

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. SCHUMACHER & R. TAUBENEST, *Helv.* **49**, 1439 (1966).
 [2] E. B. OWENS & N. A. GIARDINO, *Analyt. Chemistry* **35**, 1172 (1963).
 [3] A. WEISSBERGER, E. S. PROSKAUER & J. A. RIDDIK, «Organic Solvents» (1955).
 [4] C. HARRIES & G. LENARD, *Liebigs Ann. Chem.* **410**, 100 (1915).
 [5] G. BÄR & H. THÄMLITZ, *Z. anorg. allg. Chem.* **282**, 3 (1955).
 [6] P. KRUMHOLZ, *Inorg. Chemistry* **4**, 609, 612 (1965).
 [7] J. H. BEYNON, R. A. SAUNDERS & A. E. WILLIAMS, *Z. Naturforsch.* **20a**, 180 (1965).
 [8] H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI & D. H. WILLIAMS, «Interpretation of Mass-Spectra of Organic Compounds» (1964).
 [9] J. H. BEYNON, «Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry» (1960).
 [10] F. W. McLAFFERTY, *Analyt. Chemistry* **34**, 26 (1962).
 [11] F. W. McLAFFERTY, *Analyt. Chemistry* **29**, 1782 (1957).
 [12] F. H. FIELD & J. L. FRANKLIN, «Electron Impact Phenomena», Acad. Press, N. Y. 1957; vgl. ferner: H. EYRING, J. O. HIRSCHFELDER & H. S. TAYLOR, *J. chem. Physics* **4**, 479 (1936); F. H. FIELD, J. L. FRANKLIN & F. W. LAMPE, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 2419 (1957).

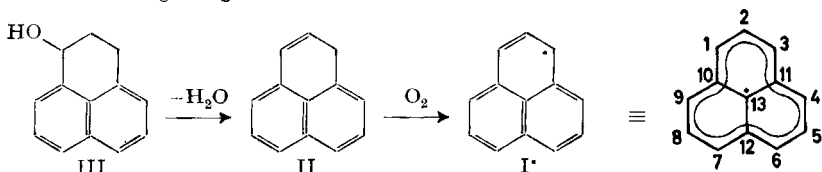
168. Notiz über das ESR.-Spektrum des Phenalenyl-Radikals

von F. Gerson

(28. IV. 66)

Für unsere Untersuchungen des 1,2,3-Trihydroropyrens, eines 1,9-Alkylderivats des Phenalenyls [1], war es von Interesse, die Kopplungskonstanten der Protonen in diesem Derivat mit den entsprechenden Daten des unsubstituierten Radikals zu vergleichen. Das Phenalenyl¹⁾ ist seit mehreren Jahren als ein in Lösungen beständiges Radikal bekannt [2]. Sein ESR.-Spektrum wurde zuerst von Sogo *et al.* [3] beobachtet, die das Radikal durch eine Luftoxydation des Phenalens in Tetrachlorkohlenstoff erhielten. Später berichteten BENNETT [4] und andere Autoren [5], dass sich Phenalenyl auch in hochsiedenden Pyrolyse-Produkten des Erdöls ESR.-spektroskopisch nachweisen lässt. Da die von verschiedenen Autoren [3] [4] angegebenen Messwerte für die Kopplungskonstanten der Protonen erheblich voneinander abweichen, wurden sie in unserem Laboratorium anhand einer verdünnten Lösung des Phenalenyls in Tetrachlorkohlenstoff überprüft. Die verbesserte Auflösung der ESR.-Hyperfeinstruktur erlaubte dabei, auch die Kopplungskonstanten der ¹³C-Kerne in zwölf von insgesamt dreizehn Zentren des Radikals zu bestimmen.

Experimentelles. – *Darstellung.* Das Phenalenyl-Radikal I' wurde auf dem von Sogo *et al.* [3] beschriebenen Wege dargestellt.



¹⁾ Der ältere Name für Phenalenyl ist Perinaphthenyl [1].

