

LITERATURVERZEICHNIS

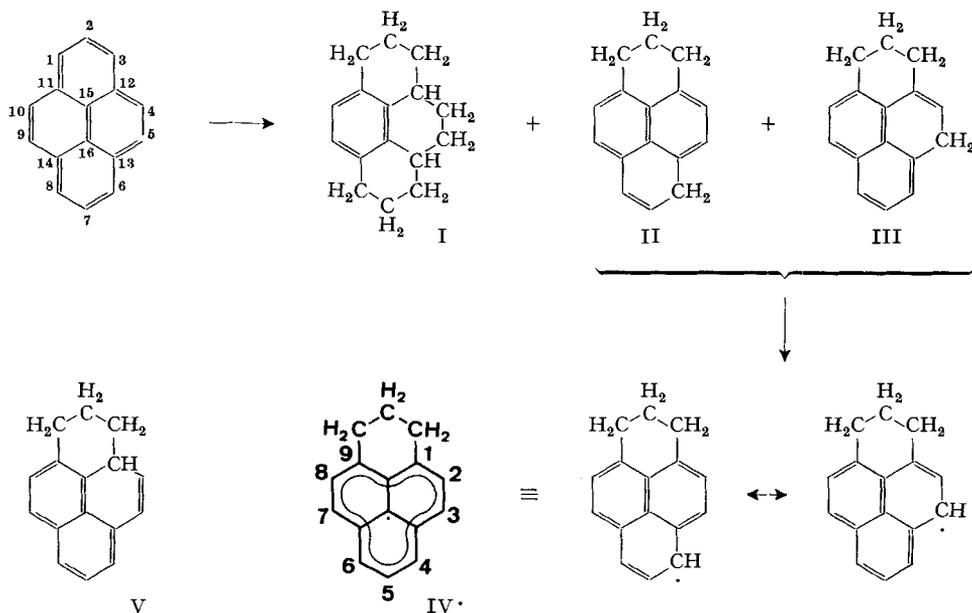
- [1] M. HESSE, *Helv. 50*, 42 (1967).
 [2] M. HESSE, W. VETTER & H. SCHMID, *Helv. 48*, 674 (1965).
 [3] A. F. WAGNER & F. FOLKERS, «*Vitamins and Coenzymes*», Interscience Publishers, New York 1964.
 [4] H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI & D. H. WILLIAMS, «*Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds*», Holden-Day, Inc., San Francisco 1964.
 [5] K. BIEMANN, «*Mass Spectrometry*», McGraw-Hill, New York 1962.

81. Das ESR.-Spektrum der 1,2,3-Trihydropyrenyls¹⁾

von F. Gerson²⁾, E. Heilbronner²⁾, H. A. Reddoch³⁾, D. H. Paskovich⁴⁾
 und N. C. Das⁴⁾

(10. II. 67)

Bei der Reduktion des Pyrens [1] [2] wurden die beiden isomeren Tetrahydroderivate II und III erhalten, die durch Luftoxydation ein stabiles, neutrales Radikal, das 1,2,3-Trihydropyrenyl (\equiv 1,9-Trimethylenphenalenyl; IV') liefern.

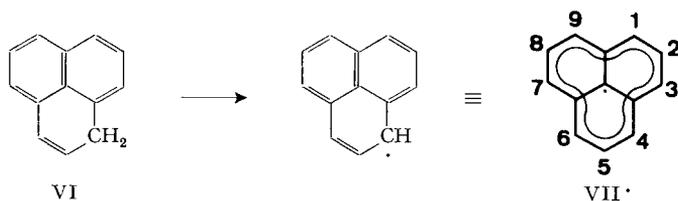


¹⁾ Vorgetragen an der Konferenz «*Chemical Aspects of Electron Spin Resonance*» in Cardiff, Wales, Juli 1966.

²⁾ Laboratorium für Organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

³⁾ Division of Pure Chemistry, National Research Council, Ottawa 2, Canada.

⁴⁾ Department of Chemistry, University of Ottawa, Ottawa 2, Canada.



Experimentelles. – *Reduktionsmethode 1.* Pyren («pure grade, K and K laboratories») wurde durch dreimaliges Zonenschmelzen gereinigt. Die Reduktion des Pyrens erfolgte mit Natrium und Alkohol in flüssigem Ammoniak [3] in enger Anlehnung an die Vorschrift, nach welcher NEUNHOEFFER, WOGGON & DÄHNE [4] Dihydroderivate des Pyrens darzustellen versuchten. Um Sauerstoff auszuschliessen, wurde die Reaktion unter Stickstoffatmosphäre oder im Vakuum ausgeführt. Das gelbliche Reduktionsprodukt vom Smp. 50–58° analysierte man gas-chromatographisch⁵⁾. Es bestand aus vier Fraktionen, von denen zwei (A und D) durch Chromatographie an Aluminiumoxid abgetrennt werden konnten. Hingegen war es nicht möglich, die beiden restlichen Fraktionen (B und C) auf diesem Wege in ihre Komponenten zu zerlegen.

