

218. Zerfall der Dimeren des Acenaphtylens als Folge der Alkalimetall-Reduktion

von F. Gerson und B. Weidmann

(24. VI. 66)

Ultraviolett-Bestrahlung der Lösungen von Acenaphtylen (I) in Benzol oder Ligroin führt zu einer Dimerisierung der Verbindung¹⁾, wobei je nach der Art des verwendeten Lösungsmittels *trans*- oder *cis*-Dinaphtylen-cyclobutan (*t*-II bzw. *c*-II) entsteht [1].

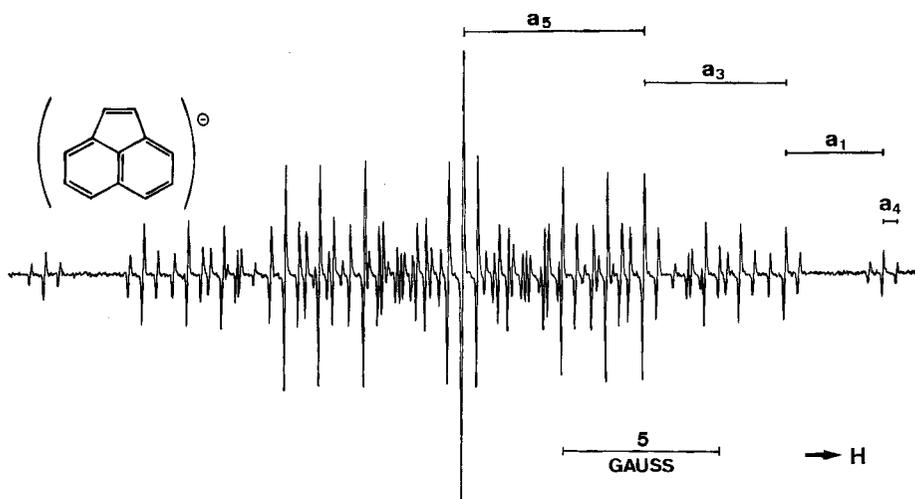
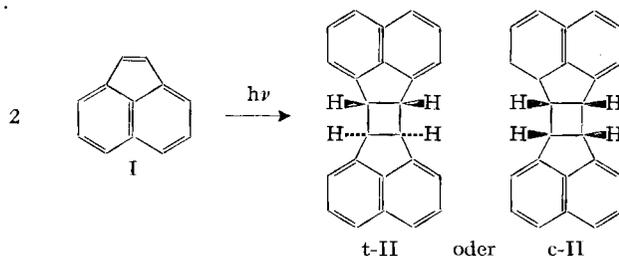


Fig. 1. ESR-Spektrum des Radikal-Anions I^{\ominus} des Acenaphtylens (erhalten ausgehend vom *trans*- oder *cis*-Dinaphtylen-cyclobutan)

Lösungsmittel: 1,2-Dimethoxyäthan; Gegenion: Na^{\oplus} ; Aufnahmetemperatur: -70°
 Kopplungskonstanten: $a_5 = 5,64 \pm 0,06$; $a_3 = 4,51 \pm 0,05$; $a_1 = 3,09 \pm 0,03$ und
 $a_4 = 0,45 \pm 0,01$ Gauss

¹⁾ Nach 100stündiger Bestrahlung mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe Typ Q 81 (QUARZ-LAMPENGESELLSCHAFT HANAU), die eine Leistung von 17 Watt besitzt, betragen die Ausbeuten ca. 10%.

ESR.-Spektren. Die isomeren Verbindungen *t*-II bzw. *c*-II wurden mit Natrium in 1,2-Dimethoxyäthan reduziert. Unmittelbar bei der Berührung der Lösungen mit der Metalloberfläche bildeten sich Radikal-Anionen, die in beiden Fällen zum gleichen ESR.-Spektrum Anlass gaben. Dieses Spektrum (s. Fig. 1) ist mit jenem identisch, welches man für das Radikal-Anion des Acenaphtylens (I) unter den gleichen Bedingungen beobachtet [2] [3].

Die Vermutung, dass die Dimeren *t*-II und *c*-II bei der Reduktion in die Radikal-Anionen des Monomeren I zerfallen, wurde durch die weiter unten beschriebenen Untersuchungen bestätigt.