Das durch eine Wasserabspaltung aus Dihydrophenalenol III²⁾ erhaltene Phenalen(II) [6] liess man in einer ca. 10^{-4} M Tetrachlorkohlenstoff-Lösung unverschlossen an der Luft stehen. Die Oxydation von II zum Radikal I[•] bewirkte nach wenigen Tagen eine Gelbfärbung der ursprünglich farblosen Lösung. Gleichzeitig trat eine Trübung auf, die sich nach mehreren Wochen zu einem braunen Niederschlag (Smp. $>350^\circ$) verdichtete. Die Radikal-Konzentration wies in Funktion der Zeit ein Maximum auf, das vermutlich durch die beiden simultanen Reaktionen, $II \rightarrow I^{\bullet}$; $I^{\bullet} \rightarrow$ schwerlösliche Produkte, bedingt ist.

Aufnahme der Spektren. Die für die ESR.-Aufnahmen bestimmten Proben wurden durch Abfiltrieren vom Niederschlag befreit und anschliessend sorgfältig im Vakuum entgast. Die Eichung des Spektrums erfolgte durch eine simultane Aufnahme des Phenalenyls und eines Vergleichsradikals, wobei ein VARIAN-4532-Doppelkammer-Resonator, verbunden mit einem G-22A-Doppelschreiber verwendet wurde. Als Vergleichsradikal diente das FRÉMY-Salz $ON(SO_3K)_2$; ^{14}N -Kopplungskonstante = $13,0 \pm 0,1$ Gauss [7]. Die erzielte Genauigkeit in den Messwerten des Phenalenyls dürfte dementsprechend ca. 0,7% betragen.

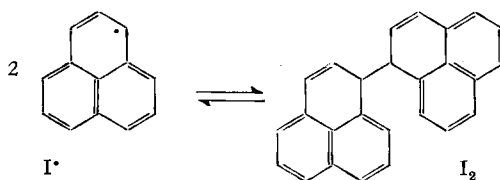
Temperatur-Abhängigkeit der Radikal-Konzentration. Untersucht man die Intensität der ESR.-Hyperfeinlinien von I[•] in Funktion der Temperatur, so erhält man die in der untenstehenden Tabelle angegebenen Werte. Aus diesen Werten lassen sich – unter Berücksichtigung der bei höheren Temperaturen auftretenden Linienverbreiterung – die relativen Radikal-Konzentrationen abschätzen.

Temperatur-Abhängigkeit der Radikal-Konzentration

Temp. in °C	+60	+40	+20	+10	0	-5	-10	-15	-20
Intensität*)	1,81	1,68	1,00	0,65	0,40	0,28	0,16	0,08	0,02
Linienbreite*)	1,4	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Konzentration*)	3,6	2,0	1,0	0,65	0,40	0,28	0,17	0,08	0,02
	$\pm 0,3$	$\pm 0,2$	–	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	$\pm 0,05$	$\pm 0,04$	$\pm 0,03$	$\pm 0,01$

*) Die aufgeführten dimensionslosen Grössen sind Quotienten aus den Messwerten bei der betreffenden Temperatur und bei $+20^\circ C$.

Die Radikalkonzentration nimmt mit sinkender Temperatur rasch ab; bei -25° fällt sie unter die Empfindlichkeitsgrenze des Spektrometers. Da die Konzentrationsänderungen im untersuchten Temperaturbereich vollkommen reversibel sind, müssen sie auf das Vorliegen eines bereits von REID [2] postulierten Gleichgewichts zwischen dem Radikal I[•] und seinem diamagnetischen Dimeren I₂ zurückgeführt werden.



Kopplungskonstanten der Protonen. – Fig. 1 zeigt das ESR.-Spektrum des Phenalenyl-Radikals. Die daraus abgeleiteten Kopplungskonstanten

$$a_1 = 6,29 \pm 0,04 \quad \text{und} \quad a_2 = 1,805 \pm 0,015 \text{ Gauss}$$

gelten für die sechs äquivalenten Protonen in den Stellungen 1, 3, 4, 6, 7 und 9 (a_1), bzw. für die drei äquivalenten Protonen in den Stellungen 2, 5 und 8 (a_2). Diese Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit denen von BENNETT [4] ($a_1 = 6,3 \pm 0,1$

²⁾ Die Probe des 2,3-Dihydrophenalenols verdanken wir Dr. D. H. REID.

und $a_2 = 1,82 \pm 0,05$ Gauss) überein und bestätigen somit die Vermutung, dass die von Sogo *et al.* [3] veröffentlichten Daten ($a_1 = 7,3$ und $a_2 = 2,2$ Gauss), wahrscheinlich infolge eines Eichfehlers, um ca. 15% zu gross sind.

