlagenen Verfahren, so ergeben sich unter Verwendung des üblichen Parameters $\lambda = 1,2$ die Spinpopulationen q_{μ}^{\ominus} und q_{μ}^{\oplus} , die in den vierten Spalten der Tab. 1 bis 4 angegeben sind. Eine analoge Berechnung, jedoch ausgehend von den modifizierten HMO-Quadraten $c'_{a\mu}{}^2$ und $c'_{b\mu}{}^2$, liefert die in den fünften Spalten enthaltenen Werte $q_{\mu}^{\ominus'}$ und $q_{\mu}^{\oplus'}$.

Diskussion der Resultate. – Wie aus den Fig. 1 und 5 zu erkennen ist, sind die Spektren von AP^{\ominus} und AP^{\oplus} und noch mehr jene von AN^{\ominus} und AN^{\oplus} deutlich verschieden. Die Quotienten ihrer Gesamtbreiten $(\sum_{\mu} a_{\mu}^{\oplus}) / (\sum_{\mu} a_{\mu}^{\ominus})$ betragen: 1,56 (AP^{\oplus} : AP^{\ominus}) bzw. 0,41 (AN^{\oplus} : AN^{\ominus}). Zum Vergleich seien hier die entsprechenden Quotienten angegeben, welche sich auf die Radikal-Ionen rein benzenoider, alternierender Kohlenwasserstoffe beziehen: Anthracen, 1,11 [15], Tetracen, 1,12 [6] [10], Perylen, 1,08 [6] und Coronen 1,13 [4].

Es drängt sich die Frage auf, ob die HMO-Modelle die unterschiedlichen Gesamtbreiten, welche für die Spektren von AP^{\ominus} und AP^{\oplus} sowie von AN^{\ominus} und AN^{\oplus} beobachtet werden, auf befriedigende Weise erklären. Um diese Frage zu beantworten, wurden in der Tab. 5 die gemessenen Gesamtbreiten $\sum_{\mu} a_{\mu}^{\ominus}$ und $\sum_{\mu} a_{\mu}^{\oplus}$ den berechneten totalen Spinpopulationen an den protonentragenden Zentren gegenübergestellt. Wie ersichtlich, spiegeln die letztgenannten theoretischen Grössen die experimentell gefundenen Unterschiede im grossen ganzen richtig wieder.

Tabellen 1 bis 4: Berechnete Spinpopulationen an den protonen tragenden Zentren der Radikal-Ionen des Acepleiadylens (AP) und des Acenaphth[1,2-a]acenaphthylens (AN)

- μ = Zentrum; vgl. Formelschemata S. 8.
 $c_{a\mu}^2$ und $c_{b\mu}^2$ = Quadrate der LCAO-Koeffizienten des untersten antibindenden HMOs Ψ_a bzw. des obersten bindenden HMOs Ψ_b .
 $c'_{a\mu}{}^2$ und $c'_{b\mu}{}^2$ = *dito*, jedoch mit modifizierten Integralen $\beta_{\mu\nu}$; vgl. Schemata S. 15.
 ϱ_{μ}^{\ominus} und ϱ_{μ}^{\oplus} = Spinpopulationen berechnet entsprechend dem Verfahren von McLACHLAN [14], ausgehend von $c_{a\mu}^2$ bzw. $c_{b\mu}^2$ und mittels des Parameters $\lambda = 1,2$.
 $\varrho_{\mu}^{\prime\ominus}$ und $\varrho_{\mu}^{\prime\oplus}$ = *dito*, jedoch ausgehend von $c'_{a\mu}{}^2$ bzw. $c'_{b\mu}{}^2$.
 a_{μ}^{\ominus} und a_{μ}^{\oplus} = Kopplungskonstanten in Gauss; eingeklammert sind Werte, die sich nicht eindeutig zuordnen lassen; vgl. Text.

Tabelle 1. Radikal-Anion AP^{\ominus} des Acepleiadylens

μ	$c_{a\mu}^2$	$c'_{a\mu}{}^2$	ϱ_{μ}^{\ominus}	$\varrho_{\mu}^{\prime\ominus}$	a_{μ}^{\ominus}
1,4	0,027	0,018	-0,003	-0,012	0,205
2,3	0,087	0,074	0,108	0,094	(2,76)
5,10	0,000	0,002	-0,057	-0,053	0,80
6,9	0,136	0,130	0,195	0,182	4,04
7,8	0,087	0,090	0,096	0,095	(2,44)