Quantitative Bestimmung der Reduktionsprodukte. Die Natrium-Reduktion von I, *t*-II und *c*-II in 1,2-Dimethoxyäthan wurde mit grösseren Ansätzen sowohl an der zu reduzierenden Verbindung als auch an Alkalimetall wiederholt (pro Versuch 200 mg Kohlenwasserstoff I, *t*-II oder *c*-II gegenüber 1–2 mg für eine ESR.-Probe). Die Dauer des Kontaktes zwischen den Lösungen und der Metalloberfläche war in der ersten Versuchsreihe 30 Minuten, in der zweiten hingegen 24 Stunden.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden die Lösungen zur Zerstörung des Natriums mit einigen ml Äthanol versetzt und stark eingeeengt. Die Rückstände extrahierte man mit Äther und schüttelte mehrmals mit Wasser aus. Die Entfernung des Lösungsmittels führte zu den in der Tabelle angegebenen Produkten. Die Gesamtausbeute betrug 130–150 mg pro Versuch (65–85% der angesetzten Mengen).

Die leichter flüchtigen Anteile – Acenaphtylen (I) und Acenaphten (III) – wurden durch Sublimation (70°; 0,01 Torr) von den Dimeren *t*-II und *c*-II abgetrennt. Dabei blieben entweder *t*-II oder *c*-II in fast reiner Form zurück und liessen sich durch ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften identifizieren [1]. Die Zusammensetzung der schwer trennbaren Gemische von I und III wurde durch ihre Spektren im UV.- und im sichtbaren Bereich bestimmt.

Produkte der Natrium-Reduktion des Acenaphtylens (I) und der Dinaphtylen-cyclobutane t-II und c-II

Die angegebenen Werte sind die prozentualen Anteile am Gesamtprodukt (III = Acenaphten). *t* = Reduktionsdauer; vgl. Text.

Edukt	Produkte in Prozent							
	<i>t</i> = 30 Min.				<i>t</i> = 24 Std.			
	I	<i>t</i> -II	<i>c</i> -II	III	I	<i>t</i> -II	<i>c</i> -II	III
I	51	—	—	49	16	—	—	84
<i>t</i> -II	22	37	—	41	29	—	—	71
<i>c</i> -II	25	—	48	27	43	—	—	57

Den tabellierten Werten ist zu entnehmen, dass, ausgehend von den Dimeren *t*-II und *c*-II, das Monomere I als Reduktionsprodukt erhalten wird. Dieses Resultat steht mit dem ESR.-spektroskopischen Befund (siehe oben) in Einklang. Eine genügend lange Reduktionsdauer bewirkt ein völliges Verschwinden von *t*-II und *c*-II, wobei der Prozess für die *trans*-Verbindung *t*-II ein wenig rascher als für das *cis*-Isomere *c*-II zu verlaufen scheint.

Betrachtet man die Zusammensetzung der Produkte, so fällt der bedeutende Anteil an Acenaphten (III) auf, der mit der Verlängerung der Reduktionsdauer eindeutig zunimmt. In Übereinstimmung mit den polarographischen Messungen (siehe weiter unten) darf man annehmen, dass durch den Kontakt der Lösungen mit der Metall-

oberfläche neben dem Radikal-Anion I^\ominus auch das Dianion $I^{\ominus\ominus}$ entsteht. Bei Aufarbeitung der Reaktionsgemische wird I^\ominus zur neutralen Molekel I rückoxydiert, während sich $I^{\ominus\ominus}$ unter Aufnahme von zwei Protonen in III umwandelt.