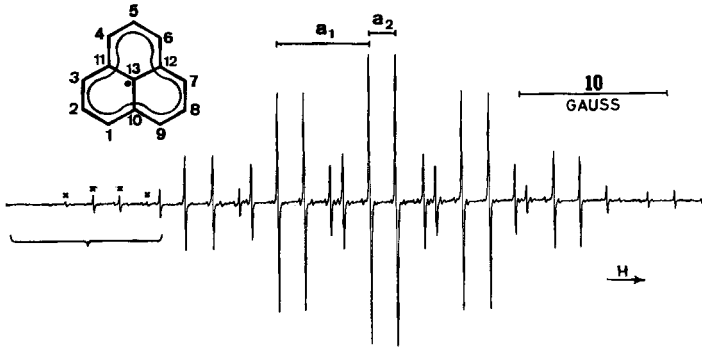


Fig. 1. ESR.-Spektrum des Phenalenyl-Radikals

Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff; Aufnahme bei Zimmertemperatur. Der markierte Bereich mit den vier angekreuzten Hyperfeinlinien ist in Fig. 2 abgebildet. Kopplungskonstanten der Protonen: $a_1 = 6,29 \pm 0,04$ und $a_2 = 1,805 \pm 0,01$ Gauss.

Kopplungskonstanten der ^{13}C -Kerne. – Jede der 28 Hyperfeinlinien der Protonen im Spektrum des Phenalenyls ist von zwei Satelliten-Paaren gleicher Intensität begleitet. Die Satelliten sind besonders deutlich an den Peripherien des Spektrums zu erkennen, wie dies durch die Fig. 2 illustriert wird. Da ihre Intensitäten ca. 3% jener der zugehörigen Protonen-Linien ausmachen, ist anzunehmen, dass die beiden Paare von ^{13}C -Kernen herrühren, die in zwei Sätzen von je sechs äquivalenten Zentren anzutreffen sind. Während der eine Satz aus den Zentren 1, 3, 4, 6, 7 und 9 bestehen muss, kann der andere Satz einzig durch eine zufällige magnetische Äquivalenz der ^{13}C -Kerne in den Zentren 2, 5 und 8 sowie in 10, 11 und 12 zustande kommen.

Die ^{13}C -Kopplungskonstanten, gemessen als der doppelte Abstand eines Satelliten von der zugehörigen Protonen-Linie, betragen:

$$a_{C1} = 2 (4,83 \pm 0,04) = 9,66 \pm 0,08 \text{ Gauss, und}$$

$$a_{C2} \approx a_{C10} = 2 (3,92 \pm 0,03) = 7,84 \pm 0,06 \text{ Gauss.}$$

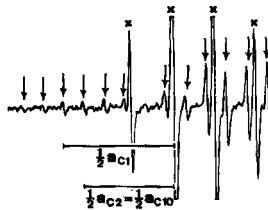


Fig. 2. Tieffeld-Ende des ESR.-Spektrums des Phenalenyl-Radikals (vgl. Fig. 1)

Höhere Modulation als für das vollständige Spektrum. Die vier Protonenlinien sind wie in Fig. 1 mit Kreuzen versehen. Die ^{13}C -Satelliten werden mit Pfeilen hervorgehoben. Kopplungskonstanten der ^{13}C -Kerne: $(1/2)a_{C1} = 4,83 \pm 0,04$, und $(1/2)a_{C2} \approx (1/2)a_{C10} = 3,92 \pm 0,03$ Gauss.

Die Zuordnung der grösseren Konstanten zu den ^{13}C -Kernen in den Zentren 1, 3, 4, 6, 7 und 9 ($a_{\text{C}1}$) und der kleineren zu jenen in den Zentren 2, 5, 8, 10, 11 und 12 ($a_{\text{C}2} \approx a_{\text{C}10}$) stützt sich auf Berechnungen, welche auf dem von KARPLUS & FRAENKEL [8] beschriebenen Modell basieren. Dieses Modell hat sich für die Berechnung der ^{13}C -Kopplungskonstanten sehr gut bewährt [9]. In unserem Fall wurden $a_{\text{C}1}$, $a_{\text{C}2}$ und $a_{\text{C}10}$ durch die drei folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$a_{\text{C}1} = Q_{\text{C}} \varrho_1 + Q_{\text{CC}'} (\varrho_2 + \varrho_{10}), \quad (1)$$

$$a_{\text{C}2} = Q_{\text{C}} \varrho_2 + Q_{\text{CC}'} (2 \varrho_1), \quad (2)$$

$$a_{\text{C}10} = Q_{\text{C}}' \varrho_{10} + Q_{\text{CC}'} (2 \varrho_1 + \varrho_{13}). \quad (3)$$