Tabelle 2. Radikal-Kation AP^{\oplus} des Acepleiadylens

μ	$c_{b\mu}^2$	$c'_{b\mu}{}^2$	ϱ_{μ}^{\oplus}	$\varrho_{\mu}^{\prime\oplus}$	a_{μ}^{\oplus}
1,4	0,116	0,116	0,147	0,142	4,53
2,3	0,056	0,066	0,040	0,050	(2,70)
5,10	0,143	0,133	0,206	0,191	5,88
6,9	0,007	0,001	-0,045	-0,051	(0,78)
7,8	0,056	0,044	0,050	0,040	(2,13)

Tabelle 3. Radikal-Anion AN^{\ominus} des Acenaphth[1,2-a]acenaphthylens

μ	$c_{a\mu}^2$	$c'_{a\mu}{}^2$	ϱ_{μ}^{\ominus}	$\varrho_{\mu}^{\prime\ominus}$	a_{μ}^{\ominus}
1,6,7,12	0,093	0,087	0,132	0,122	(3,30)
2,5,8,11	0,003	0,005	-0,038	-0,034	0,71
3,4,9,10	0,100	0,097	0,149	0,143	(3,35)

Tabelle 4. Radikal-Kation AN^{\oplus} des Acenaphth[1,2-a]acenaphthylens

μ	$c_{b\mu}^2$	$c'_{b\mu}{}^2$	ϱ_{μ}^{\oplus}	$\varrho_{\mu}^{\prime\oplus}$	a_{μ}^{\oplus}
1,6,7,12	0,030	0,028	0,035	0,030	1,00
2,5,8,11	0,001	0,001	-0,021	-0,019	0,24
3,4,9,10	0,036	0,035	0,045	0,042	1,76

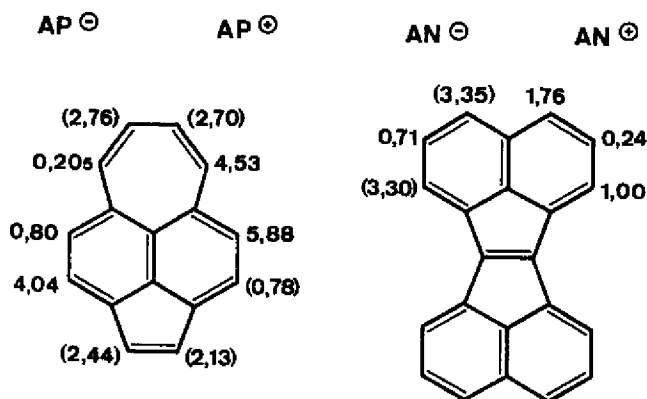
Ein Vergleich der einzelnen Kopplungskonstanten a_{μ}^{\ominus} und a_{μ}^{\oplus} mit den berechneten Spinpopulationen ϱ_{μ}^{\ominus} bzw. ϱ_{μ}^{\oplus} (oder $\varrho_{\mu}^{\prime\ominus}$ bzw. $\varrho_{\mu}^{\prime\oplus}$; Tab. 1 bis 4) deutet ebenfalls darauf hin, dass die HMO-Modelle auch in unserem Falle dazu herangezogen werden dürfen,

Tabelle 5. Die berechneten totalen Spinpopulationen an den protonentragenden Zentren der Radikal-Ionen von AP und AN und die Gesamtbreiten ihrer ESR.-Spektren

(vgl. Erläuterungen zu Tab. 1 bis 4)

Radikal-Anionen	$\sum_{\mu} c_{a\mu}^2$	$\sum_{\mu} c_{a\mu}'^2$	$\sum_{\mu} e_{\mu}^{\ominus} $	$\sum_{\mu} e_{\mu}'^{\ominus} $	$\sum_{\mu} a_{\mu}^{\ominus}$ (Gauss)
AP [⊖]	0,674	0,628	0,918	0,872	20,49
AN [⊖]	0,784	0,756	1,276	1,196	29,44
Radikal-Kationen	$\sum_{\mu} c_{b\mu}^2$	$\sum_{\mu} b_{b\mu}'^2$	$\sum_{\mu} e_{\mu}^{\oplus} $	$\sum_{\mu} e_{\mu}'^{\oplus} $	$\sum_{\mu} a_{\mu}^{\oplus}$ (Gauss)
AP [⊕]	0,756	0,720	0,976	0,948	32,04
AN [⊕]	0,268	0,256	0,404	0,364	12,00

um Sätzen äquivalenter Protonen die Kopplungskonstanten zuzuordnen. Eine solche Zuordnung liegt den untenstehenden Schemata zugrunde, worin jene Kopplungskonstanten, die sich auf dem genannten Wege nicht eindeutig zuordnen lassen, eingeklammert sind.