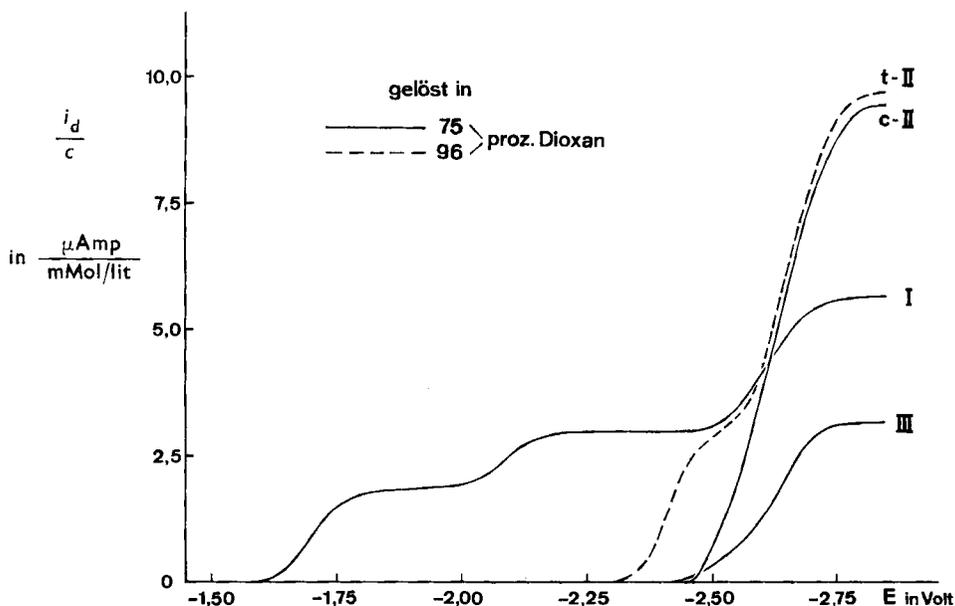


Fig. 2. Reduktions-Polarogramme des Acenaphtylens (I), des Acenaphtens (III) sowie des trans- und des cis-Dinaphtylen-cyclobutans (t-II bzw. c-II)

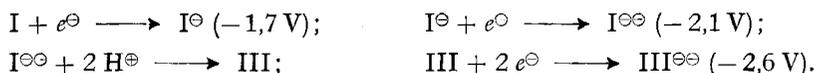
i_d = Diffusionsstrom (Null-Linie korrigiert)

c = Konzentration der Verbindung

E = Spannung bezogen auf gesättigte Kalomelektrode

Polarographische Messungen. Fig. 2 zeigt die Reduktions-Polarogramme der drei Kohlenwasserstoffe I, t-II und c-II, sowie der Vergleichsverbindung III. Für I, c-II und III konnten die Kurven in 75-proz. Dioxan aufgenommen werden; im Falle des schwerlöslichen t-II musste man dagegen 96-proz. Dioxan verwenden. Als Leitsalz diente Tetra-*n*-butylammonium-jodid in einer Konzentration von 0,1 Mol/Lit.

Das Polarogramm des Acenaphtylens (I) weist im Bereich zwischen 0 und -2,8 V (bezogen auf gesättigte Kalomelektrode) drei Reduktionsstufen auf, die der Aufnahme von insgesamt vier Elektronen entsprechen. Dabei sind die beiden ersten Stufen bei $E_{1/2} = -1,7$ und $-2,1$ V im wesentlichen einelektronisch, während die dritte Stufe bei $E_{1/2} = -2,6$ V zweielektronisch ist. Dies kann durch die bereits oben erwähnte Reaktionsfolge gedeutet werden, die sich wie folgt formulieren lässt:



Für das Acenaphten (III) selbst wird erwartungsgemäss nur eine einzige Zweielektronen-Stufe bei $E_{1/2} = -2,6$ V beobachtet (vgl. Fig. 2).

Im Falle der Dimeren t-II und c-II sollte die polarographische Stufe ebenfalls bei $E_{1/2} \approx -2,6$ V auftreten, da die Elektronenaffinität der beiden Kohlenwasserstoffe

derjenigen von III praktisch gleich sein dürfte. Ferner ist zu erwarten, dass sich an dieser Stufe zweimal vier, d. h. acht Elektronen beteiligen würden, falls eine Molekel *t*-II und *c*-II bei der Reduktion tatsächlich je zwei Monomere I liefern sollte.