Fraktion A (8,1%) ist 1,2,3,4,5,6,7,8,12,13-Decahydropyren (I) [2] [5]. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 34°. – UV.-Spektrum⁶⁾ (in Cyclohexan): 222 nm ($\epsilon = 14000$) und 270 nm ($\epsilon = 350$). – Protonenresonanzspektrum⁶⁾ (in CDCl_3): 1,3; 1,8 und 2,67 ppm (Multiplett; 18 H); sowie 6,7 ppm (Singlett; 2 H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}$ Ber. C 90,51 H 9,49% Mol.-Gew. 212 Gef. C 90,37% H 9,59%⁶⁾ Mol.-Gew. 212⁷⁾

Das zuerst farblose Gemisch der Fraktionen B und C, welches sich an der Luft rasch färbte, schmolz bei 55–56° und wies die folgenden spektroskopischen Daten auf: UV.-Spektrum (in Cyclohexan): 204 (16500); 218 (16000); 241 (33000); 275 (1500); 324 (9700); 327 (9650); 337 (9000); 341,5 (8250) und 357 (7400) nm (ϵ). – Protonenresonanzspektrum (in CS_2): 1,85; 2,35 und 2,80 ppm (drei komplexe Multiplette; 6 H); 3,82 ppm (breites Singlett; 2 H); 5,65 ppm (Multiplett; 1 H); 6,48 und 6,80 ppm (zwei Triplette; 0,7 H); sowie ca. 7,00 ppm (mehrere Signale; 4,3 H). – Mol.-Gew. 206⁷⁾.

Sowohl die obigen Daten, als auch die chemischen Eigenschaften [2] des Gemisches von B und C sind mit der Annahme vereinbar, dass es aus den beiden Isomeren 1,2,3,6- und 1,2,3,5-Tetrahydropyren (II bzw. III) [6] besteht. In dieser Hinsicht ist das Protonenresonanzspektrum besonders aufschlussreich. Die oberhalb 3,5 ppm beobachteten Signale finden ihre Analoga im Spektrum des Phenalens (VI; CS_2 -Lösung): 3,84 ppm (Singlett; 2 H); 5,82 ppm (Multiplett; 1 H); 6,13 und 6,49 (zwei Triplette; 1 H), sowie ca. 7,00 ppm (mehrere Signale; 6 H). – Das Protonenresonanzspektrum spricht auch dagegen, dass 1,2,3,12-Tetrahydropyren (V) in grösseren Mengen (mehr als 5%) im Gemisch von B und C vorhanden ist⁸⁾.

⁵⁾ Die Smp. wurden mit einem LEITZ-WETZLAR-Mikroskop bestimmt, und sind nicht korrigiert. Für die gas-chromatographischen Untersuchungen (220°; 0,2-proz. Apiezon-L auf 60/80 Glas-kugeln) fand ein BECKMAN-GC-2-Instrument Verwendung.

⁶⁾ Zur Aufnahme der UV.-Spektren diente ein PERKIN-ELMER-202-Gerät. Die Protonenresonanzspektren erhielt man mittels eines VARIAN-4302-60-MHz-Instrumentes, wobei man Tetramethylsilan (TMS) als Referenz verwendete. Die angegebenen Werte in ppm sind die chemischen Verschiebungen relativ zum TMS-Signal (δ -Werte). MIDWEST MICROLAB. INC. (USA) und Dr. A. B. BERNHARDT (Deutschland) führten die Mikroanalysen aus.

⁷⁾ Aus Massenspektrum. Die Massenspektren wurden mit einem HITACHI-PERKIN-ELMER-RMU-6D-2-Gerät vermessen.

⁸⁾ Dies lässt sich am besten aus den beiden folgenden Tatsachen ersehen: a) Die relative Intensität des Signals bei 3,82 ppm im Spektrum des Gemisches von B und C beträgt $2,0 \pm 0,1$. Dieses Signal wird den beiden Protonen der Methylengruppe in der Stellung 6 oder 5 von II bzw. III zugeordnet. Eine entsprechende Gruppe ist auch im Phenalen (VI) enthalten (Signal bei 3,84 ppm), fehlt jedoch in V. – b) Es wird im Spektrum des Gemisches kein Signal beobachtet, das einem tertiären Proton der Methingruppe in V zuzuordnen wäre. Ein solches Signal müsste bei ca. 3,6 ppm auftreten [2].

Das aus der Integration der Protonenresonanzsignale ermittelte Mengenverhältnis 2:1 von II zu III entspricht dem gas-chromatographisch bestimmten Verhältnis der Fraktion B und C, so dass II mit B und III mit C identifiziert werden kann.