Kopplungskonstanten in Gauss

Für den Proportionalitätsfaktor O der Beziehung $a_{ii} = O \cdot D_{ii}$ erhält man im Durchschnitt $|Q^{\ominus}| = 23,4$ für AP[⊖] und AN[⊖] sowie $|Q^{\oplus}| = 32,3$ Gauss für AP[⊕] und AN[⊕] (vgl. Tab. 5). Die Radikal-Kationen fordern somit in unserem Falle einen um ca. 9 Gauss grösseren Betrag des Parameters Q als die Radikal-Anionen, wenn man der entgegengesetzten π -Elektronenladung nicht explizit Rechnung trägt [6] [7]. Die Verwendung verschiedener Q -Werte für das Radikal-Anion und das Radikal-Kation wurde bereits im Falle des Anthracens vorgeschlagen [15], die Differenz $|Q^{\oplus}| - |Q^{\ominus}|$ betrug jedoch nur 4 Gauss.

Wir danken den Herren Prof. V. BOEKELHEIDE (Eugene, Oregon) und R. L. LETSINGER (Evanston, Illinois) für Proben des Acepleiadylens bzw. des Acenapht[1,2-a]acenaphtylens.

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

SUMMARY

Since the pairing properties of the bonding and the antibonding MO's break down in non-alternant systems, the theory predicts that the ESR. spectra of the radical anion and the radical cation derived from such a system should, in general, be dissimilar. This prediction has now been verified by experiment for the radical ions produced from acepleiadylene (AP) and acenaphth[1,2-a]acenaphthylene (AN). The ESR. spectra of the corresponding anions and cations are quite different (total width in gauss: AP^{•-}: 20,5; AP^{•+}: 32,0; AN^{•-}: 29,4; AN^{•+}: 12,0) and the differences can be accounted for by simple MO theory.

Laboratorium für Organische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. D. McLACHLAN, *Mol. Physics* **2**, 271 (1959); **4**, 49 (1961).
 - [2] C. A. COULSON & H. C. LONGUET-HIGGINS, *Proc. Roy. Soc. A* **192**, 16 (1947).
 - [3] S. I. WEISSMAN, E. DE BOER & J. J. CONRADT, *J. chem. Physics* **26**, 963 (1957); A. CARRINGTON, F. DRAVNIKS & M. C. R. SYMONS, *J. chem. Soc.* **1959**, 947.
 - [4] M. C. TOWNSEND & S. I. WEISSMAN, *J. chem. Physics* **32**, 309 (1960); J. R. BOLTON & A. CARRINGTON, *Mol. Physics* **4**, 271 (1961).
 - [5] C. A. McDOWELL & J. R. ROWLANDS, *Canad. J. Chemistry* **38**, 503 (1960); A. CARRINGTON & J. DOS SANTOS-VEIGA, *Mol. Physics* **5**, 285 (1962).
 - [6] J. P. COLPA & J. R. BOLTON, *Mol. Physics* **6**, 273 (1963).
 - [7] J. R. BOLTON, EUACHEM Conference on Chemical Aspects of Electron Spin Resonance, Cirencester, England, März 1965; *J. chem. Physics* **43**, 309 (1965).
 - [8] E. DE BOER & S. I. WEISSMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 4549 (1958).
 - [9] V. BOEKELHEIDE & G. K. VICK, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 653 (1956).
 - [10] R. L. LETSINGER & J. A. GILPIN, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 243 (1964).
 - [11] M. C. R. SYMONS, Identification of Organic Free Radicals, in *Advances of Physical Organic Chemistry*, V. GOLD (ed.), Academic Press, London & New York 1963, Vol. **1**, S. 289.
 - [12] A. STREITWIESER JR., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, J. Wiley & Sons, Inc., New York & London 1961, S. 105.
 - [13] A.W. HANSON (National Research Council, Ottawa), persönliche Mitteilung an Prof. V. BOEKELHEIDE.
 - [14] A. D. McLACHLAN, *Mol. Physics* **3**, 233 (1960).
 - [15] J. R. BOLTON & G. K. FRAENKEL, *J. chem. Physics* **40**, 3307 (1964).
 - [16] J. S. HYDE & H. W. BROWN, *J. chem. Physics* **37**, 368 (1962).
 - [17] Vorläufige Mitteilung: F. GERSON & J. HEINZER, *Chem. Commun. (London)* **1965**, 488.
-