Das Polarogramm von *c*-II bestätigt die obigen Voraussagen. Hingegen wird für das *trans*-Isomere *t*-II insofern ein abweichendes Verhalten beobachtet, als sein Polarogramm neben der Hauptstufe bei $E_{1/2} \approx -2,6$ V eine kleinere Vorstufe bei $-2,4$ V aufweist (vgl. Fig. 2). Dass ihr Auftreten nicht allein durch die Verwendung eines an Wasser ärmeren Lösungsmittels bedingt ist [5], zeigt die Tatsache, dass man für *c*-II auch dann keine Vorstufe dieser Art findet, wenn die Reduktion in 96-proz. anstatt 75-proz. Dioxan ausgeführt wird. Man muss deshalb annehmen, dass der Prozess für die beiden Dimeren *t*-II und *c*-II auf etwas unterschiedliche Art abläuft. Einen Hinweis in dieser Richtung stellt die auf der S. 1838 erwähnte Beobachtung dar, wonach *t*-II ein wenig rascher zu zerfallen scheint als *c*-II.

Bezüglich der Stufenhöhe, d. h. der Intensität i_d des Diffusionsstroms ist zu bemerken, dass sie nicht nur von der Anzahl der beteiligten Elektronen, sondern auch von mehreren anderen Faktoren abhängt. Unter diesen sind die Diffusionskonstante der zu reduzierenden Verbindung und einige messtechnische Grössen, wie die Tropfzeit des Quecksilbers, von Bedeutung [6]. In unserem Falle sollten sich – bei sonst gleichen experimentellen Gegebenheiten – vor allem die verschiedenen Diffusionskonstanten der Dimeren *t*-II oder *c*-II und des Monomeren I auf die Stromintensitäten auswirken. Dies dürfte der Hauptgrund dafür sein, dass die Stufenhöhen von *t*-II und *c*-II unter dem Erwartungswert (acht Elektronen) bleiben, wenn man einen solchen Wert auf die Höhen-summe der drei Einzelstufen von I (vier Elektronen) bezieht.

Diskussion. Aus den experimentellen Resultaten geht eindeutig hervor, dass die Natrium-Reduktion der Dimeren *t*-II und *c*-II zur Bildung von je zwei Radikal-Anionen I^\ominus des monomeren Acenaphtylens führt. Die verfügbaren Ergebnisse genügen jedoch nicht, um zwischen den beiden möglichen Reaktionswegen, A oder B, zu unterscheiden:



(II = *t*-II oder *c*-II).

Der beobachtete Zerfall der Dimeren *t*-II und *c*-II kann wie folgt erklärt werden:

Bei der Dimerisierungsreaktion, $2 I \rightarrow t\text{-II}$ oder $c\text{-II}$, geht die Energie zweier voraussichtlich weitgehend lokalisierter C=C-Doppelbindungen [7] verloren, während die Energie von vier C–C-Einfachbindungen eines Cyclobutan-Ringes gewonnen wird. Ausserdem werden je vier $Csp^2\text{--}Csp^2$ - und $Csp^2\text{--}H$ -Bindungen durch die gleiche Anzahl $Csp^3\text{--}Csp^3$ - bzw. $Csp^3\text{--}H$ -Bindungen ersetzt. Verwendet man für die Bindungsenthalpien die Werte (in kcal/Mol) [8] [9]



und schätzt man die Spannung im Cyclobutan-Ring auf $+27,4$ kcal/Mol [10], so ergibt sich als Enthalpieänderung ΔH der Dimerisierungsreaktion $2 I \rightarrow t\text{-II}$ oder $c\text{-II}$:

$$[4(-82,8) + 4(-85,5) + 4(-98,7)] + 27,4 \\ - [2(-143,1) + 4(-91,6) + 4(-98,7)] = +6,8 \text{ kcal/Mol.}$$

Um die gesuchte Änderung ΔG der freien Energie zu erhalten, muss noch der Entropie-Beitrag $-T \Delta S$ berücksichtigt werden. Für $T = 300^\circ$ und $\Delta S = -20$ bis -40 cal/(Mol.grad) [9] [11] beläuft sich dieser Beitrag auf $+6$ bis $+12$ kcal/Mol.

Eine einfache Energiebilanz macht somit wahrscheinlich, dass bereits ein neutrales Dimeres *t*-II oder *c*-II um 13 bis 19 kcal/Mol weniger stabil ist als zwei neutrale Monomere I.