Fraktion D (3%) ist unverändertes *Pyren*. Entgegen den Angaben in [4] wurden keine Dihydroderivate gefunden.

Modifiziert man die Vorschrift [4], indem für ein Äquivalent *Pyren* statt vier Äquivalenten Natrium nur deren zwei zusetzt, so erhält man nur 2% Decahydropyren (I), 44% Gemisch der Isomeren II und III im Mengenverhältnis 2:1, sowie 54% unverändertes *Pyren*.

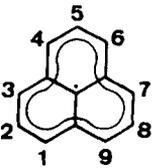
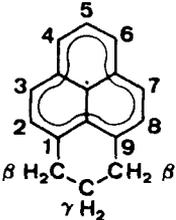
Reduktionsmethode 2. Ausser nach dem Verfahren von BIRCH [3] wurde das *Pyren* auch nach BROOKS, DURIC & SILVERMANN [7] reduziert. Diese Methode, in welcher acht Äquivalente Lithium in Äthylendiamin als Reduktionsmittel dienen, lieferte ausschliesslich die beiden isomeren Tetrahydroderivate II und III im Mengenverhältnis 2:1. Weder Decahydropyren (I) noch unverändertes *Pyren* konnten nachgewiesen werden.

Radikal-Bildung. Wie bereits erwähnt, wird das Gemisch der Tetrahydropyrene II und III gelb, wenn es in fester Phase oder in Lösung der Einwirkung von Luftsauerstoff ausgesetzt wird. Die Isomeren II und III sind Alkylderivate des Phenalens (VI) und verhalten sich wie die unsubstituierte Verbindung, welche durch Luftoxydation ein Wasserstoffatom der Methylengruppe verliert und in das gelbe Phenalenyl-Radikal (VII') übergeht [8] [9]. Im Falle von II und III entsteht aus den beiden Isomeren das zu erwartende Radikal IV', das 1,2,3-Trihydropyrenyl (\equiv 1,9-Trimethylenphenalenyl). Dies konnte durch ESR.-Spektroskopie gezeigt werden.

*ESR.-Aufnahmen bei Zimmertemperatur*⁹⁾. Die gelbfarbenen Lösungen des partiell oxydierten Gemisches von II und III geben zu einem intensiven ESR.-Signal Anlass. Sein *g*-Faktor beträgt in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung $2,002671 \pm 0,000006$ und ist somit innerhalb der Fehlergrenzen gleich dem entsprechenden Wert des unsubstituierten Phenalenyls (vgl. Tab. 1 und Ref. [10]).

Tabelle 1. Vergleich der ESR.-Daten des Phenalenyls und seines 1,9-Trimethylderivats

Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff. Messungen bei Zimmertemperatur.

		
<i>g</i> -Wert:	$2,002678 \pm 0,000006^a)$	$2,002671 \pm 0,000006$
Kopplungskonstanten der Protonen in Gauss:	$a_{1,3,4,6,7,9} = 6,304 \pm 0,003^a)$	$a_{9,4} \approx a_{6,7} = 6,089 \pm 0,003$
	$a_{2,5,8} = 1,820 \pm 0,003^a)$	$a_{2,8} \approx a_5 = 1,754 \pm 0,003$
		$a_{\beta-CH_2}^a + a_{\beta-CH_3}^a = 14,75 \pm 0,01$
		$a_{\gamma-CH_3} = 0,454 \pm 0,003$

^{a)} Diese neu gemessenen Werte für Phenalenyl stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den früheren Angaben überein [9] [10].

Die Hyperfeinstruktur dieses Signals ist mit der Formulierung IV' völlig im Einklang. Sie besteht bei Zimmertemperatur aus drei sich überlappenden äquidi-

⁹⁾ Die ESR.-Spektren wurden mittels eines VARIAN-4502-Gerätes aufgenommen. Alle Proben waren sorgfältig entgast und im Vakuum abgeschmolzen. Einzig im Falle des 1-Bromnaphthalins als Lösungsmittel füllte man nach dem Entgasen das Proberöhrchen mit Stickstoff und schmolz es bei Atmosphärendruck ab.

stanten Liniengruppen mit einem Abstand von ca. 15 Gauss und den relativen Intensitäten 1 : 4 : 1. Jede Gruppe enthält 60 Hyperfeinkomponenten, die durch die Wechselwirkung mit drei Sätzen von vier, drei und zwei äquivalenten Protonen bedingt sind. Die zugehörigen Kopplungskonstanten betragen für Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel 6,089 (4H); 1,754 (3H) und 0,454 Gauss (2H). Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist, sind die zwei erstgenannten Werte denjenigen sehr ähnlich, welche für die beiden Sätze von sechs und drei äquivalenten Protonen des Phenalenyls gemessen wurden [9] [10] [11]. Ungeachtet der Tatsache, dass die Alkylsubstituenten an den Zentren 1 und 9 die D_{3h} -Symmetrie des Phenalenyls reduzieren, ordnen wir in Analogie zum Phenalenyl die betreffenden Kopplungskonstanten den Ringprotonen an den entsprechenden Zentren 3, 4, 6 und 7, bzw. 2, 5 und 8 zu.