Für die Parameter Q_{C} , Q_{C}' und $Q_{\text{CC}'}$ standen zunächst die von KARPLUS & FRAENKEL [8] vorgeschlagenen Werte zur Verfügung: $Q_{\text{C}} = +35,6$; $Q_{\text{C}}' = +30,5$ und $Q_{\text{CC}'} = -13,9$ Gauss. Die Spinpopulationen ϱ_{μ} an den Zentren μ des Phenalenyl-Radikals wurden mittels des Verfahrens von MCLACHLAN [10] berechnet. Dabei wählte man für den Parameter λ den Wert 1,05, wodurch sich der Quotient $|\varrho_1|/|\varrho_2| = 3,5$ ergibt. Ein solcher Quotient ist für die entsprechenden Kopplungskonstanten der Protonen experimentell gefunden worden: $a_1/a_2 = 6,29/1,805$. Die so berechneten Spinpopulationen sind:

$$\varrho_1 = +0,221; \quad \varrho_2 = -0,063; \quad \varrho_{10} = -0,047 \quad \text{und} \quad \varrho_{13} = +0,005.$$

In die Gleichungen (1), (2) und (3) eingesetzt, liefern sie die folgenden Kopplungskonstanten:

$$a_{\text{C}1} = +9,40; \quad a_{\text{C}2} = -8,38 \quad \text{und} \quad a_{\text{C}10} = -7,65 \text{ Gauss.}$$

Verwendet man für Q_{C} und $Q_{\text{CC}'}$ statt $+35,6$ und $-13,9$ Gauss die von BOLTON [11] auf empirischem Wege ermittelten Werte $Q_{\text{C}} = +38 \pm 1$ und $Q_{\text{CC}'} = -10,6 \pm 0,04$ Gauss, so lauten die analogen Lösungen von (1) und (2):

$$a_{\text{C}1} = +9,6 \pm 0,3 \quad \text{und} \quad a_{\text{C}2} = -7,1 \pm 0,3 \text{ Gauss.}$$

Da sich die Vorzeichen der Kopplungskonstanten nicht direkt aus dem ESR-Spektrum ergeben, liessen sich nur die Beträge $|a_{\text{C}1}|$, $|a_{\text{C}2}|$ und $|a_{\text{C}10}|$ der berechneten Werte mit den experimentellen Daten vergleichen. Ein solcher Vergleich führte zu der oben getroffenen Zuordnung ($a_{\text{C}1} = 9,66$ und $a_{\text{C}2} \approx a_{\text{C}10} = 7,84$ Gauss).

Es sind drei experimentelle Methoden bekannt, mittels deren die Richtigkeit dieser Zuordnung geprüft werden könnte. Zwei davon, im folgenden mit (A) und (B) bezeichnet, basieren auf den Messungen der Linienbreiten von ^{13}C -Satelliten.

(A) Aus den Untersuchungen von FRED & FRAENKEL [12] geht hervor, dass die anisotrope intramolekulare Hyperfein-Wechselwirkung wesentlich zur Linienbreite der ^{13}C -Satelliten in Lösungen beiträgt. Diese Wechselwirkung ist ungefähr dem Quadrat der π -Spinpopulation am betreffenden Zentrum proportional. Die ^{13}C -Kerne in Zentren hoher Spinpopulation sollten deshalb – insbesondere in viskosen Lösungsmitteln und/oder bei tiefen Temperaturen – zu breiteren Satelliten Anlass geben als die Kerne in Zentren niedriger Spinpopulation [9].

(B) DE BOER & MACKOR [13] zeigten, dass unter gewissen Voraussetzungen die Linienbreiten der ^{13}C -Satelliten in den beiden Hälften des Spektrums verschieden sein können. Die Linien sind dann in der Hochfeldhälfte breiter oder schmaler als in der Tieffeldhälfte, je nachdem, ob die entsprechende ^{13}C -Kopplungskonstante positiv oder negativ ist.