Durch die Aufnahme von zusätzlichen π -Elektronen ändert sich eine solche Bilanz noch mehr zu Gunsten der Dimeren, da die tiefsten antibindenden MOs von *t*-II und *c*-II wesentlich höher liegen als das entsprechende MO von I. Die Differenz lässt sich aus den Halbstufenpotentialen $E_{1/2}$ von *t*-II oder *c*-II und I abschätzen und soll demnach 0,7 bis 0,9 eV oder 16 bis 21 kcal/Mol betragen.

Einen ähnlichen Wert liefern auch die HMO-Berechnungen, wenn man für die Dimeren *t*-II und *c*-II als Modell zwei 1,8-Dialkylnaphtaline verwendet. Während der Eigenwert des tiefsten antibindenden HMO's des Acenaphtylens $\alpha-0,285\beta$ beträgt, weist ein entsprechendes HMO des Naphtalins einen Wert von $\alpha-0,618\beta$ auf. Berücksichtigt man noch die Störung der substituierten Zentren 1 und 8, z. B. durch die Verwendung der COULOMB-Integrale $\alpha_1 = \alpha_8 = \alpha - 0,3\beta$ [12], so erhöht sich dieser Wert auf $\alpha-0,732\beta$. Die Energiedifferenz der tiefsten antibindenden HMOs des Acenaphtylens und des disubstituierten Naphtalins beläuft sich somit auf $0,447\beta$ und entspricht, je nach dem Äquivalent für die β -Einheit, 10 bis 25 kcal/Mol pro aufgenommenes π -Elektron [13].

Der Energiegewinn, welcher sich beim Übergang eines π -Elektrons aus dem tiefsten antibindenden MO von *t*-II oder *c*-II in ein solches MO von I ergibt, ist demzufolge beträchtlich. Er dürfte genügen, um die Stabilität der Radikal-Anionen *t*-II $^\ominus$ oder *c*-II $^\ominus$ relativ zu $I^\ominus + I$ soweit herabzusetzen, dass ein Zerfall der Dimeren auf dem

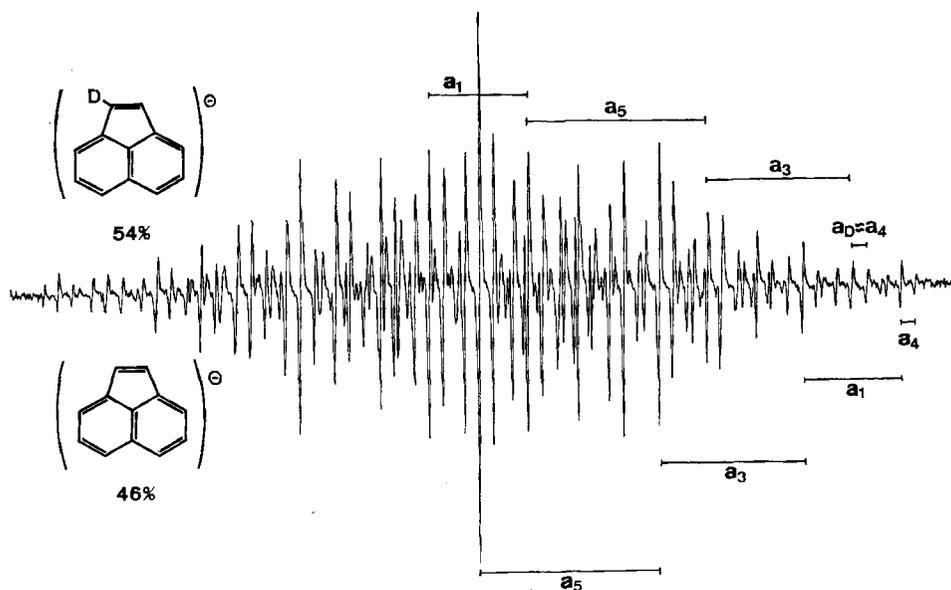


Fig. 3. ESR.-Spektrum des Radikal-Anions IV^\ominus des 1-Deuteroacenaphtylens (mit einem Anteil von 46% an Radikal-Anion I^\ominus der undeutერიerten Verbindung)