$$a_{3,7} \approx a_{4,6} = 6,089 \quad \text{und} \quad a_{2,8} \approx a_5 = 1,754 \text{ Gauss.}$$

Die kleinste Kopplungskonstante ist zweifellos den zwei γ -Protonen zuzuschreiben, welche sich in der zentralen Methylengruppe befinden und somit vom π -Elektronensystem durch zwei sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome getrennt sind.

$$a_{\gamma\text{-CH}_2} = 0,454 \text{ Gauss.}$$

Für die Gliederung des Spektrums in die drei Liniengruppen mit dem merkwürdigen Intensitätsverhältnis 1 : 4 : 1 müssen die restlichen magnetischen Kerne verantwortlich sein, d. h. die vier β -Protonen, welche den beiden Methylengruppen an den Zentren 1 und 9 angehören. Dieses ungewöhnliche Aufspaltungsschema ist dann zu erwarten, wenn die vier β -Protonen paarweise ihre axialen und äquatorialen Stellungen mit einer Frequenz

$$1/\tau \approx \gamma (a_{\beta\text{-CH}_2}^a - a_{\beta\text{-CH}_2}^e)$$

austauschen. τ ist die Lebensdauer einer der beiden gleichwertigen Konformationen, in denen je zwei der β -Protonen eine axiale (a) und eine äquatoriale (e) Lage einnehmen. $a_{\beta\text{-CH}_2}^a$ und $a_{\beta\text{-CH}_2}^e$ sind die entsprechenden Kopplungskonstanten während γ den gyromagnetischen Quotienten bezeichnet, der für organische Radikale ca. 2,8 MHz/Gauss beträgt.

Die anomale Hyperfeinstruktur kommt dadurch zustande, dass als Folge des Konformationswechsels gewisse Komponenten stark verbreitert werden und sich der Beobachtung entziehen. Es lässt sich leicht zeigen [12], dass für zwei axiale und zwei äquatoriale Protonen nur drei Komponenten der relativen Intensität 1 : 4 : 1 von der Verbreiterung nicht betroffen werden. Ihr Abstand kann entweder gleich der Summe oder der Differenz von $a_{\beta\text{-CH}_2}^a$ und $a_{\beta\text{-CH}_2}^e$ sein, je nachdem diese Kopplungskonstanten gleiches oder entgegengesetztes Vorzeichen besitzen. Aus der Theorie [13] leitet man die Aussage ab, dass die beiden β -Protonen einer Methylengruppe Kopplungskonstanten gleichen Vorzeichens aufweisen und dass deshalb im vorliegenden Falle die Summe ($a_{\beta\text{-CH}_2}^a + a_{\beta\text{-CH}_2}^e$) beobachtet wird.

Die Annahme, dass auch die anomale Hyperfeinstruktur von IV' auf einen Konformationswechsel zurückzuführen ist, wird durch die Ergebnisse gestützt, welche DE BOER & PRAAT [14] sowie IWAIZUMI & ISOBE [15] für die strukturell verwandten Radikal-Ionen des 1,2,3,6,7,8-Hexahydropyrens erhalten haben. Die endgültige Bestätigung dieser Annahme liefern die ESR.-Untersuchungen von IV bei tiefen und bei hohen Temperaturen.

ESR.-Aufnahmen bei verschiedenen Temperaturen⁹⁾. Das ESR.-Spektrum in Fig. 1, welches anhand einer Lösung in 1,2-Dimethoxyäthan bei +20° aufgenommen wurde, ist bis auf geringe Unterschiede in den Kopplungskonstanten mit jenem identisch, das mit Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel bei Zimmertemperatur erhalten worden war. Insbesondere tritt auch hier die anomale Hyperfeinstruktur auf, welche von den vier β -Protonen herrührt. Beim Abkühlen der 1,2-Dimethoxyäthan-Lösung werden jedoch neue Hyperfeinkomponenten beobachtet, und unterhalb -20° erhält man ein ESR.-Spektrum, welches zwei Paare von β -Protonen mit jeweils verschiedenen Kopplungskonstanten fordert. Ein solches Spektrum ist für -70° in unteren Teil der Fig. 1 abgebildet. In Übereinstimmung mit den Aussagen der Theorie [13] und den Resultaten von anderen ESR.-Untersuchungen [16] wird die grössere der beiden Kopplungskonstanten dem Paar äquivalenter β -Protonen in axialer Lage und die kleinere dem Paar in äquatorialer Lage zugeordnet:

$$a_{\beta, \text{CH}_2}^a = 11,97 \quad \text{und} \quad a_{\beta, \text{CH}_2}^e = 2,99 \text{ Gauss.}$$

Die Summe ($a_{\beta, \text{CH}_2}^a + a_{\beta, \text{CH}_2}^e$) ist – von einer kleinen temperaturbedingten Abweichung abgesehen – gleich dem Abstand der drei Liniengruppen in dem bei +20° aufgenommenen Spektrum. Die beiden Kopplungskonstanten haben somit das gleiche Vorzeichen, wie dies von der Theorie verlangt wird.