In unserem Fall schien sowohl Methode (A) als auch Methode (B) angesichts der gut fundierten Beziehungen

$$\varrho_1^2 \gg \varrho_2^2, \quad \varrho_{10}^2 \quad \text{und} \quad a_{\text{C}1} > 0; \quad a_{\text{C}2}, \quad a_{\text{C}10} < 0$$

erfolgsversprechend zu sein. Es konnten jedoch unter den Aufnahmebedingungen (Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff; Temperatur: -20° bis $+60^{\circ}$) keine signifikanten Variationen in den Linienbreiten festgestellt werden. Alle Satelliten wiesen vielmehr für eine bestimmte Konzentration und Modulationsamplitude praktisch gleiche Linienbreiten auf, die auch nicht wesentlich grösser waren als jene der Protonenlinien (vgl. Fig. 2). Eine Zuordnung der ^{13}C -Kopplungskonstanten des Phenalenyls mittels der beiden Methoden erwies sich daher als unmöglich.

Die dritte Methode beruht auf den Untersuchungen von Radikalen, die in flüssigen Kristallen gelöst sind. In solchen Lösungen kommt es zu einer partiellen Ausrichtung der Radikale, wobei die nun wirksame anisotrope Hyperfein-Wechselwirkung den Betrag der Kopplungskonstanten vergrössern oder verringern kann. Dies erlaubt, auf das Vorzeichen der isotropen Konstanten selbst zu schliessen [14]. Mittels dieser Methode gelang es FALLE & LUCKHURST [15] kurz nach dem Abschluss der hier beschriebenen Messungen, die Vorzeichen der ^{13}C -Kopplungskonstanten im Phenalenyl-Radikal zu bestimmen. Die von den beiden Autoren erzielten Resultate bestätigen unsere Zuordnung, welche auf Grund des Modells von KARPLUS & FRAENKEL [8] getroffen wurde.

Herrn B. WEIDMANN sei an dieser Stelle für seine Mithilfe bei der Darstellung des Phenalenyl-Radikals gedankt. – Die Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr.3745) unterstützt.

SUMMARY

The ESR. spectrum of the phenalenyl radical has been reexamined under increased resolution. The proton coupling constants ($a_1 = 6,29$ and $a_2 = 1,805$ gauss) are in agreement with the values reported by BENNETT [3]. Two ^{13}C coupling constants have been determined ($a_{\text{C}1} = 9,66$ and $a_{\text{C}2} \approx a_{\text{C}10} = 7,84$ gauss) and their assignment has been discussed.

The radical concentration is shown to be strongly dependent on temperature, due to an equilibrium between phenalenyl and its diamagnetic dimer.

Laboratorium für Organische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. GERSON & E. HEILBRONNER, *Helv.* **49**, in Vorbereitung.
- [2] D. H. REID, *Quart. Rev.* **19**, 274 (1965).
- [3] P. B. SOGO, M. NAKAZAKI & M. CALVIN, *J. chem. Physics* **26**, 1343 (1957).
- [4] J. E. BENNETT, *Nature* **188**, 485 (1960); *Proc. chem. Soc.* **1961**, 144.
- [5] F. C. STEHLING & K. W. BARTZ, *J. chem. Physics* **34**, 1076 (1961).
- [6] V. BOEKELHEIDE & C. E. LARRABEE, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 1245 (1950).
- [7] G. E. PAKE, S. I. WEISSMANN & J. TOWNSEND, *Disc. Faraday Soc.* **19**, 147 (1955).
- [8] M. KARPLUS & G. K. FRAENKEL, *J. chem. Physics* **35**, 1312 (1961).
- [9] J. R. BOLTON & G. K. FRAENKEL, *J. chem. Physics* **40**, 3307 (1964).
- [10] A. D. McLACHLAN, *Molec. Physics* **1**, 233 (1958).
- [11] J. R. BOLTON, *Molec. Physics* **6**, 219 (1963).
- [12] J. H. FREED & G. K. FRAENKEL, *J. chem. Physics* **39**, 326 (1963).
- [13] E. DE BOER & E. L. MACKOR, *J. chem. Physics* **38**, 1450 (1963).
- [14] A. CARRINGTON & G. R. LUCKHURST, *Molec. Physics* **8**, 401 (1964); G. R. LUCKHURST, in Vorbereitung.
- [15] H. R. FALLE & G. R. & LUCKHURST, *Molec. Physics*, im Druck.