Aufnahmebedingungen und Kopplungskonstanten a_5 , a_3 , a_1 und a_4 wie für das Spektrum in Fig. 1; $a_{D1} = 0,47 \pm 0,02$ Gauss

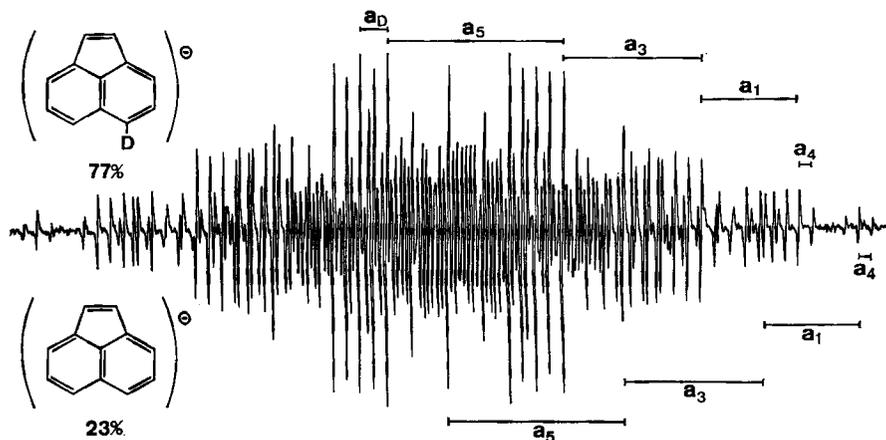


Fig. 4. ESR.-Spektrum des Radikal-Anions V^\ominus des 5-Deuteroacenaphtylens (mit einem Anteil von 23% an Radikal-Anion I^\ominus der undeutერიerten Verbindung)

Aufnahmebedingungen und Kopplungskonstanten a_5 , a_3 , a_1 und a_4 wie für das Spektrum in Fig. 1;
 $a_{D5} = 0,88 \pm 0,02$ Gauss

Diese Figuren zeigen die ESR.-Spektren von IV^\ominus und V^\ominus , welche jenen von I^\ominus überlagert sind, und deren Hyperfeinstruktur völlig der Erwartung entspricht. Die experimentell gefundenen Kopplungskonstanten der Deuteronen betragen

$$a_{D1} = 0,47 \pm 0,02 \text{ Gauss} \quad (IV^\ominus; \text{Fig. 3}) \text{ und}$$

$$a_{D5} = 0,88 \pm 0,02 \text{ Gauss} \quad (V^\ominus; \text{Fig. 4})$$

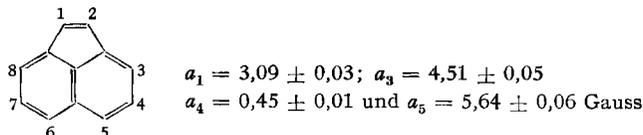
und unterscheiden sich nicht signifikant von den folgenden zu erwartenden Werten

$$(5,64 \pm 0,06) \cdot 0,1535 = 0,866 \pm 0,01 \text{ Gauss bzw.}$$

$$(3,09 \pm 0,03) \cdot 0,1535 = 0,474 \pm 0,005 \text{ Gauss.}$$

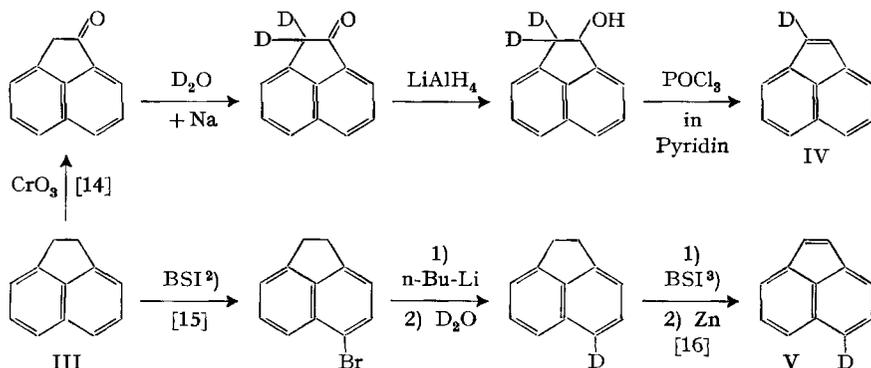
Reaktionswege A möglich wird. Im Falle B würde der Zerfall von $t-II^{\ominus\ominus}$ oder $c-II^{\ominus\ominus}$ in $2 I^\ominus$ noch dadurch erleichtert sein, dass der Energiegewinn infolge der simultanen Einlagerung von zwei π -Elektronen doppelt so hoch wäre, und dass eine Abstossung zwischen den beiden negativ geladenen Molekelhälften von $t-II^{\ominus\ominus}$ oder $c-II^{\ominus\ominus}$ auftreten müsste.