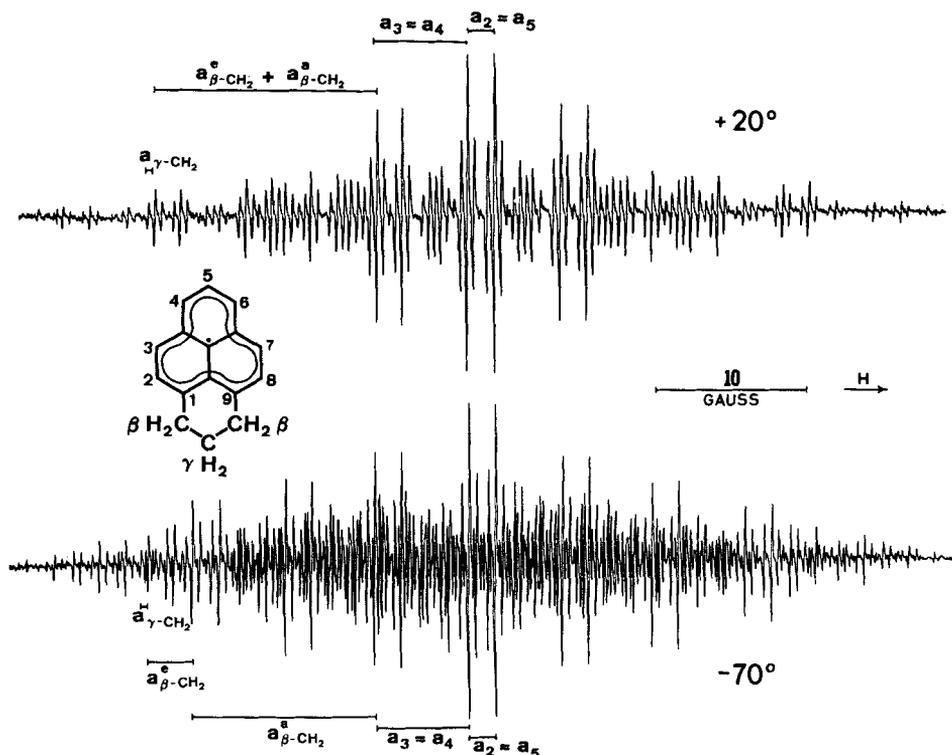


Fig. 1. ESR.-Spektren des 1,2,3-Trihydroxyphenyls (1,9-Trimethylenphenalenyls; IV') in 1,2-Dimethoxyäthan-Lösung bei +20 und -70°C

Die Änderung des ESR.-Spektrums, die man mit sinkender Temperatur beobachtet, kann nur dadurch erklärt werden, dass der Konformationswechsel nun mit einer wesentlich tieferen Frequenz als $\gamma(a_{\beta\text{-CH}_2}^a - a_{\beta\text{-CH}_2}^e)$ erfolgt. Setzt man für $a_{\beta\text{-CH}_2}^a$ und $a_{\beta\text{-CH}_2}^e$ die bei -70° gemessenen Werte ein, so ergibt sich ein Wert von $2,5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ für diese kritische Frequenz. Die entsprechende Lebensdauer τ einer Konformation beträgt $4 \cdot 10^{-8} \text{ s}$.

Eine Steigerung der Austauschfrequenz über den kritischen Wert lässt sich durch eine Erhöhung der Temperatur erreichen. Es ist dann zu erwarten, dass alle vier β -Protonen als Folge eines sehr raschen Konformationswechsels magnetisch äquivalent werden.

Fig. 2 zeigt die ESR.-Aufnahmen, die anhand einer Lösung von IV' in 1-Bromnaphthalin bei $+20$ und $+300^\circ$ erhalten wurden. Die Aufnahme bei Zimmertemperatur ($+20^\circ$) unterscheidet sich nur geringfügig vom entsprechenden Spektrum in der Fig. 1. Eine Erwärmung der 1-Bromnaphthalin-Lösung auf ca. $+180^\circ$ bewirkt noch keine wesentliche Änderung der anomalen Hyperfeinstruktur des Spektrums. Erst bei Temperaturen über $+200^\circ$ wird diese Hyperfeinstruktur allmählich durch ein Aufspaltungsschema ersetzt, das für vier äquivalente β -Protonen charakteristisch ist. Die Kopplungskonstante dieser Protonen,

$$\bar{a}_{\beta\text{-CH}_2} = 7,19 = (1/2) 14,38 \text{ Gauss},$$

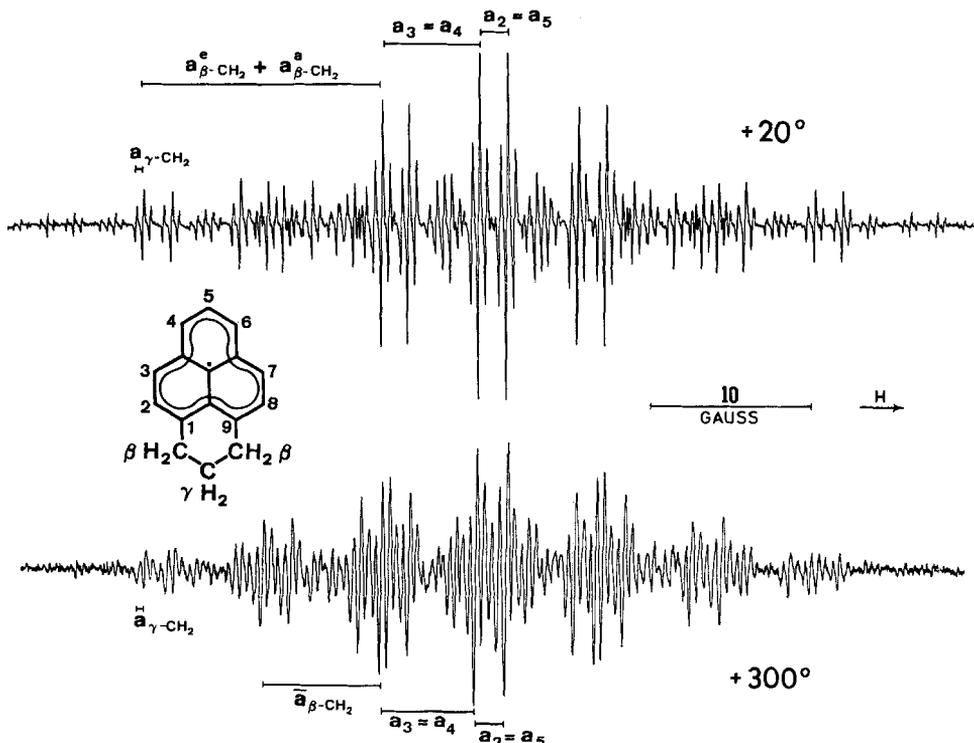


Fig. 2. ESR.-Spektren des 1,9-Trihydroxyphenyls (1,9-Trimethylenphenalenyls; IV') in 1-Bromnaphthalin-Lösung bei $+20$ und $+300^\circ\text{C}$

welche sich aus dem bei +300° aufgenommenen Spektrum ergibt, soll einen Mittelwert von $a_{\beta\text{-CH}_2}^a$ und $a_{\beta\text{-CH}_2}^e$ darstellen. In der Tat erfüllt $\bar{a}_{\beta\text{-CH}_2}$ diese Forderung, wenn man von der Abweichung absieht, welche durch die beträchtliche Differenz in der Aufnahmetemperatur bedingt ist. Der Einfluss der Temperatur auf die einzelnen Kopplungskonstanten lässt sich aus der Tab. 2 ersehen, in welcher die ESR.-Daten für die 1,2-Dimethoxyäthan- und 1-Bromnaphthalin-Lösungen zusammengestellt sind. Ausserdem kann anhand dieser Daten und derjenigen der Tab. 1 der Einfluss des Lösungsmittels verfolgt werden [17].

Tabelle 2. *Kopplungskonstanten der Protonen im 1,2,3-Trihydroxyphenyl (1,9-Trimethylenphenalenyl; IV') bei verschiedenen Temperaturen*
Werte in Gauss. Genauigkeit: $\pm 1\%$.

Lösungsmittel	1,2-Dimethoxyäthan		1-Bromnaphthalin	
	-70°C	+20°C	+20°C	+300°C
$a_{3,7} \approx a_{4,6}$	6,14	6,12	5,99	5,90
$a_{2,8} \approx a_5$	1,74	1,73	1,72	1,72
$a_{\beta\text{-CH}_2}^a$	11,97	—	—	—
$a_{\beta\text{-CH}_2}^e$	2,99	—	—	—
$\bar{a}_{\beta\text{-CH}_2}^a + \bar{a}_{\beta\text{-CH}_2}^e$	14,96	14,86	14,60	14,38
$\bar{a}_{\beta\text{-CH}_2}$	—	—	—	7,19
$a_{\gamma\text{-CH}_2}$	0,47	0,45	0,44	0,43