Anhang. - Die bisherige Zuordnung der vier Kopplungskonstanten zu den vier Paaren äquivalenter Protonen im Radikal-Anion I^\ominus des Acenaphtylens stützte sich ausschliesslich auf berechnete Näherungswerte für die π -Spinpopulationen [3]. Diese Zuordnung



wurde jetzt für zwei Kopplungskonstanten, a_1 und a_5 , durch die Aufnahme von ESR.-Spektren der Radikal-Anionen entsprechender Monodeuteroderivate bestätigt.

Über die Darstellung des 1- und des 5-Deuteroacenaphtylens (IV bzw. V), ausgehend von Acenaphthen (III), gibt das folgende Reaktionsschema Auskunft:



In beiden Fällen wurden neben den monodeutierten Derivaten IV und V erhebliche Mengen nichtdeutertes Acenaphthylen (I) erhalten. Die prozentualen Anteile von I und IV bzw. von I und V, welche man aus den Massenspektren der beiden Deuterierungsprodukte ermittelt hat⁴⁾, sind in Fig. 3 und 4 unter den entsprechenden Formeln angegeben.

Innerhalb der Grenzen der erzielten Auflösung sind a_{D1} und a_{D5} mit der Konstanten $a_4 = 0,45 \pm 0,01$ Gauss zweier äquivalenter Protonen durch die Beziehungen

$$a_{D1} \approx a_4 \quad \text{und} \quad a_{D5} \approx 2a_4$$

verknüpft.

Wir danken den Herren H.-R. BLATTMANN und O. ERMER für die Aufnahme und die Deutung der Polarogramme.

Die vorliegende Arbeit wurde vom SCHWEIZ. NATIONALFONDS (Projekt Nr. 3745) unterstützt.

SUMMARY

Trans- and *cis*-dinaphthylene-cyclobutane formed by photodimerisation of acenaphthylene are shown to produce the radical anions of the monomer on sodium reduction. This is explained in terms of the large energy difference between the lowest antibonding MOs of the dimers and of the monomer.

The assignment of 1,2- and 5,6-proton coupling constants in acenaphthylene radical anion has been confirmed by the ESR. study of its 1- and 5-deutero derivatives.

Organisch-chemisches Laboratorium
Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. DZIEWONSKI & R. RAPALSKI, Ber. deutsch. chem. Ges. 45, 2491 (1912); K. DZIEWONSKI & C. PASCHALSKI, *ibid.* 46, 1986 (1913); J. D. DUNITZ & L. WEISSMAN, Acta cryst. 2, 62 (1949).
- [2] F. GERSON, unveröffentlichte Versuche.
- [3] M. IWAIZUMI & T. ISOBE, Bull. chem. Soc. Japan 37, 1651 (1964).
- [4] H.-R. BLATTMANN & O. ERMER, unveröffentlichte Versuche; O. ERMER, Diplomarbeit ETH, 1965.
- [5] G. J. HOIJTINK, J. VAN SCHOOTEN, E. DE BOER & W. IJ. AALSBERGERSBERG, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 73, 355 (1954).
- [6] D. ILKOLVICS, Coll. Trav. chim. Tchécoslov. 6, 498 (1934).
- [7] E. HEILBRONNER, J. MICHL, J. P. WEBER & R. ZAHRADNIK, Theoret. chim. Acta, im Druck.

²⁾ Bromsuccinimid in N,N-Dimethylformamid [15].

³⁾ Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff mit Zugabe von Benzoylperoxyd [16].