Aus der Temperaturabhängigkeit des ESR.-Spektrums ist es im Prinzip möglich, die Höhe der Energiebarriere zwischen den beiden gleichwertigen Konformationen zu bestimmen. Eine detaillierte Berechnung dieser Art, welche auf den Änderungen der Linienform in Funktion der Aufnahmetemperatur beruht, ist jedoch in unserem Falle angesichts der Kompliziertheit des Spektrums recht schwierig. Dagegen lässt sich eine grobe Schätzung für die Höhe der Energiebarriere vornehmen, wenn man in die Formel

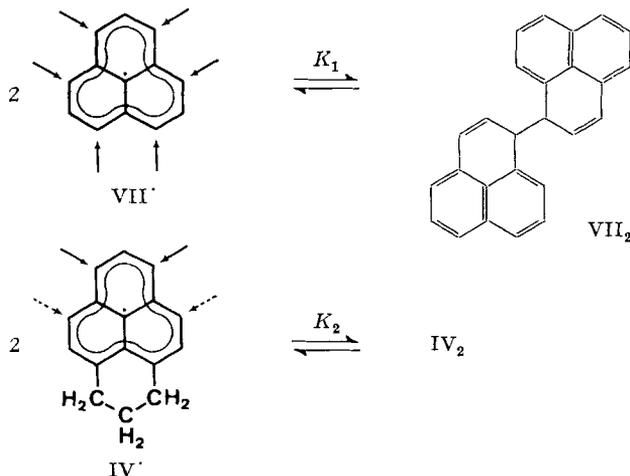
$$\frac{1}{\tau} = A e^{-\Delta E^\ddagger / RT}$$

den theoretischen Wert $A = kT/h \approx 2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ grad}^{-1} \cdot T$ einsetzt [18], und für T die Grenzwerte 250°K und 450°K des Temperaturbereiches verwendet, innerhalb dessen die anomale Hyperfeinstruktur beobachtet wird. Eine solche Schätzung liefert eine Aktivierungsenergie ΔE^\ddagger im Bereich von 6 bis 12 Kcal/Mol.

Temperaturabhängigkeit der Radikal-Konzentration. Ebenso wie für das unsubstituierte Phenalenyl (VII') wird für IV' mit sinkender Temperatur eine Abnahme der Signalintensität beobachtet [9]. Diese Abnahme ist auch hier vollständig reversibel (d. h., dass bei Erhöhung der Temperatur die Signale wieder auf die vorhergehende Intensität anwachsen), jedoch in ihrem Ausmass geringer als für VII'. Führt man in beiden Fällen die Temperaturabhängigkeit der Konzentration auf ein Gleichgewicht zwischen dem Radikal und seinem diamagnetischen Dimeren zurück [9] [19], so zeigt die folgende Überlegung, dass die relativ zu VII' geringere Dimerisierungstendenz von IV' wenigstens teilweise durch die verschiedenen Beiträge des statistischen Faktors zu der Reaktionsentropie erklärt werden kann.

Für die Dimerisierung von VII' sind alle aktiven, äquivalenten Stellungen (1, 3, 4, 6, 7 und 9) verfügbar, so dass der statistische Faktor $6^2 = 36$ beträgt. Im Falle von IV' ist hingegen der Faktor kleiner, da zwei der aktiven Stellungen (1 und 9) infolge der Alkylsubstitution ausfallen und die

vier restlichen nur noch paarweise äquivalent sind (3 und 7, sowie 4 und 6). Man hat deshalb mit einem Wert von mindestens $2^2 = 4$ bis maximal $4^2 = 16$ zu rechnen, je nachdem, wie stark sich die zuletzt genannten Stellungen in ihrer Reaktivität voneinander unterscheiden. Bereits auf Grund des statistischen Faktors ist daher zu erwarten, dass die Konstanten $K_2 = [IV_2]/[IV']^2$ und $K_1 = [VII_2]/[VII']^2$ der beiden zu vergleichenden Dimerisierungsgleichgewichte bei gleichem Enthalpieterm ein Verhältnis von 1:9 bis 4:9 aufweisen sollten.



Spinpopulation. – Die 1,9-Trimethylen-Substitution des Phenalenyls (VII') hat einen relativ geringen Einfluss auf die Spinverteilung im π -Elektronensystem, indem die π -Spinpopulationen an den protonenträgenden Zentren nur um ca. 3–5% verringert werden. Bemerkenswert ist der Befund, dass diejenigen Ringprotonen, welche in VII' gleichwertige Stellungen einnehmen, auch in IV' äquivalent bleiben. Da durch die Alkylsubstitution die Symmetrie D_{3h} des Phenalenyl-Systems auf C_s (pro Konformation) oder auf C_{2v} (im Zeitmittel) reduziert wird, muss eine solche Äquivalenz von einer zufälligen Entartung herrühren, welche für die erzielte Linienbreite von 0,05 Gauss gilt. Ein ähnliches Resultat wurde für 1-Hydroxyphenalenyl berichtet [20], dessen Ringprotonen in den Stellungen 3, 4, 6, 7 und 9 einerseits und in 2, 5 und 8 andererseits jeweils beinahe gleiche Kopplungskonstanten aufweisen. Ihre Werte unterscheiden sich nur wenig von den entsprechenden Daten des unsubstituierten Phenalenyls. Die Differenzen innerhalb der beiden Sätze von scheinbar äquivalenten Protonen sind jedoch grösser als in unserem Falle, da sie bereits bei einer Linienbreite von 0,14 Gauss aufgelöst werden [20].

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

SUMMARY

The two isomeric tetrahydropyrenes II and III have been prepared by BIRCH reduction of pyrene. Air oxidation of either compound yields 1,2,3-trihydropyrenyl (1,9-trimethylene-phenalenyl; IV'); its ESR. hyperfine structure is shown to be closely related to that of phenalenyl.

At room temperature the spectra exhibit an anomalous splitting pattern which is due to conformational interconversion of the axial and equatorial positions of the

protons in the two methylene groups adjacent to the π -electron system. This has been proved by examining the temperature dependence of the hyperfine structure. At -70°C the splitting pattern arises from a single conformation, whereas at $+300^\circ\text{C}$ rapid interconversion results in an averaging of the methylene proton coupling constants.

In the equilibrium $2\text{IV} \rightleftharpoons \text{IV}_2$ between two molecules of trihydropyrenyl and their diamagnetic dimer, the free radical is favoured as compared with the corresponding equilibrium $2\text{VII} \rightleftharpoons \text{VII}_2$ for the unsubstituted phenalenyl (VII).

Laboratorium für Organische Chemie
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

Division of Pure Chemistry,
National Research Council, Ottawa

und

Department of Chemistry,
University of Ottawa, Ottawa

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. R. BLATTMANN, F. GERSON & E. HEILBRONNER, unveröffentlichte Resultate.
- [2] D. H. PASKOVICH & N. C. DAS, in Vorbereitung.
- [3] A. J. BIRCH, J. chem. Soc. 1944, 430.
- [4] O. NEUNHOEFFER, H. WOGGON & S. DÄHNE, Liebigs Ann. Chem. 672, 98 (1958).
- [5] J. V. BRAUN & E. RATH, Ber. deutsch. chem. Ges. 67B, 956 (1928).
- [6] G. J. HOIJTINK, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 76, 885 (1957).
- [7] J. D. BROOKS, R. A. DURIC & A. SILVERMAN, Austral. J. Chemistry 17, 55 (1964).
- [8] P. B. SOGO, M. NAGASAKI & M. CALVIN, J. chem. Physics 26, 1343 (1957).
- [9] F. GERSON, Helv. 49, 1463 (1966).
- [10] B. G. SEGAL, M. KAPLAN & G. K. FRAENKEL, J. chem. Physics 43, 4191 (1965).
- [11] J. E. BENNETT, Nature 188, 485 (1960); Proc. chem. Soc. 1967, 144; S. H. GLARUM & J. H. MARSHALL, J. chem. Physics 44, 284 (1966); H. R. FALLE & G. R. LUCKHURST, Molec. Physics 11, 299 (1966).
- [12] F. GERSON, «Hochauflösende ESR.-Spektroskopie, dargestellt anhand aromatischer Radikalkationen», Verlag Chemie, Weinheim, im Druck.
- [13] R. BERSOHN, J. chem. Physics 24, 1066 (1956); D. B. CHESNUT, *ibid.* 29, 43 (1958); A. D. McLACHLAN, Molec. Physics 1, 233 (1958); J. P. COLPA & E. DE BOER, *ibid.* 7, 333 (1963).
- [14] E. DE BOER & A. P. PRAAT, Molec. Physics 8, 291 (1964).
- [15] M. IWAIZUMI & T. ISOBE, Bull. chem. Soc. Japan 38, 1547 (1965).
- [16] C. HELLER & H. M. McCONNELL, J. chem. Physics 32, 1535 (1960); R. W. FESSENDEN & R. H. SCHULER, *ibid.* 39, 2147 (1963); D. POOLEY & D. H. WHIFFEN, Molec. Physics 4, 81 (1961); A. HORSFIELD, J. R. MORTON & D. H. WHIFFEN, *ibid.* 4, 425 (1961); YU. D. CVETKOV, J. R. ROWLAND & D. H. WHIFFEN, J. chem. Soc. 1964, 810.
- [17] A. H. REDDOCH & D. H. PASKOVICH, in Vorbereitung.
- [18] S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER & H. EYRING, «The Theory of Rate Processes», McGraw-Hill Book Co., New York 1941.
- [19] D. H. REID, Quart. Rev. 19, 274 (1965).
- [20] G. P. RABOLD, K. H. BAR-ELI, E. REID & K. WEISS, J. chem. Physics 42, 2348 (1965).