⁴⁾ Das Massenspektrum verdanken wir Dr. J. SEIBL.

- [8] J. E. BLOOR & S. GARTSIDE, *Nature* 184, 1313 (1959).
 [9] C. T. MORTIMER, «Reaction Heats and Bond Strengths», Pergamon Press, London 1962.
 [10] S. KAARSEMAKER & J. COOPS, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 71, 261 (1952).
 [11] A. A. FROST & R. G. PEARSON, «Kinetics and Mechanism», J. Wiley & Sons, Inc., New York 1953.
 [12] F. GERSON, B. WEIDMANN & E. HEILBRONNER, *Helv.* 47, 1951 (1964).
 [13] A. STREITWIESER JR., «Molecular Orbital Theory for Organic Chemists», J. Wiley & Sons, Inc., New York 1961.
 [14] T. URBANSKI & M. WOLFF, *Roczniki Chemii* 39, 1447 (1965).
 [15] S. D. ROSS, M. FINKELSTEIN & R. C. PETERSEN, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 4327 (1958).
 [16] A. G. ANDERSON JR. & R. G. ANDERSON, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 6610 (1955).

219. Nigrescigenin, Identifizierung mit Sarmentosigenin A¹⁾

Glykoside und Aglykone, 281. Mitteilung²⁾

von R. Brandt, H. Kaufmann und T. Reichstein

(25. VI. 66)

1. *Frühere Versuche.* Nigrescigenin wurde nur einmal von SCHENKER [2] aus dem Holz von *Parquetina nigrescens* (AFZEL.) BULLOCK [3] (= *Periploca nigrescens* AFZEL.), einer polymorphen, im tropischen Westafrika weit verbreiteten Liane (*Asclepiadaceae*) isoliert. Es kommt darin mit D-Glucose verknüpft in Form hochpolarer Glucoside vor, die nicht in reinem Zustand isoliert wurden, die aber durch fermentativen Abbau mit Strophanthobiase das gut kristallisierende Aglykon lieferten. Es zeigte die Summenformel C₂₃H₃₂O₇. Auf Grund des Absorptionsspektrums und der relativ starken digitalisartigen Wirkung lag ein Cardenolid vor. Es liess sich durch ein krist. Di-O-acetylderivat C₂₇H₃₆O₉ charakterisieren. Zwei spätere Versuche [4]³⁾, aus getrockneter Droge ähnlicher aber nicht identischer Provenienz etwas grössere Mengen von Nigrescigenin zu bereiten, um die Struktur abklären zu können, führten nicht zum Ziel. Beide Drogenmuster enthielten reichliche Mengen von Strophanthidin- und anderen Cardenolid-Glykosiden, lieferten aber kein Nigrescigenin. Es handelt sich vermutlich um «chemische Rassen», die sich morphologisch nicht eindeutig differenzieren lassen³⁾. Ähnliche Verhältnisse sind auch bei anderen cardenolidführenden Pflanzen, z.B. bei *Strophantus sarmentosus* [5] sowie bei *Acokanthera schimperi* [6] vorgefunden worden.

2. *Strukturabklärung durch Identifizierung mit Sarmentosigenin A.* Es wurde daher versucht, die Struktur mit Hilfe des alten noch von SCHENKER isolierten Materials abzuklären. Überraschenderweise ergab sich dabei, dass Nigrescigenin mit Sarmentosigenin

¹⁾ Auszug aus Dissertation R. BRANDT, Basel 1966.

²⁾ 280. Mitteilung: R. BRANDT *et al.* [1].

³⁾ Das von SCHENKER *et al.* [2] untersuchte Material stammte aus Congo Oubangui, beim Dorf Bogona (Strasse Gemena-Karawa), das von BERTHOLD *et al.* [4] untersuchte Material aus dem Djumawald, früherer Congo belge, und das Material von SCHAUB (nicht publiziert) von Ibadan, Nigeria. In allen drei Fällen war zugehöriges gutes Herbarmaterial vorhanden, das bei [2] und [4] von den Herren BULLOCK, MILNE-REDHEAD und MEIKLE, Royal Botanical Gardens in Kew, kontrolliert und als *Parquetina nigrescens* identifiziert wurde.